

Біоресурси – потенціальна сировина для промислового органічного синтезу

В.П. Кухар

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

Біомаса рослин є постійно відновлювальним джерелом сировини для хімічної промисловості. В огляді проаналізовано можливості використання біомаси у виробництві базових органічних хімікатів і головні технологічні напрями її переробки. Більшість процесів побудовано на використанні целюлози та вуглеводів, які хімічним шляхом або ферментативними технологіями перетворюються в кінцеві продукти. Ряд таких процесів вже використовується у промислових масштабах, і сфера їх застосування постійно зростає. Чимало хімічних продуктів можна безпосередньо вилучати з рослин, в тому числі й з генетично модифікованих видів. Успіхи хімічної технології та біотехнології дають змогу замінити до 50–70 % нафтохімічної сировини на біомасу, що створює базу для сталого розвитку хімічної промисловості органічних матеріалів.

Технічна революція, яка пройшла у другій половині минулого століття, викликана швидким прогресом науки і технології, великі ресурси нафти та природного газу перетворили наш Світ в “синтетичне” та “енергозалежне” суспільство. Синтетичні матеріали – численні пластики, волокна, барвники, масла і розчинники, які можна було порівняно з меншими витратами отримати з природного газу і нафти у значних обсягах, досить швидко витіснили та майже повністю замінили природні продукти з рослинного світу, якими користувалися продовж століть. Як приклад, індіго – природний барвник майже півтора століття тому був замінений синтетичним аналогом. Далі було створено синтетичний каучук і синтетичні волокна – капрон, найлон, інші синтетичні матеріали – як альтернативу природному каучуку, целюлозі та природним волокнам.

Поза сумнівом, у багатьох випадках людство отримало нові матеріали з принципово новими корисними властивостями, яких потребують нові техніка і технологія, тому ми не можемо відмовитись від їх використання. Більше того, процес пошуку та створення нових матеріалів буде розвиватися, без цього прогрес людства неможливо й уявити.

Однак реалії сучасності – обмеженість енергетичних ресурсів і швидко зростаючі потреби в них, безперервний ріст цін на нафту та газ (легко передбачити, що ця тенденція буде незмінною), ріст концентрації CO₂ в атмосфері та багато інших проблем, які постали перед людством і створюють загрозу майбутньому, потребують переглянути існуючу практику використання ресурсів планети. Ресурсна обмеженість змушує знову повернутися до відновлювальних джерел, нових і старих, які можуть слугувати людству для сталого та раціонального задоволення потреб в енергії і матеріалах. Безперечно, доступність, ціни та властивості продуктів з відновлювальних джерел мають бути конкурентоздатними порівняно з синтетичними продуктами,

які отримують нині з викопної вуглецевої сировини. Для вирішення поставленої проблеми рослинний світ і його потенціал не лише далеко не вичерпаний, а навпаки – з урахуванням вже існуючих досягнень біотехнології і поглибленого розвитку хімії та біології тільки відкриває свої можливості постійно генерувати потрібну для суспільства сировину.

Біоресурсний потенціал Землі

Відразу підкреслимо ще одну істотну перевагу рослинної сировини – вона є ключовим елементом природного кругообігу вуглецю. Рослини поглинають CO₂, тобто разом зі Світовим океаном перешкоджають накопиченню його в атмосфері під час спалювання викопного палива, перетворюючи його в органічні речовини. Продукти з рослинної сировини й їхні відходи є “рідними” для біосфери, вони легко асимілюються природними екосистемами, не створюючи характерні для цивілізації завали відходів. На відміну від синтетичних, речовини природного походження здебільшого толерантні для теплокровних і комфортно сприймаються живими істотами та людиною. Безперервний процес руйнування та відтворення рослинної біомаси і створює ту постійну сировинну базу, яка потрібна для сталого розвитку.

Крім “виробництва” продуктів харчування, флора і нині є важливим джерелом цінної сировини для промисловості. Так, вона не може відмовитись від виробництва натурального каучуку, а плантації геветей займають значні площі в країнах Азії і збільшуються в Африці. Загальне виробництво натурального каучуку становить близько 9 млн т і досягає 40 % у загальному виробництві й споживанні разом синтетичного і природного каучуків. Ринок натурального каучуку досить чітко корелює з економічним станом і потребами індустріалізації, тому що основним споживачем його є автомобільна індустрія, а співвідношення між потребами у натуральному та синтетичному каучуках визначається

ся вимогами до якості готових виробів. Так, ріст вантажних автоперевезень на потужних машинах призвів до зростання попиту на радіальні шини з високим вмістом натурального каучуку. Як наслідок, частка натурального каучуку зросла з 30 % у 1980-х роках до 40 % у загальному обсязі споживання каучуку (табл. 1). Безсумнівно, зростання цін на нафту і газ буде додатковим стимулом для подальшого росту попиту на натуральний каучук і зростання його частки у загальному виробництві та споживанні. Можна очікувати навіть відновлення виробництва з “біоетанолу” бутадієну та синтетичних каучуків на його основі, які використовували в минулому столітті. У загальному виробництві частка таких каучуків “рослинного походження” може стати домінуючою.

Перш за все зважимо, чи може “зелений світ” Землі бути достатньо продуктивним для задоволення потреб людства у продуктах харчування та виробництва сировини на заміну нафтової для промисловості?

Загальна площа земель, залучених для сільськогосподарського виробництва, становить понад 1,5 млрд га, або 11 % твердої поверхні Землі [2]. Фотосинтетичний продукт рослин і дерев в енергетичному еквіваленті оцінюється у $1,5 \cdot 10^{13}$ Вт, що набагато більше, ніж споживання енергії на цей час, але це лише незначна частка доступної енергії Сонця [3]. Конверсія світлової енергії в біомасу рослини завдяки процесу фотосинтезу може наблизитися до 9 %, однак витрати на процеси первинного та вторинного метаболізму в рослинах зменшують обсяг можливого накопичення енергії вдвічі. Продуктивність орної землі в середніх широтах і субтропіках становить від 8 до 22 Мг/га за рік. Консервативні середні оцінки знаходяться на рівні 10 Мг/га за рік [4]. Якщо припустити можливість отримання біомаси з усієї площі орної землі, то можна мати загалом 15 млрд т біомаси лише з площ аграрного сектору. До цього треба додати щорічну продуктивність біомаси лісів і фітобіоти Світового океану.

Таблиця 1. **Натуральний каучук – виробництво і використання, тис. т [1]**

	Тис. т		Ріст. %	
	1997-1999	1984-1986	1997-1999	1999-2015
Виробництво				
Світ у цілому	6601	3,4	2,9	2,1
Споживання				
Світ у цілому	6512	3,2	2,6	2,1
Розвинені країни	3091	2,0	2,2	1,1
Країни, що розвиваються	3252	6,1	3,5	2,9
Країни з перехідною економікою	170	-6,8	-3,5	2,3

Примітка. Реальні показники 2004 р. наводять істотно вищі дані, ніж прогнозні, – виробництво натурального каучуку зросло до 9 млн т.

Таблиця 2. **Світове споживання (млн т) зерна**

Зерно	Роки			
	1984–1986	1997–1999	2015	2030
Пшениця	504	582	730	851
Рис	308	386	472	533
Грубі корми	796	896	1177	1446

Основне завдання сільського господарства полягає у виробництві продуктів харчування. В усьому світі у 2004 р. було зібрано понад 2 млрд т зерна. За прогнозом ФАО, у 2010 р. очікується збільшення виробництва зерна до 2840 млн т, з яких для харчування буде використано 2406 млн т [5]. У 2004 р. було зібрано понад 17,7 млн т насіння соняшнику, понад 200 млн т соєвих бобів і 46 млн т насіння ріпаку. В цілому олій з насіння в 2000 р. було вироблено понад 100 млн т, цукру – 173 млн т. До того слід додати 57 млн т кокосових горіхів, які є також важливим джерелом сировини.

Таким чином, порівнюючи вищезазначену продуктивність ораних земель та виробництво й потреби споживання основних продуктів харчування, можна говорити про значні перспективи вирощування біомаси як сировини для промисловості й біопалива без скорочення обсягів виробництва продукції продуктів харчування, навіть і з урахуванням росту населення Землі та невідкладними завданнями щодо вирішення проблем голоду.

Іншим важливим джерелом біомаси є ліси, які займають близько 30 % землі на планеті. Біоресурси лісу на 55 % використовують як паливо та щорічно $1,5$ млрд m^3 іде на виробництво продукції з деревини. У 2000 р., зокрема, було вироблено 171 млн т целюлозної пульпи і 323 млн т паперових виробів [6]. У балансі енергетичного споживання людства дрова забезпечують близько 500 млн т умовного палива, використання іншої біомаси – рослинних залишків, соломи тощо – ще дає 700 млн т, що у цілому становить близько 30 % спожитої енергії в країнах, що розвиваються, в яких дрова часто є основним джерелом енергії [7].

За оцінками спеціалістів, ліси США щорічно можуть дати приблизно 386 млн т сухого матеріалу. Нині у США виробляють деревини 148 млн т, і є можливість вдвічі збільшити цей показник. Продукція сільського господарства є джерелом близько 1 млрд т сухої біомаси, з яких 428 млн т – сухі відходи землеробства та 377 млн т – рештки багаторічних рослин. Вважається, що застосовувана технологія дає змогу зібрати до 75 % сухої біомаси рослин [8].

Нагадаємо і про рослини, що дають людині волокна, в першу чергу бавовну та льон. Бавовна є одним з найстаріших природних матеріалів – людина використовує його понад 12 тисячоліть. У 2002 р. бавовну вирощували на площі $330\,000$ km^2 в “теплому поясі” земної кулі і отримали 21 млн т сировини. Льон людина використовує заради волокон і насіння, яке містить цінну лляну олію, вже понад 5000 років. Лляна олія є

одним з найстаріших продуктів і має високий вміст омега-3-ліноленової кислоти, яку все більше застосовують як цінну харчову добавку. Іншим найдешевшим волокном є джут – продукт луб'яних культур *Corchorus*, який посідає друге місце після бавовни за обсягом виробництва та сферами застосування. Треба також нагадати про кенаф [9]. За багатьма параметрами природні волокна з названих рослин не поступаються синтетичним матеріалам, а їхні відходи підлягають біоруйнуванню. Виробництво рослинних волокон, яке зосереджене в окремих регіонах світу, істотно зменшилось після наступу синтетичних матеріалів, програвши в цінах у той період. Однак нині вони можуть знову стати корисними і вигідними сировинними ресурсами для виробництва оздоблювальних матеріалів для приміщень, напівсинтетичних композитів тощо [10].

Перспективність біомаси рослин як сировини пов'язують із сучасними можливостями генетичної інженерії та біотехнології. Для забезпечення потреб людства потрібно і можливо створити такі сорти рослин, вміст корисних речовини в яких відповідав би економічно прийнятним параметрам для подальшого використання як сировини для хімічної промисловості. Особливу увагу привертають багаторічні рослини як довготривале джерело сировини. Інше завдання – це збільшити приріст біомаси вдвічі порівняно з сучасним обсягом, підвищивши продуктивність фотосинтезу в рослинах. Головні сподівання тут пов'язують з успіхами генетичної модифікації і можливим використанням генів фотосинтетичних бактерій. У середньому процес фотосинтезу рослин використовує енергію світла близько 2 %, але є передумови підвищити ефективність процесу за рахунок генів ціанобактерій, збільшити поглинання CO₂ та, відповідно, додатково наростити біомасу. Існують й інші перспективні ідеї щодо збільшення накопичення біомаси, в тому числі активація генів рослин, які забезпечують стійкість до стресових умов або зменшують співвідношення лігніну та целюлози. У деяких випадках, за умови економічної доцільності, можливе регулювання біосинтезу вторинних метаболітів, які мають промисловий інтерес.

Біопаливо

Швидко зростаючі потреби в енергії, ресурсні проблеми та забруднення атмосфери продуктами згоряння знову викликали інтерес різних держав до відновлювальних джерел енергії – вітру, Сонця та біопалива, щоб зменшити національну залежність від закордонних постачальників нафти і забезпечити енергетичну безпеку країни. Перше і найпростіше бажання – замінити нафтове паливо так званім біопаливом, тобто паливом рослинного походження. Говорячи про біопаливо, ми насамперед маємо на увазі етанол та естери ненасичених вищих кислот з олій – так званий біодизель. Тема біопалива широко обговорюється в світі. У цьому огляді ми лише коротко окреслимо сучасні тенденції.

На сьогодні у світі в загальному обсязі палива для

транспорту використовують близько 2 % біопалива, отриманого з біомаси, а збільшення його частки стримувалося помірними цінами на нафту. Якщо “старі” ціни на біодизель були вищі від цін на нафтове паливо – солярку – і споживання біодизеля стимулювали дотаціями, то ситуація швидко змінилася при майже подвоєнні цін на нафту за останній рік – біодизель став економічно конкурентоспроможним з нафтопродуктами і привабливим для “ненафтових” країн. Так, країни Європейського Союзу, США та Індія планують в найближчі 5 років збільшити частку біопалива до 5 %. Розрахунки засвідчують, що близько 30 % загальної потреби в паливі може бути заміщено біопаливом без впливу на зменшення виробництва продуктів харчування [11]. Вирішення цього багатопланового завдання потребує об'єднаних зусиль біологів, агрономів, хіміків і технологів, економістів. Швидко зростає використання “паливного” етанолу, отриманого з біомаси і відходів. Низку рослинних і побутових відходів пропонують переробляти на похідні фурану, які можуть стати заміниками дизельного палива. Активно вивчається виробництво з органічних і побутових відходів синтез-газу, який далі йде на синтез вуглеводнів.

Базові органічні хімікати

Виробництво основних “базових” органічних хімікатів за останні 10 років зросло незначно – на 2–5 % з річними коливаннями по окремих продуктах. Найвищий рівень виробництва (порівняно з 1991 р.) спостерігали у 1999 р. Серед основних органічних хімікатів лідерами є етилен і пропілен, які використовують у виробництві полімерних матеріалів і мономерів для інших пластмас. Так, з етилену виробляють хлористий вініл і полівінілхлорид, бутадієн і синтетичні каучуки, оксид етилену та полімери на його основі, етиленгліколь тощо. Далі за масштабами виробництва йдуть метанол і бензол, які, в свою чергу, також виступають як базові хімікати для подальшої переробки у мономери, розчинники та інші хімічні продукти. На відміну від базових хімікатів швидко зростає виробництво фармацевтичних препаратів і спеціальних хімікатів, які за кількісними обсягами набагато поступаються базовим органічним хімікатам.

Загальний обсяг виробництва органічних хімікатів можна оцінити на рівні не більше 200–250 млн т за рік. Якщо взяти нижчі показники технологічних процесів отримання основних хімікатів з виходом продуктів близько 60–70 %, то обсяг вихідної нафтогазової сировини, яка йде на їх виробництво, можна оцінити у 300–330 млн т. Порівняння цих цифр з обсягом доступної біомаси і навіть з обсягами виробництва технічних культур говорить про обґрунтовану можливість масштабної заміни нафти як сировини для виробництва хімічних продуктів на біомасу за наявності відповідних технологій з конкурентоспроможними параметрами.

Прогнозні оцінки зростання цін на нафту до 70 % та на бензин до 97 %, що зроблені у цьому році, засвід-

Таблиця 3. Виробництво (тис. т) основних органічних хімікатів [12]

Хімікат	Європа		США		У світі
	2000	2004	2000	2004	1997
Acetic acid	754	876	–	–	5000
Acetone	1325	1235	–	–	3000
Benzene	4565	6535	–	–	23000
Butadiene	2097	2222	2090	2204	5000
Butanol	67	535	–	–	–
Ethylene	19444	21408	25113	25682	85000
Ethylene glycol	–	–	–	–	9000
Methanol	1148	1823	–	–	30000
Styrene	–	–	–	–	18000
Synthetic fibers	2227	3015	4460	3972	–
Cellulose fibers	627	636	158	67	–

Примітка. – дані відсутні

чують швидко зростання цін на базові хімічні продукти та виробу з них. Зокрема, очікується подорожчання етилену на 42 %, пропілену і бензолу – на 70 %, бутадієну – на 56 %, для полімерів – поліетилену і терефталевої кислоти – від 25 до 30 % [13]. При вже існуючих цінах на нафту і таких песимістичних прогнозах хімікати з біомаси та продукти з них стають економічно вигідними і конкурентоспроможними на ринку.

Біомаса – сировина для хімічної промисловості

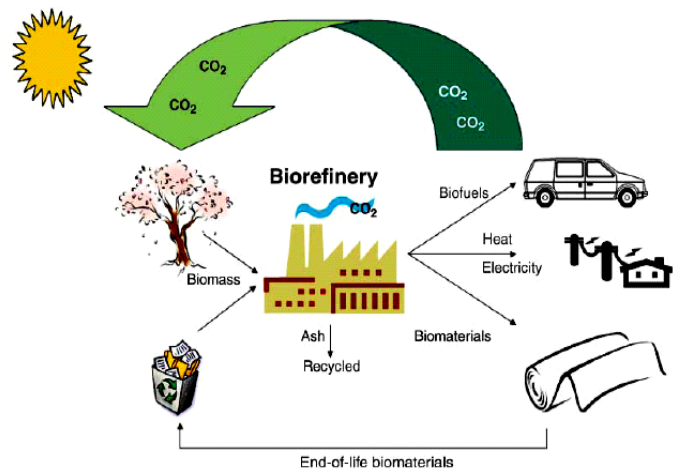
Першими хімікатами з біомаси, продукованими людиною, були етанол і оцтова кислота як харчові продукти, що виробляли ферментацією. З середини XIX ст. етанол застосовують як розчинник і паливо. Багато років біомаса слугувала і продовжує слугувати як джерело структурних волокон у виробництві тканин, волоконних матеріалів, паперу. Текстильна та паперова промисловість і сьогодні використовує біомасу у виробництві. У 1930-х роках близько 30 % промислових хімікатів виробляли з рослинної сировини [14]. На початку минулого століття целюлозу з біомаси застосовували, наприклад, для виробництва низки хімічних продуктів – спочатку нітроцелюлози для целулоїдних пластиків і фотоплівки, потім ацетату целюлози як зручнішого полімеру. У 1940-х роках у США ацетат целюлози під маркою Селанезе займав 1/3 ринку синтетичних матеріалів. Інший свого часу популярний продукт – ксантогенат целюлози – віскозу у 1985 р. було вироблено в обсязі близько 3,2 млн т.

Сучасне виробництво целюлозної пульпи достатньо оптимізоване й інтегроване. Залишки лігніну і геміцелюлози головним чином використовують як паливо для одержання енергії та пари. Частково лігнін переробляють на сульфатні солі, які мають властивості поверхнево активних речовин (ПАР). Комплексна переробка втілена і для крохмалю – він гідролізується до глюкози, яка ізомеризується у фруктозу та гідруванням перетворюється у сорбіт, або йде на отримання інших продуктів – етанолу, молочної кислоти, лимонної кислоти; гідролізат змішується з волокнами для кормів худобі. Відповідні технологічні схеми нагадують роботу

живих клітин, які перетворюють поживні речовини у необхідні для життя клітини продукти, енергію та численні вторинні метаболіти, тобто технології наближені до природної моделі маловідхідного процесу. Використання біомаси для виробництва необхідних органічних хімічних продуктів може також бути оптимізовано за принципами маловідхідних і екологічно прийнятних процесів.

У нафтохімічному синтезі базовими хімікатами є 7–10 основних речовин. Тому і було поставлене просте питання: чи можна таку базу визначити і у разі використання біомаси як вихідної сировини? Вчені США відібрали 20 хімікатів, які можуть бути вироблені з біомаси і є перспективними як сировина для сучасного асортименту продукції хімічної промисловості [15]. Перший “великий” список налічував майже 300 “кандидатів”, який був спочатку скорочений до 30, а в кінцевому підсумку залишилося 20 речовин-блоків. Серед них 12 базових для подальшого синтезу можуть бути вироблені з цукрів біомаси 1,4-дикарбонові кислоти, зокрема янтарна, малеїнова, фумарова, 2,5-фурандикарбонова кислоти, а також 3-гідроксипропіонова, аспарагінова, глутарова, глутамінова, леулінова кислоти, 3-гідроксибутиролактон, гліцерин і сорбіт. До списку також увійшли хімікати з рослин, отримання яких поки має певні економічні або технологічні обмеження.

Д. Еліотт сформулював концепцію “Біопереробного заводу” (“Біоріфайнері”) як моделі інтегрованої технології переробки біомаси на хімічну продукцію з максимальним використанням сировини та енергії. У таких процесах біомаса розділяється на її складові компоненти, які далі переробляються у продукти застосуванням каталітичних або біохімічних процесів у масштабах, що забезпечують достатню ефективність. Бажаємо застосовувати такі типові процеси та обладнання, які дають змогу отримувати потрібні ринку продукти з різної сировини, додаючи лише деякі специфічні операції, як і у сучасній нафтопереробці, де використовують майже всю нафту, з мінімальними відходами.



Інтегрований агро-біопаливний-біоенергетичний цикл

Економічні показники таких виробництв мають бути конкурентоспроможними порівняно з нафтохімічними виробництвами. Деякі процеси переробки біомаси певною мірою вже втілюють таку концепцію [16, 17].

Для переробки біомаси у хімікати запропонована або вже існує низка процесів: ферментація цукрів у спирти і кислоти, гідроліз вуглеводів, гідрування чи окиснення, піроліз до структурних фрагментів або газифікація з частковим окисненням чи парокиснева конверсія з утворенням синтез-газу з наступною переробкою у відомі продукти [16]. Завдяки таким технологіям можна отримати окреслені вище "базові" хімікати і далі застосувати вже існуючі процеси. Використання відомих, добре відпрацьованих процесів є базою, але потрібне й створення нових технологій, які можна застосовувати для виробництва конкурентоспроможних хімікатів, а також нових продуктів, що можуть замінити низку вже існуючих.

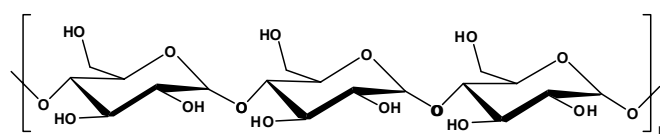
Промисловість США для виробництва хімікатів використовує майже 17 % загального споживання нафти. Близька цифра, мабуть, є типовою для країн з розвинутою хімічною промисловістю. Така кількість нафти може бути значною мірою, може на 2/3, замінена на сировину з відновлювальних джерел, а продукція її переробки задовольнити левову частку потреб ринкового попиту й асортименту. Департамент енергетики США ще у 1998 р. запропонував 10 % основних хімічних блоків до 2010 р. виробляти з відновлювальної сировини рослинного походження і довести цю частку до 50 % у 2050 р.

Хімічні технології переробки біомаси в базові органічні хімікати

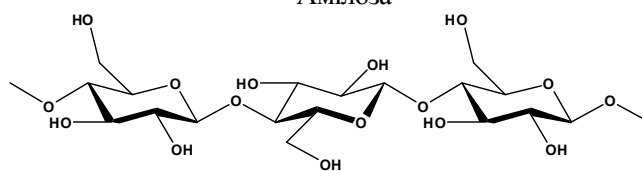
З погляду сучасних технологій, найпростіше переробляти біомасу глибокою деструкцією на синтез-газ, з якого за добре відомими технологічними схемами можна отримати низку "базових" органічних хімікатів і продуктів, але не треба забувати і про піроліз, який був майже першим процесом одержання хімікатів з деревини та вугілля, поки газ і нафта не стали дешевшою сировиною. З продуктів піролізу біомаси отримували метанол, оцтову кислоту й ацетон, скипидар і терпени, що входять до його складу. Крім того, в легких фракціях містяться гідроксиацетон, формальдегід та інші кетони. Піролізне масло легко відділяється від фенольних рештків промивкою водою. Фенольна фракція крім фенолів містить також метоксифеноли і може бути використана для виробництва "жорстких" конструкційних полімерних матеріалів.

Основними складовими хімічними сполуками біомаси є 5- і 6-вуглецеві полісахариди біомаси $C_nH_{2m}O_m$. Вже перший погляд на хімічний склад полісахаридів дає змогу уявити можливість перетворення їх в низку кисеньвмісних органічних продуктів. Деполімеризацією полісахаридів можна отримати дисахариди, які далі можна інвертувати до суміші глюкози та фруктози; компоненти крохмалю також легко гідролізуються

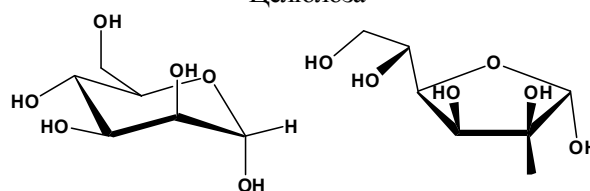
кислотами або під дією ферментів перетворюються в глюкозу. Складніші полісахариди, наприклад целюлозу, також можна гідролізувати до моносахаридів. Привабливим є й отримання моносахаридів з геміцелюлози завдяки доступності такої сировини:



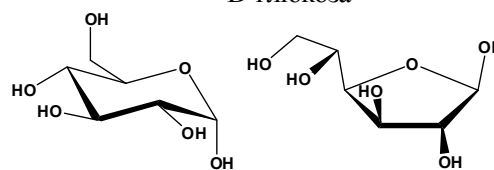
Амілоза



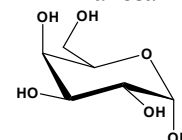
Целюлоза



D-глюкоза



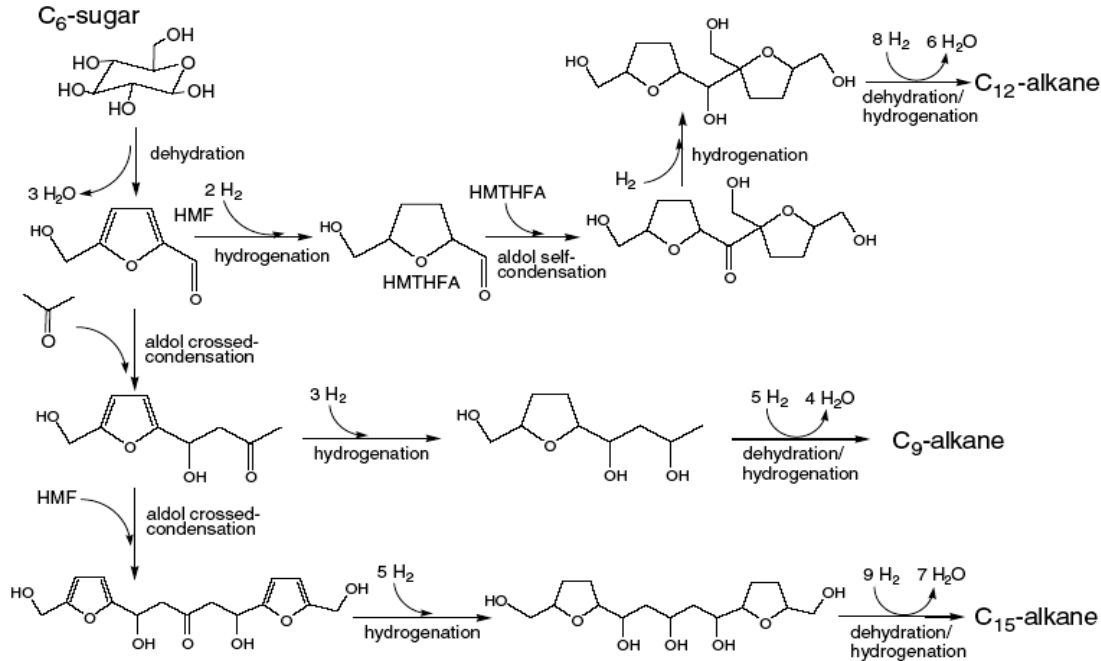
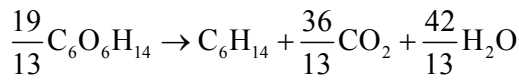
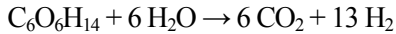
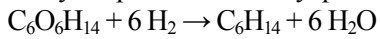
D-маноза



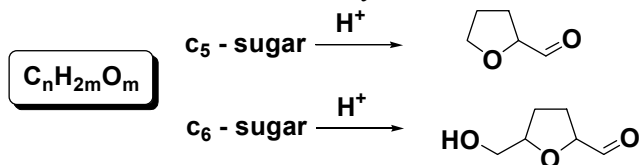
Галактоза

Сучасний арсенал органічної хімії дає змогу ввести полісахариди в різноманітні реакції з метою отримання бажаних кінцевих продуктів. Наприклад, дослідники з університету штату Вісконсин (США) продемонстрували можливість одержання алканів з числом атомів вуглецю C_7-C_{15} з вуглеводів дегідратацією за наявності кислотних каталізаторів і наступною альдольною конденсацією надтвердим лужним каталізатором. Синтезовані кисеньвмісні органічні молекули далі можна перетворити до алканів реакціями дегідратації – гідрування над біфункціональним каталізатором у водному розчині. За розрахунками авторів [18], синтезовані у такий спосіб вуглеводні містять 90 % енергії вихідних вуглеводів і використаного водню. Водень для такого процесу можна отримати риформінгом сорбіту у водній фазі [19]. Автори вважають, що утворення гідрофобних алканів з вуглеводів у водному середовищі забезпечить легке їх вилучення з реакційної маси й істотно

зменшити витрати енергії порівняно з ректифікацією спирту у випадку одержання його з цукрів:

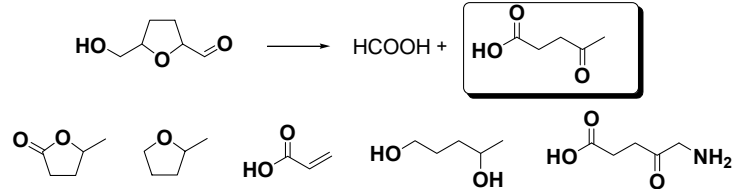


Жорсткий гідроліз вуглеводів веде до продуктів деградації цукрів біомаси з утворенням фурфуролу з 5-вуглецевих і гідроксиметилфурфуралу з 6-вуглецевих цукрів. Для таких перетворень, як правило, використовують відходи переробки зернових культур та соняшнику, і таке виробництво витримало навіть “нафтохімічний” тиск. Фурфурол застосовували для виробництва пластмас, фурилового спирту, фурану і тетрагідрофурану, у певний час з нього навіть виробляли нітрил адипінової кислоти для нейлону:

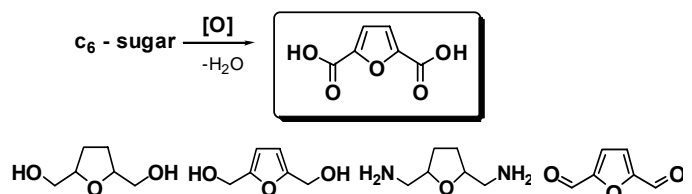


Гідроксиметилфурфураль, який отримують з біомаси деревини, целюлози та крохмалю, далі можна гідролізувати до левулінової кислоти – цінного представника 6-вуглецевих блоків. По-перше, з неї одержують γ-валеролактон, який є вихідним продуктом для полімерів і розчинників (піролідинони), по-друге, пентадіол для виробництва поліефірних пластиків, метилтетрагідрофуран – корисний розчинник і рідке паливо (дизель) або киснева добавка до палива. Вона може бути використана для виробництва полімерних матеріалів, подібних до акрилатів і полікарбонатів, з неї можна отримувати янтарну кислоту, лактони та діоли (як мономері для полімерів) тощо. Левулінову кислоту можна перетворити на акрилову або янтарну кислоти;

δ-амінолевулінова кислота є відомим гербіцидом:

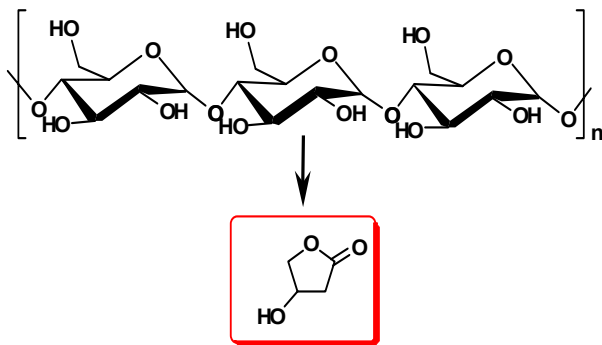


2,6-Фурандикарбонова кислота може бути отримана окиснювальною дегідратацією C₆-цукрів. Використання її перспективне для одержання пластиків для пакувальних матеріалів, подібних до поліетилентерефталату (ПЕТ), а також через відновлення або відновлення-амінування для одержання діолів і діамінів, подібних до тих, які використовують у виробництві поліамідних і поліефірних волокон. Виробництво ПЕТ досягає близько 2 млн т і полібутилентерефталату – майже 0,5 млн т за рік. Безперечно, дуже привабливим є створення нових полімерних поліефірних матеріалів повністю на природній сировині, тобто синтез полімерів з представлених на схемі кислот, діолів і діамінів:

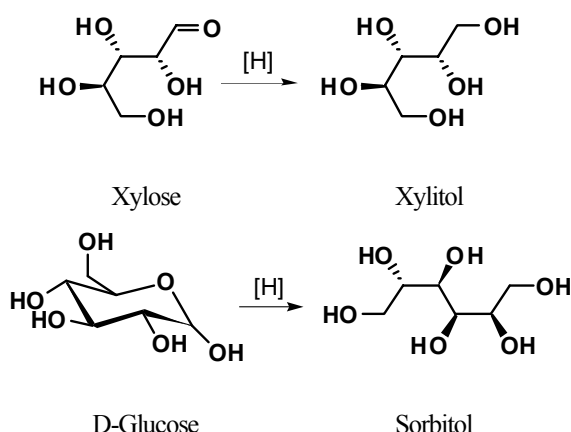


Гідроксibuтиролактон є представником блоків C₄, продуктом окиснювального розщеплення крохмалю, і

поки що невідомі шляхи його отримання ферментацією. Цей продукт можна одержати також з яблучної кислоти через гідроксипантаний ангідрид. Якщо стане можливим виробляти яблучну кислоту дешевою ферментацією, тоді можна сподіватись і на виробництво гідроксибутиролактону. Теоретично його можна перетворити на низку розчинників або мономерів для полімерів. Крім того, він є вихідною сполукою для отримання багатьох біологічно активних речовин і фармацевтичних препаратів:

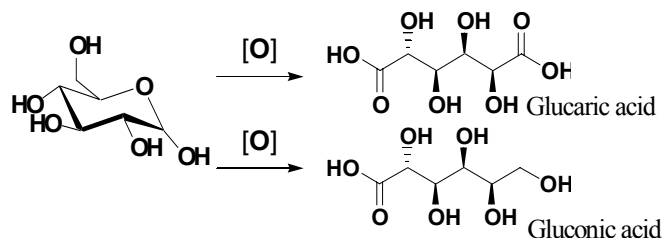


Гідруванням цукрів біомаси можна отримати різні природні спирти, зокрема сорбіт з глюкози, ксиліт з ксилози, лактилол з лактози тощо. Усі вони використовуються у харчовій промисловості і мають низку корисних властивостей. Процеси гідрування для одержання цукрових спиртів можна регулювати і мати разом з сорбітом або ксилітом низькомолекулярні поліоли – етиленгліколь і гліцерин. Головною проблемою у таких процесах є селективність та ефективність перетворень, що потребує подальших пошуків. Ксиліт, сорбіт і подібні полігідроксильовані цукри з біомаси є перспективними продуктами, насамперед для полігідроксиполук, які можуть бути вихідними речовинами для полімерних матеріалів, добавками, розчинниками тощо. Цукрові спирти, наприклад, додають жорсткості ПЕТ для контейнерів і пляшок:



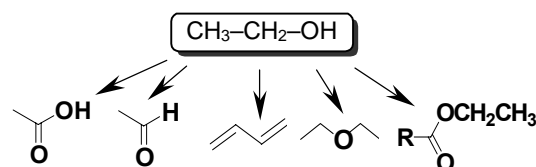
Окиснення глюкози веде до 6-вуглецевих гідроксикислот – глюконової та двоосновної глюкарової, перспективних для синтезу поліестерів поліамідного типу, подібних до гідроксильованого нейлону з підвищеною гідрофільністю. З глюкарової кислоти можна синтезувати різні лактони, ефіри, ПАР. Привабливим є наяв-

ність у молекулі декількох гідрокси-груп, які можна легко модифікувати, наприклад "закріпити" залишки барвників тощо. На сьогодні глюкарову кислоту отримують окисненням глюкози з крохмалю, є перспективи одержання її з ксилози та арабінози як більш дешевої сировини:



Ферментні технології переробки біомаси і хімічні продукти

Другий масштабний принцип сучасного отримання хімікатів з біомаси є ферментація, яку використовують для виробництва етанолу, бутанолу, ацетону, лимонної та молочної кислот. У 1999 р. етанол виробляли на 55 заводах США об'ємом 7 млн м³ із зерна і відходів виробництва крохмалю, а останнім часом – з побічних продуктів переробки деревини на пульпу. Бразилія виробляла понад 15 млн м³ етанолу за рік, Європа – понад 1,5 млн м³ [20]. "Дерево" переробки етанолу на інші хімікати добре відоме хімікам – це оцтова кислота, ацетальдегід, бутадієн та етилен, різні ефіри тощо. Це – старі, добре відпрацьовані в минулому процеси, як, наприклад, синтез бутадієну та синтетичного каучуку з нього; більшість їх може стати економічно привабливими і тепер:

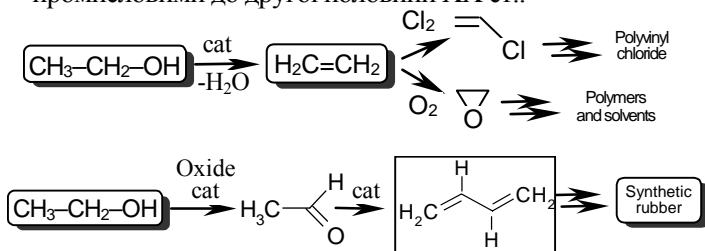


З отриманих ферментацією вихідних "базових" хімікатів можна синтезувати низку "вторинних" продуктів – ацетальдегід, етил- та вінілацетати, бутанол і бутилацетат, піридин і піколін, бутадієн тощо. Низка країн, що розвивається, має виробництво хімікатів з "біо-етанолу", який одержують ферментацією; наприклад, в Індії і Бразилії працює понад 20 заводів, які виробляють ацетальдегід, етилацетат, оцтовий ангідрид, і це покриває потребу країни в таких хімікатах. З ацетальдегіду виробляють також бутандіол через проміжний кротоновий альдегід. В Індії з ацетальдегіду також отримують піридин і піколін, який іде для виробництва нікотинамїду та нікотинової кислоти [20].

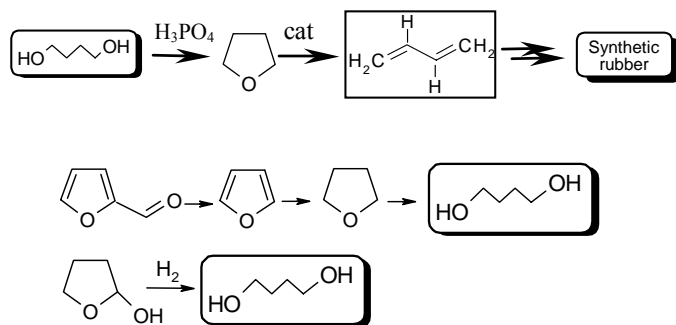
Генетична інженерія дала змогу істотно знизити вартість етанолу, що виробляється з біомаси. У рослинних рештках сільськогосподарського виробництва та деревини ксилоза і арабіноза становлять до 30 % маси цукрів, але такі цукри погано переробляються ферментацією. Тому зусилля вчених спрямовані на створення нових генетично модифікованих мікроорганізмів, які

були б здатні переробляти і пентозанову складову з соломи та інших відходів на етанол. Низка таких мікроорганізмів була відібрана і досліджується. Інший напрям мікробіологічних пошуків – використання мікроорганізмів, здатних прямо переробляти цукри біомаси на ацетальдегід, який має температуру кипіння 21 °C і завдяки цьому легко відганяється з реакційної маси. Потім ацетальдегід можна окислити до оцтової кислоти або відновити до етанолу з істотним скороченням енергетичних витрат порівняно з дистillaцією спирту. Використання штамів культури *Zymomonas mobilis* дає змогу отримати ацетальдегід з виходом до 55 % використаної глюкози.

Виробництво етилену та його промислова переробка в бутадієн для одержання синтетичного каучуку спочатку були засновані на етанолі як вихідній сировині. Дегідратацією етанолу над кислотними катализаторами можна отримати майже чистий етилен з виходом до 90 %. Бутадієн можна виробляти з етанолу перетворенням останнього над оксидним катализатором з виходом до 50 % (метод Лебедева), хоч низька селективність процесу є суттєвим недоліком. Інший спосіб перетворення етанолу в бутадієн за методом Остромиленського є двостадійним процесом через утворення ацетальдегіду. Ці способи отримання бутадієну були промисловими до другої половини XX ст.:



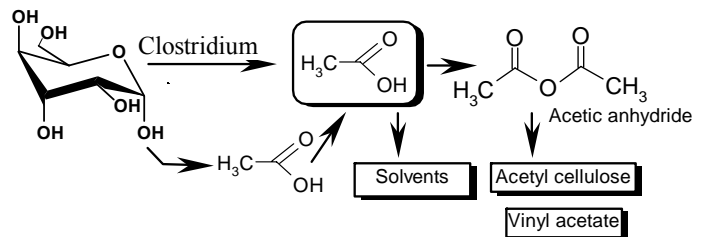
Бутадієн можна отримати і з бутандіолу, який одержують різними методами, в тому числі з біомаси, наприклад з фурфуролу або гідроксibuтиралю:



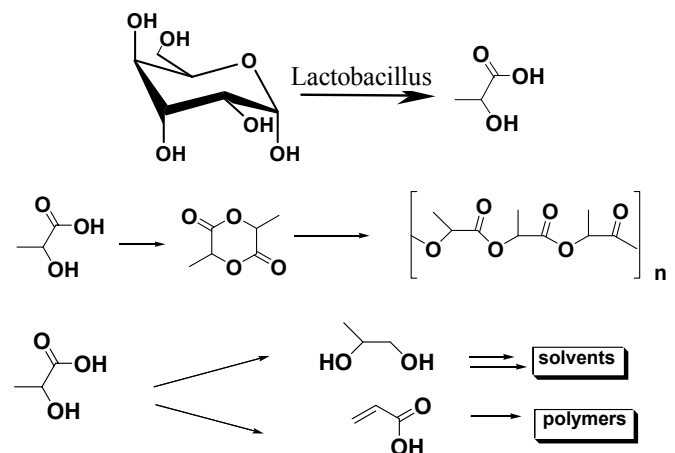
Ферментативне виробництво суміші ацетон-етанол-бутанол як добавки до моторного палива існувало до 1980-х років у Південній Африці. Така суміш добре змішується з бензином і соляркою навіть за наявності деякої кількості води. Для її виробництва з м'яси або іншої цукровмісної біомаси застосовується штам анаеробних бактерій *Clostridia*.

Оцтова кислота може бути отримана ферментацією з етанолу або безпосередньо з глюкози з виходом

75–80 %. Термофільні анаеробні мікроорганізми *Clostridium thermoaceticum* і *Acetogenium kivui* здатні споживати фруктозу, глюкозу та ксилозу з виходом оцтової кислоти до 85 % вихідного цукру. Недоліками, що стримують застосування цих штамів, є інгібування ферменту і зумовлена цим невисока концентрація продукту в реакційній масі (30 г/л), якої треба дотримуватись. Оцтову кислоту можна отримати і окисненням ацетальдегіду за помірних температур з виходом близько 50 кг кислоти на 100 кг глюкози (74–78 %). Далі її конденсують до ангідриду, який йде на ацетилювання целюлози для виробництва ацетилцелюлозного волокна та вінілацетату – мономеру для полівінілових пластиків. Ферментацією можна отримати і пропіонову кислоту, застосовувавши *Propionibacterium*:



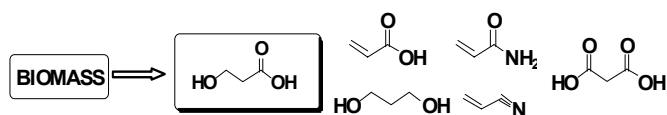
Молочна кислота (α -гідроксипропіонова кислота) є новим хімікатом промислового значення, з якої виробляють полілактат – полімер зі зростаючою сферою застосування. Молочну кислоту отримують ферментацією вуглеводів за допомогою штамів *Lactobacillus*. Ферментаційна маса містить 10 % молочної кислоти, яку відділяють як кальцієву сіль. Потім дегідратацією кислоти переводять у лактид – димер кислоти, який полімеризують у полілактат:



Безперечно, лігноцелюлозна сировина є найпривабливішою для виробництва молочної кислоти. Для її використання була розроблена технологія, за якою лігноцелюлоза соломи або м'якої деревини оброблялася розбавленою кислотою для "вивільнення" цукрів із біомаси і потім вводилася у ферментацією з термофільними штамми *Lactobacillus* в мембранному реакторі [21]. У результаті було реалізовано процес отримання молочної кислоти з високою оптичною чистотою. Полілактат став першим "природним хімікатом", який

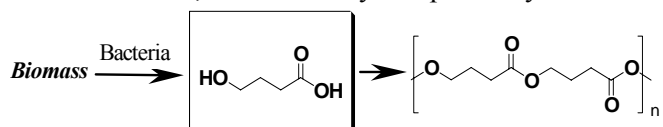
виробляється у промисловому масштабі. Наприклад, Каргілл-Дау побудував установку потужністю близько 140 000 т за рік. З полімеру молочної кислоти фірма “Данон” виробляє упаковку, що біорозкладається. Ринок полімерів з молочної кислоти для застосування як пакувальних матеріалів, текстильних ниток і виробів медичного призначення оцінюється у 540–590 тис. т. З молочної кислоти можна отримати низку розчинників: естери, пропіленгліколь та акрилати. Новою сферою застосування молочної кислоти є її етиловий ефір, який використовують як розчинник – альтернативний етиленгліколю та замітник токсичних хлорованих вуглеводнів.

3-Гідроксипропіонова кислота, яку одержують лише ферментацією, також є перспективним хімікатом для виробництва продуктів широкого призначення. Її можна переробляти на 1,3-пропандіол, акрилову кислоту чи акрилонітрил. З 3-гідроксипропіонової кислоти можна переходити до акрилової кислоти або через амонійну сіль – до акриламиду:



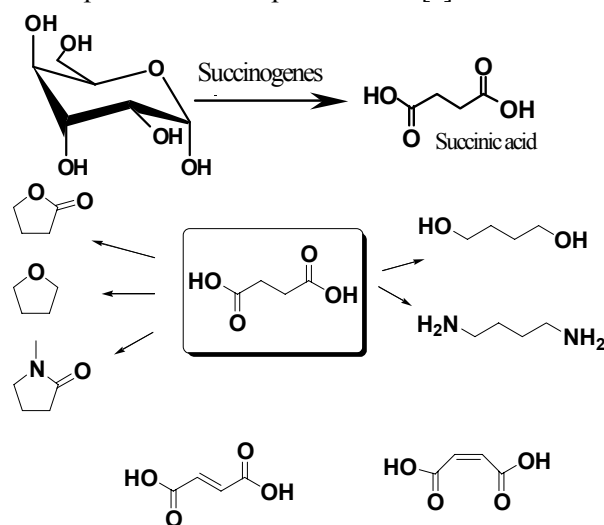
Однак усі ці процеси потребують розроблення нових каталізаторів і умов ферментації для поліпшення технологічних показників.

Полігідроксимаєляна кислота (PHB) розглядається як перспективний мікробний хімікат, який отримують за допомогою бактерії *Alcaligenes eutrophus*. Полігідроксибутират PHB був першим біополімером, який випустила на ринок компанія ICI. Подібно до полі лактату, з полігідроксибутирату виробляють поліефірний термопластичний матеріал. Існує низка патентів на використання такого полімеру для виробництва плівок, пакувальних матеріалів і волокон. Вихідний мономер вироблявся ферментативно та нещодавно було запропоновано виробляти полігідроксибутират прямо у хлоропластах рослин у результаті модифікації генами з бактерії *Alcaligenes eutrophus*. У таких генно-інженерних рослинах вміст PHB сягає 14 % за вагою сухої біомаси. Полімерні вироби з PHB були занадто крихкими, тому було вирішено водночас “підживити” і ген полігідроксивалерату, оскільки суміш цих двох полімерів вже дає вироби з прийнятними властивостями. Бактерії продукують полімер, який вилучається з клітин екстракцією, що робить поки цей продукт відносно дорогим, вартість якого оцінюється у 8–10 дол. США за 1 кг. Для виробництва PHB планується використати насіння трансгенного ріпаку, яке може містити до 10 % полімеру (“Metabolix Co.”), а також вивчаються нові синтези, здатні синтезувати речовину:



6-Вуглецеві цукри під дією продуцентів мікроорга-

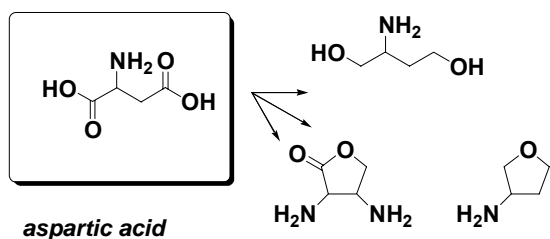
нізмів *Succinogenes* і *Anaerobiospirillum* можуть перероблятися на сукцинати – похідні янтарної кислоти. Останню можна розглядати як джерело 4-вуглецевих молекул – вихідних хімікатів для виробництва полімерів, розчинників або реагентів для фармацевтичної та побутової хімії. У цю групу входять також малеїнова та фумарова кислоти. Янтарна кислота і малеїновий ангідрид, який отримують з нафтохімічної сировини, за базовою хімією подібні між собою. Ця кислота може бути відновлена до бутандіолу, перетворена у тетрагідрофуран і бутиролактон, що здійснюється вже відомими хімічними процесами для перетворень малеїнового ангідриду. Одержувані з янтарної кислоти під дією амінів піролідинони далі дають змогу синтезувати великий асортимент цінних розчинників [4]:



Біохімічний процес отримання янтарної кислоти використовує лише глюкозу та генно-інженерно сконструйований організм *A. succiniciproducens* (“DOE laboratories”), однак основною його вадою є все ще висока вартість. Процес ускладнений утворенням ацетатів як побічних продуктів, але нові штами показали можливість підвищити селективність процесу за сукцинатом до 90 % за його концентрації 4–5 % у реакційній масі. Оптимізацію процесу також пов’язують із застосуванням мембранної технології та використанням кислотостійких штамів. Зараз проводять роботи з пошуку нових організмів для перетворення вуглеводів C₆–C₅ у янтарну кислоту з меншими витратами, що можуть наблизити його до конкурентоспроможності з нафтохімічними процесами. Для мінімізації витрат потрібно істотно зменшити використання додаткових поживних речовин для ферментації. Перспективним є отримання піролідинонів прямою ферментацією біомаси до амонійної солі янтарної кислоти, яку далі перераховують у цільові продукти, що дає значну економічну перевагу.

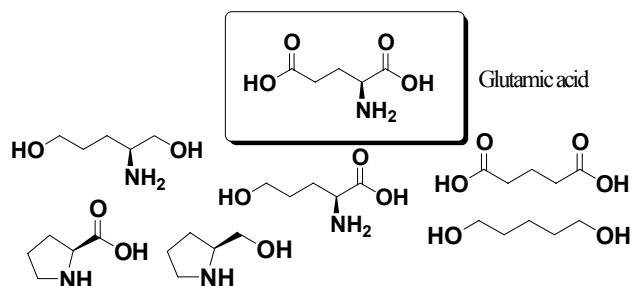
Аспарагінова кислота – ще один привабливий продукт з біомаси. Вона також є джерелом 4 вуглецевих атомів, але містить ще одну важливу хімічну функцію – аміногрупу. Каталітичною реакцією фумарової кислоти з аміаком за наявності ферменту ліази можна

отримати аспарагінову кислоту з високою концентрацією. На сьогодні виробництво та застосування аспарагінової кислоти стримується відсутністю прямого методу її ферментативного отримання з біомаси, яке було б економічно вигідним. Інший шлях – зменшити витрати на виробництво фумарової кислоти – прекурсора аспарагінової кислоти:



Принципові шляхи використання аспарагінової кислоти як базового хімікату полягають у застосуванні процесів повного відновлення її до діолів або часткового відновлення до аміногидроксикислот, які є привабливими для отримання полімерних матеріалів. Водночас наявність аміногрупи робить можливим одержання полімерів, подібних до капрону, та перетворення у різноманітні амінокислоти, отримання розчинників тощо.

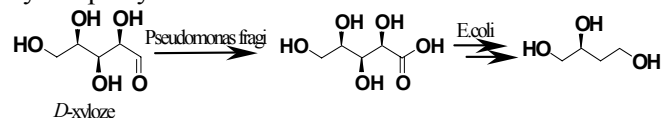
Наступним перспективним представником є глютамінова кислота, 5-вуглецевий блок для нових полімерних речовин – поліамідів або поліефірів. З неї можна одержувати і ПАР. Глютамінова кислота виробляється переважно в Азії ферментацією з м'яса або глюкози як харчова добавка. Дослідники намагаються суттєво здешевити ферментативний процес і синтезувати не сіль глютамінової кислоти, а саму вільну кислоту. Все це дасть змогу уникнути витрат на очищення проміжних продуктів і власне виділення кислоти. Для розвитку сфери застосування глютамінової кислоти слід розробити каталізатори селективних процесів відновлення (гідрування), циклізації тощо та нові продукти з неї.



Мікробну ферментацію гліцерину до 1,3-пропандіолу все більше застосовують в промисловості, що викликано зростаючими об'ємами гліцерину як побічного продукту виробництва біопалива. Мікроорганізми *Clostridium butyricum* переводять гліцерин у 1,3-пропандіол з молярним виходом до 72 % і концентрацією в реакційній масі до 6–7 %. Компанія "Дюпон" повідомила про наміри виробляти пропандіол ферментацією з глюкози та використовувати його як компонент для виробництва килимових виробів. Цей діол є при-

вабливим для виробництва поліефірних пластиків (політриметилентерефталат).

Фрост запропонував процес отримання бутантріолу ферментативним шляхом з D-ксилози, яка спеціально вирощеними мікроорганізмами перетворювалась на ксилонову кислоту і далі відновлювалась до бутантріолу:



Цей хімікат можна отримати і з арабінози. Бутантріол є речовиною для одержання його тринітрату – компонента ракетного палива, аналога нітрогліцерину.

Відомо, що низка мікроорганізмів – грибів і бактерій – продукує етилен і може бути застосована для виробництва з гідролізатів органічної біомаси. Послідовність ензиму, що виробляє етилен, була клонована в мікроорганізм *Escherichia coli* і показана значно підвищена специфічна активність такого мікроорганізму по виходу етилену з глюкози та гліцерину. Цікаво, що ензим з ціанобактерії *Synechococcus* sp. PCC7942 дає змогу синтезувати етилен з діоксиду вуглецю з виходом близько 6 % від засвоєного CO₂ [20].

Для всіх процесів ферментації характерно утворення продуктів відносно невисокої концентрації, але регулювання умов процесів і застосування мембранних методів розділення, в тому числі безперервних, робить перспективним промислове виробництво. Важливим є і те, що сучасна промислова біотехнологія вже має багатий досвід масштабного одержання низки продуктів, таких, як, наприклад, лимонна (0,5 млн т) або глютамінова кислоти. Безперервно розширюється застосування ферментативних технологій у виробництві фармацевтичних препаратів тощо.

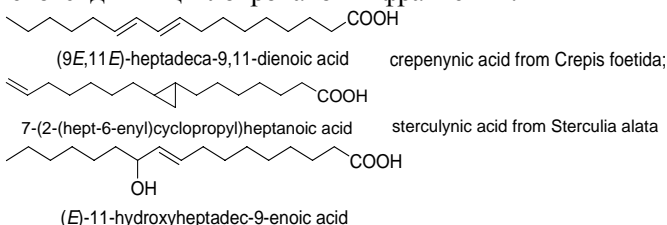
Нафтохімія та ферментативна переробка біомаси мають суттєві відмінності. Нафтогазову сировину легко сконцентрувати та доставити до місця переробки. Нафтопереробка здебільшого здійснюється з використанням безперервних процесів та апаратів великої потужності і веде до продукту **монофункціонального** характеру. На відміну від джерел нафти та газу біомаса, як правило, розпорошена, її треба не лише виростити, а й зібрати, сконцентрувати та доставити, зберігаючи необхідну якість. Зазвичай ферментативна переробка біомаси йде у розбавлених розчинах і потребує істотного збільшення продуктивності для досягнення конкурентоспроможності з нафтохімією. Однак ферментативна технологія веде до перетворень **багатофункціональних** речовин зі збереженням значної частини наявних функціональних груп; **висока стереоселективність** ферментативних процесів є найбільшою перевагою для синтезу спеціальних хімікатів і фармацевтичних препаратів. Ферментативні процеси реалізуються у водних розчинах і, як правило, за нормальних температур, що також важливо з позицій екологічних вимог – побічні продукти та відходи здебільшого є екологічно

прийнятними і легко біорозкладаються. Для вилучення корисних метаболітів з біомаси застосовують теж добре відпрацьовані технології – екстракцію, концентрування або інші процеси вилучення та подальшої очистки. У сучасній нафтохімії до 70 % енергії йде на розділення продуктів. Такі самі витрати енергії, очевидно, потрібні на виділення продуктів і у ферментативних процесах. Тому підвищення концентрації кінцевого продукту в реакційній масі ферментації є визначальним, що разом із застосуванням мембранних технологій та інших принципів вилучення дасть змогу істотно знизити енергетичні витрати та досягти потрібної економічної ефективності. Треба мати на увазі й те, що нафтохімічні технології вдосконалювались десятиліттями, а промислова масштабна хіміко-ферментативна технологія лише починає свій активний розвиток.

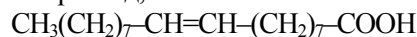
Рослини як хімічні фабрики

Якщо в 1970-х роках у світі використовували 6 млн т олій для промислового, “нехарчового”, призначення, то ситуація в 2000 р. вже змінилася: понад 24 млн т з вироблених 98 млн т олій було використано на технічні цілі. Застосування олій нині головним чином зосереджено в напрямку виробництва біодизельного палива. Проте відомі й інші сфери застосування хімікатів, які отримують на базі олій – естерів ненасичених вищих жирних кислот.

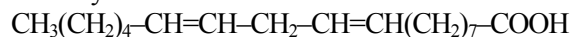
Вивчення складу олій насіння різних вищих рослин виявило в них понад 500 представників вищих жирних кислот, які відрізняються довжиною ланцюга, місцем і кількістю подвійних зв'язків, ацетиленових ланцюгів, наявністю гідроксигрупи, гетероциклічних фрагментів, епоксидних і циклопропанових фрагментів:



Наприклад, олеїнова кислота



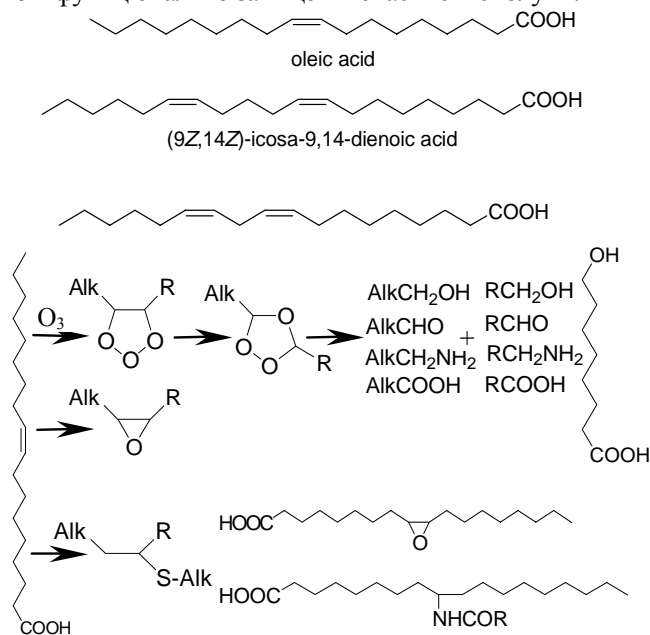
міститься у оливковій олії. Лінолева кислота



і ліноленова кислоти знайдені у значній кількості у лляній, кукурудзяній, соевій та соняшниковій оліях. Перепоною для технічного використання є те, що олії – це суміш ефірів жирних кислот різної будови, а бажано мати переважно сполуку однієї будови. Суміші вищих жирних кислот важко розділяти, особливо у випадку близькості молекулярної будови компонентів. Прикладом високої однорідності є касторова олія з *Ricinus communis*, яка містить понад 80 % однієї жирної кислоти, що є вже прийнятним для хімічної промисловості. На початку 1990-х років були встановлені гени, що відповідають за експресію ензимів і забезпечують біосинтез олій. Почалися перші експерименти зі створення модифікованих рослин з підвищеним вмістом олій

як у цілому, так і за вмістом окремих компонентів.

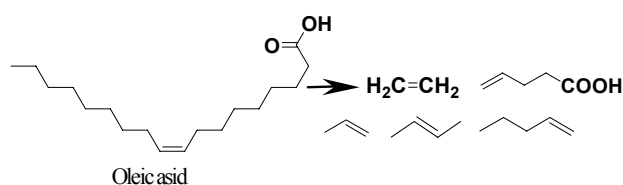
Ненасичені рослинні олії є і цінними вихідними хімікатами для отримання корисних хімічних продуктів. З них можна одержати епоксиди для пластифікаторів і зв'язуючі для полімерів, матеріали для адгезивів і полімери для медицини, здатні до біоруйнування. Наприклад, окиснення олеїнової кислоти веде до утворення епоксидів і дигідроксисполук. Окиснювальне розщеплення – озоноліз – проходить з деструкцією молекули з утворенням суміші альдегідів, спиртів і гідроксикислот. На першому етапі утворюється озонід, який далі можна перетворити у цінні продукти – діоли, альдегіди тощо, а якщо відновлення проводити за наявності аміаку та нікелю Ренея, то можна отримати аміни. Взаємодія ненасиченого зв'язку з нітрилами в умовах реакції Ріттера веде до утворення ациламідопохідних, а радикальні реакції з тіолами (сірководнем) дають продукти приєднання. З рицинолевої кислоти – основного компонента касторової олії – можна одержати себацінову кислоту, яка використовується у виробництві нейлону. Активно ведуться дослідження реакцій метатезису вищих жирних кислот, завдяки яким отримують нові функціонально заміщені ненасичені сполуки:



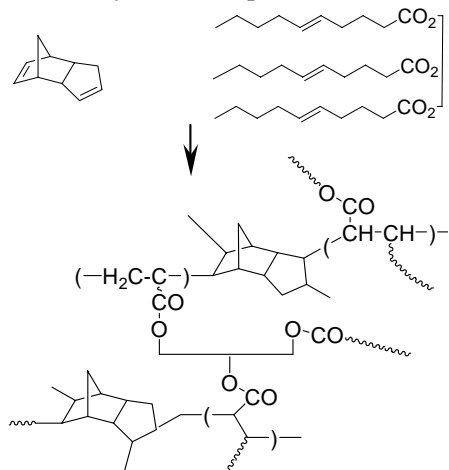
Перспективною сферою застосування хімікатів на базі олій є гідравлічні рідини, які використовують в численних машинах і механізмах. Втрати таких рідин, які зазвичай виробляються з нафтової сировини, досягають 60 % через розриви, нещільні з'єднання тощо, і спричиняють забруднення довкілля [22]. Тому є вкрай привабливим використання гідравлічних рідин, вироблених з природних олій і здатних до біорозкладання в навколишньому середовищі. Як засвідчує перший досвід використання, такі рідини, отримані з соєвої олії компанією “Agri-Lube”, за даними U.S. Agricultural Research Service (ARS), не поступаються і навіть переважають синтетичні рідини у показниках в'язкості, біорозкладання та низької займистості. Європейський ринок гідравлічних “біорідин”, за оцінками експертів,

буде зростати на 5–10 % щорічно, що стимулюється новими вимогами регулювання. ARS разом з компанією “Катепілер” розробив та протестував понад 50 зразків нових рідин з олій. Перевагою біорідин можуть бути і такі їх властивості, як відсутність потреби в антизадирних присадках і можливість використовувати суміші продуктів з олій різних культур, які будуть надавати бажану якість [23].

Як нещодавно продемонстровано [24], ненасичені естери рослинних жирних кислот можна окиснювати до олефінів та естерів ненасичених кислот. Важливо підкреслити, що завдяки екзотермічності каталітичної реакції процес не вимагає додаткової енергії. Як каталізатор реакції застосовано родій і церій на оксиді алюмінію. При співвідношенні C:O = 1,3 можна отримати етилен і суміш вищих олефінів C₃–C₅:

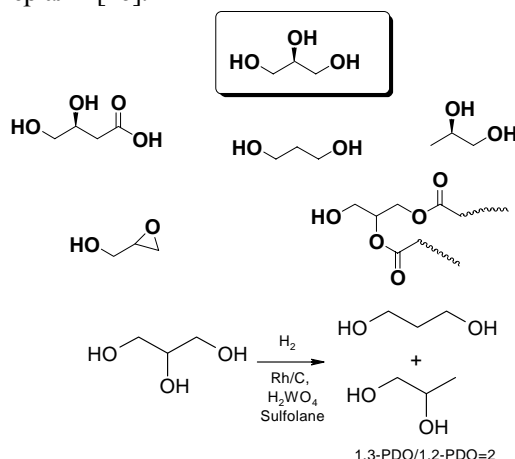


Р. Ларок використав катіонну полімеризацію соєвої олії зі стиरोлом, дивінілбензолом або дициклопентадієном і синтезував широке коло нових полімерів з властивостями від м'яких до жорстких каучуків. Дициклопентадієн виступає як зв'язка між ланцюгами тригліцериду, вміст якого в еластомері може складати до 85 % загальної маси. Подібні дослідження на базі метилового естеру олеїнової кислоти й акрилатних мономерів дали змогу в результаті вільно-радикальної полімеризації отримати низку композитів, адгезивів та еластомерів. Механічні властивості еластомерів були досягнуті добавками монтморилоніту, а механічні й термічні – модифікацією метилметакрилатом. Дослідники з Нідерландів синтезували 2-оксазолінові мономери з соєвої олії реакцією з етаноламіном і наступною циклізацією. Такий мономер полімеризується під дією мікрохвильового опромінення в “біополімер”. Інші дослідники використали реактивні групи целюлози для отримання композитів з полілактатом, які можуть бути застосованими як упаковка гарячої їжі та напоїв [25]:



Гліцерин також виступає як базовий хімікат, який одержують з біомаси ферментацією та переважно гідролізом олій в процесі отримання біодизеля. Так, у США близько 75 % виробництва гліцерину побудовано на біомасі. Незважаючи на досить широкі можливі шляхи його подальших перетворень, поки він має застосування головним чином для побутової хімії та косметики. Звичайно, що зниження цін на гліцерин і розширення його виробництва як побічного продукту при отриманні біодизеля викличе й розробку нових напрямів застосування гліцерину і як прямого, і як базового хімікату для виробництва інших потрібних хімікатів.

Як вже було сказано, з гліцерину вже сьогодні отримують пропандіол, а його інші перетворення можуть бути використані для виробництва різних конденсованих продуктів і карбонових кислот [15]. Гліцерин, як нещодавно знайдено, у водному розчині під час відновлення воднем над змішаним родій-оксидним каталізатором (Rh-CuO/ZnO) перетворюється на 1,2-пропандіол з селективністю 100 %. За наявності заліза в розчині сульфолану утворюється переважно 1,3-пропандіол. Таким чином, процеси відновлення гліцерину можна спрямовувати в напрямі отримання бажаного діолу, який потрібен для одержання поліефірних матеріалів [26]:



На початку 1970-х років об'єктом модифікації для застосування за різним призначенням і використання у пластиках став крохмаль. Виявилося, що співвідношення амілоза-амілопектин (основні складові крохмалю) і розмір гранул мають значний вплив на властивості полімерів з крохмалю. Встановлення послідовностей генів, що є відповідальними за біосинтез крохмалю, надає впевненості, що незабаром будуть створені трансгенні рослини, які вироблятимуть крохмаль з відповідними для використання у полімерах характеристиками. Наприклад, етери амілози за своїми механічними властивостями наближаються до поліетилену високої щільності. Якщо ціни на амілозу будуть близькими до цін на крохмаль, то полімери з етерів амілози можуть замінити поліетилен і полістирол у тих напрямках застосування, в яких потрібно біоруйнувати відходи. На базі крохмалю створено низку прищеплених композитів, які виявили чудову термостабільність разом зі змочуваністю [27].

Шляхи використання целюлози добре відомі. Нині у зв'язку з виробництвом спирту целюлоза знову привертає до себе увагу як масштабний хімікат з рослинної сировини. Використання біомаси для виробництва целюлозної пульпи потребує делігніфікації – розділення целюлози та лігніну. Окремі процеси вже відпрацьовані і знайшли застосування. Однак пошуки ефективніших методів не припиняються. Вилучений лігнін, який займає від 15 до 30 % біомаси лігноцелюлози, переважно йде на виробництво енергії для процесів подальшої переробки целюлози [17]. Нещодавно знайдено, що деревина і солома чудово розчиняються в іонних рідинах під тиском або мікрохвильовому опроміненні. Далі при додаванні води целюлоза висаджується з іонного розчину, а лігнін та інші органічні компоненти біомаси залишаються в ньому. Вилучена у такий спосіб целюлоза має найвищу чистоту порівняно з продуктом, одержаним іншими методами розділення, і подальша переробка її на етанол дає набагато більший вихід продукту [28]. За даними фірми BASF, іонні рідини дають змогу істотно зменшити кількість відходів у процесі вилучення целюлози з пульпи та ефективно відділити її від лігніну. Нещодавно було знайдено метод вилучення із зернової лузги (cornhusk) целюлози, яка має властивості, проміжні між бавовною і льном. За розрахунками, можна використати понад 9 млн т за рік таких целюлозних волокон для виробництва широкого кола промислових виробів, скоротити площі під бавовною та замінити частку синтетичних волокон, що виробляються нині з нафти [29].

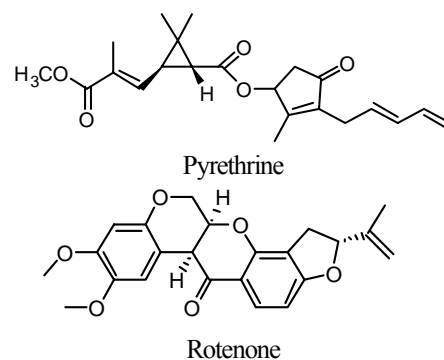
Біомаса також розглядається як найдоступніше джерело для виробництва водню. Низка процесів піролізу та риформінгу може бути застосована для виробництва водню з комунальних органічних відходів, відходів рослинництва та переробки деревини. Біологічні методи виробництва водню з біомаси мають перевагу над термолізом або хімічними методами за енергетичними показниками. Для отримання водню з біомаси розробляються біофотоліз води водоростями, фото-ферментація органічної сировини, а також поєднання послідовних темнових- та фотоферментативних процесів. Наприклад, гідроліз метилцелюлози під дією двох ензимів – целюлази та дегідрогенази глюкози – за наявності колоїдного платинового катализатора та Mg-хлорофілу з водорості *Spilurina* дає змогу отримувати майже чистий водень (без домішок CO₂). Побічний продукт – лише глюконова кислота. Переробка на водень низки відходів, що містять целюлозу і крохмаль, та відходів харчової промисловості вважається недорогим методом виробництва водню з одночасною утилізацією відходів [30].

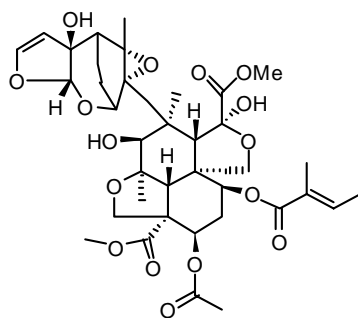
На заміну поліефірних волокон, що застосовують в будівництві, пропонуються “біокомпозити”, в яких використовують природні конопляні волокна (до 90 %) з термопластичним поліефірним зв'язуючим на основі модифікованих олій. Вони виявили істотно покращенні характеристики міцності порівняно з “безолійними” композитами [31].

Природні сполуки – амінокислоти – були зшиті з залишками вищих жирних кислот з олій і виявили властивості ПАР “сурфактантів”. Їх безперечною перевагою є те, що такі ПАР мають гідрофільні властивості і можуть біоруйнуватися в навколишньому середовищі [32].

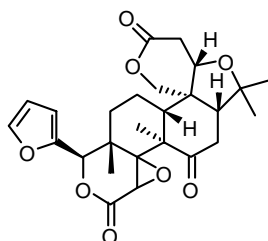
Рослини, як зазначено, є важливим джерелом вихідної сировини для деяких індустріальних масел, натурального каучуку, певних барвників, фармацевтичних препаратів тощо, які можна віднести до первинних або вторинних метаболітів життєвого циклу рослин [10]. На відміну від первинних метаболітів, які накопичуються у насінні або вегетативних органах рослин і становлять основний інтерес (олія, крохмаль, целюлоза тощо), вторинні метаболіти часто виконують екологічні функції для рослин – вони можуть бути атрактантами для запилення, регулюють стійкість до стресу, виступають як компоненти захисту проти мікроорганізмів, шкідників і рослин. Найпростішим методом отримання речовин з біомаси є екстракція, що надає можливість вилучити з біомаси корисні та потрібні метаболіти рослин. Часом дуже низькі концентрації потрібних речовин створюють певні технологічні проблеми, і вилучення вторинних метаболітів не завжди економічно привабливе. Проте вторинні метаболіти все більше привертають увагу як важлива низка “тонких хімікатів” – фармацевтичних препаратів, наприклад глікозидів, алкалоїдів, стероїдів, ароматичних речовин, харчових добавок і навіть пестицидів.

Давно відомі природні пестициди піретрини, які отримували екстракцією з квіток піретруму. У 1939 р. США імпортували близько 13,5 млн фунтів піретруму. У 1960-х роках були синтезовані стійкіші синтетичні аналоги, які витіснили природні пестициди і нині використовуються у значних обсягах. Однак бажання зменшити хімічне навантаження на природу знову привертає нашу увагу до природних речовин як засобів захисту рослин і врожаю. Якщо створити належну композицію з антиоксидантами та стабілізаторами, насамперед природного походження – таніном і гідрохіноном, й синергістами, то піретрини стають знову економічно, а головне екологічно привабливими пестицидами. На сьогодні споживається 25 тис. т за рік піретруму.





Azadirachtin



Limonin

Іншим перспективним класом природних сполук для контролю популяції шкідників є антифіданти – захисні речовини рослин, які пригнічують апетити комах, і речовини, що регулюють їх розвиток. Серед речовин першої групи найвідомішими є азадирахтин та інші лимоніди з різних рослин, які найбільше застосовуються в Індії. Їхня хімічна структура занадто складна для економічно виправданого промислового синтезу, але доступність природних джерел і ефективна екстракція з них лимонідів оцінюється економічно привабливо для їх масштабного виробництва. Тим більше, що низку лимонідів – лимонін, номілін та обакунон – можна отримати як побічні продукти під час переробки плодів цитрусових.

Отже ймовірно, що вже найближчими роками хімічне виробництво органічних матеріалів буде ґрунтуватися на трьох сировинних базах: вуглеводнях, вуглеводах і продуктах метаболізму рослин. Вуглеводні з нафти, газу або продуктів газифікації органічної сировини та вугілля (синтез-газ) залишатимуться основною сировиною для виробництва органічних хімікатів, розчинників і полімерних матеріалів. Водночас швидко зростатиме обсяг органічних хімікатів, що виробляються ферментативною технологією з біомаси з “додаванням” елементів традиційної технології (каталітичні та синтетичні додаткові процеси). Серед таких хімікатів будуть органічні кислоти, спирти та діоли, амінокислоти, розчинники, продукти тонкого органічного синтезу (спеціальні хімікати) тощо.

З біомаси рослин виділятимуть продукти метаболізму, перш за все первинного метаболізму, такі, як крохмаль, вищі жирні кислоти, гліцериди, білкові компоненти, вітаміни та деякі полімери (каучуки). Рослини будуть використовувати як джерело екоприйнятних пестицидів і барвників, лікарських засобів тощо. Увага до проблеми заміни нафтової сировини на біомасу зно-

ву привертає дослідників до активного подальшого пошуку нових продуктів технічного й побутового призначення з крохмалю та целюлози, жирних кислот і спиртів. Не виключено, що на ринок повернуться деякі “старі” продукти з целюлози, крохмалю і терпеноїдів, витіснені чисто синтетичними продуктами. Водночас поява на ринку доступних у значних обсягах хімікатів з біомаси буде важливим стимулом для розширення сфер їх застосування та створення нових проміжних і кінцевих продуктів.

Жива природа існує завдяки добре узгодженим процесам усталеності, взаємозв’язку та кругообігу речовини-енергії, що є найкращим втіленням принципів сталого розвитку. Поглиблення наших знань про біологічні процеси та використання багатих можливостей біосфери і є основою сталого розвитку людства.

1. World Agriculture – Towards 2015–2030. An FAO Perspective. FAO files.

2. Global Biogeochem. Cycles, 2005, **19** (10), 2471.

3. M. Parikka, *Biomass Bioenergy*, 2004, **27**, 613.

4. R.D. Perlack, L.L. Wright, A.F. Turhollow, R.L. Graham, B.J. Stokes, D.C. Erebach, *Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply* (U.S. Department of Energy and U.S. Department of Agriculture, April 2005. Tech. Rep. ORNL/TM-2006/66, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 2005). http://feedstockreview.ornl.gov/pdf/billion_ton_vision.pdf.

5. World Agriculture – Towards 2015–2030. An FAO perspective. Prospects for aggregate agriculture and major commodity groups. Chapter 3.pdf.

6. World Agriculture – Towards 2015–2030. An FAO perspective... FAO. Forestry.pdf.

7. Morrison D.R.O. *World Energy and Climate in the Next Century*, Hawaii University, April 1998,

8. Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply. ORNL, 2005.

9. Lax. Jute, Wikipedia – the free encyclopedia.

10. Balandrin M.F., Klocke J.A., Wurtele E.S., Bollinger W.H., *Natural plant chemicals: Sources of industrial and medicinal materials*, Science, 1985, **228**: 1154.

11. Koonin S.E., *Science*, 2006, **311**, 435.

12. *Chemistry & Engineering News*, 2005, July 11, 67.

13. *Chemistry & Engineering News*, 2006, Jan. 9, 20–23.

14. Somerville C.R., Bonetta D., *Plant Physiol*, 2001, **125**, 168–171.

15. *Top Value Added Chemicals From Biomass*, Vol. 1. Ed. by T. Werpy, G. Petersen, PNNL NREL, 2004, <http://www.osti.gov/bridge> ;

www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf

16. Elliott D.C., *Encyclopedia of Energy. Chemicals from Biomass*. Battelle Pacific Northwest Division, 2003.

17. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T., *Science*, 2006, **311**, 484.
18. Huber G.W., Chheda J.N., Barrett C.J., Dumesic J.A., *Ibid.*, 2005, **308**, 1446.
19. Huber G.W., Shabaker J.W., Dumesic J.A., *Ibid.*, 2003, **300**, 2075.
20. Danner H., Braun R., *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 395–405.
21. Carnes K., *Tribology & Lubrication Technol.*, 2004, **60** (9), 32–40.
22. McGuire N., *Chemistry & Engineering News*, 2004, November 22.
23. Schmidt L.D., Subramanian R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **44**, 302; Jacoby M., *Chemistry & Engineering News*, 2005, **1**, 10.
24. Chaminand J., Djakovitch L., Gallezot P., Marion P., Pinel C., Rosier C., *Green Chem.*, 2004, **6**, 359–361.
25. Milkowski K., Clark J.H., Doi S., *Green Chem.*, 2004, **6**, 189–190.
26. Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Ding Y., Wu G., *Green Chem.*, 2006, **8**, 325–327.
27. Reddy N., Yang Y., *Green Chem.*, 2005, **7**, 190–195.
28. Himeshima N., Amao Y., *Ibid.*, 2005, **7**, 742–746.
29. Mehta G., Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., *Ibid.*, 2004, **6**, 254–258.
30. Moron C., Pinazo A., Perez L., Clapus P., Angelet M., Garcia T., Vinardell P., Infante R., *Ibid.*, 2004, **6**, 233–240.

Надійшла до редакції 16.03.2007 р.

Биомасса – потенциал сырья для химической индустрии

В.П. Кухарь

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

Биомасса растений является постоянно возобновляемым сырьевым источником для химической промышленности. В обзоре рассмотрены возможности использования биомассы для производства базовых органических химикатов и основные технологические направления ее переработки. Большинство процессов основано на использовании целлюлозы и углеводов, которые путем химических превращений либо ферментативными технологиями превращаются в конечные продукты. Некоторые процессы уже используются в промышленных масштабах, сфера их применения постоянно расширяется. Ряд химических продуктов можно непосредственно извлекать из растений, в том числе и из генетически модифицированных видов. Успехи химической технологии и биотехнологии делают возможным замену до 50–70 % нефтехимического сырья на биомассу, что создает базу для устойчивого развития химической промышленности органических материалов.

Biomass – potential feedstock for chemical industry

V.P. Kukhar

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

Plant biomass is renewable feedstock for chemical industry. The review is devoted to a scope of biomass use in production of basic organic chemicals and main technological methods of biomass processing. The processes are mainly based on cellulose and carbohydrates use that are transformed into final products by chemical procedures or fermentation technologies. Whole members of such processes have already been applied in industry and the utilization area is constantly enlarging. Some chemical products can be isolated directly from plants including genetically modified species. Progress of chemical technology and biotechnology enables to substitute about 50–70 % of oil feedstock by biomass creating the basis for sustainable development of organic chemical industry.

Сорбционные свойства (со)полимерных гидрогелей с наноразмерной структурой пор

Ю.М. Самченко¹, Н.А. Пасмурцева¹, М.А. Альтиулер²

¹Институт биокolloидной химии имени Ф.Д. Овчаренко НАН Украины,
Украина, 03132 Киев, бульв. Вернадского, 42; тел. 424-80-78

²Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев, просп. Палладина, 46; тел. 257-44-76

Синтезированы высокодисперсные гидрогелевые нанореакторы с коллоидным серебром и магнетитом и изучены процессы их взаимодействия с растворителями различной природы.

Характерным свойством пространственно сшитых полимерных гидрогелей является способность к ограниченному набуханию в воде и других полярных жидкостях, обратному процессу уменьшения объема гелей с выделением ранее сорбированной жидкости под действием изменений во внешней среде (рН, температура и др.). Изучение деталей процессов набухания дисперсных гидрогелей в воде и других полярных жидкостях, а также процессов адсорбции ими паров растворителей различной природы имеет исключительно важное значение при решении ряда актуальных задач [1–7].

В первую очередь это:

1. Использование дисперсных гидрогелей в качестве осушителей воздуха в замкнутых объемах;

2. Удержание влаги в почвах в условиях дефицита водных ресурсов;

3. Использование набухших гидрогелей с полярными функциональными группами в качестве ионообменников для кондиционирования воды;

4. Использование обезвоженных гидрогелей в качестве эффективных катализаторов низкотемпературного нефтехимического синтеза;

5. Создание и применение функциональных препаратов пролонгированного и адресного действия в технике и медицине;

6. Имобилизация ферментов на дисперсных гидрогелях и их использование в биотехнологиях;

7. Синтез наноразмерных золота, платины, серебра, ферромагнетиков и др. в нанореакторах – структурных элементах порового пространства гидрогелей.

Получение гидрогелей в высокодисперсном состоянии позволяет придать им определенные свойства, отсутствующие или слабо выраженные у монолитных гидрогелей. Так, при переходе к полимерным микрогранулам удельная поверхность гидрогелей резко возрастает, что крайне важно с точки зрения управления различными каталитическими процессами. При уменьшении вдвое радиуса гидрогелевой микросферы скорость фазовых переходов (например, из сколлапсированного в набухшее состояние), увеличивается вчет-

веро. Потенциальная сфера применения гидрогелей, в частности, в медицине и технике, при этом также расширяется. Если гидрогелевые пластины весьма перспективны для изготовления различных аппликаций, в частности, стоматологических, то микрогранулы могут применяться в качестве пероральных носителей лекарственных препаратов. Цельные гидрогелевые эндопротезы требуют для инкорпорирования в организм проведения хирургического вмешательства, тогда как гидрогелевые микрогранулы могут быть введены безопасным способом, например, через иглу. Гидрогелевые мази и пленки хорошо зарекомендовали себя в качестве противоожоговых и раневых покрытий, однако, скорость впитывания раневого экссудата гидрогелевыми микрогранулами аналогичного химического состава значительно выше. Скорость отклика разнообразных сенсоров и датчиков (например, CO₂-датчика) на изменения в окружающей среде в случае использования высокодисперсных гидрогелей также возрастает на несколько порядков.

Данная работа посвящена исследованию сорбции различных растворителей из паровой и объемной фаз дисперсными сополимерными гидрогелями.

Материалы и методы исследования

Синтез микрогранул сополимерных гидрогелей осуществляли следующим образом. Водные растворы соответствующих мономеров, сшивающего агента и компонентов иницирующей смеси диспергировали в среде гидрофобного органического растворителя при постоянном перемешивании. Продолжительность гелеобразования составляла около 30 мин, после чего сферические гранулы гидрогеля отделяли, промывали от непрореагировавших остатков исходных веществ и высушивали. Соотношение мономеров в гидрогелях варьировало в диапазоне от гомополиакриламидного геля до гидрогеля со 100 %-м содержанием звеньев акриловой кислоты. Суммарное содержание сшитого полимера в гидрогелях составляло 15 %. Концентрацию сшивающего агента, в качестве которого использовали N,N'-метилен-бис-акриламид (МБА), варьировали от 0,0865 до 0,346 %. Кроме того, была синтези-

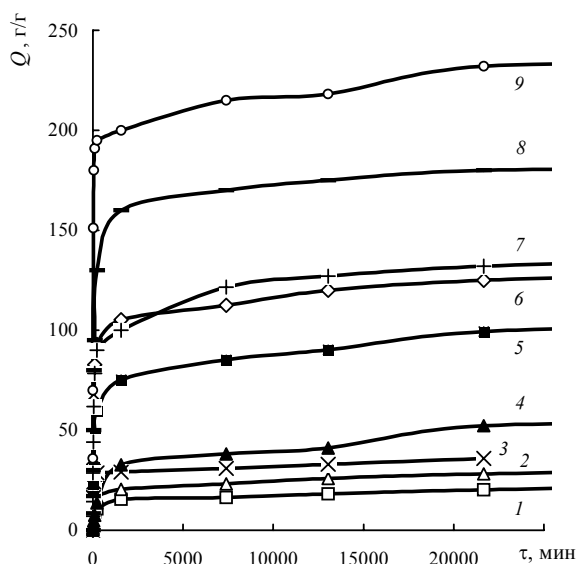


Рис. 1. Кинетика набухания высокодисперсных сополимерных гидрогелей в различных средах (1–3, 5, 6, 8, 9 – дистиллированная вода; 4 – метанол; 7 – ДМСО): 1 – АА:АК=1:3, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,34\%$; 2 – гомополиакриламидный гель, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 3 – АА:АК=1:1, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,34\%$; 4 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 5 – АА:АК=1:1, $C_{\text{пол}}=5\%$, $C_{\text{МБА}}=0,34\%$; 6 – АА:АК=1:3, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 7 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 8 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$, наполненный наночастицами серебра; 9 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; C – концентрация

рована серия сополимерных гидрогелей с эквимолярным соотношением звеньев акриламида и акриловой кислоты, суммарное содержание мономеров в которой варьировало от 5 до 25 % при концентрации сшивающего агента 0,34 %.

Формирование наночастиц благородных металлов в порах гидрогелевых нанореакторов осуществляли посредством набухания полимерной матрицы в водных растворах соответствующих неорганических солей с последующим их восстановлением раствором глюкозы.

Наночастицы магнетита формировали посредством набухания гидрогелей в смешанном растворе солей Fe^{2+} – Fe^{3+} с последующей обработкой 20 %-м раствором NaOH .

Эксперименты по набуханию гидрогелей осуществляли при 298 ± 1 К. Все водные растворы были приготовлены на дистиллированной воде с рН $6,5 \pm 0,1$. Степень набухания гидрогелей определяли гравиметрическим методом и вычисляли по формуле

$$Q = (m_n - m_c) / m_c,$$

где m_n и m_c – масса равновесно набухшего и высушенного образцов соответственно. Для экспериментов по набуханию гранул гидрогелей использовали их фракцию диаметром около 0,5 мм.

Сорбцию паров воды гидрогелями изучали с применением стандартной адсорбционной установки с весами Мак Бена, системой термостатирования, вакуумирования, напуска паров и измерения давления. Методология расчетов размеров порового пространства на основании сорбционных измерений детально описана нами в работе [8].

Результаты исследований и их обсуждение

Установлено, что с увеличением концентрации сшивающего агента набухаемость дисперсных гидрогелей убывает. Это показано на рис. 1, кривые 1 и 6. В наибольшей мере частота сшивки влияет на набухание сополимерных гидрогелей с соотношением акриламида (АА) и акриловой кислоты (АК), равным 1:3. При этом 4-кратное уменьшение концентрации МБА приводит к 25-кратному увеличению набухания.

В физиологическом растворе все исследованные гидрогели набухали в 5–10 раз меньше, чем в дистиллированной воде, что было характерно и для исследованных нами ранее гидрогелей в виде монолитных пластин [9]. По мере роста содержания ионогенных карбоксильных групп в гидрогелевых сополимерах их равновесная степень набухания монотонно возрастала (рис. 1, кривые 2, 6 и 9). Указанная зависимость характерна для всех трех исследованных концентраций сшивающего агента и может объясняться частичной ионизацией карбоксильных групп, приводящей к взаимному электростатическому отталкиванию и, как следствие, к раздвижению макромолекулярных цепей. С ростом содержания сшитого полимера в сополимерных гидрогелях их набухание, напротив, уменьшалось (рис. 1, кривые 3 и 5), что можно объяснить ухудшением сольватации макроцепей растворителем в случае высококонцентрированных гелей и стерическими затруднениями для раздвижения цепей.

При сорбции воды из паровой фазы привес образцов был примерно в 100 раз меньше, чем при набухании в конденсированной воде. При этом в случае сорбции паров воды гомополимерные гидрогели обладали более высокой сорбционной способностью, чем сополимеры АА и АК. Минимальную сорбционную емкость наблюдали при эквимолярном соотношении звеньев АА и АК (рис. 2, кривые 1–4). По нашему мнению, это связано с тем, что в гомополимерах преобладают поры размером около 2,5 нм, а в сополимерных гидрогелях – нанопоры большего размера около 6–7 нм (рис. 3). Известно, что поры малого размера способны вносить больший вклад в сорбцию из паровой фазы, чем в сорбцию из конденсированной (набухание).

В отличие от набухания гидрогелей в конденсированной воде при сорбции ими водяных паров влияние содержания сшивающего агента пренебрежимо мало. По-видимому, это объясняется тем, что в случае сорбции из паровой фазы гель сольватируется в гораздо меньшей степени, и дополнительного раздвижения

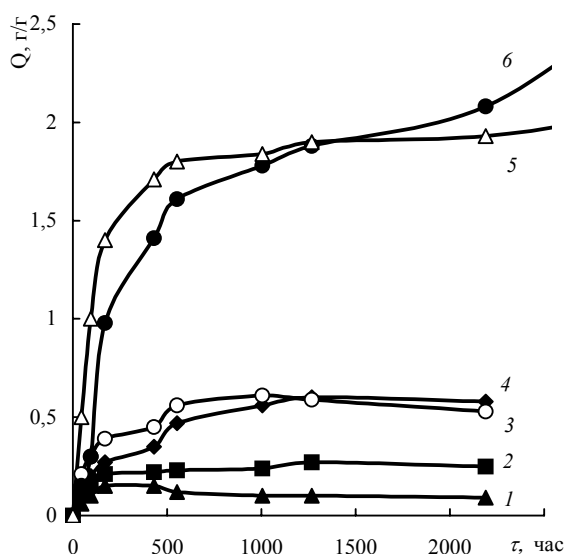


Рис. 2. Кинетика сорбции паров воды (1–4), паров метанола (5) и паров ДМСО (6) мелкодисперсными сополимерными гидрогелями на основе АА и АК ($C_{\text{пол}}=15\%$; $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$): 1 – АА:АК=1:1; 2 – АА:АК=3:1; 3 – гомополиакриламидный гель; 4–6 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты

цепей, возможно тем в большей степени, чем меньшая частота шивки, не наблюдается.

Введение в макромолекулярную сетку гидрофобных и ионогенных групп позволяет получать гидрогелевые матрицы, обладающие способностью впитывать не только воду, но и органические растворители, что значительно расширяет сферу их применения. Ранее указанный эффект был нами продемонстрирован применительно к гидрогелям в виде монолитных пластин [10], однако, как будет показано далее, гидрогелевые микрогранулы способны сорбировать примерно на порядок большее количество растворителей различной природы, что объясняется более благоприятными условиями сольватации макромолекулярных цепей.

Для всех исследованных гидрогелей было харак-

терно полное отсутствие набухания в неполярных органических растворителях (бензоле, толуоле, гексане). Набухание в полярных органических растворителях зависело от состава макромолекулярной матрицы, и если гомополиакриламидный гель в них практически не набухал, то по мере роста содержания звеньев полиакриловой кислоты в гидрогелях их степень набухания в метаноле, этаноле, и особенно в диметилсульфоксиде, резко возрастала (рис. 1, кривые 4 и 7). Набухание сополимерных гидрогелей в диметилсульфоксиде подчиняется тем же закономерностям, которые были описаны применительно к набуханию в дистиллированной воде (увеличивается с ростом содержания ионогенных групп в гидрогеле и снижается с увеличением концентрации сшивающего агента и с увеличением содержания твердой фазы в гидрогеле) и достигает сопоставимых с набуханием в воде значений.

Вместе с тем закономерности сорбции гидрогелями паров полярных органических растворителей отличны от сорбции паров воды. Неионогенный гомополиакриламидный гель практически не сорбирует пары диметилсульфоксида, метанола и этанола, но по мере роста содержания звеньев акриловой кислоты величина сорбции резко возрастает и для гомополимерного гидрогеля, построенного только из указанных звеньев, превосходит степень сорбции водяных паров в 5–6 раз (рис. 2, кривые 5, 6). Отметим, что и в этом случае величина сорбции паров практически не зависит от концентрации сшивающего агента. В то же время, сорбцию паров неполярных растворителей (гексана, бензола, толуола) не наблюдали во всем исследованном диапазоне концентраций.

Синтезированные микрогранулы сополимерных гидрогелей использовали в качестве нанореакторов для получения наноразмерных благородных металлов, магнетита и гидроксиапатита. Указанные композитные материалы весьма перспективны с точки зрения применения в медицине, поскольку наночастицы благо-

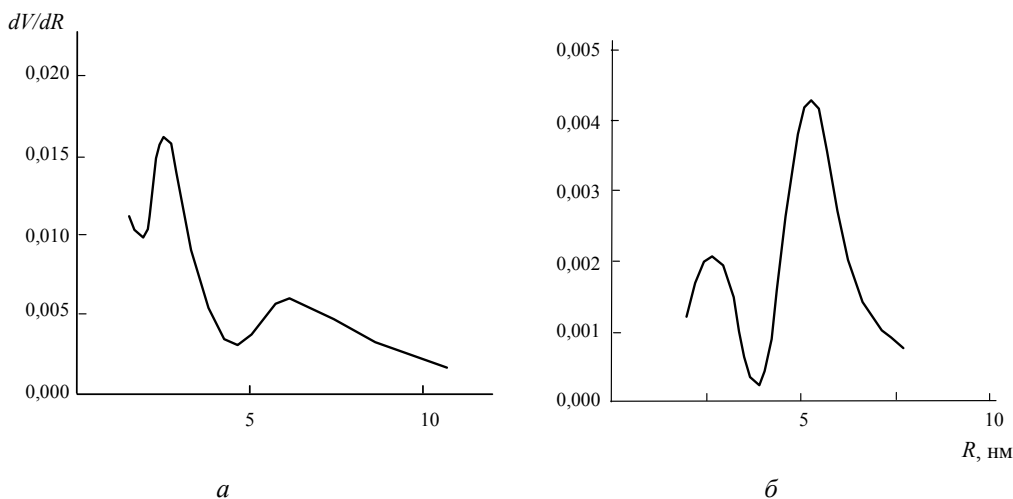


Рис. 3. Кривые распределения по размеру пор для гомополиакриламидного геля (а) и АА:АК=1:3 – гидрогеля (б)

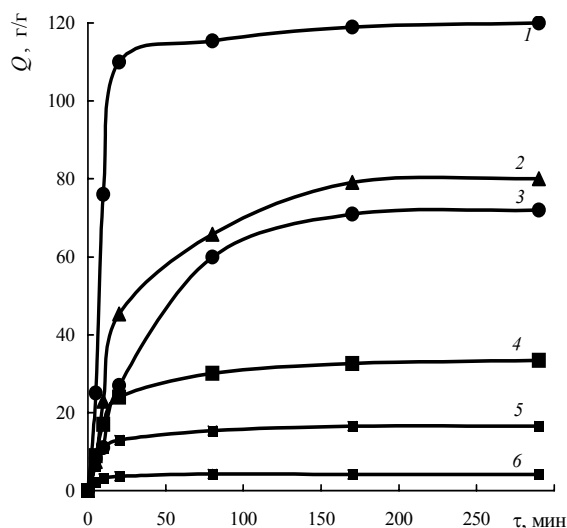


Рис. 4. Кинетика набухания ненаполненного (1, 3) гидрогеля с эквимолярным соотношением звеньев АА и АК и аналогичного композитного гидрогеля, наполненного наночастицами магнетита (2, 4–6) в растворителях различной природы: 1, 4 – 0,1 н NaOH; 2, 3 – дистиллированная вода; 5 – физиологический раствор; 6 – ДМСО

дных металлов, особенно серебра, обладают повышенной бактерицидной активностью относительно широкого спектра болезнетворных микроорганизмов, наноразмерный магнетит позволяет осуществлять целенаправленный транспорт наполненных им микрогранул к органу-мишени, а гидроксипатит является незаменимым материалом для стимулирования остеогенеза при имплантации в дефекты костной ткани живых организмов [10].

Степень набухания микрогранул гидрогеля на основе гомополиакриловой кислоты, наполненного наночастицами серебра, несколько уступает по величине ненаполненному гидрогелю (рис. 1, кривые 8 и 9), однако сорбционная способность микрогранул сохраняется на уровне, превышающем 150 г/г, что позволяет дополнительно насыщать гидрогелевые микрогранулы растворами химиотерапевтических препаратов.

Кинетика набухания микрогранул гидрогеля с эквимолярным соотношением звеньев АА и АК, наполненного нанодисперсным магнетитом, в растворителях различной природы приведена на рис. 4. Установлено, что по мере заполнения порового пространства гидрогелей ненабухающими частицами магнетита их набухание в большинстве исследованных растворителей снижается. Вместе с тем, набухание в дистиллирован-

ной воде у нанокompозитного гидрогелевого материала даже возрастает, что объясняется ионизацией карбоксильных групп при имеющей место в процессе получения в гидрогелевых наореакторах магнетита обработке щелочью и раздвижением макромолекулярных цепей вследствие взаимного электростатического отталкивания COO^- -групп.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны методы получения и изучены физико-химические свойства дисперсных (co)полимерных гидрогелей, в частности гидрогелевых наореакторов для получения наночастиц серебра и магнетита, которые могут использоваться в медицине для создания противожоговых покрытий с повышенной бактерицидной активностью и магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов (в том числе и нерастворимых в воде) с их пролонгированным высвобождением. Проведено сопоставление процессов сорбции гидрогелевыми микрогранулами из объемной и паровой фаз, продемонстрировано различие в механизмах указанных процессов.

1. *Иониты и ионный обмен*, под ред. П.Г. Романкова, Ленинград, Наука, 1996.
2. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская И.А. *Методы исследования ионитов*, Москва, Химия, 1976.
3. Gayet J., Fortier G., *J. Control. Release*, 1996, **38** (2, 3), 177–184.
4. Linden H., Herber S., Olthuis W., *Analyst*, 2003, **128**, 325–331.
5. Ferruzzi G., Pan N., Casey W., *Soil Science*, 2000, **165** (10), 778–792.
6. Majumdar S., Guha A., Sirkar K., *Journal of membrane science*, 2002, **202** (1-2), 253–256.
7. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. *Успехи химии*, 2004, **73** (5), 542–558.
8. Самченко Ю.М., Альтшулер М.А., Цирина В.В., *Доповіді НАН України*, 2003, (12), 136–140.
9. Самченко Ю.М., Ульберг З.Р., Комарський С.А., *Наукові основи розробки лікарських препаратів*, Харків, Основа, 1998, 159–177.
10. Самченко Ю.М., *Коллоидн. журн.*, 2000, **62**, (2), 228–231.

Надійшла до редакції 26.02.2007 р.

Сорбційні властивості (ко)полімерних гідрогелів з нанорозмірною структурою пор

Ю.М. Самченко¹, Н.А. Пасмурцева¹, М.А. Альтишулер²

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Україна, 03132 Київ, бульв. Вернадського, 42; тел. 424-80-78

²Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА", Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 46; тел. 257-44-76

Синтезовано високодисперсні гідрогелівні нанореактори з колоїдним сріблом та магнетитом і вивчено процеси їх взаємодії з розчинниками різної природи.

Sorption properties of (co)polymeric hydrogels with nanodimensional pore structure

Yu. Samchenko¹, N. Pasmurtseva¹, M. Altshuler²

¹F.D. Ovcharenko Institute of bio-colloidal Chemistry, NAS of Ukraine, 42; Vernadskyi av., Kyiv 03132, Ukraine, tel.: 424-80-78

²Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining industry "MASMA", 46, Akad. Palladin prosp., Kyiv 03680, Ukraine, tel.: 257-44-76

Highly dispersive hydrogel nanoreactors with colloidal silver and magnetite have been synthesized and their interaction with solvents of different nature have been studied.

Покращуємо екологію !!!

- ✓ Розроблено ефективні способи знешкодження висококонцентрованих залишків, одержаних після очищення стічних вод різного походження, шляхом трансформації їх у твердий практично водонерозчинний стан. Одержані матеріали можуть бути використані при виконанні робіт по плануванню території бід будівництво споруд не житлового призначення, доріг, промислових майданчиків тощо. Показана можливість суттєвого 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 та промислово-побутових стічних вод.
- ✓ Розроблено оригінальний спосіб переробки відходів поліетилентерефталату, який дозволяє одержувати конструкційні матеріали з заданими експлуатаційними властивостями.

Контактний телефон: 559-20-71

Синтез высококислотного $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ на различных оксидных носителях

В.В. Брей, С.В. Прудюс, Д.В. Шистка, А.В. Мележик

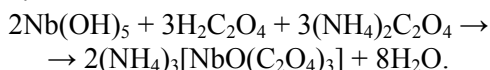
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

Синтезированы оксидные материалы с высококислотной фазой $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, нанесенной на Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 . Образцы охарактеризованы методами рентгенофазного анализа, электронной и ^1H -ЯМР-спектроскопии. Показано, что полученные материалы проявляют активность в реакции крекинга кумола на уровне суперкислотного $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$, однако не катализируют реакции изомеризации *n*-гексана и бензолирования толуола.

Твердые сверхкислоты, в частности $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$, способны эффективно катализировать при умеренных температурах реакции изомеризации *n*- $\text{C}_4\text{--C}_6$ алканов и ацилирования ароматических углеводородов, в которых требуются сильнокислотные центры [1]. Недавно К. Arata и соавт. [2] был синтезирован смешанный оксид $\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ (W:Nb = 7:1), показавший более высокую активность в тестовых реакциях крекинга алкилбензолов по сравнению с $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$. Этот оксид был получен осаждением из раствора, содержащего метавольфрамат аммония и аммоний-ниобий оксалат, с последующим прокаливанием осадка при 400 °С. В этой работе представлены результаты синтеза $\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ на различных оксидных подложках и изучения их активности в реакциях крекинга кумола, изомеризации *n*-гексана и ацилирования толуола бензангидридом.

Экспериментальная часть

Смешанный оксид $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ (7WNb) синтезировали из растворов, содержащих оксалатный комплекс ниобия и метавольфрамат аммония. Стехиометрию реагентов выбирали в соответствии с уравнением реакции:



В полученном растворе массовое содержание Nb_2O_5 составляло 0,032 г/мл, а WO_3 – 0,306 г/мл, что соответствует атомному соотношению W:Nb = 7:1, оптимальному в соответствии с данными работы [1]. Образцы высушивали при 90 °С, а затем прокаливали при 400 и 600 °С.

Оксидные носители были получены следующим образом. Гидроксид ниобия в виде влажной пасты готовили растворением металлического ниобия в концентрированной серной кислоте при нагревании с последующим гидролизом водой. Массовая доля Nb_2O_5 в пасте составила 5,4 %. Гидроксиды церия и циркония получали осаждением водным раствором аммиака из растворов нитрата церия(III) и оксихлорида циркония(IV) соответственно. Все полученные продукты

сушили при 120 °С, а затем прокаливали при различных температурах. Образцы мезопористого оксида алюминия были получены золь-гель методом, как описано в работе [3].

Образцы с нанесенной фазой $\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ получали методом пропитки оксидов определенным количеством раствора аммоний-ниобий-оксалата и аммоний метавольфрамата с последующей сушкой и термообработкой при 400 °С.

Удельные поверхности образцов измеряли стандартным методом низкотемпературной десорбции аргона.

Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении CuK_α линии анода с железным фильтром в отраженном пучке и фокусировкой по Брэггу–Брентано.

Режимы синтеза и активность нанесенного 7WNb в реакции крекинга кумола

№ образца	Подложка	$t_{\text{отжига}}$, °С	Кол-во 7WNb, мг/м ² носителя	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	t_{max} в реакции крекинга кумола, °С
1	Nb_2O_5	400	0,79	20	160
3	Nb_2O_5	500	1,98	8	120
4	Nb_2O_5	500	0,99	8	130
5	Nb_2O_5	600	1,19	8	115
6	CeO_2	500	0,08	130	175
7	CeO_2	600	0,26	36	125
8	ZrO_2	120	0,07	130	140
9	Al_2O_3	500	0,42	300	130
10	Al_2O_3	600	0,03	375	Не активен
11	Al_2O_3	600	0,33	375	140
12	$\text{ZrO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{ZrO}_2 = 95,4\%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 4,6\%$)	500	0,52	50	140
13	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 90\%$, $\text{CeO}_2 = 10\%$)	600	1,35	93	140
14	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 90\%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 10\%$)	600	1,88	67	150

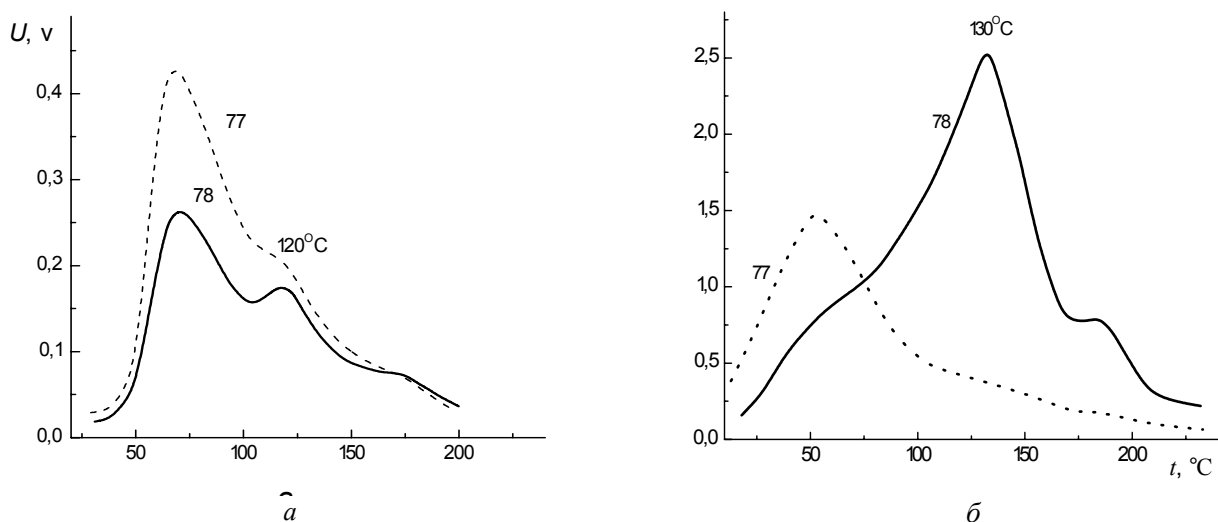


Рис. 1. ТПР-спектры образования бензола (78° а.е.м.) из кумола (77° а.е.м.), адсорбированного на образце 7WNb, прокаленном при 400 °С (а), и $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, кальцинированном при 750 °С (б)

Спектры отражения UV-Vis порошкообразных образцов регистрировали на спектрофотометре Specord M-40. Относительный коэффициент отражения R измеряли, используя MgO как эталон, $R = R_{\text{образца}}/R_{\text{MgO}}$, область поглощения составила 200–800 нм. Полученные данные рассчитывали по функции Кубелка–Мунка [4] для того, чтобы перевести спектр отражения $R_{\text{образца}}$ в эквивалентный адсорбционный спектр.

Спектры $^1\text{H-NMR}$ (400 МГц) образцов 7WNb с вращением под магическим углом записывали на спектрометре Bruker Avance 400.

Каталитическую активность синтезированных образцов оценивали в реакции гидроизомеризации *n*-гексана и в тестовой реакции крекинга кумола в режиме термопрограммированной реакции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов реакции [5].

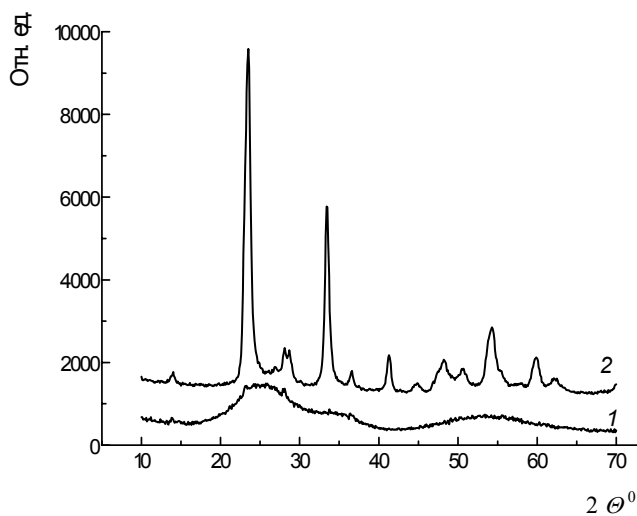


Рис. 2. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$) образца 7WNb, кальцинированного при 400 °С (1) и 600 °С (2)

Результаты исследований и их обсуждение

Как показывают ТПР-спектры образования бензола (рис. 1), синтезированный оксид 7WNb проявляет активность, сравнимую с суперкислотным $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, в реакции деалкилирования кумола. Пик выделения бензола на 7WNb наблюдали при 120 °С, а для $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ – при 130 °С.

При нанесении 7WNb на различные оксидные подложки были получены образцы, как правило, уступающие по активности в этой реакции чистому 7WNb (таблица). Температура максимальной скорости образования бензола изменялась в пределах 115–175 °С. Активность образцов зависит от температуры предварительной термообработки оксида-носителя, т.е. его удельной поверхности и содержания структурных гидроксильных групп, и количества нанесенного 7WNb (таблица). Высокоактивными ($t_{\text{max}} \leq 130$ °С) являются образцы, в которых содержание 7WNb превышает 0,25 мг/м², что, очевидно, достаточно для формирования фазы нанесенного оксида.

После прокаливании при 400 °С синтезированный оксид 7WNb является рентгеноаморфным. Однако для образцов, прокаленных при 600 °С, на дифрактограмме наблюдали пики, положения которых близки к табличным данным [6] для кубического WO_3 и соединения HNbWO_6 (рис. 2). Следует отметить, что положения максимумов на дифрактограммах этих соединений очень близки. Наблюдаемые для полученного 7WNb пики ближе к данным для HNbWO_6 и немного отличаются от пиков для WO_3 . Таким образом, можно предположить, что при прокаливании 7WNb при 600 °С происходит кристаллизация кубической фазы WO_3 и соединения $\text{HNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с трирутильной структурой [7].

На дифрактограммах прокаленных при 400 °С образцов с нанесенным 7WNb наблюдали пики, характерные для фаз кубического CeO_2 , тетрагонального

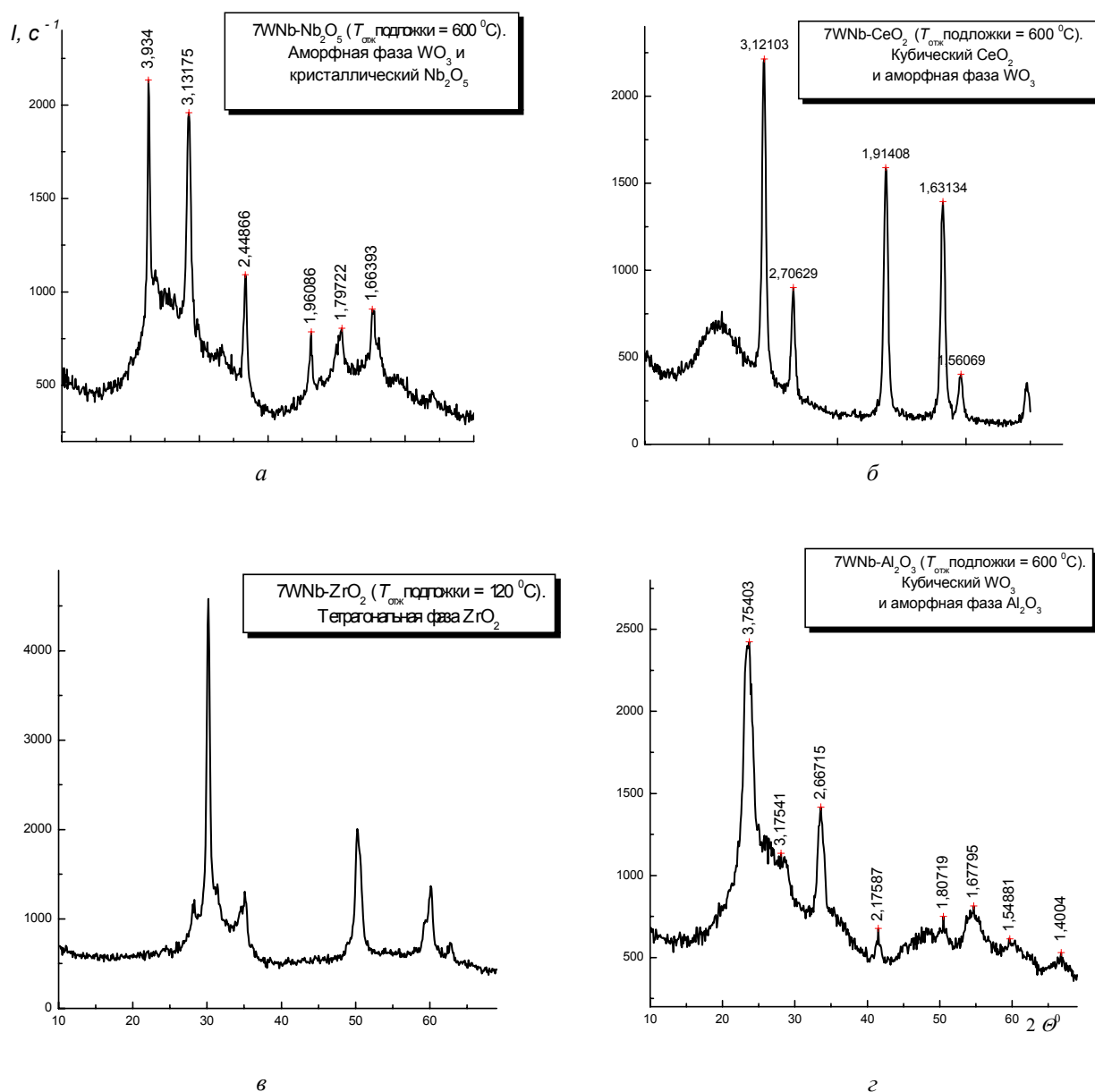


Рис. 3. Дифрактограммы (CuK α) образцов 7WNb-Nb₂O₅ (а), 7WNb-CeO₂ (б), 7WNb-ZrO₂ (в) и 7WNb-Al₂O₃ (г)

ZrO₂ ($2\theta = 30,2^\circ$) и кристаллического Nb₂O₅ соответственно (рис. 3). Также для образцов 7WNb-Nb₂O₅ и 7WNb-CeO₂ отмечено широкое гало с максимумом при углах 20–25°. Для образца 7WNb-CeO₂ этот максимум ($2\theta = 21^\circ$) значительно сдвинут относительно максимума при 25° на дифрактограмме индивидуального оксида 7WNb. Это может свидетельствовать об образовании смешанного Ce-Nb-W-оксида. Для образца 7WNb-ZrO₂ галло в области 20–25° не наблюдали. При использовании в качестве носителя мезопористого оксида алюминия на дифрактограмме 7WNb-Al₂O₃ наблюдаются широкие полосы аморфной фазы Al₂O₃ и рефлексы кубической фазы WO₃ (рис. 3).

Известно, каталитически активные образцы WO₃-

ZrO₂ характеризуются шириной запрещенной зоны для поверхностных вольфраматных кластеров в пределах $E_0 = 3,0 - 3,2$ эВ (для индивидуальных ZrO₂ и WO₃ $E_0 = 5,6$ и $2,6$ эВ соответственно) [4].

Полученные спектры диффузного рассеяния синтезированных образцов 7WNb показывают, что они характеризуются значениями E_0 , близкими к ширине запрещенной зоны кубического WO₃ (рис. 4). Так, для образцов 7WNb, 7WNb-Nb₂O₅, 7WNb-CeO₂, 7WNb-ZrO₂ и 7WNb-Al₂O₃ $E_0 = 1,85; 2,8; 2,3; 2,8$ и $2,4$ эВ, соответственно.

В ¹H-ЯМР-спектре 7WNb зарегистрирован сигнал при 7,4 м. д. (рис. 5), что характерно для сильных кислот (7,8 м. д. для WO₃-ZrO₂). В-центры на поверхно-

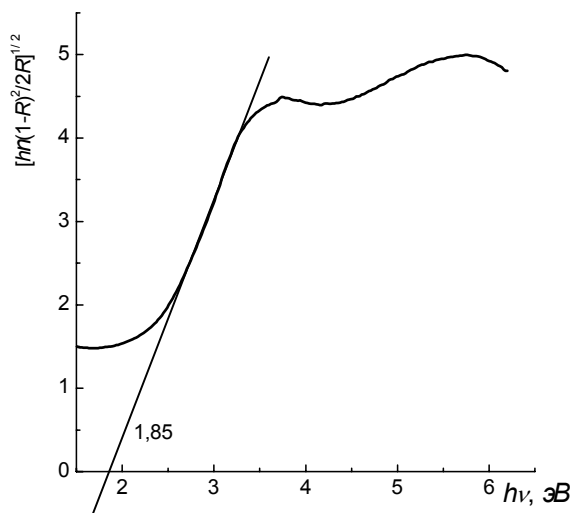


Рис. 4. UV-Vis спектри диффузного отраження образца 7WNb, прокаленного при 400 °С

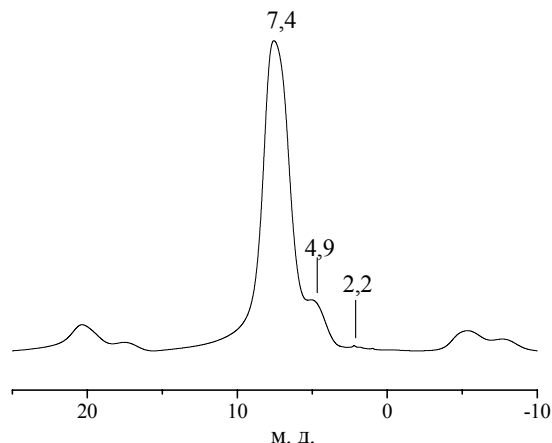


Рис. 5. Спектр ¹H-ЯМР образца 7WNb, прокаленного при 400 °С

сти 7WNb могут возникать в случае изоморфного замещения ионов W^{6+} на Nb^{5+} в решетке WO_3 , по аналогии, как ионы Al^{3+} замещают Si^{4+} в структуре цеолитов [1].

Тестирование полученных образцов 7WNb в реакциях изомеризации *n*-гексана и ацилирования толуола бензангидридом показало, что они являются практически инертными в этих процессах, в отличие от WO_3-ZrO_2 .

1. Танабе К., *Катализаторы и каталитические процессы*, Москва, Мир, 1993.

2. Hino M., Kurashige M., Arata K., *Catalysis Communications*, 2004 (5), 107.

3. Жуков Г.И., Лебода Р., Скубішевська-Земба Я. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2005 (13), 2.

4. Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D. и др., *J. Phys. Chem.: B.*, 1999, (103), 630.

5. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V. и др., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, (143), 387.

6. Bhat S.V., Binesh N., Bhat V., *Chem. Phys. Lett.*, 1994, (231), 487.

7. Binesh N., Bhat V., Bhat S.V., *Solid State Ionics*, 1996, (86–88), 609.

Надійшла до редакції 22.09.2006 р.

Синтез високоокислотного $14WO_3-Nb_2O_5$ на різних оксидних носіях

В.В. Брей, С.В. Прудіус, Д.В. Шистка, А.В. Мележик

Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13

Синтезовано оксидні матеріали з високоокислою фазою $14WO_3-Nb_2O_5$, нанесеною на Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 . Зразки охарактеризовано методами рентгенофазного аналізу, електронної та ¹H ЯМР спектроскопії. Показано, що отримані матеріали виявляють активність в реакції крекінгу кумолу на рівні суперкислотного WO_3-ZrO_2 , однак не каталізують реакції ізомеризації *n*-гексану і бензолування толуолу.

Synthesis of high acid $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ on different oxide carriers

V.V. Brei, S.V. Prudius, D.V. Shistka, A.V. Melezhhik

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

The oxide materials with high-acidic $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ phase, applied to Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , have been synthesized. Samples have been studied using X-ray phase analysis, electronic and ^1H NMR spectroscopy techniques. It has been shown that the synthesized oxides exhibit activity in the reaction of cumene cracking as well as superacid $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$. However, these materials do not catalyze the reactions of *n*-hexane isomerization and benzol
ion of toluene.

Пропонуться до впровадження

Нова технологія одержання ізопропілового спирту – високоефективного розчинника та екстрагента, замітника етилового спирту в ряді випадків - шляхом гідратації пропену на полімерних протонопровідних мембранних катализаторах за температури 150–160 °С та тиску 2,0 МПа. Селективність процесу за ізопропіловим спиртом становить 100%, продуктивність катализатора сягає 90 мг_{спирту}/(мг·екв._{кат.}·год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95

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 катализаторах за температури 120 – 140 °С та тиску 1,6 МПа. Селективність процесу становить 80 – 88%, продуктивність катализатора – 40–80 мг_{етеру}/(мг·екв._{кат.} год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95

Алкілування ізобутану бутенами

Л.К. Патриляк, В.О. Іонін

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

До огляду увійшли останні публікації з алкілування ізобутану олефінами на рідких і твердих кислотних катализаторах. Розглянуто історію виникнення промислового процесу, методи вдосконалення існуючих технологій та хімію алкілування, включаючи механізми рідкокислотного і твердокислотного процесів. Наведено останні досягнення у гетерогенно-каталітичному алкілуванні.

Процес алкілування ізобутану бутенами реалізовано у промисловості наприкінці 30-х років минулого століття [1, 2] практично одночасно з широкомасштабним становленням каталітичного крекінгу на алюмосилікатних катализаторах [3]. Алкілування не лише дає змогу утилізувати основну частину крекінгових газів – бутан-бутенову фракцію, а й робить таку утилізацію винятково ефективною: в її результаті отримують переважно суміш триметилпентанів (ТМП) – компонентів з октановим числом на рівні 100 пунктів. А тому алкілування надзвичайно вдало доповнює процес каталітичного крекінгу за прямим призначенням останнього. Завдяки цьому слідом за невпинним нарощуванням потужностей крекінгу так само невпинно зростають алкілувальні потужності. На сьогодні їх доведено майже до 75 млн т алкілату за рік, що становить близько 10 % усього обсягу продукovanого у світі бензину. Основна маса установок алкілування (загальною продуктивністю близько 50 млн т) зосереджена у США (алкілування за величиною витрат на катализатори посідає тут друге місце після крекінгу – \$ 565 і 340 млн на 2003 р. відповідно [4]), тоді як у Європі виробництво алкілату не перевищує 10 млн т, а у доперебудованому СРСР воно сягало лише 0,6 млн т. Українська нафтопереробка за наявності трьох установок каталітичного крекінгу загальною річною продуктивністю близько 3,5 млн т за сировиною зовсім не має процесів алкілування, тоді як утилізація бутан-бутенової фракції могла б давати щорічно 200–250 тис. т алкілату, а це збільшило б загальний бензиновий ресурс країни на 600–700 тис. т за рік.

Історія виникнення промислового процесу

Можливість каталітичного алкілування парафінів олефінами на прикладі взаємодії гексану з етенном із використанням хлориду алюмінію, промотованого соляною кислотою, було встановлено в 1933 р. V. Ipatieff і A. Grosse [1]. А вже у 1938 р. цей катализатор було покладено в основу промислового процесу. Якщо у період становлення алкілування в ролі катализаторів використовували сильні кислоти Льюїса (згаданий вже $AlCl_3$ чи BF_3 в різних комбінаціях з носіями протона – HCl , HF або H_2O [1, 2]), то у 1942 р. цими ж авторами

процес було реалізовано за кімнатної температури та наявності надлишку іншого катализатора – концентрованої сірчаної кислоти, у 1945 р. цей спосіб було запатентовано [5].

У СРСР промислову установку алкілування ізобутану легкими олефінами на H_2SO_4 вперше було запущено у 1942 р. Загалом процес характеризувався низькою селективністю, надзвичайно великими витратами кислоти, яка до того ж спричинювала значну корозію реакторів емнісного типу і, як наслідок, алкілбензини мали високу собівартість [6].

Під час другої світової війни у США для задоволення зростаючих потреб у високооктановому авіаційному бензині стали використовувати активнішу, фтористоводневу кислоту, що дало змогу крім бутенів включити в алкілування також пропен і пентени. Останнє помітно сприяло збільшенню випуску високоякісних бензинів. Витрати катализатора при цьому вдалось скоротити на 2 порядки порівняно з витратами сірчаної кислоти – зі 100–200 до 0,7 кг на 1 т алкілату [7, 8].

У наступні десятиліття у зв'язку з подальшим зростанням попиту на авіаційний бензин і підвищенням вимог до автомобільних бензинів відбулось удосконалення технології алкілування, а будівництво установок пережило справжній бум. Було розроблено чимало спеціальних катализаторів алкілування ізопарафінів олефінами C_3 – C_5 , проте вони не витримали конкуренції з концентрованими сірчаною та фтористоводневою кислотами. Правда, на деяких заводах для алкілування ізобутану етенном використовують катализатори Фріделя–Крафтса [9].

З метою заміни сірчаної і фтористоводневої кислот реакцію алкілування парафінів олефінами інтенсивно досліджують на твердих, переважно цеолітичних катализаторах [10–27].

Незважаючи на посилену до себе увагу, поки що проблема задовільно не вирішується: прийнятні показники реакції на твердому катализаторі досягаються лише за високих (1000÷5000:1) співвідношень ізобутан/бутени на шарі катализатора. Ця умова може бути витримана лише в разі постійної відгонки надлишко-

вого ізобутану від продуктів реакції, що є енергетично невіддільним і відразу переводить процес у неконкурентоспроможний. Проте й за таких ідеальних умов тривалість міжрегенерацийного періоду роботи каталізатора не перевищує 8–10 год [11], що теж неприйнятно з практичних позицій [28]. За технологічно ж прийнятних співвідношень компонентів на рівні (5–20):1 тривалість міжрегенерацийного періоду взагалі не виходить за межі 20–30 хв [29].

Причина низької працездатності твердих каталізаторів полягає у незіставимо високій адсорбційній здатності бутенів як ненасичених структур на кислотних центрах каталізатора порівняно з адсорбційною здатністю ізобутану. Через це ізобутан спроможний скласти лише дуже слабку конкуренцію бутенам на поверхні каталізатора і то лише за наведених високих його надлишків у реакційній суміші. Така ситуація має своїм наслідком значні концентрації бутенів на поверхні каталізатора, що веде до інтенсивного утворення олігомеризату, який у подальшому перетворюється в кокс, а останній блокує активні центри.

Вдосконалення існуючих промислових технологій

Процес сірчано-кислотного алкілування порівняно з фтористоводневим є екологічно безпечнішим, проте характеризується, як зазначалось, значно більшими витратами каталізатора на одиницю цільової продукції та потребує спеціальних вузлів регенерації кислоти. Технологія алкілування з використанням сірчаної кислоти є достатньо відпрацьованою і за останні кілька десятиліть практично не змінилась. Її вдосконалення спрямоване на зниження витрат кислоти й оптимізацію процесу регенерації останньої [30, 31].

Підвищена небезпечність фтористоводневої кислоти як каталізатора алкілування зумовлена її високою токсичністю й леткістю, що в разі аварійних викидів із промислових установок створює небезпеку не лише для обслуговуючого персоналу, а й для довкілля. Однак оскільки HF є активнішим і дешевшим каталізатором, продовжуються спроби зробити цей процес безпечнішим і більш керованим. Запропоновано декілька добавок, які сприяють зниженню леткості фтористоводневої кислоти, що зменшує попадання HF в атмосферу внаслідок негерметичності реакційної апаратури [9].

У промисловому масштабі протестовано дві технології з використанням добавок. Так, фірми "Техасо" (США) та UOP (США) презентували технологію "ALKAD" [32–34], в якій застосовують добавку, хімічний склад якої детально не подано, але зазначається, що вона є продуктом взаємодії фтористоводневої кислоти з амінами [35]. Фірми "Phillips" (США) і "Mobil" (США) розвивають технологію "ReVAR" з іншою добавкою [36, 37], назва і склад якої також не публікуються. Разом з тим відомо, що фірма "Phillips" (США) володіє патентами на процес алкілування з використанням фтористоводневої кислоти за наявності суль-

фонів і сульфоланів [38–44].

Відносно новою в гомогенно-каталітичному алкілуванні є двостадійна технологія [45], за якою в першому реакторі обмежена кількість кислоти реагує з вуглеводневою сировиною, що містить *n*-бутени, з утворенням проміжного продукту – *втор*-бутилового ефіру, тоді як сам алкілат отримують у другому, додаючи до суміші з першого реактора потрібну кількість сірчаної кислоти й ізобутану. Використання такої технології дає змогу підвищити якість алкілату: його октанове число сягає 99–101 пунктів.

Щоправда, при використанні ізобутену як алкілюючого агента октанове число алкілату знижується до 93–94 пунктів за дослідницьким методом через домінування реакції полімеризації над реакцією утворення *трет*-бутилового етеру. В разі пропену утворюються переважно диметилпентани, які також характеризуються відносно невисокими октановими числами.

Двостадійний процес порівняно з одностадійним забезпечує вищу якість алкілату за нижчого співвідношення ізобутан/бутени й помірного або низького рівня витрат кислоти.

Ведуться дослідницькі роботи із застосуванням каталізатора на основі твердої HF у вигляді полімерного комплексу [46].

Хімія алкілування ізопарафінів олефінами

Одним із фундаментальних аспектів дослідження процесу алкілування є розвиток уявлень про механізм його перебігу [47, 48]. Окремо розглядають механізми алкілування ізобутану бутенами для гомогенно-каталітичної реакції з використанням рідких кислот як каталізаторів і для гетерогенно-каталітичної, коли процес реалізують на твердих каталізаторах.

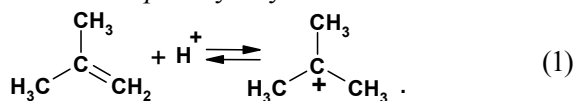
Механізм алкілування з використанням рідких кислот. Існують різні погляди на механізм гомогенно-каталітичного алкілування ізобутану олефінами. Піонером у цій галузі виступив В.М. Іпатьєв [49]. Він розглядав утворення алкілату через стадію виникнення кислотних етерів. Проте цей підхід не дає змоги задовільно трактувати низку експериментальних даних.

У 1941 р Р. Caesar і А. Fransis [50] запропонували механізм алкілування шляхом розриву C–C-зв'язку молекули ізобутану з утворенням метильного та ізопропільного радикалів. Цей механізм пояснює формування продуктів від C₅ до C₉ і вище, проте на його основі теж не вдається інтерпретувати багато особливостей цієї реакції.

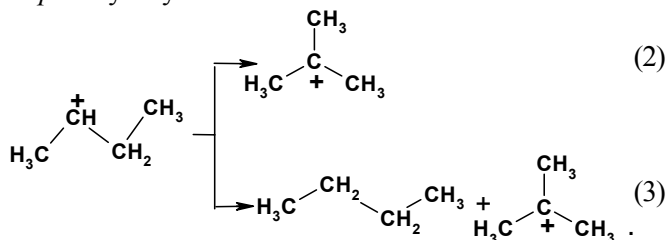
Дуже продуктивним поштовхом для розроблення механізму алкілування став підхід F. Whitmore [51], який запропонував концепцію карбенієвих іонів як продуктів взаємодії олефінів і кислот Бренстеда.

У 40-х роках XX ст. Z. Schmerling [52–55], ґрунтуючись на підходах Уітмора, дав найповніше трактування експериментальних даних, отриманих при вивченні кислотного алкілування, на основі ланцюгового механізму.

За Л. Шмерлінгом, на прикладі ізобутену як алкілюючого агента початковою стадією реакції є утворення карбеній-іона *трет*-бутилу:

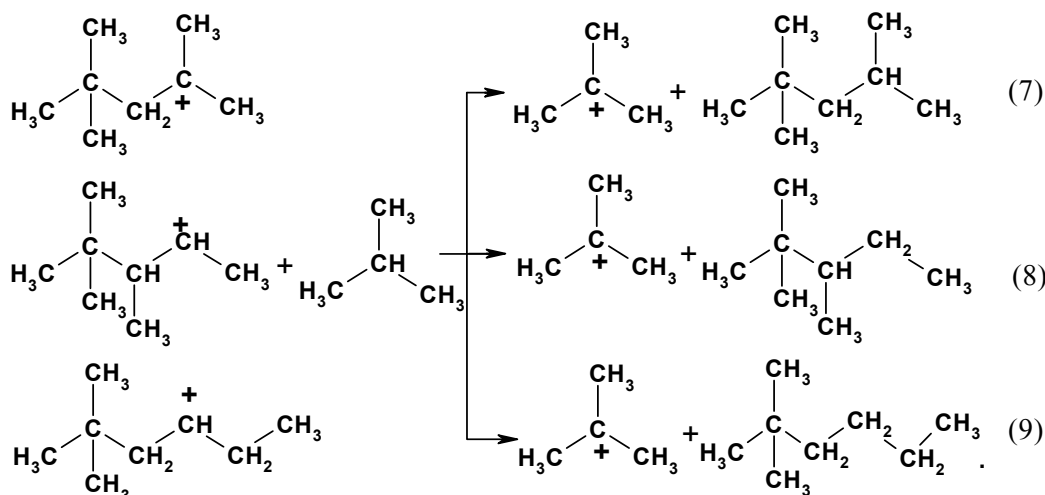
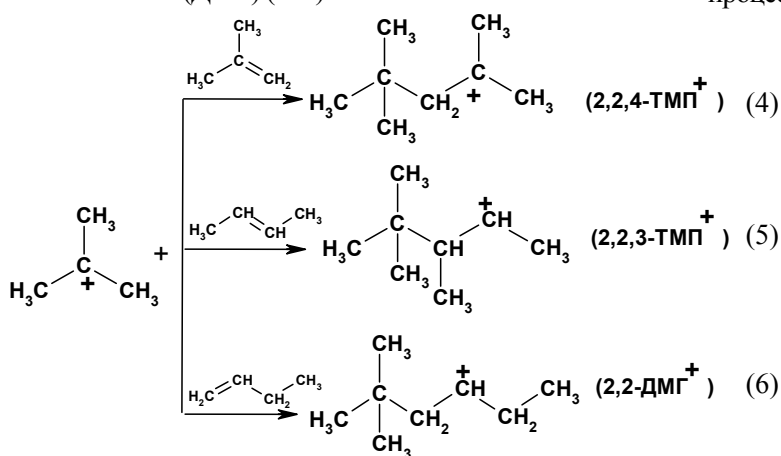


У випадку бутену-1 і бутену-2 протонування олефіну веде до утворення карбокатиона *втор*-бутилу, який шляхом метильного зсуву чи відриву гідрид-іона від молекули ізобутану дає стабільніший карбокатион *трет*-бутилу:



Причому вважається, що в разі використання суміші бутену-1 та бутену-2 вони спочатку зазнають швидкої ізомеризації з утворенням термодинамічно рівноважної суміші ізомерів.

Наступним етапом є взаємодія карбокатиона *трет*-бутилу з молекулою олефіну, що веде до виникнення відповідних карбокатионів C_8 – прекурсорів ТМП і диметилгексанів (ДМГ) (4–6):



Прекурсори C_8^+ , як такі або ж після ізомеризації, відривають гідрид-іони від молекул ізобутану з утворенням цільових продуктів за одночасного відновлення карбокатиона *трет*-бутилу як активного начала ланцюга перетворення (7–9).

Як видно з наведеного механізму, основним продуктом алкілювання ізобутану ізобутеном має бути 2,2,4-ТМП, ізобутану бутеном-2 – 2,2,3-ТМП, ізобутану бутеном-1 – 2,2-ДМГ. Проте це не підтверджується ні реальним складом алкілатів, отриманих при алкілюванні ізобутану індивідуальними бутенами, ні рівноважним складом реакційних сумішей [47, 56–59]. Так, при алкілюванні ізобутану бутеном-2 2,2,3-ТМП утворюється лише в домішкових кількостях, тоді як 2,2-ДМГ при алкілюванні ізобутану бутеном-1 не утворюється взагалі – у продуктах алкілювання переважає 2,2,4-ТМП. Отже, реальний розподіл продуктів реакції є зовсім іншим, ніж це впливає з механізму Шмерлінга.

Для пояснення цих розбіжностей у розглянутій механізм перед завершальною стадією було введено стадії внутрішньомолекулярного гідридного переносу та метильного зсуву, тобто перегрупування Вагнера–Мейєрвейна [55], що чисто якісно дало змогу прийти до повного набору ізомерів ТМП.

Перебіг реакції алкілювання, а відповідно, і її механізм, як відомо, значно ускладнюються вторинними процесами, які до того ж помітно знижують якість алкілату. До цих реакцій належать полімеризація (олігомеризація) бутенів, диспропорціонування, крекінг, вторинне алкілювання та самоалкілювання. У сукупності ці реакції дають так звані аномальні продукти, молекулярна маса яких не дорівнює сумі молекулярних мас парафіну й олефіну [55].

Протягом останніх десятиліть показано, що механізм алкілювання істотно відрізняється від простого ланцюгового механізму, особливо у разі використання сірчаної кислоти як каталізатора. Доведено, що на свіжій кислоті на початкових стадіях реакції інтенсивніше реагують бутени [60], а ізобутан включається в кін-

цеві стадії з утворенням ТМП.

Крім того, слід відзначити, що простий ланцюговий механізм не пояснює деградації ТМП за контакту з сірчаною кислотою та не дає відповіді на питання про вплив її концентрації на якість алкілату [61–64]. А тому для повнішого розуміння механізму потрібно знати роль кислоти та кислоторозчинних вуглеводнів (так званого червоного масла) у процесі алкілування.

Інформативним у цьому відношенні стало дослідження індукційного періоду реакції, що дало змогу пов'язати низькі стартові конверсії сировини з недостатньою реакційною здатністю ізобутану в початковий період [63].

Зроблено припущення [63, 65], що ненасичені продукти, які утворюються на початковому етапі, сприяють збільшенню розчинності ізобутану або беруть участь у реакціях переносу водню.

Ф. Олбрайт і А.Р. Голдсбі зі співробітниками [59] на основі серії досліджень запропонували повніший механізм алкілування, в якому основною проміжною сполукою є карбокатион *ізо*-C₁₆⁺. При його крекінзі виникають карбокатиони *і*-C₅⁺ та *і*-C₆⁺, а карбокатиони *трет*-бутилу утворюються з “червоного масла” й ізобутану або з ізоалкільного катіона та ізобутану.

У реакційній схемі Олбрайта ТМП формуються кількома шляхами: за стадіями (4) і (5) або через β-розпад ізоалкільних карбокатионів *і*-C₁₂⁺, *і*-C₁₆⁺ чи ще важчих. При цьому також утворюються ізоалкільні карбокатиони C₅⁺–C₈⁺, рівно як й ізоолефіни.

Продукти більшої молекулярної маси (C₉ і вище) виникають в основному внаслідок полімеризації олефіну в кислому середовищі, оскільки розчинність ізобутану в кислоті є дуже низькою. Полімерні продукти, крекуючись, дають вуглеводні C₉–C₁₀, які переважають у цій фракції.

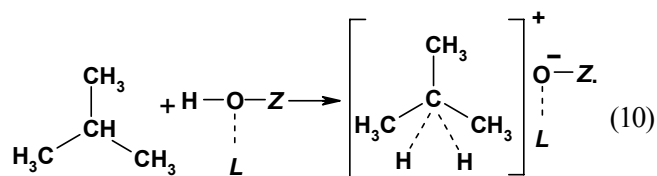
Такий механізм значною мірою прояснює роль “червоного масла” в перебігу алкілування. Його високомолекулярні компоненти зі спряженими подвійними зв'язками сприяють переносу гідрид-іона від молекули ізобутану до ізоалкільного карбокатиона в разі використання в ролі каталізатора сірчаної кислоти. У випадку фтористоводневої кислоти гідридний перенос реалізується легше, оскільки HF розчиняє ізобутан значно краще.

Механізм алкілування на твердих каталізаторах. Наведений ланцюговий механізм Шмерлінга, легко пояснюючи утворення карбокатиона *трет*-бутилу, не дає, однак, змоги оцінити роль каталізатора на стадії міжмолекулярного гідридного переносу та не проливає світла на механізм дезактивації каталізатора. Крім того, деякі експериментальні дані з алкілування ізобутану бутенами на твердих каталізаторах не вкладаються в механізм Шмерлінга. Зокрема, на них не помічено ізомеризації бутену-1 в бутен-2 за високих ступенів розбавлення ізобутаном бутену-1. За цих умов контакт бутену-1 з активними центрами каталізатора усклад-

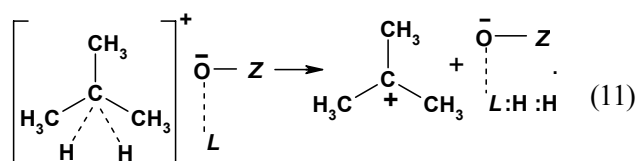
нюється, реакції олігомеризації та ізомеризації пригнічуються, проте це не справляє негативного впливу на перебіг самої реакції алкілування [11].

Ґрунтуючись на цих спостереженнях, у 80-х роках ХХ ст. дійшли висновку, що першою стадією алкілування є протонування не олефіну, а ізопарафіну по третинному атому вуглецю [11]. У результаті утворюється карбокатион *трет*-бутилу з пентакоординованим третинним атомом вуглецю [11, 66]. Факт формування пентакоординованих атомів вуглецю в молекулах парафіну було доведено раніше Г. Ола [67, 68].

Якщо через *L* та Н–О–*Z* позначити кислотні центри Льюїса та Бренстеда, то першу стадію механізму алкілування можна зобразити таким чином:



Утворений неklasичний карбокатион з пентакоординованим атомом вуглецю є напруженою, пересиченою за воднем структурою, від якої льюїсів кислотний центр може відірвати 2 атоми водню разом з електронною парою, що веде до класичного карбокатиона *трет*-бутилу:



Взаємодіючи з олефінами, карбокатион *трет*-бутилу утворює ізоалкільний карбокатион C₈⁺ за аналогією зі стадіям (4–6) механізму Шмерлінга. Шляхом внутрішньомолекулярного гідридного переносу та метильних зсувів відповідно до зазначених перегрупвань Вагнера–Мейервейна отримуємо весь набір ізомерних ТМП, а обидва атоми водню, зв'язані з центром Льюїса, на завершальній стадії перерозподіляються у вигляді протона й гідрид-іона між центром Бренстеда та карбокатионом C₈⁺, відновлюючи бренстедів і льюїсів центри каталізатора.

Разом з тим кислотний центр Льюїса може незворотно утримувати атоми водню. У цьому разі карбокатион C₈⁺ віддасть каталізаторові протон, перетворюючись у ненасичений вуглеводень C₈ з відновленням кислотного центра Бренстеда, а льюїсів кислотний центр тою чи іншою мірою втратить свою кислотну силу і не промотуватиме належним чином стадію трансформування неklasичного карбокатиона у класичний. Крім того, індукційний вплив льюїсових центрів на центри Бренстеда знижується, що призводить до ще більшого падіння активності каталізатора. Ці міркування підкріплюються роботами [11, 69], в яких виявлено отрую-

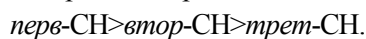
ючу дію водню на каталізатор.

Недоліком останнього механізму є теж невідповідність експериментального розподілу продуктів алкілювання їх прогнозованому розподілу, якщо не вдаватись до дещо невизначених перегрупувань Вагнера-Мейсвейна.

З позицій механізму реакції великий інтерес становлять праці J. Sommer та співавт. [70–72], в яких показано, що при контакті ізобутану з D_2SO_4 за кімнатної температури впродовж 13 год обмінюється близько 50 % атомів водню при первинних вуглецевих атомах і всього 0,7 % водневих атомів при третинних атомах вуглецю, тоді як у разі використання дейтерованої форми цеоліту Y або ZSM-5 здатність до обміну демонструють винятково атоми водню при первинних вуглецевих атомах [70–73]. Явище пояснюється авторами на основі правила Марковникова.

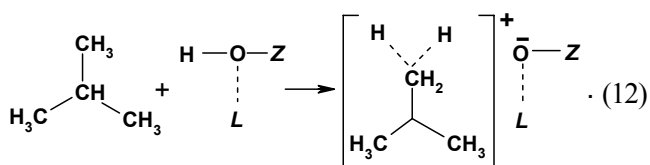
На думку авторів праці [74], первинні атоми мають значні переваги над третинними з погляду доступності до активних центрів каталізатора.

На особливостях первинних атомів вуглецю загострюють увагу також D. Farcasiu та P. Lukinskas [75]. На основі теоретичних розрахунків вони вибудували наступний ряд активності для атомів водню при первинних, вторинних і третинних атомах вуглецю:

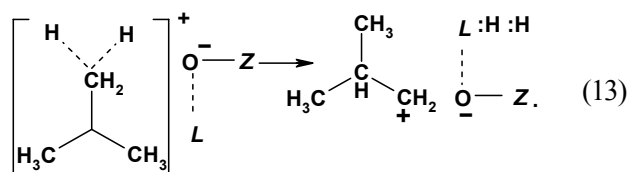


Грунтуючись на теорії Ола, яка не робить різниці з точки зору легкості протонування C–H-зв'язків при первинних, вторинних або третинних атомах вуглецю, в сукупності зі своєрідністю дейтерообміну та стеричними факторами, автори [74] висунули ідею протонування C–H-зв'язків при первинних вуглецевих атомах. Утворений внаслідок цього інтермедіат може бути стабілізований негативно зарядженими позиціями цеолітної ґратки цеоліту. В загальних рисах механізм реакції може бути передано такими стадіями.

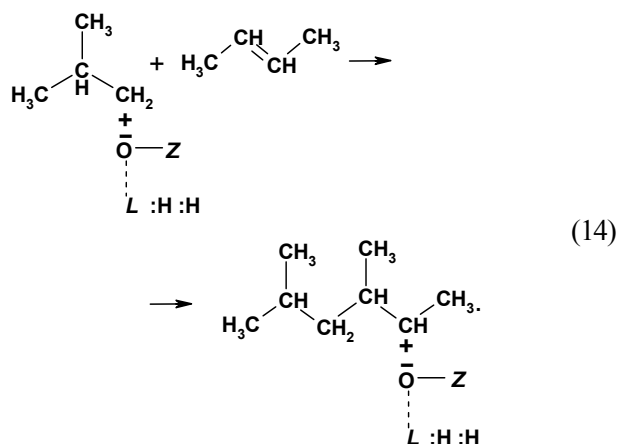
Протонування ізобутану по метильній групі:



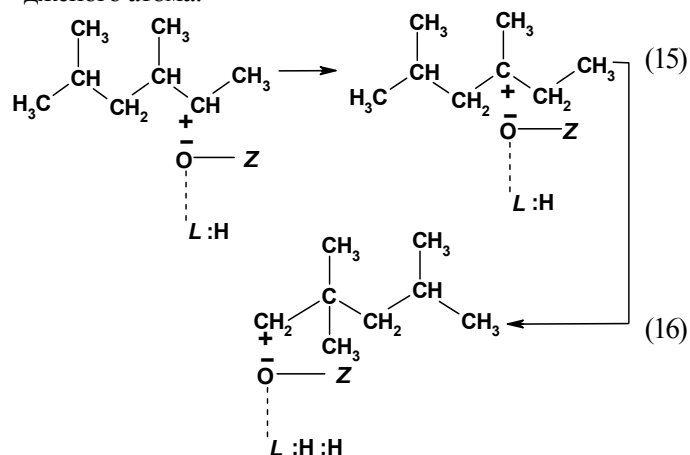
Далі напружена пентакоординувана структура віддає молекулу водню на льюїсовому центрі:



Якщо в подальшому виходити з бутенів-2 як алкілюючих агентів, то стабілізований цеолітом первинний карбокатион стадії (13) сполучається з молекулою бутену-2 до вторинного ізоалкільного карбокатиона C_8^+ :

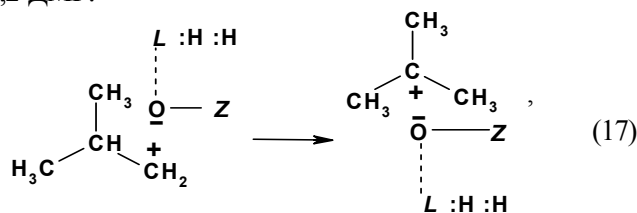


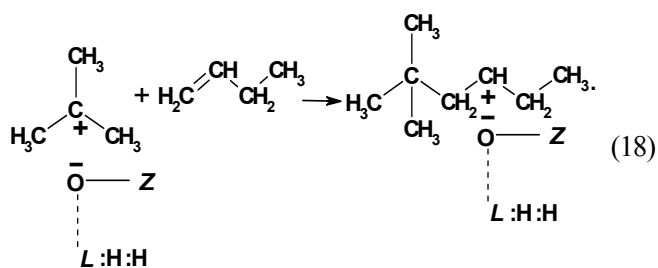
Авторами [74] постульовано, що лише первинні карбокатиони не зазнають просторових ускладнень щодо отримання гідрид-іона від центру Льюїса. А тому для перетворення вторинного карбокатиона стадії (14) у первинний потрібні внутрішні перегрупування, які відбуваються шляхом внутрішньомолекулярного гідридного переносу водню або зсуву будь-якої алкільної групи, яка розташована в β -положенні відносно зарядженого атома:



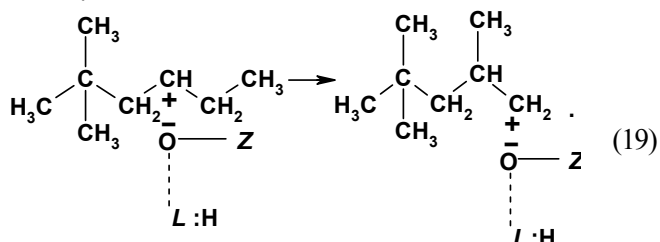
Карбокатион стадії (16) без будь-яких просторових ускладнень перетворюється у 2,2,4-ТМП, отримуючи гідрид-іон від льюїсового кислотного центру.

Зауважимо, що утворення 2,2,4-ТМП у випадку бутену-1 як алкілюючого агента автори праці [74] бачать як попередню трансформацію первинного бутильного карбокатиона стадії (13) у третинний шляхом переходу гідрид-іона третинного атома вуглецю до зарядженого вуглецевого атома, після чого утворюється прекурсор 2,2-ДМГ:



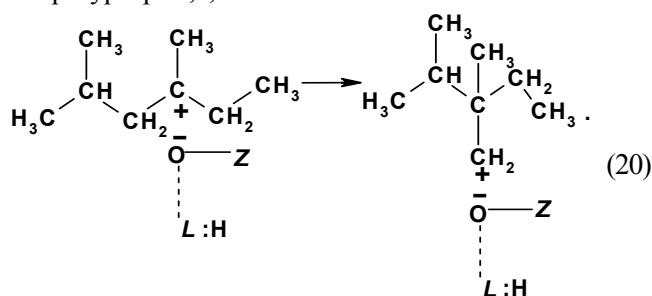


Однак прекурсор 2,2-ДМГ шляхом переносу метильної групи, що знаходиться у β-положенні до зарядженого атома вуглецю, переходить у прекурсор 2,2,4-ТМП:

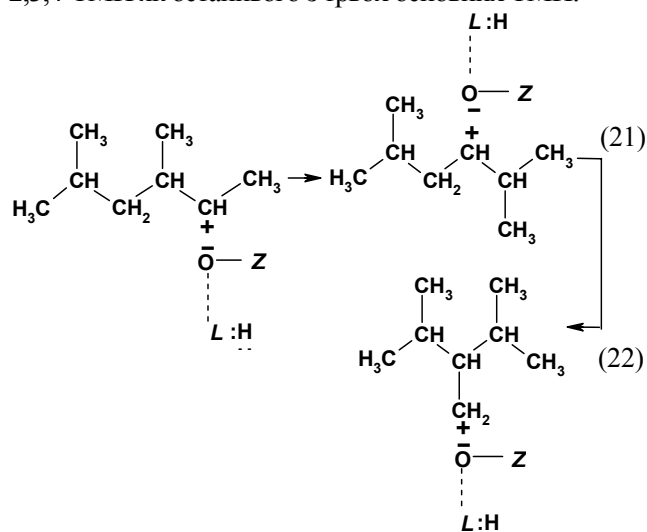


Прекурсор стадії (19) як первинний карбокатион перетворюється в молекулу 2,2,4-ТМП.

Переміщенням пропільної групи карбокатион стадії (15) може ізомеризуватись до первинного карбокатиона – прекурсора 2,3,3-ТМП:



Подібно до цього від карбокатиона стадії (14) приходимо до первинного карбокатиона – прекурсора 2,3,4-ТМП як останнього з трьох основних ТМП:



Розглянуті варіанти вичерпують можливі перегрупування, якщо керуватись правилом β-розпаду. Звідси випливає, що це фундаментальне правило не дає шляху

прямого утворення 2,2,3-ТМП – основного продукту, який мав би виникати за запропонованими раніше механізмами. Отже, новий механізм цілком узгоджується з домішковим вмістом 2,2,3-ТМП в алкілатах.

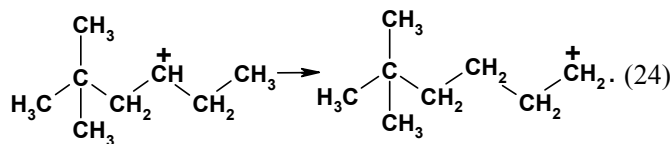
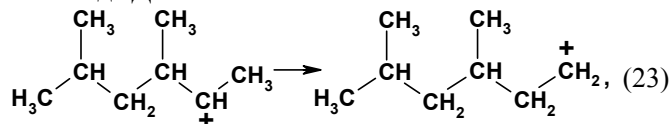
А тому уявлення стосовно ключової ролі первинних карбокатионів у процесі алкілування перебувають у добрій відповідності з експериментально знайденим розподілом реакційних продуктів.

Найімовірнішою причиною утворення первинного карбокатиона є неспроможність кислотного центра Бренстеда, локалізованого на поверхні цеоліту, запропонувати відносно екранований CH_3 -групами С-Н зв'язок третинного вуглецевого атома молекули ізобутану, тобто причина є чисто стеричною [74].

Згідно з наведеним механізмом, не менш важливою є роль первинних карбокатионів на завершальних стадіях алкілування. Як зазначалось, відносно ізольовані вторинні та третинні вуглецеві атоми карбокатионів $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ не можуть отримати гідрид-іони від льюїсових центрів для переходу в молекули ізооктанів. На основі сформульованих принципів приходимо до основних, реально детектованих продуктів реакції через мінімальну кількість стадій.

З погляду механізму реакції, дуже цікавими є дані з алкілування ізобутану лінійними бутенами на цеолітному каталізаторі у вакуумі [76], коли час контакту всіх інгредієнтів системи з поверхнею зразка становить соті частки секунди. Можна припустити, що за цих умов не можуть реалізуватись усі проміжні стадії реакції, особливо ті, що стосуються переміщень алкільних фрагментів. Це дає змогу, по суті, фіксувати проміжні продукти перетворення. Особливістю розподілу продуктів вакуумного алкілування є відсутність серед них одного з трьох основних компонентів – 2,2,4-ТМП, а також на порядок вищий від звичайного вміст ДМГ.

Очевидно, за достатнього часу перебування інтермедіатів на активному центрі каталізатора стадії (14) – (22) реалізуються в повному обсязі. Навпаки, в разі дуже обмеженої тривалості контакту реагуючих молекул з активними центрами перетворення, скоріш за все, обмежується лише водневим переносом після стадій (14) і (18), що виключає утворення 2,2,4-ТМП, а веде тільки до ДМГ:



Таким чином, останній механізм, доповнений стадіями (23) і (24), дає змогу пояснити обидва найважливіші феномени вакуумного алкілування – відсутність 2,2,4-ТМП в алкілаті та високий вміст у ньому ДМГ [76, 77].

Наведені механізми впливають з наявності на поверхні каталізатора кислотних центрів як Бренстеда, так і Льюїса з означенням ролі кожного типу центрів.

Водночас, запропоновано механізм активації ізобутану через відрив гідрид-іона від ізобутанової молекули на кислотному центрі Льюїса з утворенням відповідно карбокатиона *трет*-бутилу [12, 13, 78]. Наявність центрів Бренстеда автори вважають не обов'язковою, більш того, небажаною, оскільки це, на їх думку, посилює процеси дезактивації за рахунок інтенсифікації нецільових, олігомеризаційних перетворень бутенів. Однак переконливого підтвердження такі підходи не знаходять: каталізатори, що на додаток до центрів Льюїса не вміщують центрів Бренстеда, в алкілюванні ізобутану бутенами працюють незадовільно.

Останні досягнення у гетерогенно-каталітичному алкілюванні

Кислотні цеоліти і тверді суперкислоти, використання яких в алкілюванні ізобутану бутенами запропоновано у 1970-ті роки [79, 80], розглядають як найімовірніші замітники рідких кислот.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (ІБОНХ НАН України) був серед піонерських наукових установ у вивченні алкілювання на твердих каталізаторах – з середини 70-х років минулого століття він підключився до вирішення цієї проблеми [77, 81–86].

Роботи інституту співзвучні з дослідженнями інших авторів, спрямованими на заміну сірчаної та фтористоводневої кислот твердими каталізаторами [8–24, 87–95]. Основні зусилля докладаються в напрямках синтезу твердих каталізаторів, оптимізації умов алкілювання, а також розкриття механізму реакції.

Пошук оптимальних умов алкілювання. Випробування каталізаторів алкілювання є дуже непростою процедурою у зв'язку із згаданою вже великою схильністю бутенів до олігомеризації та полімеризації на тих самих кислотних центрах, які ведуть алкілювання. Найефективнішим способом запобігання процесу конденсації бутенів є забезпечення високих співвідношень ізобутан/бутени в зоні конверсії.

Реакторне оформлення процесу. Більшість дослідників використовує просту техніку випробування. Найпоширенішими є проточні системи, у яких термоактивований каталізатор змочують ізобутаном, а відтак, на змочений шар подають ізобутан-бутенову суміш з низьким (на рівні 10) співвідношенням ізобутан/бутени [29]. За таких умов каталізатор працює задовільно лише лічені хвилини. Умови реакції є настільки неадекватними, що практично неможливо виявити специфіку дії того чи іншого каталізатора, особливості перебігу реакції.

У 1972 р. було запропоновано автоклавний спосіб випробування [79], який використовують донині [23, 78]. Його суть полягає в тому, що на активований в автоклаві каталізатор напускають ізобутан. На відміну

від проточного варіанта тестування, який дає змогу лише змочити шар активованого каталізатора ізобутаном, автоклавний метод надає можливість вводити в автоклав велику кількість ізобутану порівняно з масою каталізатора. При наступному дозуванні бутенів співвідношення ізобутан/бутени є високим, може бути навіть дуже високим, тим більше, що бутени безперервно випрацьовуються. Основний недолік цього способу полягає в тому, що продукти реакції залишаються в автоклаві, а вони отруююче діють на каталізатор [11].

Найадекватнішим на сьогодні є проточно-циркуляційний режим алкілювання з внутрішньореакторною циркуляцією ізобутану, вперше детально описаний у праці [96]. Метод створює дуже високі (до 5000 і вище) співвідношення ізобутан/бутени на шарі каталізатора за безперервного відводу продуктів реакції із зони перетворення. В такому режимі каталізатор працює задовільно протягом багатьох годин, а відмінності між зразками різної природи і різноманітних способів приготування виявляються дуже чітко. Одночасно проступають важливі особливості перебігу процесу.

Температура. Важливим режимним параметром будь-якої хімічної взаємодії є температура. Оскільки енергії активації цільової реакції алкілювання та побічної – олігомеризації олефінів – є різними, то порізнному виглядатиме температурна залежність констант швидкості кожної з них, а тому можна очікувати, що за певної температури співвідношення констант виявиться оптимальним на користь алкілювання. Раніше було визначено [11], що такою температурою є 80 °С. Разом з тим останнім часом опубліковано чимало праць [90, 97–110], в яких алкілювання реалізовано у критичній області ізобутану. Здебільшого показники процесу є низькими [90, 97–102] або невизначеними [104], за винятком праці [97], в якій за суперкритичних умов отримано результати, цілком порівняльні з даними сірчанокислотного процесу, причому показано, що каталізатор за повної конверсії бутенів пропрацював 60 діб без помітного падіння активності. На жаль, автори не наводять жодних даних ні стосовно самого каталізатора, ні щодо умов його роботи.

Усупереч згадуваним у літературі рекомендаціям останніх років щодо поліпшення алкілювання поблизу критичних параметрів ізобутану виявлено [77] зниження ефективності каталізаторів під час випробування у проточно-циркуляційному режимі з наближенням до критичної температури. Погіршення роботи каталізатора з підвищенням температури виявляється у зменшенні виходу цільової фракції C_8 і зростанні виходів фракцій C_5 – C_7 та C_{9+} . Зроблено припущення, що це може бути спричинено збільшенням концентрації продуктів алкілювання в циркулюючому ізобутані, які, попадаючи на шар каталізатора, крекуються, а утворювані при цьому олефінові фрагменти отруюють активні центри.

Прямими дослідями [77], зменшенням концентрації

цих продуктів у кип'ятильнику, це припущення не лише підтверджено, а й встановлено надвисоку чутливість каталізатора до продуктів алкілування.

Реалізація реакції за проточно-циркуляційних умов дала змогу виявити коливальний характер її перебігу в часі за продуктами перетворення [77], а не тільки за концентраціями бутенів в окремих перетинах шару каталізатора [111, 112]. До 1996 р. явище не знаходило належної трактовки. Лише з виявленням коливальної хемосорбції радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипіперидин-1-оксиду та з розкриттям перемикального механізму цього явища [9, 113–117] коливальність алкілування трактовано через коливальну конкуренцію коксу та ізобутану на поверхні каталізатора [114, 115]. При цьому слід зазначити, що алкілування ізобутану бутенами є першою карбоній-іонною реакцією, для якої виявлено можливість реалізації коливального режиму на відміну від численних гомогенних і гетерогенних окисно-відновних каталітичних коливальних реакцій, які відбуваються за принципово відмінними механізмами [118].

Оскільки коливальність алкілування безпосередньо відбиває коливальність коксування, а отже, характер і природу дезактивації каталізатора, то не виключено, що пошук способів подовження міжрегенеративного пробігу твердих каталізаторів може полягати також у детальнішому вивченні коливального феномену.

Пошук нових твердих каталізаторів. Незважаючи на значне число запатентованих твердих кислотних каталізаторів алкілування, досі немає жодного промислового процесу, який, використовуючи ці каталізатори, міг би конкурувати із сучасними сірчано-кислотним і фтористоводневим процесами [9]. На сьогодні можна впевнено стверджувати, що неперевершеними за показниками серед твердих каталізаторів є кислотні цеоліти типу фожазиту [10, 11, 25, 26]. Значно гірші результати отримують на суперкислотних зразках [10, 23, 27, 78].

Варто зазначити, що поточний стан досліджень в твердокислотному алкілуванні позначений певною хаотичністю щодо характеру синтезованих і тестованих каталізаторів. Їх багато десятків. Вони є різними за природою активної фази, ступенем кристалічності, діапазоном кислотності. Зокрема, функція Гаммета $-H_0$ оцінюється для них від 4–5 до 13–14 [122]. Однак результати цих зусиль на цей момент практично однакові – тривалість ефективної роботи каталізатора становить від кількох хвилин до кількох годин. Винятком є роботи ІБОНХ НАН України, в яких цю тривалість завдяки застосуванню зазначеного проточно-циркуляційного режиму істотно збільшено [11, 77].

Більшість запатентованих каталізаторів тестують лише в лабораторних умовах і тільки незначна їх частина проходить пілотні випробування. При цьому, як правило, не розкривають тип реактора, умови реакції та природу каталізатора.

Серед випробуваних у пілотному масштабі спосо-

бів алкілування на твердих каталізаторах особливої уваги заслуговують чотири.

Фірмою CR&L (США) досліджено каталізатор на основі SbF_5 [123–125]. Пілотну установку потужністю 10 барелів на добу запущено в штаті Техас (США) ще у 1994 р. Однак через декілька років роботи на ній було згорнуто через швидку дезактивацію каталізатора [9].

Фірма „Catalytica, Conoco and Neste OY” (Фінляндія) у 1993–1995 рр. запустила пілотну установку потужністю 7 барелів на добу [126] з використанням BF_3 . У технології передбачено регенерацію відпрацьованого каталізатора. Подальша доля установки невідома.

Фірма UOP (США) презентувала процес “ALKYLEN™”, в якому використовують каталітичну суміш хлориду алюмінію, нанесеного на оксид алюмінію, в поєднанні з Pt-вмісним каталізатором гідратування [127, 128]. Процес було опробовано на кількох пілотних установках [129, 130], потужність яких, як і результати випробування, невідомі. Алкілування проводили в апаратах колонного типу, в яких каталізатор знаходився у вигляді суспензії в рідкій вуглеводневій сировині. Після виходу з реактора каталізатор регенерують розчиненим в ізобутані воднем, а потім додатково обробляють воднем за підвищених температур. Процес потребує очистки вуглеводневої сировини від домішок діолефінів, сірко-, кисне- й азотовмісних сполук, які зазвичай містяться в технічних олефінах і знижують активність каталізатора.

У технології FBA™ фірми “Halder Topsoe A/S” (Данія) використовували твердий пористий носій з рідкою фазою на його поверхні [131–134]. Процес випробувано на пілотній установці потужністю 0,5 барелів за добу. Сумарна тривалість роботи установки становила 8000 год. За цей час здійснено пробіг установки на різних промислових сумішах. Використано реактор адіабатного типу. Відпрацьований каталізатор регенерували у виносному регенераторі, тип і умови роботи якого не висвітлені.

Найбільшим досягненням останнього часу є результати фірми “Excat” (США) [135], яка розробила каталізатор, що працює до регенерації 15 год. Відомостей щодо його природи немає.

В ІБОНХ НАН України нещодавно синтезовано ефективний полікатион-декатіонований цеолітний каталізатор зі звуженим спектром кислотності, який характеризується смугами поглинання при 3550 і 3610 cm^{-1} за відсутності найхарактернішої смуги поглинання при 3650 cm^{-1} [77]. Показано визначальну роль у цільовій реакції алкілування кислотних центрів Брендстеда, що відбиваються смугою при 3610 cm^{-1} , тоді як наявні у відомих зразках кислотні центри зі смугою поглинання при 3650 cm^{-1} є занадто сильними і спричиняють низьку селективність каталізатора за рахунок крекінгу й олігомеризації [136]. Завдяки такій оптимізації кислотного спектра каталізатора та проведенню процесу в коливальному режимі вдалось не

менш ніж удвічі збільшити досягнуту раніше тривалість алкілювання без регенерації каталізатора, довівши її до понад 20 і 50 год в алкілюванні ізобутану *n*-бутенами та ізобутеном відповідно.

Таким чином, зусилля щодо заміни рідких висококонцентрованих кислот твердими каталізаторами алкілювання не зменшуються, що виражається в розробці нових твердих каталізаторів, так само як і в інтенсивному пошуку технологічних режимів, що дали б змогу подовжити тривалість їх роботи, яка поки що є недостатньою для промислового впровадження.

Водночас триває модернізація процесів сірчанокислотного алкілювання за двома пріоритетними напрямками: мінімізація витрат сірчаної кислоти і розробка технологій утилізації кислих відходів, а також регенерації кислоти з метою її повторного включення у технологічний цикл. Для фтористоводневого алкілювання дослідження спрямовані в основному на зменшення легкості кислоти, що досягається застосуванням спеціальних добавок.

У рамках розробки твердих каталізаторів поглиблюється розуміння механізму алкілювання, підходи до якого сьогодні суттєво відрізняються від класичних підходів Шмерлінга. З'ясовано, зокрема, роль кислотних центрів Брендстеда і Льюїса в перебізі реакції, трактовано механізм втрати каталітичної активності. Кардинальних змін зазнало уявлення про початкову стадію алкілювання: якщо раніше нею вважали протонування олефіну, то тепер дослідники схиляються до того, що початком перетворень є активація молекули ізобутану. Запропоновано концепцію вирішальної ролі первинних карбокатионів на початковій і завершальній стадіях реакції.

Стосовно власне каталізаторів, то нині можна впевнено стверджувати, що каталізатори фожазитової основи є найкращими за показниками алкілювання. З них ефективнішими є полікатион-декатіоновані зразки цеоліту X, що характеризуються двома смугами поглинання в області валентних коливань ОН-груп: при 3550, 3610 cm^{-1} і працюють без регенерації від 1 до 2 діб з високими показниками.

1. Ipatieff V.N., Grosse A.V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1616.
2. Ipatieff V.N., *Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures*, New York, Macmillan, 1936.
3. Venuto P.B., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.
4. Прогноз рынка катализаторов для нефтепереработки в США, *Бюл. иностр. коммерч. информации.* – 21.XII 2000 ВН.
5. Linn C.B., Ipatieff V.N., *Pat.*, 2366736 USA, Publ. 09.01.1945.

6. Лагутенко Н.М., Курьлев В.Д., *Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передов. опыт*, 2001, (9), 28.

7. Brooks B.T., Boord C.E., Kurtz S.S. Jr., Schmerling L., *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, New York, Rheingold Publ. Corp., 1955, 363–408.

8. *Alkylaton, Isomerization, Polymerisation, Cracking and Hydroreforming*, Ed. by P.H. Emmett, New York, Rheingold Publ. Corp., 1958, Vol. VI, P. 1–41.

9. Hommeltoft S.I., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **221**, (1/2), 421.

10. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1996, **41** (4), 678.

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

12. Satoh K., Matsushashi H., Arata K., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **189** (1), 35.

13. Satoh K., Matsushashi H., Arata K., *Chem. Lett.*, 1999, (3), 231.

14. Ramos-Galvan C.E., Dominguez J.M., Sandoval-Robles G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2–4), 391.

15. Sahebdehfar S., Kazemeini M., Khorasheh F. et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2002, **57** (17), 3611.

16. Yoo K., Smirniotis P.G., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **227** (1/2), 171.

17. Ingallina P., De Angelis A., Parker W.O. et al., *Catal. Lett.*, 2002, **78** (1–4), 297.

18. Yoo K., Burckle E.C., Smirniotis P.G., *J. Catal.*, 2002, **211** (1), 6.

19. Feller A., Barth J.-O., Guzman A., Zuazo I. et al., *Ibid.*, 2003, **220** (1), 192.

20. Moreno M., Rosas A., Alcaraz J. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2003, **251** (2), 369.

21. Yoo K., Smirniotis P.G., *Ibid.*, 2003, **246** (2), 243.

22. Feller A., Zuazo I., Guzman A., Barth J.O. et al., *J. Catal.*, 2003, **216** (1), 313.

23. Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич Ф.П. и др., *Журн. прикл. химии*, 2003, **26** (4), 570.

24. Ginosar D.M., Thompson D.N., Burch K.C., *Appl. Catal. A: General*, 2004, **262** (2), 223.

25. Petkovic L.M., Ginosar D.M., *Ibid.*, 2004, **275** (1/2), 235.

26. Nivarthy G.S., Thesis for PhD, Twente (The Netherlands), 1999.

27. Asensi M.A., Corma A., Martinez A. et al., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1996, **41** (4), 692.

28. Rao P., Vatcha S.R., *Ibid.*, 1996, **41** (4), 685.

29. Weitkamp J., Traa Y., *Catal. Today*, 1999, **49** (1/3), 193.

30. Albright L.F., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2002, **41** (23), 5627.

31. Albright L.F., *Ibid.*, 2002, **42** (19), 4283.

32. Sheckler J.C., Shah B.R., UOP HF alkylation technology, Ed. by R.E. Meyers, *Handbook of Refining Processes*, 2nd Ed., New York, McGraw-Hill, 1997, 1–31.

33. Sheckler J.C., Hammershaimb H.U., *Proc. 1995 UOP Refining Technology Conf.*, Abu Dhabi, UAE, 1995.
34. Sheckler J.C., Hammershaimb H.U., Ross L.J. et al., *Proc. AM-94-14 NPRA Meeting.*, San Antonio, USA, 1994.
35. Olah G.A., *Pat.*, 5073674 USA, Publ. 17.12.1991.
36. Shoemaker L., *Proc. 127c, AIChE Spring Meeting*, Houston (USA), 1997.
37. Shoemaker L., Hovis K., Randolph B., Pfile M., *Proc. AM-97-44 NPRA Meeting*, San Antonio, USA, 1997.
38. Better M.A., Child J.E., Del Rossi K.J. et al., *Pat.*, 5276243 USA, Publ. 17.12.1992.
39. Randolph B.B., Abbott R.G., *Pat.*, 5498818 USA, Publ. 28.04.1994.
40. Abbott R.G., Randolph B.B., *Pat.*, 5569807 USA, Publ. 29.10.1996.
41. Abbott R.G., Randolph B.B., *Pat.*, 5639932 USA, Publ. 17.06.1997.
42. Hovis K.W., Anderson R.L., *Pat.*, 5648587 USA, Publ. 04.12.1995.
43. Anderson R.L., Randolph B.B., *Pat.*, 5648588 USA, Publ. 15.07.1997.
44. Abbott R.G., Williams R.P., Johnson M.M., *Pat.*, 5654251 USA, Publ. 02.06.1995.
45. Albright L.F., *Oil and Gas*, 1990, **88** (48), 15.
46. Olah G.A., Mathew T., Goepfert A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, **127** (16), 5964.
47. Corma A., Martinez A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, **35** (4), 483.
48. Шмерлинг Л., *Химия углеводородов нефти*, Под ред. Б.Т. Брукса, С.Э. Бурда, С.С. Куртса, Л. Шмерлинга, Ленинград, Гостоптехиздат, 1959, Т. 3, 305.
49. Ипатьев В.Н., *Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях*, Москва, Изд-во АН СССР, 1936.
50. Caesar P.D., Fransis A.W., *Ind. and Eng. Chem.*, 1941, **33** (11), 1426.
51. Whitmore F.C., *Ibid.*, 1934, **26** (1), 94.
52. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67** (7), 1152.
53. Schmerling L., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45** (7), 1447.
54. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66** (8), 1422.
55. Schmerling L., *Ibid.*, 1946, **68** (2), 275.
56. Азингер Ф., *Химия и технология моноолефинов*, Москва, Гостоптехиздат, 1960.
57. Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Вольпова Е.Г., *Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами*, Москва, Химия, 1970.
58. Hutson T.J., Logan R.S., *Hydrocarbon Process.*, 1975, **54** (9), 107.
59. *Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса*, Под ред. Л.Ф. Олбрайта, А.Р. Голдсби, Москва, Химия, 1982.
60. Shlegeris R.J., Albright L.F., *Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 1969, **8** (1), 92.
61. Mosby J.F., Albright L.F., *Ind. and Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 1966, **5** (2), 183.
62. Li K.W., Eckert R.E., Albright L.F., *Ind. and Chem. Proc. Des. Develop.*, 1970, **9** (3), 441.
63. Hofman J.E., Schriesheim A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84** (6), 957.
64. Albright L.F., Houle L., Sumutka A.M. et al., *Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1972, **11** (3), 446.
65. Hoffman J.E., *J. Org. Chem.*, 1964, **29** (6), 1497.
66. Khadzhiev S.N., Gerzeliev I. M., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1991, **35** (4), 799.
67. Olah G.A., Halpern Y., Shen J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1256.
68. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5), 793.
69. Corma A., Martinez A., Martinez C., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **144** (1/2), 35.
70. Sommer J., Hachoumy M., Garin F., Barthomeuf J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116** (12), 5491.
71. Sommer J., Jost R., Hachoumy M., *Catal. Today*, 1997, **38** (3), 309.
72. Sommer J., Sassi A., Hachoumy M. et al., *J. Catal.*, 1997, **171** (2), 391.
73. Schoofs B., Schuermans J., Schoonheydt R.A., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2000, **35/36** (1), 99.
74. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172.
75. Farcasiu D., Lukinskas P., *J. Phys. Chem. A.*, 2001, **106** (8), 1619.
76. Патриляк Л.К., Манза І.А., Іонін В.О., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 10.
77. Іонін В.О., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2005.
78. Лавренов А.В., Финевич Ф.П., Кирилов В.Л. и др., *Нефтехимия*, 2003, **43** (5), 361.
79. Kirch F.W., Potts J.D., Varmby D.S., *J. Catal.*, 1972, **27** (1), 142.
80. Kemp J.D., *Pat.*, 3852371 USA, Publ. 03.12.1974.
81. Тельбиз Г.М., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1984.
82. Бортышевский В.А., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1985.
83. Кашковский В.И., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1989.
84. Цупрык И.Н., Дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1990.
85. Бартош П.И., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
86. Яковенко А.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
87. Feller A., Guzman A., Zuazo I., Lercher J.A., *J. Catal.*, 2004, **224** (1), 80.
88. Josl R., Klingmann R., Traa Y. et al., *Catal. Commun.*, 2004, **5** (5), 239.
89. He Yi., He Yu., *Appl. Catal. A: General*, 2004, **268** (1/2), 115.
90. Kong D., Mota A.L., Montillet M. et al., *Proc. 13th Int. Cong. Catalysis*, Paris (France), 2004, 3.
91. Тельбиз Г.М., Галич П.Н., Гутыря В.С., *Докл. АН*

- СССР, 1982, **262** (1), 256.
92. Platon A., Thomson W.J., *Appl. Catal. A: General*, 2005, **282** (1/2), 93.
93. Berenblyum A.S., Katsman E.A., Berenblyum R.A., Hommeltoft S.I., *Ibid.*, 2005, **284** (1/2), 207.
94. Guzman A., Zuazo I., Feller A. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2005, **83** (1/3), 309.
95. Rosenbach N., Mota C.J.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, **16** (4), 15.
96. Бортышевский В.А., Байбурский В.Л., Галич П.Н. и др., *Журн. приклад. химии*, 1985, **58** (3), 600.
97. He M.-Y., Min E., *Catal. Today*, 2000, **63** (2/4), 113.
98. Subramaniam B., McCoy B.J., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1994, **33** (3), 504.
99. McCoy B.J., Subramaniam B., *AIChE J.*, 1995, **41**, 317.
100. Ginosar D.M., Subramaniam B., *J. Catal.*, 1995, **152** (1), 31.
101. Subramaniam B., Ginosar D.M., *Process Technol. Proc.*, 1996, **12**, 3.
102. Clark M.C., Subramaniam B., *AIChE J.*, 1999, **45**, 1559.
103. Gayraud P.Y., Stewart I.H., Derouane-Abd Hamid S.B. et al., *Catal. Today*, 2000, **63** (2), 223.
104. Bogdan V.I., Fadeev V.V., Kazansky V.B., *Proc. 13th Int. Cong. Catal.*, Paris (France), 2004, P 3–080.
105. Husain A., *Pat.*, 5304698 USA, Publ. 19.04.1994.
106. Husain A., *Pat.*, 9403415 WO, Publ. 17.02.94.
107. Fan L., Nakamura I., Ishida S. et al., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1997, **36** (5), 1458.
108. Clark M.C., Subramaniam B., *Ibid.*, 1998, **37** (4), 1243.
109. Salinas A.L.M., Kong D., Täärıt Y.B. et al., *Ibid.*, 2004, **43** (20), 6355.
110. Sarsani V.S. R., Wang Y., Subramaniam B., *Ibid.*, 2005, **44** (16), 6491.
111. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Галич П.Н. и др., *Хим. технология*, 1983, (5), 7.
112. Бортышевський В.А., Патриляк К.І., Галич П.М. та ін., *Доп. АН УРСР, Сер. Б*, 1983, (4), 38.
113. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *Zeolites*, 1997, **18** (1), 7.
114. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 313.
115. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *Adsorp. Sci. and Technol.*, 1998, **16** (10), 867.
116. Patrylak K., Patrylak L., Taranookha O., *Ibid.*, 2000, **18** (1), 15.
117. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Taranookha O.M., *J. Therm. Anal. and Calorim.*, 2000, **62/2**, 401.
118. Пятницький Ю.І., Павленко Н.В., Ильченко Н.И., *Введение в нелинейную кинетику гетерогенного катализа*, Киев, Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, 1998.
119. Хаврусъ В.О., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 1999.
120. Стрижак П.Є., Дис. ... д-ра хім. наук, Київ, 2001.
121. Стрижак П.Є., *Детермінований хаос в хімії*, Київ, Академперіодика, 2002.
122. Nivarthy G.S., Feller A., Seshan K. et al., *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 2000, **130**, 2561.
123. Crossland C. S., Johnson A., Woods J. et al., *Pat.*, 5157196 USA, *Publ.* 20.10.1992.
124. Crossland C. S., Johnson A., Woods J. et al., *Pat.*, 5190904 USA, *Publ.* 02.03.1993.
125. Crossland C. S., Johnson A. P., Elliot G., *Pat.*, 5346676 USA, *Publ.* 13.09.1994.
126. Cooper M. D., King D. L., Sanderson W. A., *Pat.*, 5157197 USA, *Publ.* 20.10.1992.
127. Zhang S. Yu-F, Gosling C. D., Sechrist P. A., Funk G. A., *Pat.*, 5672798 USA, *Publ.* 05.02.1996.
128. Kojima M., Kocal J. A., *Pat.*, 5391527 USA, *Publ.* 21.02.1995.
129. Barger P.T., Frey S.J., Gosling C.D. et al., *PRE-PRINTS, Amer. Chem. Soc.*, 1999, **44**, 134.
130. Gosling C.D., Sheckler J.C., Barger P.T. et al., *Proc. JPI Petrol. Refining Conf., Tokyo, October 1998*.
131. Hommeltoft S.I., Jorgensen L., *Erdöl und Erdgas Kohle*, 1998, **114**, 248.
132. Hommeltoft S.I., *Proc. 10th Int. Symp. on Large Chem. Plants*, 1998, 115.
133. Hommeltoft S.I., Samp B., Sôgaard-Andersen P. et al., *Hydrocarbon Eng.*, 1996, **1**, 44.
134. Sarup B., Hommeltoft S.I., Sylvest-Johansen M. et al., *Proc. DGMK Conf., March 1996, Berlin*.
135. Крылов О.В., *Катализ в промышленности*, 2005, (4), 9.
136. Патриляк Л.К., Ионин В.А., Волошина Ю.Г., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (3) 180.

Надійшла до редакції 27.11.2006 р.

Алкилирование изобутана бутенами

Л.К. Патрляк, В.А. Ионин

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

Обзор включает последние публикации по алкилированию изобутана олефинами на жидких и твердых кислотных катализаторах. Рассмотрены история возникновения промышленного процесса, методы усовершенствования существующих технологий и химия алкилирования, включая механизмы жидко-кислотного и твердокислотного процессов. Приведены последние достижения в гетерогенно-каталитическом алкилировании.

Isobutane with butenes alkylation

L.K. Patrylak, V.O. Ionin

*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 last publications on isobutane with butenes alkylation over liquid and solid acid catalysts. The history of industry process origin, methods of improvement of existing technologies and chemistry of alkylation, including the mechanisms of liquid-acid and solid-acid processes, have been analyzed. The last achievements in heterogeneous-catalytic alkylation have been presented.

Энерготехнологические установки для безостаточной переработки нефти

А.В. Степанов, Г.А. Ковтун, Г.Г. Матусевич

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

Представлены схемы и результаты расчетов комбинированных энерготехнологических установок замедленного коксования, двух вариантов термоконтактного крекинга и гидрокрекинга остаточных нефтяных фракций. Основными целями создания энерготехнологических установок являются снижение вредных выбросов в окружающую среду, уменьшение капитальных вложений и энергозатрат в нефтеперерабатывающей промышленности.

К настоящему времени большинство стран перешло к глубокой переработке нефти, обеспечивающей высокий выход светлых нефтепродуктов, но при этом образуются и тяжелые нефтяные остатки, использование которых затруднено. Высокие требования к защите окружающей среды обуславливают необходимость улучшения качества моторных топлив и других нефтепродуктов, а также снижения вредных выбросов нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ), что сопровождается увеличением энергетических затрат. Существенным резервом энергосбережения является создание энерготехнологических установок, в которых наряду с выпуском нефтепродуктов генерируется электроэнергия.

Важная задача нефтепереработки – осуществить ее безостаточную переработку. При этом практически ликвидируются вредные выбросы в атмосферу и экономятся энергоресурсы. Трудность заключается в экологически безвредном использовании тяжелых нефтяных остатков. В большинстве случаев их газифицируют с последующей очисткой газа и его использованием его затем в энергетических парогазовых установках (ПГУ) [1–3]. Однако возможны и другие способы переработки остатков, например сжигание нефтяного кокса с поглощением серы.

На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности Украины главной задачей отечественных НПЗ является углубление переработки нефти, а в дальнейшем – ее безостаточная переработка.

Интегрированная установка замедленного коксования с теплофикационной паротурбинной установкой

Одним из основных процессов глубокой переработки нефти является коксование остаточных фракций. Наибольшее распространение получил процесс замедленного (полунепрерывного) коксования, при котором образуется крупнокусковой кокс (около 30 % перерабатываемого сырья). Нефтяной кокс может быть товарным продуктом, используемым в качестве восстановителя в черной и цветной металлургии, для изготовления электродов и различных устройств, получе-

ния карбидов и других материалов. Имеют спрос в основном малосернистые коксы (до 1,5 % серы). Однако в связи с переработкой все более сернистых нефтей содержание серы в коксе может составлять до 6 % [4–5]. Сернистый кокс можно использовать как твердое энергетическое топливо, но при этом необходима очистка дымовых газов от SO_2 , и НПЗ испытывают большие трудности со сбытом кокса.

Наиболее рационально использовать кокс прямо на НПЗ для производства электроэнергии и тепла. Для его сжигания можно применить обычные пылеугольные котлы с дополнительным сжиганием газовых или жидких топлив. Однако обязательно должна быть организована очистка дымовых газов от сернистых соединений. На новых НПЗ или энергохимических комплексах более рационально газифицировать кокс с очисткой синтез-газа и использовать его в ПГУ [6].

Мировая мощность установок замедленного коксования по сырью – около 150 млн т/год, на которых производится примерно 40 млн т/год кокса. Это количество удовлетворяет все нужды в технологическом коксе, а остаток используется как энергетическое топливо. Сырьем являются гудрон, тяжелый газойль каталитического крекинга, остаток термических процессов, экстракты масляного производства, тяжелая смола пиролиза.

С химической точки зрения коксование – глубокий термический крекинг углеводородов и гетеросоединений, который осуществляется в интервале температур 440–560 °С и давлений от атмосферного до 0,6 МПа. При этом образуются газообразные (6–10 мас. доля, %), жидкие (50–70 мас. доля, %) и твердые продукты (22–37 мас. доля, %). Состав сухой массы сернистого энергетического кокса приблизительно следующий, мас. доля, %: С – 93; Н – 3,4; S – 3,0; зола – 0,6. Низшая теплота сгорания такого кокса $Q_H = 35\,400$ кДж/кг. Кокс, обезвоженный после гидравлической резки, имеет влажность около 9 %, теплота сгорания рабочей массы топлива $Q_H = 32\,000$ кДж/кг.

В связи с тем что мокрая, а также мокросухая очи-

стки дымовых газов являются относительно дорогостоящими устройствами, на модернизируемых НПЗ более экономично устанавливаются котлы с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС).

Работа интегрированной установки замедленного коксования с паротурбинной установкой ПТУ (рис. 1) происходит следующим образом. Сырье (гудрон) после нагрева в теплообменниках подается в нижнюю часть ректификационной колонны 1, где оно смешивается с продуктами коксования. Вторичное сырье нагревается в печи 2 до 480–520 °С и поступает в одну из коксовых камер 4, где постепенно образуется коксовый слой, а продукты коксования направляются в колонну 1; в это время из другой коксовой камеры выгружается кокс. В блоке топливоприготовления 5 кокс сначала дробится, а потом размалывается на частицы размером 0,1–0,5 мм и подается в котел ЦКС 6. При необходимости в котел может поступать дополнительное топливо – мазут или газ. Полученный пар со стандартными параметрами $P_0 = 12,8$ МПа и $t_0 = 555$ °С подается в теплофикационную турбину.

Тепловая схема интегрированной установки упрощается. Вместо регенеративных подогревателей высокого давления используется газовый подогреватель, работающий на отходящих газах трубчатой печи. Такое решение обеспечивает экономию топлива на 2,5–3,5 %. Для НПЗ средней мощности (6–12 млн т/год) оптимальная мощность установки замедленного коксования достигнет 1 млн т/год. Если в качестве топлива использовать 250 тыс. т/год кокса, то электрическая мощность ПТУ составит 100 МВт, и можно установить теплофикационные турбины типа Т или ПТ соответствующей мощности.

Энергоблок не должен быть жестко связан с установкой коксования, поэтому необходимо предусмотреть сжигание в котле резервного топлива – мазута или газа. Эксплуатация энергоблока дает возможность варьировать выпуск товарной продукции (кокса, электроэнергии и тепловой энергии) в зависимости от соотношения цен на эти продукты. При большом спросе на кокс энергоблок может работать в основном на мазуте, нефтезаводском или природном газе. Однако в настоящее время процессы коксования предназначены в основном для углубления переработки нефти, а кокс является побочным и относительно малоценным продуктом. Его цена значительно ниже цен на моторные топлива, поэтому собственные нужды НПЗ удовлетворяются в первую очередь за счет кокса.

Комбинированная установка термоконтактного крекинга и парогазовая установка

За рубежом, в основном в США, нашли применение также процессы коксования (термоконтактного крекинга – ТКК) в псевдооживленном слое пылевидного кокса. Эти процессы непрерывные и высокопроизводительные, но довольно сложные, так как теплота для крекинга подводится с коксом, который нагревает-

ся в отдельном аппарате в результате его частичного сжигания. Полученный таким способом пылевидный высокосернистый кокс имеет очень ограниченный спрос. Поэтому более широкое применение нашла комбинированная установка “Флексикокинг” фирмы “Эксон”, включающая реактор с ЦКС кокса, скруббер охлаждения, нагреватель и газификатор кокса. Вместо кокса продуктом является низкокалорийный газ, который затем подвергается низкотемпературной очистке. Он также не пользуется достаточным спросом, что тормозит распространение установок “Флексикокинг”.

В 90-х годах XX в. в связи с созданием и серийным производством высокоэффективных и надежных газотурбинных установок (ГТУ) и газотурбинных двигателей (ГТД) появилась возможность рационального использования низкокалорийного газа в энергетических установках. Этому способствуют также разработанные способы горячей очистки синтез-газа, что повышает энергетический КПД комбинированных установок.

Указанные достижения техники дают возможность создания комбинированной энерготехнологической установки, включающей термоконтактный крекинг (коксование) тяжелых нефтяных остатков, газификацию кокса, горячую очистку синтез-газа и энергетическую ПГУ.

Получаемый паровоздушный газификацией синтез-газ очищают от сернистых соединений высокотемпературным способом. Таким образом, используется физическая теплота синтез-газа. Такое техническое решение позволяет снизить капитальные затраты на установку и повысить коэффициент использования топлива, так как синтез-газ поступает в ПГУ без охлаждения, и повышается энергетический КПД установки. При мокрой очистке газа коэффициент использования топлива снижается на 4–6 %.

Комбинированная установка (рис. 2) включает секцию коксования и газификации кокса (аппараты 1–5), секцию горячей очистки синтез-газа (аппараты 6–9) и ПГУ (аппараты 10–16).

Установка работает следующим образом: сырье (гудрон или другой остаток) подают в реактор 1 с псевдооживленным слоем кокса-теплоносителя диаметром частиц 0,1–0,3 мм, имеющего температуру 500–560 °С. Давление в реакторе составляет 1,8–2,0 МПа. При контакте сырья с частицами кокса происходят коксование на поверхности частиц и крекинг сырья.

В зависимости от состава сырья и параметров процесса образуются такие продукты ТКК, масс. доля, %:

Крекинг-газ ($H_2S, C_1 - C_4$)	4 – 6
Бензиновая фракция (60–180 °С)	14 – 18
Газойлевая фракция (180–350 °С)	23 – 26
Тяжелый газойль (350–510 °С)	27 – 30
Кокс	28 – 31.

Образовавшиеся газы и пары поступают в скруббер 2, в котором охлаждаются, частично конденсируются и отмываются от коксовой пыли. Сконденсировавшаяся

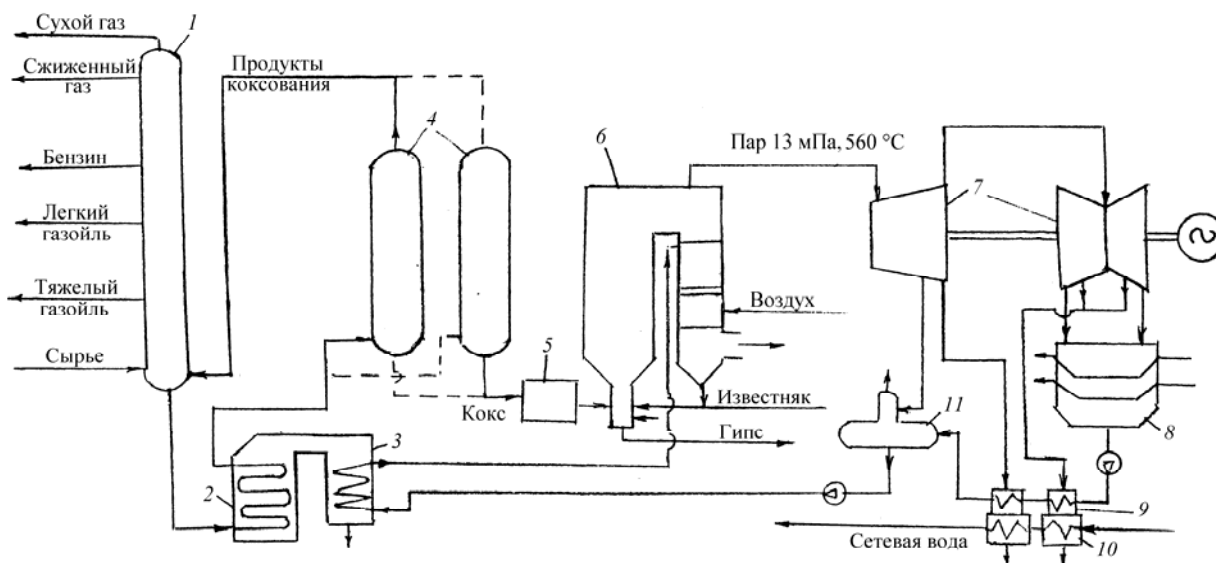


Рис. 1. Интегрированная установка замедленного коксования и теплофикационной ПТУ: 1 – блок ректификации продуктов коксования; 2 – трубчатая нагревательная печь; 3 – подогреватель питательной воды; 4 – коксовые камеры; 5 – блок топливopриготовления; 6 – котел с кипящим слоем; 7 – паровая турбина; 8 – конденсатор; 9 – регенеративные подогреватели; 10 – сетевые подогреватели; 11 – деаэратор

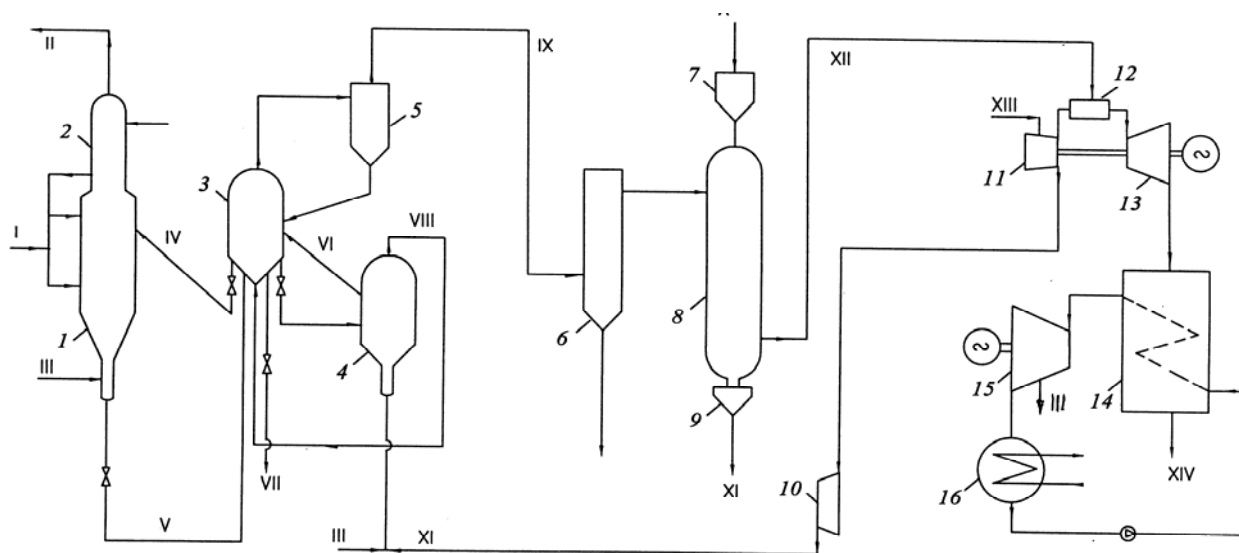
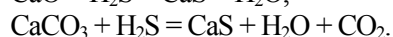
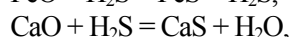
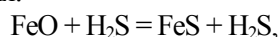


Рис. 2. Комбинированная установка ТКК, паровоздушной газификации кокса, горячей очистки газов и ПГУ: 1 – реактор термоконтáктного крекинга; 2 – скруббер; 3 – подогреватель кокса; 4 – газификатор кокса; 5 – циклон; 6 – керамический рукавный фильтр; 7 – бункер-питатель; 8 – реактор с движущимся сорбентом; 9 – разгрузочное устройство; 10 – бустерный (дожимной) компрессор; 11 – компрессор ПГУ; 12 – камера сгорания; 13 – газовая турбина; 14 – котел-утилизатор; 15 – паровая турбина; 16 – конденсатор; I – сырье; II – продукты коксования; III – пар; IV – нагретый кокс; V – охлажденный кокс; VI – горячий кокс; VII – зола и кокс; VIII – горячий коксовый газ; IX – горячий неочищенный синтез-газ; X – свежий сорбент; XI – отработанный сорбент; XII – очищенный синтез-газ; XIII – воздух; XIV – отходящие газы

тяжелая фракция вместе с коксовой пылью возвращается в реактор, а пары более легких продуктов выходят с верха скруббера и направляются на фракционирование. Из реактора 1 кокс попадает в подогреватель 3, где нагревается коксом и газом, поступающим из газификатора 4, до 600–650 °С и возвращается в реактор. Балансовое количество кокса (93–97 %) газифицируется в паровоздушном газификаторе 4. Горячий газ и кокс рециркулируют в подогреватель 3. Немного охлажденный газ с температурой около 600 °С через циклон 5 поступает в рукавный керамический фильтр 6. Высокотемпературный керамический фильтр является новым аппаратом, но он уже прошел промышленную проверку и может быть использован для тонкой очистки горячих газов.

Отфильтрованный от твердых частиц газ направляется в адсорбер 8 с движущимся слоем адсорбента, который подается в адсорбер через бункер-питатель. Сероводород при высоких температурах (400–900 °С) химически реагирует с оксидами и солями металлов с образованием сульфидов соответствующих металлов.

Нашли применение оксиды железа, кальция и магния:



По мере расходования на связывание серы сорбент выводится из адсорбера через разгрузочное устройство и направляется на регенерацию.

Очищенный от сернистых соединений газ имеет ориентировочно следующий состав, об. доля, %: H_2 – 22, CO – 23, CH_4 – 1, CO_2 – 12, N_2 – 34, H_2O – 8. Низшая теплота сгорания такого газа около 5600 кДж/м³, он является неплохим топливом для ГТД.

Очищенный от сернистых соединений газ поступает в камеру сгорания газовой турбины, куда подается также воздух из компрессора, и вместе с паром направляется в газификатор 4. Отработанные в газовой турбине газы поступают в котел-утилизатор, в котором генерируется пар давлением 7–13 МПа для паровой турбины. Конденсат из конденсатора после соответствующей обработки подается в котел-утилизатор.

Предлагаемая комбинированная энерготехнологическая установка, состоящая из установки ТТК, установки горячей (высокотемпературной) очистки синтез-газа от твердых частиц и сернистых соединений и ПГУ, позволяет получать электроэнергию из сернистого кокса с КПД 46–48 % и минимальными выбросами вредных веществ в атмосферу. По нашим расчетам, суммарная стоимость установки коксования мощностью 1 млн т/год с энергоустановкой 60 МВт составляет около 110 млн дол. США

Интегрированная установка термоконтактного крекинга и котла с циркулирующим кипящим слоем

Как видно из представленного материала, техноло-

гическая установка ТТК является сложной системой, в которой работают несколько аппаратов с ЦКС: реактор, нагреватель кокса, газификатор. Нами исследована и предложена несколько иная схема подвода тепла в реактор ТТК, в которой теплота подводится с нагретым в печи сырьем и перегретым паром, а кокс сжигается в энергетическом котле с ЦКС известняка и кокса со связыванием серы.

В котлах с ЦКС могут эффективно сжигаться различные виды топлив, в том числе сернистый кокс с малым выходом летучих веществ. Он содержит очень мало золы (не более 0,6 %) и сжигается в слое частиц, состоящих почти полностью из известняка (CaCO_3). При температуре в слое 800–900 °С известняк кальцинируется с образованием CaO и Ca(OH)_2 . В результате реакций этих щелочных соединений с SO_2 образуется сульфид кальция CaSO_4 (гипс), в который переходит не менее 90 % серы. Вследствие низкой температуры ЦКС термических NO_x почти не образуются, а связанного азота в коксе практически нет, следовательно, концентрация оксидов азота в дымовых газах будет во много раз меньше допустимой.

Для сжигания кокса могут быть использованы обычные пылеугольные котлы с системой очистки дымовых газов от сернистых соединений. В связи с тем что мокрая, а также мокросухая очистка газов являются относительно дорогостоящими устройствами, в большинстве случаев предпочтительно устанавливать котлы с ЦКС.

Процесс ТТК является среднетемпературным (480–530 °С), следовательно, может быть использован теплоносителем с температурой 580–600 °С. Перегрев водяного пара до такой и даже более высокой температуры технических трудностей не представляет. Использование газообразного теплоносителя для ТТК значительно упрощает технологическую схему и повышает ее энергетическую эффективность. Выход продуктов ТТК почти такой же, как и в процессе “Флексикокинг”, который приведен выше.

Интегрированная установка ТТК и сжигания кокса (рис. 3) работает следующим образом. Сырье (гудрон, асфальтит, битумы, смолы) смешивается с рециклом и нагревается в трубчатой печи 1 до 500–520 °С. В этой же печи или в отдельном пароперегревателе нагревается водяной пар до 580–600 °С. Нагрев сырья до более высокой температуры не рекомендуется из-за опасности закоксовывания змеевика. Сырье и пар смешиваются перед реактором, и смесь с оптимальной для крекинга температурой (520–540 °С) поступает в реактор 2. Для поддержания теплового баланса перегретый пар может дополнительно подаваться непосредственно в реактор. Сырье в реакторе подвергается крекингу, образуя продукты реакции, включая кокс. Все продукты, кроме кокса, в парообразном состоянии поступают в скруббер 3, орошаемый газойлевой фракцией. При этом конденсируются тяжелые фракции, и пары от-

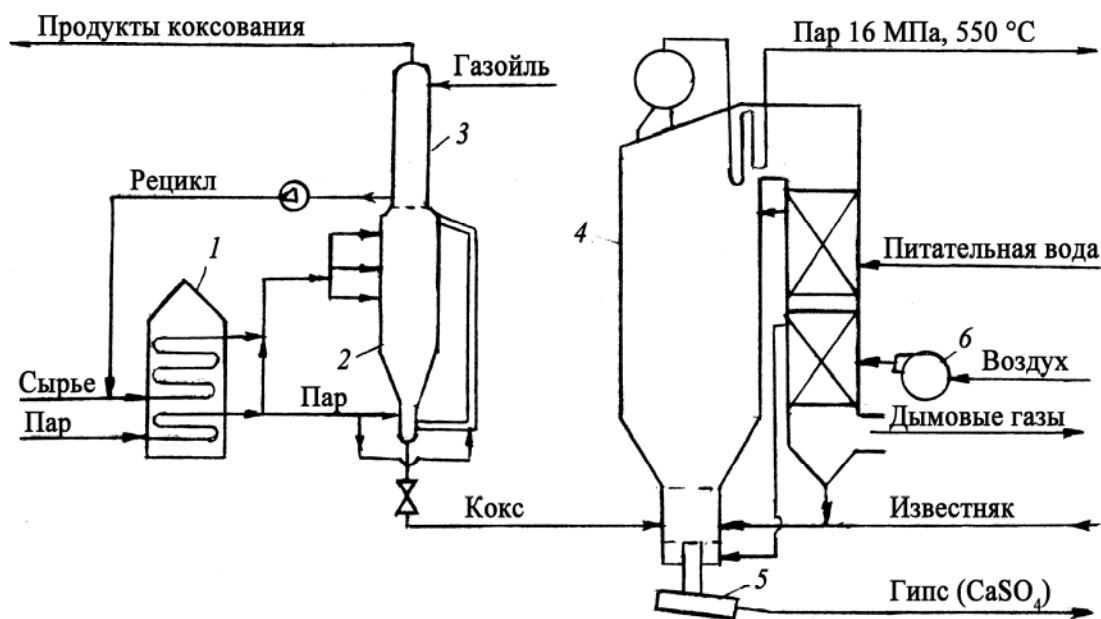


Рис. 3. Принципиальная схема термического крекинга и сжигания кокса: 1 – трубчатая печь; 2 – реактор; 3 – скруббер; 4 – котел с ЦКС; 5 – шнек; 6 – вентилятор

мываются от коксовой пыли. Сконденсировавшаяся тяжелая фракция с уловленной пылью откачивается с нижней части скруббера, смешивается с первичным сырьем и нагревается до 500–520 °С в печи 1.

Пары более легких продуктов отводятся с верхней части скруббера и направляются на фракционирование. Из нижней части реактора определенное количество кокса транспортируется паром вверх. Рецикл кокса необходим, так как он служит контактным материалом для коксования, а основная доля тепла подводится с паром. Из реактора 2 отводится горячий пылевидный кокс, который без всякой подготовки подается в котел с ЦКС 4 за счет повышенного давления в реакторе.

Как и котлы с факельным сжиганием топлива, котлы с ЦКС являются сложным и дорогим агрегатом. Удельная их стоимость в зависимости от качества топлива, мощности и других факторов составляет 100–150 дол. США /кВт. По капитальным затратам они имеют некоторое преимущество перед пылеугольными котлами, если последние оснащены азото- и сероочисткой. В этом случае капитальные затраты для котлов с ЦКС ниже приблизительно на 7 %, а себестоимость электроэнергии – на 6–10 %.

Приводим основные показатели интегрированной установки ТТК и ПГУ мощностью 1 млн т/год по сырью. Им является гудрон с содержанием серы 4 %, плотностью 1040 кг/м³, коксумостью по Конрадсону 23 %. При давлении в реакторе 0,3 МПа и температуре 480 °С получается следующий выход продуктов, тыс. т/год:

Крекинг-газ (H₂S, C₁ – C₄) 60

Бензиновая фракция (60–180 °С)	180
Газойлевая фракция (180–350 °С)	190
Тяжелый газойль (350–510 °С)	250
Кокс	290
Потери	30.

Из этого сырья получается кокс приблизительно следующего состава, %: С – 92; Н – 3,2; S – 4,4; зола – 0,4. Низшая теплота сгорания его $Q_n = 35\,000$ кДж/м³. Годовое производство кокса составляет 290 тыс. т/год. Таким образом, на коксе может работать ТЭЦ мощностью 130 МВт с выработкой электроэнергии до 900 млн кВт·ч/год.

Установка гидрокрекинга нефтяных остатков

В связи с добычей и переработкой все более тяжелых и сернистых нефтей важную роль в развитии процессов их переработки начинает играть гидрогенизационная переработка нефтяных остатков. Однако следует учитывать, что для промышленной реализации этих процессов требуются сложные технологические установки с аппаратами, работающими под высоким давлением (до 30 МПа), и, следовательно, большие инвестиции. Работа аппаратов под высоким давлением с большим расходом водорода требует значительных производственных затрат [4, 5, 7, 8]. Однако экологические требования к выпускаемой продукции и высокий выход качественных продуктов обеспечивают рентабельность процессов гидропереработки остатков. Экономические показатели установок гидрокрекинга остатков могут быть существенно улучшены оптими-

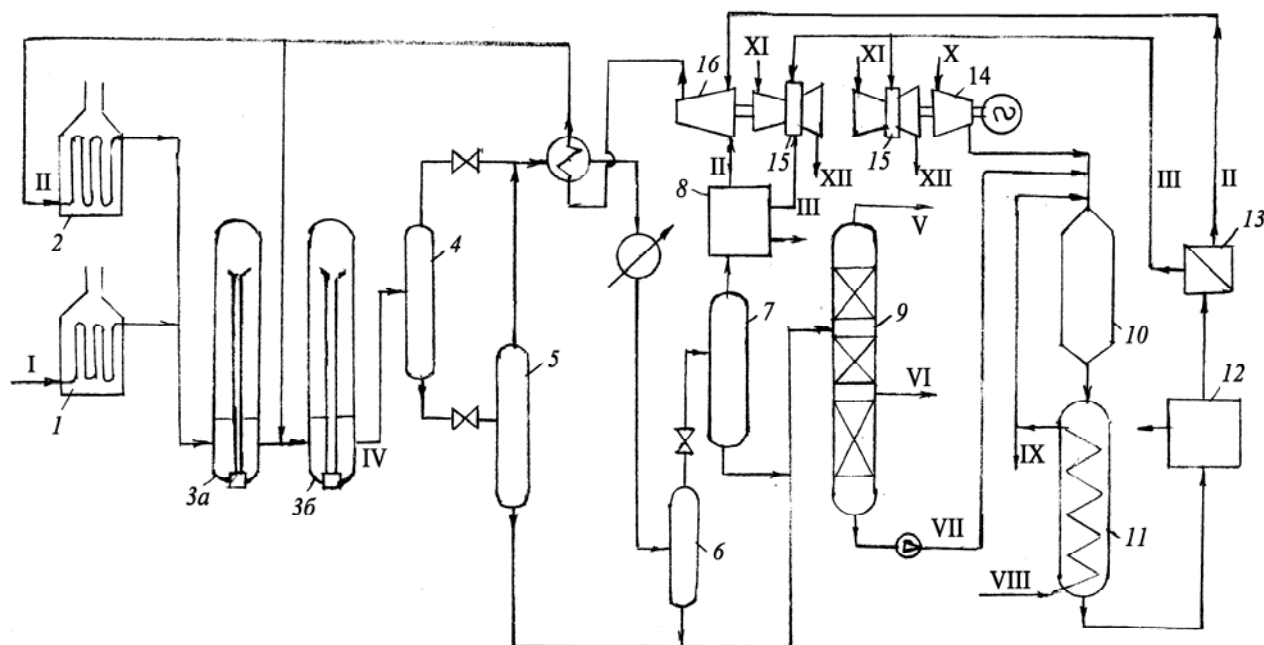


Рис. 4. Схема установки гидрокрекинга с получением водорода: 1, 2 – печи для нагрева сырья и водорода; 3а, 3б – реакторы гидрокрекинга; 4 – сепаратор высокого давления; 5, 6 – сепараторы среднего давления; 7 – сепаратор низкого давления; 8 – секция выделения и очистки водорода; 9 – атмосферная ректификационная колонна; 10 – газификатор; 11 – котел-утилизатор; 12 – блок очистки синтез-газа; 13 – блок мембранного выделения водорода; 14 – кислородный компрессор; 15 – ГТД; 16 – циркуляционный компрессор; I – сырье; II – ВСГ; III – топливный газ; IV – продукты гидрокрекинга; V – бензиновая фракция; VI – газойлевая фракция; VII – остаточная фракция; VIII – питательная вода; IX – пар среднего давления; X – кислород; XI – воздух; XII – продукты сгорания

защитой степени превращения сырья, использованием остатков для получения водорода и механической или электрической энергии. Нами исследована комбинированная установка гидрокрекинга гудрона или тяжелых газойлей, газификации остатков гидрирования и выделения водорода, представленная на рис. 4.

За основу нефтехимической части комбинированной установки взят процесс LC-Fining фирмы “Лумбус”. Нагретые в печах сырье и водородсодержащий газ (ВСГ) поступают в нижнюю часть реактора и смешиваются с циркулирующим потоком жидкости. Циркуляция осуществляется с помощью встроенного в нижнюю часть реактора насоса. Парожидкостная смесь обеспечивает вспучивание (эбулирование) катализатора, а в верхней его части – псевдооживление. Во время работы происходит постепенная замена закоксованного катализатора на свежий. В зависимости от свойств сырья и заданной глубины превращения давление в реакторе составляет 10–30 МПа, температура – от 380 до 450 °С. Степень превращения сырья обычно находится на уровне 60–85 %.

Используются два или три реактора. Парожидкостная смесь из последнего реактора поступает в горячий сепаратор высокого давления, потом дросселируется в сепаратор среднего, а затем – низкого давления. Газ из сепаратора 7 поступает в секцию выделения и очистки

водорода 8. Очищенный от сернистых соединений ВСГ подается в циркуляционный компрессор 16. Жидкость из всех сепараторов разделяется в атмосферной колонне 9, из которой отбираются целевые продукты гидрокрекинга – бензиновая и керосино-газойлевая фракции. Нижний продукт колонны (тяжелый газойль) подается в газификатор 10, куда поступают также кислород и водяной пар. Продукты газификации охлаждаются в котле-утилизаторе с генерацией пара среднего давления. Синтез-газ подается в блок очистки 12, а затем в блок мембранного выделения водорода 13. Выделяется ВСГ с концентрацией водорода 96–98 %, который смешивается с циркулирующим газом, и компрессором 16 направляется в печь или реактор. Газы, оставшиеся после выделения водорода, служат топливом для ГТД.

При переработке гудрона плотностью 1020 кг/м³, содержанием серы 4,5 %, металлов 300 г/т и расходе водорода 6 % гудрона получают примерно следующий выход продуктов, масс. доля, %:

Газ (H ₂ S, C ₁ –C ₄)	2,5
Бензин (фр. 70–204 °С)	17
Дизтопливо (фр. 204–343 °С)	23
Вакуумный газойль (фр. 343–560 °С)	28,5
Остаток (фр. >560 °С)	35.

Содержание серы в дизельной фракции составляет около 0,05 %, в котельном топливе – приблизительно 1 %.

В данной схеме ГТД применяется для привода циркуляционного компрессора и компрессора кислорода или воздуха для процесса газификации. Избыточная мощность ГТД используется для привода электрогенератора. Производство водорода из тяжелого газойля и применение ГТД дают возможность сократить производственные расходы установок гидрокрекинга приблизительно на 20 %.

При гидрокрекинге остатков с умеренным содержанием серы и достаточно глубоким обессериванием можно использовать паровоздушную конверсию и не устанавливать блок очистки синтез-газа. Это заметно снизит капитальные вложения и суммарные энергозатраты.

Еще больший эффект дает получение водорода из остаточного газойля. При степени превращения сырья 80 % и расходе водорода $320 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья экономия производственных затрат по сравнению с получением водорода на отдельной установке из метана составляет примерно 30 %.

Для НПЗ средней мощности (6–8 млн т/год) наиболее подходящей является установка гидрокрекинга остатков мощностью 1 млн т/год. При глубине переработки 75 % на газификацию поступает 250 тыс. т/год, или 31 т/ч остатков, и образуется при парокислородной газификации около 94 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ синтез-газа с содержанием водорода примерно 47 %.

Следовательно, на каждую тонну сырья гидрокрекинга в процессе газификации остатков образуется 340 м^3 водорода. Около 90 % последнего выделяется из синтез-газа и используется в процессе гидрокрекинга. Оставшийся газ (в основном СО) обеспечивает эффективную мощность ГТД приблизительно 60 МВт. Электрическая мощность на собственные нужды установки оценивается в 15 МВт. Таким образом, 45 МВт отдается в электросеть. Для ГТД может также использоваться углеводородный газ из секции выделения водорода 8 (рис. 4), и мощность ГТД может быть увеличена.

Приведенный пример показывает высокую эффективность создания энерготехнологических установок.

Из рассмотренных вариантов интегрированных энерготехнологических установок установки с ПГУ имеют более высокий энергетический КПД (48–50 %), однако и более высокие капитальные затраты. Установка с паротурбинным циклом с указанными на рис. 1 параметрами обеспечивает КПД до 39 %, но имеет более низкие капитальные затраты. Главная цель строительства таких установок – безостаточная переработка нефти с минимальными выбросами вредных веществ в окружающую среду.

1. Степанов А.В., Сульжик Н.И., Горюнов В.С., *Рациональное использование сырьевых и энергетических ресурсов при переработке углеводородов*, Киев, Техніка, 1989.

2. Голомшток Л.И., Халдей К.З., *Снижение потребления энергии в процессах переработки нефти*, Москва, Химия, 1990.

3. Масленников В.М., Выскубенко Ю.А., Смитсон Г.Р. и др., *Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией топлива и экологические проблемы энергетике*, Москва, Наука, 1983.

4. Степанов А.В., Горюнов В.С., *Ресурсосберегающая технология переработки нефти*, Киев, Наук. думка, 1993.

5. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., *Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты*, Москва, Техника, 2001.

6. Саламов А.А., *Парогазовые установки с газификацией топлив*, Теплоэнергетика, 2002, (6), 74.

7. Бенинг Р.Э., Магданнел Н.К., *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, 1997, (9), 87.

8. Сомов В.Е., Садчиков И.А., Шершун В.Г., Кореляков Л.В., *Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий*, Москва, ЦНИИГЭнефтехим, 2002.

Поступила в редакцию 12.01.2007 г.

Енерготехнологічні установки для беззалишкової переробки нафти

А.В. Степанов, Г.О. Ковтун, Г.Г. Матусевич

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

Наведено схеми і результати розрахунків комбінованих енерготехнологічних установок уповільненого коксування, двох варіантів термомоноконтактного крекінгу і гідрокрекінгу залишкових нафтових фракцій. Основними цілями створення енерготехнологічних установок є зниження шкідливих викидів у навколишнє середовище, зменшення капітальних вкладень і енерговитрат у нафтопереробній промисловості.

Integrated technological and power units for remainless oil refining

A.V. Stepanov, G.A. Kovtun, G.G. Matusevich

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

Several versions of integrated units for refining plants and power plants have been presented. Delayed coking, thermal contact cracking and hydrocracking of residual oil fractions, combined with gas and steam turbine plants, have been considered. The main aims of powertechnological plants are to increase efficiency and reduce environment contamination, investments and energy consumption in the oil refinery industry.

**Нещодавно вийшов з друку
у Видавництві Національного університету "Львівська політехніка"
"Англо-німецько-російсько-український словник
з мастильних матеріалів і техніки мащення"
Автори: Є. Лебедєв, Ю. Іщук, М. Братичак**

Словник складається з чотирьох частин: власне англо-німецько-російсько-українського словника і німецького, російського та українського покажчиків.

Ці покажчики дають змогу робити переклад з німецької, російської або української мови на будь-яку з трьох інших мов Словника. Отже, в ньому – 12 двомовних словників. Загальний обсяг – понад 4,5 тисячі термінів з мастильних матеріалів і техніки мащення.

Словник зорієнтований на широке коло користувачів, зокрема, на викладачів та студентів вищих навчальних закладів, інженерів, фахівців та наукових співробітників, які працюють у галузі виробництва та застосування мастильних матеріалів, на працівників видавництва та перекладачів.

Ціна словника договірна.

Словник можна придбати за адресою: УкрНДІНП "МАСМА"
пр. Академіка Палладіна, 46,
Київ-142,
Україна, 03680

Контактний телефон: (044) 424-25-13

Біодеструкція поліциклічних ароматичних вуглеводнів

М.І. Павленко, Я.М. Сорока, П.І. Гвоздяк, В.П. Кухар

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

Поліциклічні ароматичні вуглеводні є класом різноманітних органічних сполук, поширених у навколишньому середовищі як забруднення. У цьому огляді наведено дані стосовно кількості поліциклічних ароматичних вуглеводнів у природному середовищі, можливості їх біодеструкції природними і селекціонованими мікроорганізмами, представлено шляхи біорозкладу цих ксенобіотиків.

Загальна характеристика і поширення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у навколишньому середовищі

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) є великим класом дуже різноманітних органічних сполук, молекули яких складаються з трьох або більше ароматичних кілець, що утворюють різні конфігурації (рис. 1).

На сьогодні відомо, що ці сполуки дуже поширені в навколишньому середовищі [1–3] і шкідливо впливають на фізіологічний стан усіх організмів, починаючи від бактерій і закінчуючи організмом людини, внаслідок мутагенності, тератогенності та канцерогенності [4–6]. ПАВ наявні як природні компоненти у кам'яному вугіллі та нафті, формуються також внаслідок неповного згоряння органічних сполук, а тому знаходяться в досить високих концентраціях у продуктах переробки викопного палива [7–10]. Стічні води металургійних і коксохімічних підприємств, деревооброб-

ної промисловості, газо- і нафтопереробних заводів, зливові води і аварійні виливи нафти є основними джерелами забруднення навколишнього середовища ПАВ. Вони виявлені в повітрі [11, 12], ґрунтах [13–16], поверхневих і ґрунтових водах [17–21], рослинах і тваринах [22–24], у продуктах харчування [25–27].

Внаслідок антропогенного навантаження ароматичні вуглеводні постійно надходять у природне середовище і в результаті своєї надзвичайно високої стійкості накопичуються в ньому. Так, лише на берегах Каховського водоймища розташовано понад 90 населених пунктів, близько 1000 об'єктів народного господарства, серед яких – великі промислові підприємства міст Запоріжжя, Нікополя, Енергодара, Марганцю, сільськогосподарські комплекси. Надходження у воду недостатньо очищених стоків значно погіршило якість води і стан водоймищ у цілому [28]. А.М. Цветкова та ін. [21] провели моніторингові дослідження, вони зазначають, що вміст ПАВ у воді Каховського моря становить від

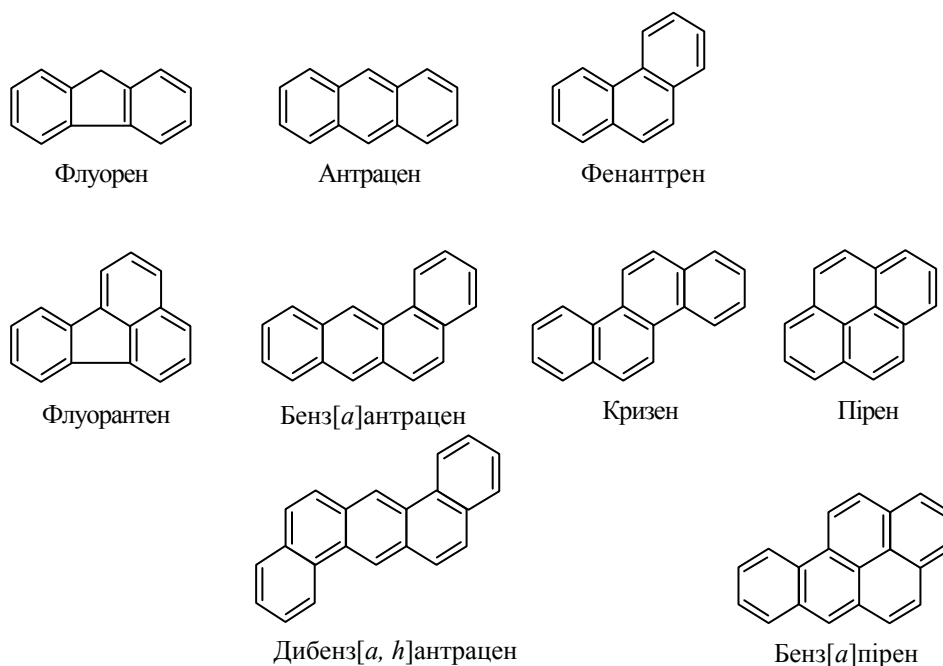


Рис. 1. Типові представники поліциклічних ароматичних вуглеводнів

6 до 230 нг/дм³, а в донних осадах – від 64 до 4666 нг/дм³. Із загальної кількості ПАВ у зразках води визначають, нг/дм³: фенантрен – 81,3–668,4; флуорантен – 3,6–235,1; пірен – від 1,8 до 8,9. У донних осадах виявлений значно ширший набір вуглеводнів цієї групи, нг/дм³: фенантрен – 14,0–138,7; флуорантен – 39,2–380,2; пірен – 10,3–49,3; інденопірен – до 92,6; антрацен – 0,2–9,3; бензпірен – до 43,3; дибензантрацен – 4,5–23,8.

Арені виявлено в організмах гідробіонтів, які живуть навіть у найчистіших акваторіях Чорного моря. Сумарна концентрація моно-, бі- та поліароматичних сполук становить 0,04–0,20 мг на 100 г сирової маси риб і 11,9 мг на 100 г сирової маси мідій. З бі- та поліядерних аренів у гідробіонтів виявлено одну–дві сполуки. У мідій склад акумульованої поліциклічної ароматичної речовини різноманітніший, що пов'язано з їх активною фільтраційною діяльністю. Зокрема, в організмі цих тварин визначено наявність флуорену, флуорантену, хризену, 1,2- і 5,6-дибензантрацену та 1,2- і 4,5-дибензпірену [22].

На забруднених і незабруднених територіях у ґрунтах загалом знайдено від 1 мг/кг до понад 300 г/кг ПАВ [29–33].

Хімічні властивості й частка аренів у навколишньому середовищі залежать як від розміру молекули або кількості ароматичних кілець, так і від типу кільцевого зв'язку. З'єднання кілець в цих сполуках може бути лінійним (наприклад, антрацен), периферичним (пірен) і змішаним (бенз[а]пірен). Збільшення кількості ароматичних кілець і відповідно зростання молекулярної маси молекули, електрохімічної стійкості сполуки цієї групи призводить до підвищення її гідрофобності. Зазначене є основними факторами, які зумовлюють високу стійкість високомолекулярних аренів у навколишньому середовищі, резистентність їх до фізичного, хімічного та біологічного розкладання. Вони мають високий потенціал накопичення у навколишньому середовищі та характеризуються міграцією по трофічному ланцюгу, що пов'язано з їх гідрофобною природою [34–37]. Відношення між стійкістю ароматичних вуглеводнів у природному середовищі і збільшенням кількості ароматичних кілець збігається зі співвідношенням між швидкістю їх біодеструкції і розміром молекул цих речовин [38–41].

Біодеструкція поліциклічних ароматичних вуглеводнів

Головними мінералізаторами органічної речовини є бактерії [42–48]. Здатність швидко адаптуватися до нових умов навколишнього середовища, доволі широкий набір ферментних систем дають змогу їм використовувати різні органічні сполуки як джерело енергії та вуглецю і тим самим піддавати деструкції токсичні, канцерогенні та мутагенні речовини, до складу яких входять і ароматичні вуглеводні. Існує багато праць із селекції та добору штамів і асоціацій бактеріальних

культур, здатних використовувати різні ароматичні сполуки як єдине джерело вуглецю та енергії [49–54].

Створено біопрепарати на основі іммобілізованих активних штамів – деструкторів нафтопродуктів. Показано здатність цих біопрепаратів розкласти нафту в ґрунті та воді [55, 56].

Протягом останніх років досліджували біохімічні шляхи розкладання ПАВ [49, 57–61]. Приймається, що початковий крок в аеробному катаболізмі молекул цих сполук – це окиснення їх до дигідродіолів [62–68]. Ці дигідроксильовані проміжні продукти можуть трансформуватися орто- або мета-шляхом, що приводить до утворення протокатехолів і катехолів, які потім зазнають перетворення проміжними ланками циклу трикарбонових кислот [49, 69].

Серед перших праць стосовно біологічного розкладання ПАВ та ідентифікації їх продуктів розкладання відзначимо дослідження D.Gibson зі співавт. [70], в якому показано, що під час обробки культури *Beijerinckia* sp. N-метил-N'-нітро-N-нітросогуанідином утворюють мутант (штам B8/36), який після росту на сукцинаті з біфенілом здатний до окиснювання бенз[а]пірену і бенз[а]антрацену до дигідродіолів. Два продукти метаболізму бенз[а]пірену було ідентифіковано як *цис*-9,10-дигідрокси-9,10-дигідробенз[а]пірен і *цис*-7,8-дигідрокси-7,8-дигідробенз[а]пірен. Основні метаболіти біодеструкції бенз[а]антрацену було визначено як *цис*-1,2-дигідрокси-1,2-дигідробенз[а]антрацен та *цис*-8,9- і *цис*-10,11-дигідродіоли [70, 71]. У 1975 р. було також повідомлено про кометаболічну деструкцію флуорантену і бенз[а]пірену [72]. Культура *Pseudomonas* (штам NCIB 9816), яку вирощували на сукцинаті та саліцилаті, розкладала флуорантен у малих концентраціях (близьких до розчинності у воді). Наприкінці 1980-х років уявлення щодо біологічного розкладання ПАВ було дещо розширено. Так, M.A. Heitkamp, C.E. Cerniglia [73] виділили з навколишнього середовища бактеріальну культуру, яка могла піддавати екстенсивній деструкції високомолекулярні ароматичні вуглеводні, що склалися з чотирьох ароматичних кілець. Описано виділення з осаду поблизу родовища нафти грампозитивної палички, яка протягом 2 тижнів під час росту на живильному середовищі кометаболічно розкладала (0,5 мг/л) флуорантен, пірен, 1-нітропірен, 3-метилхолантрен, 6-нітрохризен і бенз[а]пірен. Тоді ж W.R. Mahaffey та співавт. [74] вперше запропонували схему одного із шляхів біодеструкції високомолекулярних аренів. Після того як штам *Beijerinckia* sp. B1 (пізніше його визначено як *Sphingomonas yanoikuyae* [75]) було індуковано біфенілом, *m*-ксилолом і саліцилатом, він набув здатності окиснювати таку речовину, як бенз[а]антрацен до трьох *o*-гідроксиполіароматичних кислот, які за допомогою методів ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) і мас-спектральних досліджень визначено як 1-гідрокси-2-антранілова кислота, 2-гідрокси-3-фенантрілова і 3-гідрокси-2-фенантрілова кислоти. До-

слідження мінералізації бенз[а]антрацену з [^{14}C] також показали, що під час біодеструкції утворювався $^{14}\text{CO}_2$. J.G. Mueller та співавт. 1989 р. [76] продемонстрували, що бактерії можуть використовувати ПАВ як єдине джерело вуглецю і енергії. Так, асоціація мікроорганізмів, яку було виділено з території, забрудненої креозотом, мала здатність розкласти флуорантен, який знаходився у середовищі як єдина поживна речовина. Крім того, під час росту на флуорантені зазначені мікроорганізми були здатні до біотрансформації інших високомолекулярних аренів концентрацією від 0,3 до 2,3 мг/л.

W.D. Weissenfels та співавт. [77] виділили з ґрунту культуру *Alcaligenes denitrificans* WW1, яка розкладала фенантрен, флуорен і флуорантен у чистій культурі. Флуорантен розкладався зі швидкістю 0,3 мг/мл за добу, пірен і бенз[а]антрацен піддавалися деструкції кометаболічно [77, 78]. Ідентифікація продуктів метаболізму вказала на те, що процес біодеструкції відбувався діоксигеназним шляхом. За допомогою спектрофотометричних досліджень у діапазоні ультрафіолетових променів, ЯМР і мас-спектрометрії було виявлено утворення таких метаболітів, як 7-гідроксіаценафтілен, 7-аценафтенон і 3-гідроксиметил-4,5-бензокумарин. Незалежно від W.D. Weissenfels J.G. Mueller та співавт. [76] опублікували результати своїх досліджень стосовно біодеструкції змішаною культурою високомолекулярних ароматичних сполук, які містяться в креозоті. Зокрема, із цієї змішаної культури мікроорганізмів виділено штаб *Pseudomonas (Sphingomonas) paucimobilis* ERA505, який здатний використовувати флуорантен як єдине джерело вуглецю та енергії [76, 79]. Це демонструвалося зменшенням концентрації флуорантену у водному розчині, збільшенням бактеріальної маси і наявністю метаболітів флуорантену в культуральному середовищі. Штаб також було досліджено на здатність до деструкції бенз[б]флуорену, бенз[а]антрацену, кризену і пірену. Виявлено, що усі ці сполуки (вони були мічені радіоактивним ізотопом ^{14}C), крім пірену, кометаболічно окиснювались, про що засвідчила наявність $^{14}\text{CO}_2$ в газовій фазі [80].

Біологічну деструкцію флуорантену також було досліджено I. Kelley та співавт. [81–83]. Дослідження проводили зі штамом *Mycobacterium* sp. PYR-1. Ця культура була здатна розкласти до 95 % флуорантену концентрацією 17 мг/л за 24 год. Цікаво, що коли штаб PYR-1 було внесено до ґрунту і природної води, швидкість мінералізації цієї сполуки збільшилася. Автори припускають, що підвищення швидкості розкладання відбулося завдяки наявності аборигенної мікрофлори. Серед продуктів метаболізму було виявлено 9-флуоренон-1-карбонову кислоту, пізніше ідентифіковано 8-гідрокси-7-метоксифлуорантрен, 9-гідрокси-флуорен, 9-флуоренон, 1-ацетонафтенон, 9-гідрокси-1-флуоренкарбонову кислоту, фталеву кислоту, 2-кар-

боксібензальдегід, бензойну кислоту, адипінову та фенілоцтову кислоти. Запропоновано схему біологічного перетворення флуорантену (рис. 2).

Чимало дослідницьких груп вивчали бактеріальне розкладання такого ПАВ, як пірен; ідентифіковано метаболіти і запропоновано шляхи його деструкції. Так, з осаду водойми навколо території видобутку вугілля виділено культуру *Mycobacterium* sp., яка під час росту в мінеральному середовищі із загальнодоступними поживними речовинами була здатна до окиснювання пірену [41, 84, 85]. З'ясовано, що за катаболізм пірену відповідали індукційні ферменти [85]. За допомогою рідинної хроматографії високого тиску визначено три продукти метаболізму цієї речовини: *цис*-4,5-пірендигідродіол, *транс*-4,5-пірендигідродіол і піренол. Інші чотири продукти – 4-гідроксіперинафтенон, 4-фенантраценова, фталева і корична кислоти – виявлено завдяки спектрофотометричним дослідженням в ультрафіолетовій зоні, ЯМР, газовій хроматографії та мас-спектрометрії. Основним метаболітом, який ідентифіковано у найбільшій кількості, була 4-фенантренова кислота.

Цікаво, що виявлення в культуральному середовищі *цис*- і *транс*-4,5-дигідродіолів дало підставу пропонувати різні шляхи біодеструкції на початкових стадіях окиснення пірену. Змішана культура, у складі якої була *Mycobacterium* sp., виявилася здатною до мінералізації більш розширеної групи ПАВ, зокрема пірену й бенз[а]пірену. Щоправда, розкладання пірену цією змішаною культурою було кометаболічним. Збільшення концентрації поживних речовин у мікрокосмі уповільнювало її деструкцію. Цей факт автори пояснюють швидким ростом біомаси тих бактеріальних культур, які використовують в процесі метаболізму доступніші речовини, ніж пірен, тим самим пригнічуючи розвиток *Mycobacterium* sp.

Шляхи біодеструкції пірену були також запропоновані групою С.Е. Cerniglia [86] (рис. 3), а пізніше V. Joaquim та співавт. [87].

Ключові моменти цього шляху підтверджено після ідентифікації метаболітів, які виділено із культурального середовища з піреном після інкубації штабів: *Mycobacterium* sp. RJGII-145, *Mycobacterium flavescens* [88], *Mycobacterium* sp. KR2 [89]. Для двох останніх штабів пірен був єдиним джерелом вуглецю та енергії.

R.J. Grosser та співавт. [90, 91] виділили з ґрунту штаб *Mycobacterium* sp. RJGII-135, який також використовував пірен як єдине джерело вуглецю та енергії, а пізніше автори ідентифікували три проміжні продукти розкладання цієї ароматичної сполуки. Дві з них (4-фенантренкарбонова кислота і 4,5-пірендигідродіол) ідентифіковано уже під час дослідження метаболітів, які утворювалися при інкубації штабу *Mycobacterium* sp. PYR-1 у середовищі з піреном [92], а третім метаболітом, що розглядаються як найвірогідніший, визначено 4,5-фенантрендикарбонову кислоту [86].

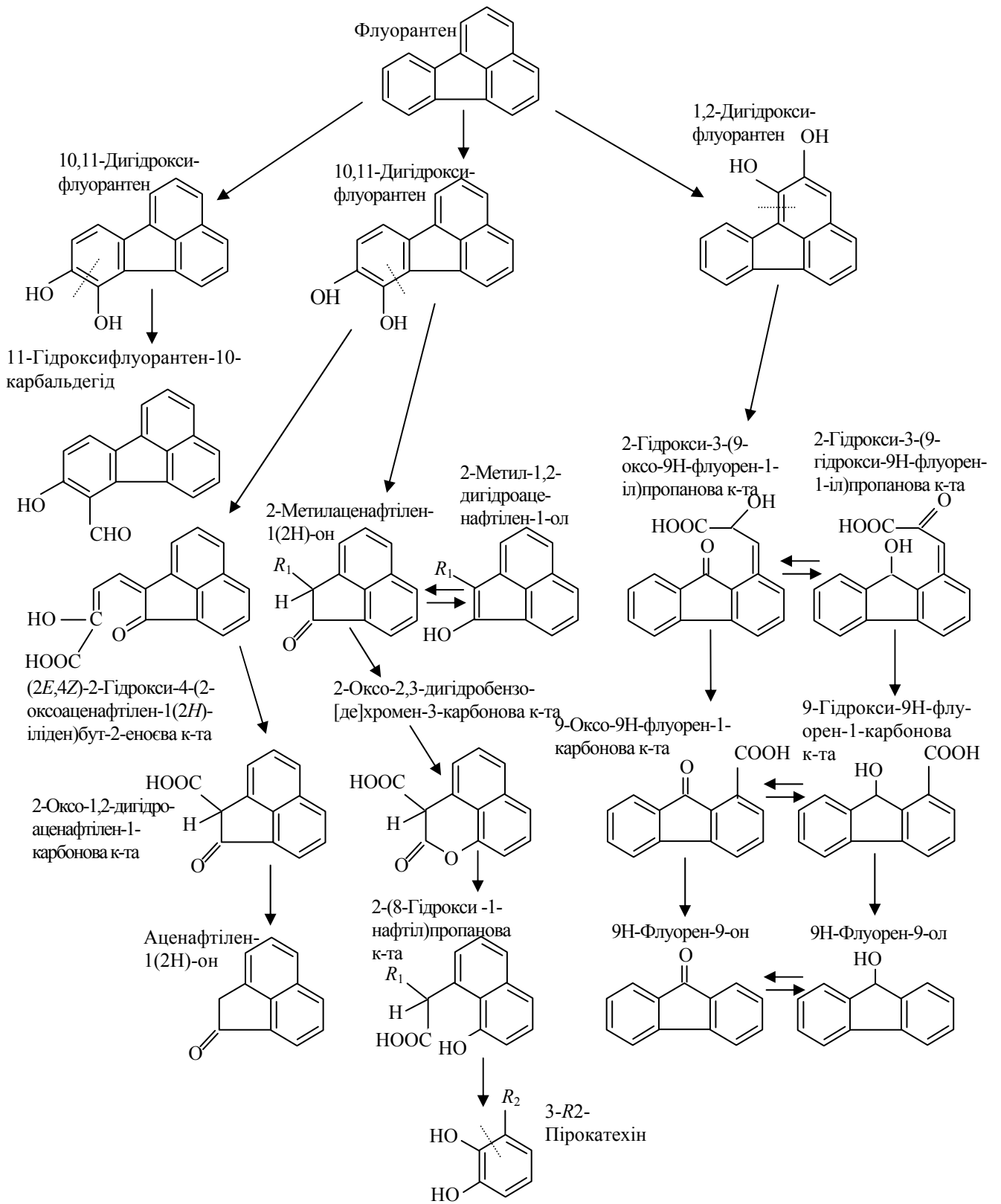


Рис. 2. Шляхи біологічного розкладу флуорантену [108]

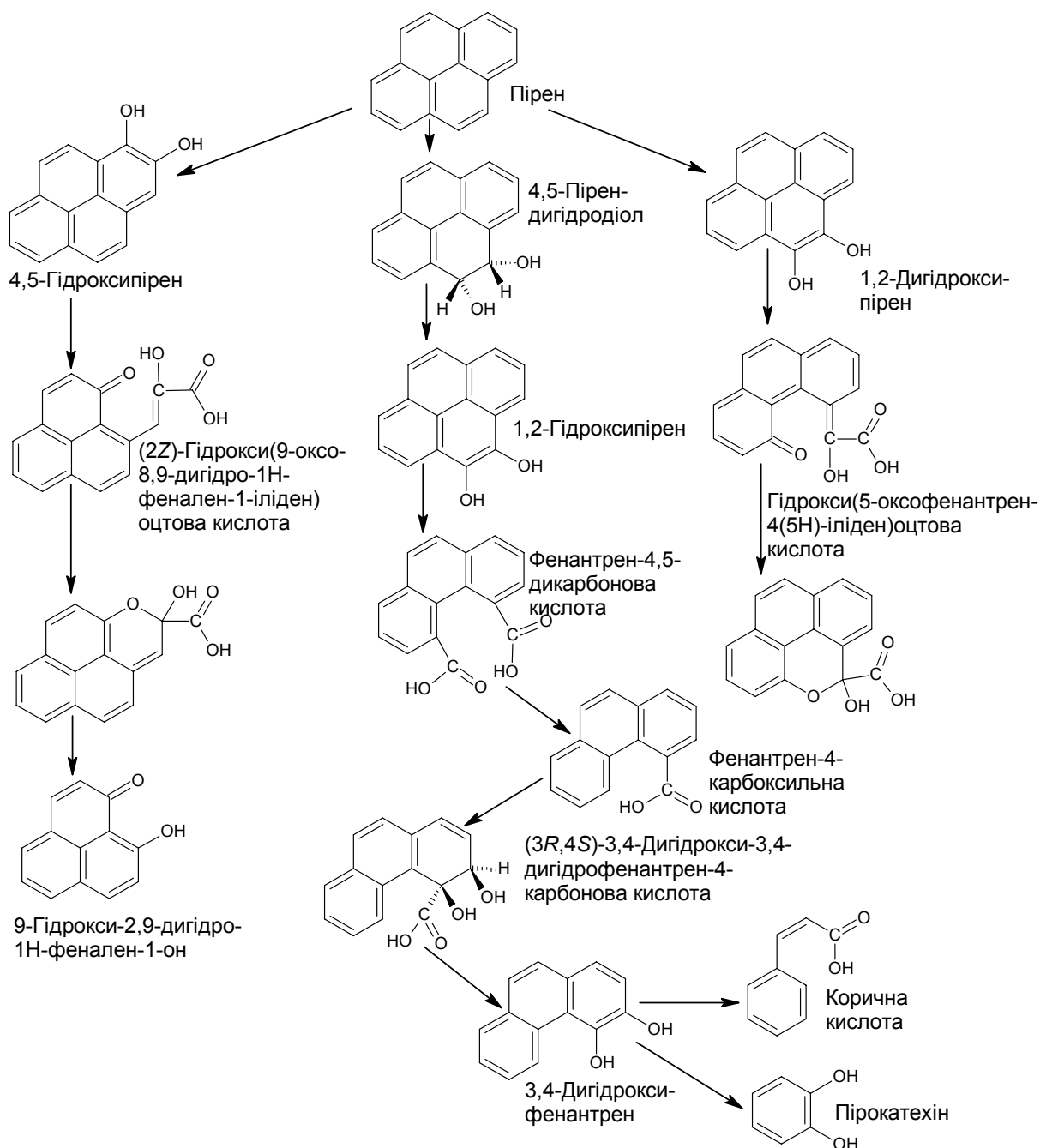


Рис. 3. Шляхи біологічного розкладання пірену [86]

Із забруднених прісноводних водойм виділено штам *Mycobacterium* sp. CH1, який здатний мінералізувати флуорантен і пірен, а також широкий діапазон розгалужених алканів і *n*-алканів [93]. Однак неможливість гібридизації штаму CH1 з геном *nahAc* засвідчила, що ферментна система, яка бере безпосередню участь у метаболізмі ПАВ, не пов'язана з діоксигеназним шляхом деструкції нафталіну.

М. Bouchez та співавт. [94, 95] вивчали здатність до росту шести бактеріальних культур *Rhodococcus* sp. у бінарних системах ароматичних вуглеводнів. Усі чисті культури виявилися здатними до кометаболічного розкладання пірену і флуорантену; також спостерігали явища інгібування та синергічні взаємодії. Інгібування

найчастіше виявлялося тоді, коли один ПАВ був більш розчинним у воді, ніж інший, доданий первісно.

На сьогодні в літературі є досить незначна кількість інформації щодо біодеструкції чистими або змішаними культурами аренів з п'ятьма або більше ароматичними кільцями. Більшість із цих робіт спрямована на вивчення деструкції бенз[*a*]пірену, який є потенційно небезпечним для здоров'я людини. Ця речовина канцерогенна і може стимулювати розвиток неоплазії. Дослідження засвідчили значну стійкість бенз[*a*]пірену до окиснення в навколишньому середовищі [40, 86, 96–99].

За даними S.E. Herbes і L.R. Schwall [39], розкладання такої сполуки, як бенз[*a*]пірен, на забруднених нафтою територіях спостерігається протягом більше 3

років, а в незабруднених осадах термін біотрансформації цієї речовини становить понад 60 років. Пізніші праці дають оптимістичніші висновки щодо біодеструкції зазначеної сполуки. Так, L.M. Carmichael і F.K. Pfaender [100] показали, що мінералізація бенз[а]пірену в звичайному ґрунті становила від 2 до 9 % із 136 нг/г за 8 тижнів, а на давно забруднених від вугільної промисловості територіях руйнування цієї речовини – 25 % із 84 нг/г за 225 днів інкубації.

Виявлено кометаболічну мінералізацію [¹⁴C] бенз[а]пірену, концентрація якого в ґрунті становила 67–80 мг/кг: за 100 днів інкубації близько 40 % сполуки перетворювалося на CO₂, якщо аборигенну мікрофлору ґрунту забезпечували відповідним косубстратом [101]. Усі зазначені біотрансформації відбувалися в умовах кометаболізму. Досі не виявлено, щоб бенз[а]пірен використовувався як єдине джерело вуглецю та енергії чистими або змішаними культурами бактерій.

У праці J. Schneider та співавт. [91], описано ідентифікацію продуктів окиснення бенз[а]пірену культурою *Mycobacterium* sp. RJGII-135, яку вирощували на суміші дріжджового екстракту, пептону і розчинного крохмалю. За допомогою методу мас-спектрометрії ідентифіковано метаболіти: *цис*-7,8-бенз[а]пірен-дигідродіол, 4,5-кризендикарбонова кислота, *цис*-4-(8-гідроксипірен-7-іл)-2-оксо-3-бутенова кислота (або *цис*-4-(7-гідроксипірен-8-іл)-2-оксо-3-бутенова кислота) і 7,8-дигідропірен-7-карбонова кислота (або 7,8-дигідропірен-8-карбонова кислота) (рис. 4). Автори не визначили, як відбувається окиснення: мета- (через 7,8 зв'язок) чи орто-шляхом (через 9,10 зв'язок), тому можлива наявність двох продуктів метаболізму.

Дослідження біодеструкції ПАВ потребують детального вивчення кометаболічного розкладання ксенобіотиків. Це питання є актуальним, адже більшість мікроорганізмів – деструкторів поліциклічних аренів – здатна трансформувати суміші ароматичних субстратів, наявних у природному середовищі [102–112]. Чимало досліджень спрямовано також на вивчення розкладання суміші ПАВ змішаними культурами в лабораторіях і на полях біоремедіації [113, 114].

Селективне видалення окремих аренів із сирової нафти широко висвітлено в монографії під редакцією R.M. Atlas [115]. Результати усіх зазначених досліджень збігаються в тому, що процес розкладання багатьох ароматичних речовин, зокрема високомолекулярних, забезпечується комплексом ферментів, аналогічних тим, які безпосередньо задіяні у процесі розкладання нафталіну, тобто шляхом утворення дигідродіолів. Відмінність полягає лише в напрямі – орто- чи мета-шляху – біодеструкції [49, 116].

М. Grifoll та співавт. [116] запропонували схему початкової фази шляху деструкції нафталіну, 2,3-диметилнафталіну, антрацену, фенантрону і дибензтіофену (рис. 5). Формування цих метаболітів поясню-

ють діоксигеназним розривом ароматичного кільця.

У цій праці досліджено розкладання різних ПАВ як субстратів у чистому вигляді, так і їх суміші. Культура *Pseudomonas cepacia* F297 використовувала флуорен як єдине джерело вуглецю та енергії. Накопичення у культуральному середовищі під час росту культури продуктів розкладання, яке проходило за мета-шляхом, засвідчило, що флуорен руйнувався за механізмом, аналогічним руйнуванню нафталіну, коли насамперед іде гідроксилування ароматичного кільця, потім дециклізація й утворення пірувату. Запропоновано схему шляху утилізації флуорену (рис. 6).

До того ж штам мав властивість використовувати в процесі метаболізму доволі широкий спектр ароматичних сполук, включаючи нафталін, 2,3-диметилнафталін, фенантрен, антрацен і дибензотіофен. Клітини штаму, індуковані флуореном, були здатні перетворювати 2,6-диметилнафталін, біфеніл, дибензофуран, аценафтен та аценафтілен, які, до речі, в чистому вигляді не підтримували ріст культури. Ідентифікація продуктів, які утворювались у культуральному середовищі під час біодеструкції зазначених субстратів, вказала на те, що ферментний комплекс штаму *P. cepacia* F297 ініціював такі реакції: окиснення і розрив ароматичних кілець (очевидно, з використанням пірувату для росту); окиснення метилових груп; окиснення метиленових груп; окиснення гетероциклів сірки (рис. 7).

Досліджувана культура *P. cepacia* F297 здатна розкладати ПАВ, які входять до складу креозоту, а також наявні продукти їх мінералізації (рис. 8). Є дані, які засвідчують, що в чистих культурах штам, який був здатний до розкладання одних аренів, не приводив до деструкції інших [49, 80, 83].

Вирішення цієї проблеми може бути знайдено в результаті дослідження співокиснення, особливо тоді, коли продукти деструкції одних ароматичних сполук викликають розклад інших.

Я.М. Сорока та співавт. [117] показали, що розкладання ароматичної сполуки може йти шляхом утворення, з одного боку, 1-[(*E*)-2-карбоксивініл]-2-нафтойної кислоти, з іншого – (2-гідрокси-1-нафтіл)-2-оксобут-3-енової кислоти (рис. 9). Таким чином, спостерігали утворення щавлевої кислоти і 1,2-дикарбоксінафталіну, маленової кислоти і 1-гідрокси-2-нафтойної кислоти, оксомаленової і 2-гідрокси-нафтойної кислоти. Маленова кислота під дією малонілдекарбоксілази перетворюється на піруват, а з оксомаленової кислоти після декарбоксілювання утворюється гліоксилова кислота. Піруват, щавлева та гліоксилова кислоти в подальшому використовуються бактеріальною клітиною як в біосинтетичних, так і в енергетичних процесах, залучаючись до циклу трикарбонових кислот.

Проте в працях [117, 118] зазначається, що процес біоруйнування може відбуватися різними паралельни-

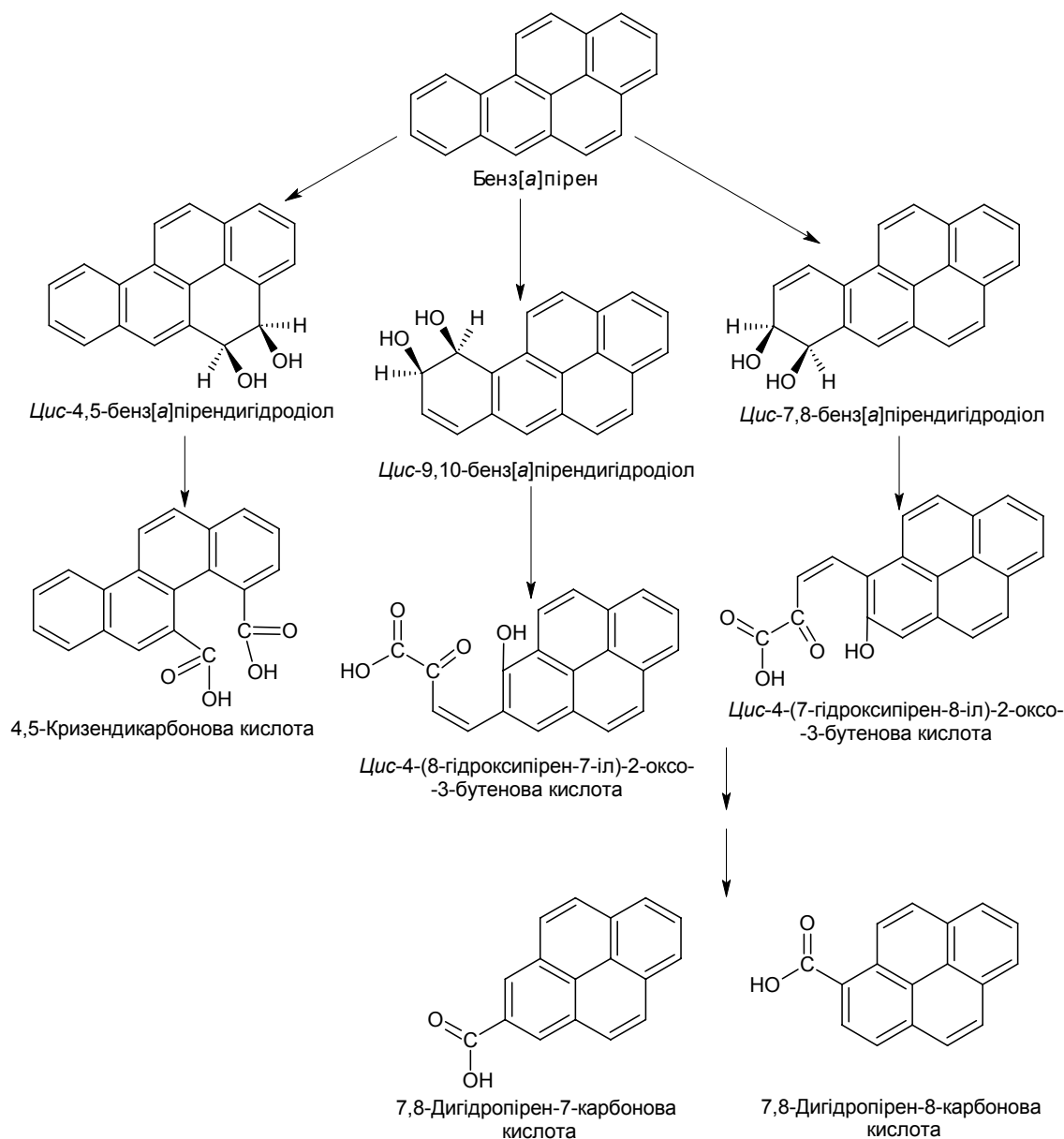


Рис. 4. Шляхи біологічного розкладання бенз[а]пірену в процесі інкубування культури *Mycobacterium* sp. RJGII-135 [91]

ми шляхами, тобто розрив ароматичного кільця може проходити між атомами C1 і C2, C3–C4, а також C9–C10, що підтверджувалось наявністю в культуральному середовищі таких сполук, як 9-гідроксифлуорен, *a,a'*-дифенова кислота, 1-аценафтенол, нафтенова кислота, гідроксинафтойна, карбоксивінілнафтойна і нафтойна кислоти та ін. Виявлені метаболіти, які утворювалися в процесі деструкції фенантрени, є безпечними для навколишнього середовища і таким чином не спричиняють повторного забруднення. Високомолекулярні сполуки, які утворювалися на початкових стадіях окиснення фенантрени, були нестійкими за наявності штаму *P. fluorescens* 3. Процес біодеструкції за участю цього штаму відбувався з утворенням кінцевих продуктів – CO₂ і H₂O [117, 118].

М.А. Бабошиним та співавт. [119] запропоновано шлях біодеструкції фенантрени культурами *Rhodococ-*

cus rhodnii 135, *P. fluorescens* 26K і *Arthrobacter* sp. K3 (рис. 10, 11). Авторами показано, що деструкція фенантрени відбувається з утворенням таких поміжних метаболітів, як 3-гідроксифенантрен (*R. rhodnii* 135, *Arthrobacter* sp. K3) і фенантрон (*P. fluorescens* 26K), але в такому разі не зрозуміло, яким чином розривається ароматичне кільце.

Утворення фенантрени взагалі було б можливим, якби процеси відновлення й окиснення відбувалися одночасно. Можна було б припустити, що одночасно (наслідком чого власне й є утворення фенантрени) в тому разі, якщо мікроорганізми іммобілізовані на носіях (за умов щільного обростання носіїв біомасою) або утворюють скупчення, всередині яких відсутній доступ до кисню, а біотрансформація речовини не зупиняється. Нещодавно (2006) в Інтернет-просторі було опубліковано шляхи біологічного розкладання фенантрени

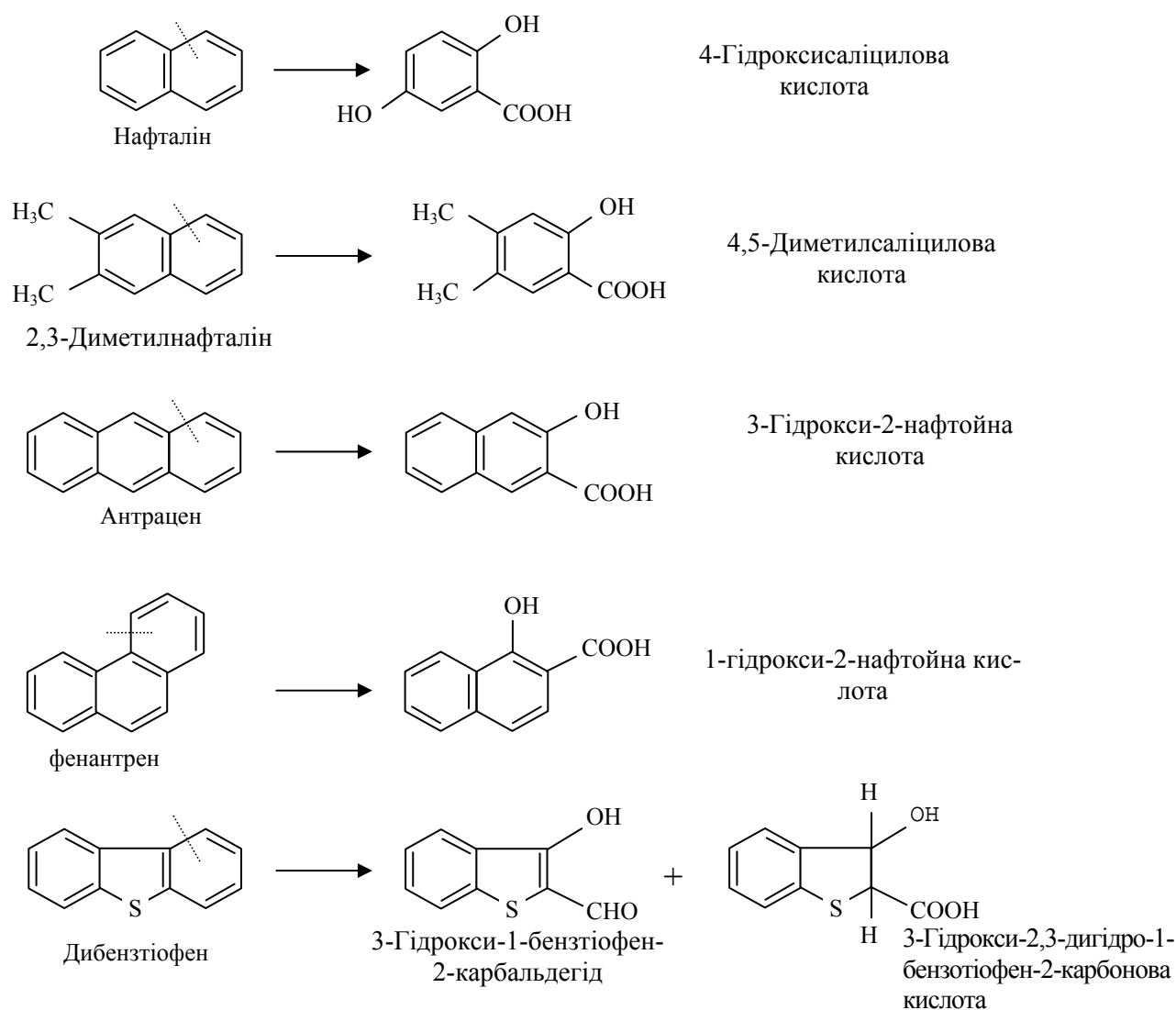


Рис. 5. Метаболіти, які були ідентифіковані в культуральних рідинах після інкубування культури *P. ceracia* F297 з різними субстратами [116]

такими мікроорганізмами, як *Aeromonas* sp. s45p1, *Pseudomonas* sp. s47p1,s7k5, морськими *Cyanobacterium*, *Streptomyces flavovirens*, *Synechococcus* sp. PR-6 [120].

Роль поверхнево-активних речовин у деструкції поліциклічних ароматичних вуглеводнів

Низька розчинність ПАВ у воді обмежує їх доступність для мікроорганізмів, що є потенційною проблемою для біоремедіації територій, забруднених аренами. Для підвищення біодоступності цих гідрофобних сполук було запропоновано поверхнево-активні речовини (ПАР) [121–124]. Їх використання у процесі біодеструкції ксенобіотиків може прискорити руйнування останніх. ПАР є сполуками, молекули яких здат-

ні із об'єму істинного або колоїдного розчину концентруватися на межі розділу фаз (рідина–газ, рідина–рідина чи рідина–тверде тіло) із зниженням вільної поверхневої енергії (поверхневого натягу). Дія ПАР зумовлена підвищеною молекулярною масою та особливістю будови молекул, які складаються з полярних (гідрофільних) і неполярних (гідрофобних) структурних одиниць. При розчиненні ПАР здатні дисоціювати на іони (іоногенні) або переходити у розчин в мономолекулярному стані (неіоногенні).

Завдяки своїм властивостям ПАР перешкоджають адсорбції ПАВ, а явище сольобілізації збільшує біодоступність цих ксенобіотиків для мікробних клітин.

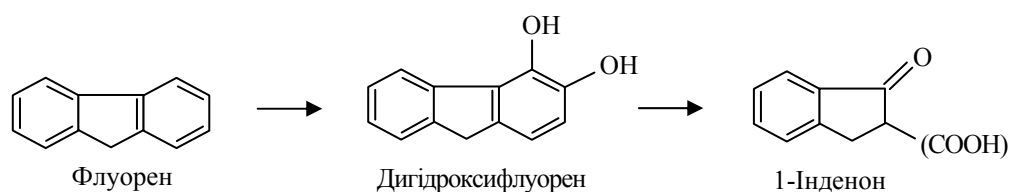
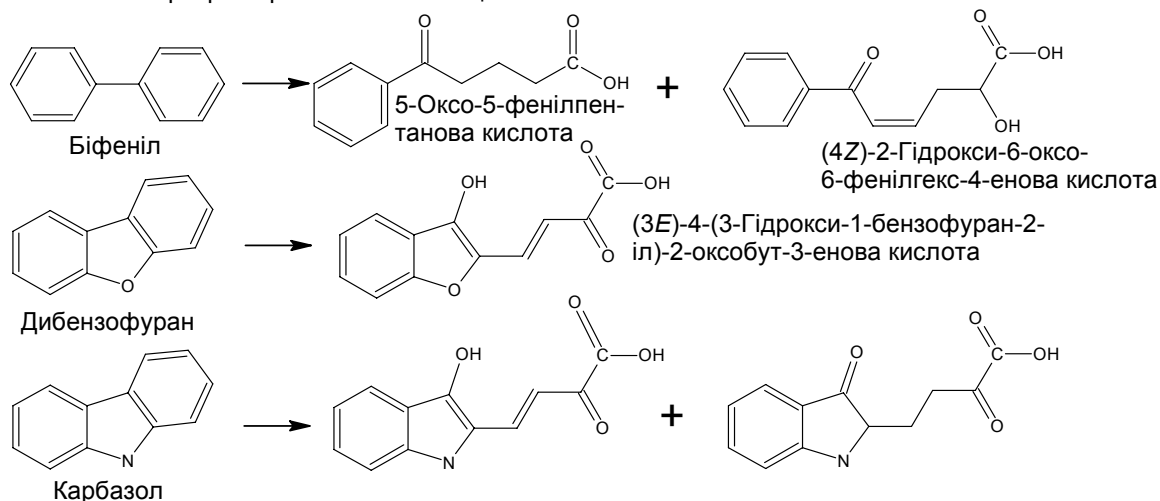
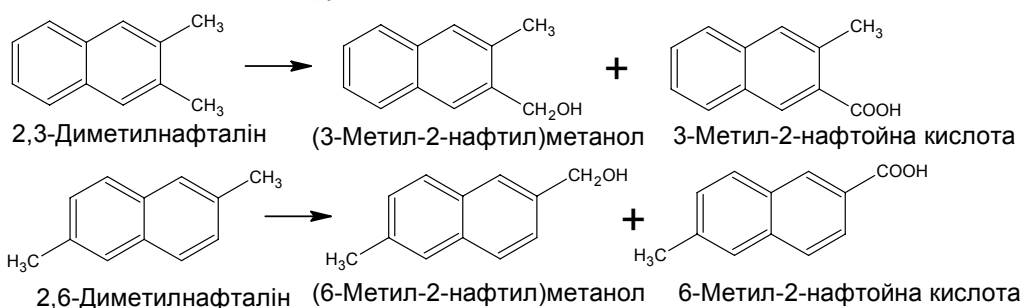


Рис. 6. Метаболічний шлях утилізації флуорену культурою *P. ceracia* F297

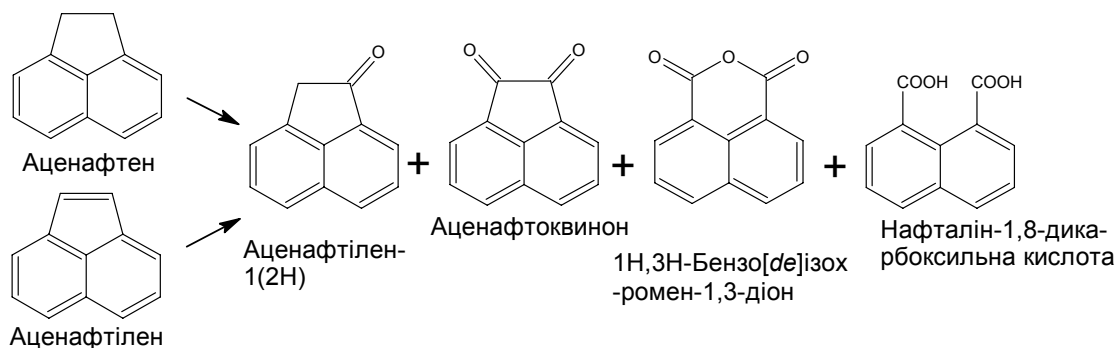
1. Окиснення і розрив ароматичного кільця:



2. Окиснення метильних груп



3. Окиснення метиленових груп



4. Окиснення сірчаного гетероциклу

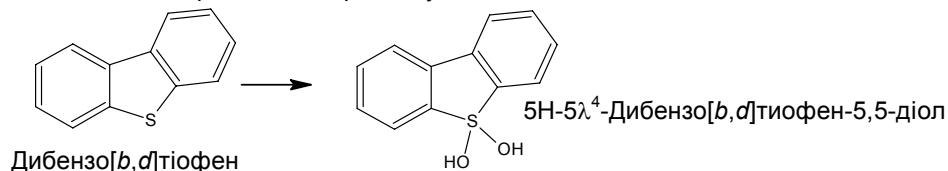


Рис. 7. Метаболіти, які виділено після інкубації *P.serasia* F297, індукованої флуореном, у середовищах з ПАВ [116]

Особливо корисними є неіоногенні ПАВ, які вже за низьких концентрацій (нижче ККМ) здатні до солубілізації аренів.

Р.А. Willumsen та співавт. показали [125], що швидкості мінералізації флуорантену чотирма різними культурами, які мали здатність розкласти зазначену речовину, за наявності неіоногенних ПАВ, зокрема Тритону X-100 і Tween 80, різнилися. Автори дійшли висновку,

що оптимальні умови мінералізації ПАВ можуть бути знайдені після ретельного вивчення шляхів розкладання ксенобіотиків і умов інкубації для кожної культури. Вплив ПАВ на розкладання ПАВ може бути різним: від інгібування до стимуляції процесу біодеструкції. Щодо цього було запропоновано різні пояснення [126–131]. Зокрема, зменшення швидкості біодеструкції за наявності ПАВ автори [126, 131, 132] пояснюють

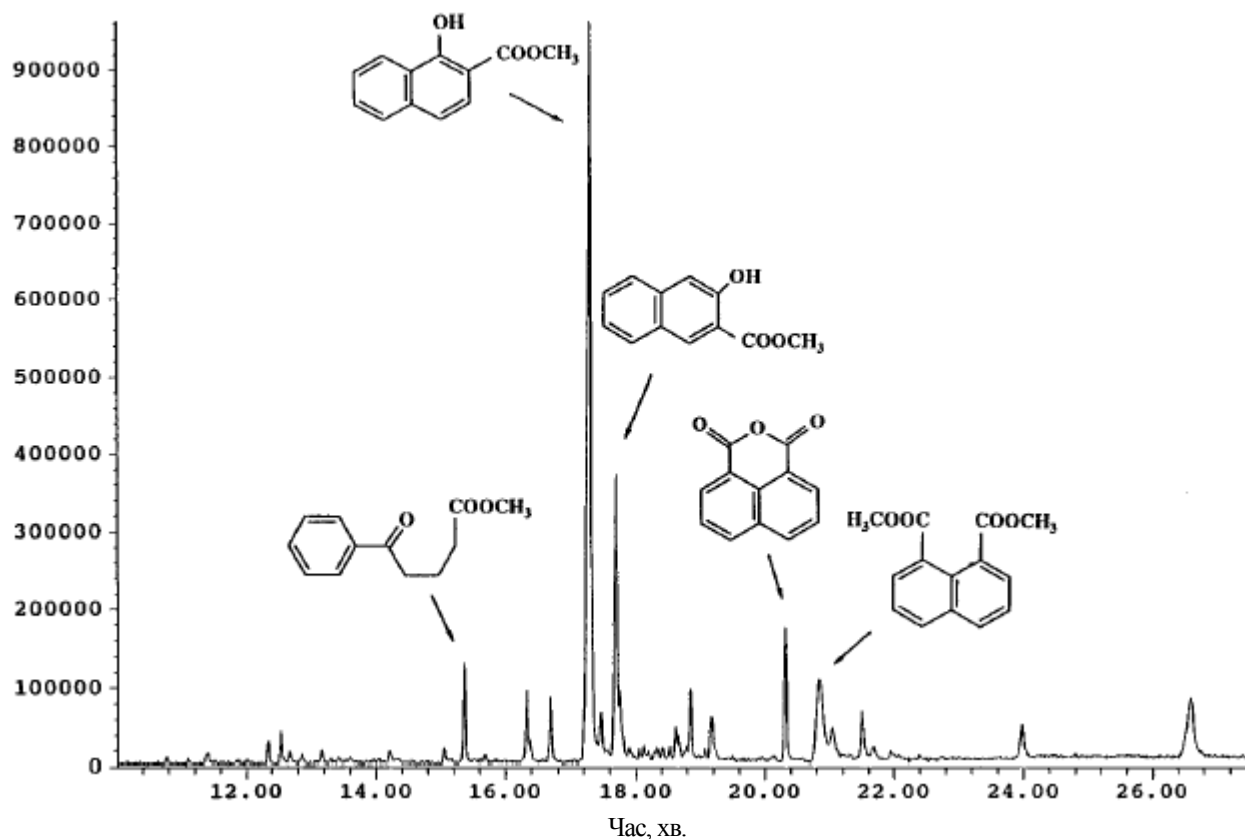


Рис. 8. Сполуки, виявлені під час мінералізації креозотних речовин культурою *P. cepacia* F297 за 6 тижнів інкубації [116]

замиканням вуглеводнів у міцели сурфактанту. Вважається, що у цьому випадку мікроорганізми не мають прямого доступу до речовини, яка знаходиться всередині міцели, і це може ускладнювати процес біологічного розкладання поліциклічних аренів. Водночас, під впливом ПАР підсилюється здатність до розчинення цих гідрофобних сполук, що сприяє збільшенню швидкості мінералізації останніх.

Різні результати виявлено навіть в межах одного дослідження. Наприклад, додавання моноцукридного біосурфактанту до суглинки алевриту гальмувало мінералізацію фенантрону штамом *Pseudomonas* sp. UG14r, але цей самий біосурфактант тієї ж концентрації збільшив мінералізацію фенантрону в разі додавання його до ґрунту, який був забруднений креозотом [133]. Тритон X-100 подвоював швидкість мінералізації флуорантену штамом *Sphingomonas paucimobilis* EPA505 лише за наявності катіонів кальцію. У тому випадку, коли катіони кальцію були відсутні, флуорен не піддавався мінералізації. Автори припускають, що Тритон X-100 негативно впливає на функціонування цитоплазматичної мембрани клітин цієї культури [134]. Р.А. Willumsen і Е.Арвін [135] також описали кінетику розкладання флуорантену культурою *S. paucimobilis* EPA505 за наявності ПАР Тритон X-100.

У праці Т. Варкау та співавт. [136] показано, що біо-емульгатор *alasan* здатний стимулювати розчинність

флуорантену у воді, тим самим прискорюючи процес мінералізації цієї речовини. Досить наочно показано вплив емульгаторів у досліді з культурою *Pseudomonas stutzeri* P16 [137], яка ніяк не впливала на кристалічний фенантрен і мінералізувала лише фенантрен, який був розчинений у воді завдяки впливу сурфактантів. S.J. Grimberg та співавт. [137] показали, що під час інкубації *P. stutzeri* P16 у середовищі з фенантреном за відсутності ПАР мінералізація фенантрону відбувалася дуже повільно порівняно з тривалістю того досліді, коли сурфактант був у наявності. Пояснюється це тим, що швидкість розчинення фенантрону не була достатньо високою протягом мінералізації фенантренової сполуки, щоб швидко поповнювати культуральне середовище ксенобіотиком розчиненої фази. Внаслідок цього лінійний ріст *P. stutzeri* P16 спостерігали лише тоді, коли концентрація розчиненої фази фенантрону наближувалася до нуля, що вказувало на обмеження росту досліджуваної культури в результаті повільного розчинення самого фенантрону. Проте у разі додавання ПАР Tergitol NP-10 приріст біомаси значно збільшувався, а швидкість деструкції фенантрону зростала залежно від швидкості солубілізації. До того ж попередні дослідження показали, що Tergitol NP-10 не впливає на ріст *P. stutzeri* P16 під час інкубації на пептоні [132].

Однак синтетичні ПАР самі є достатньо стійкими забруднювачами водних і земельних ресурсів. Найкорисніше використовувати мікроорганізми, які здатні

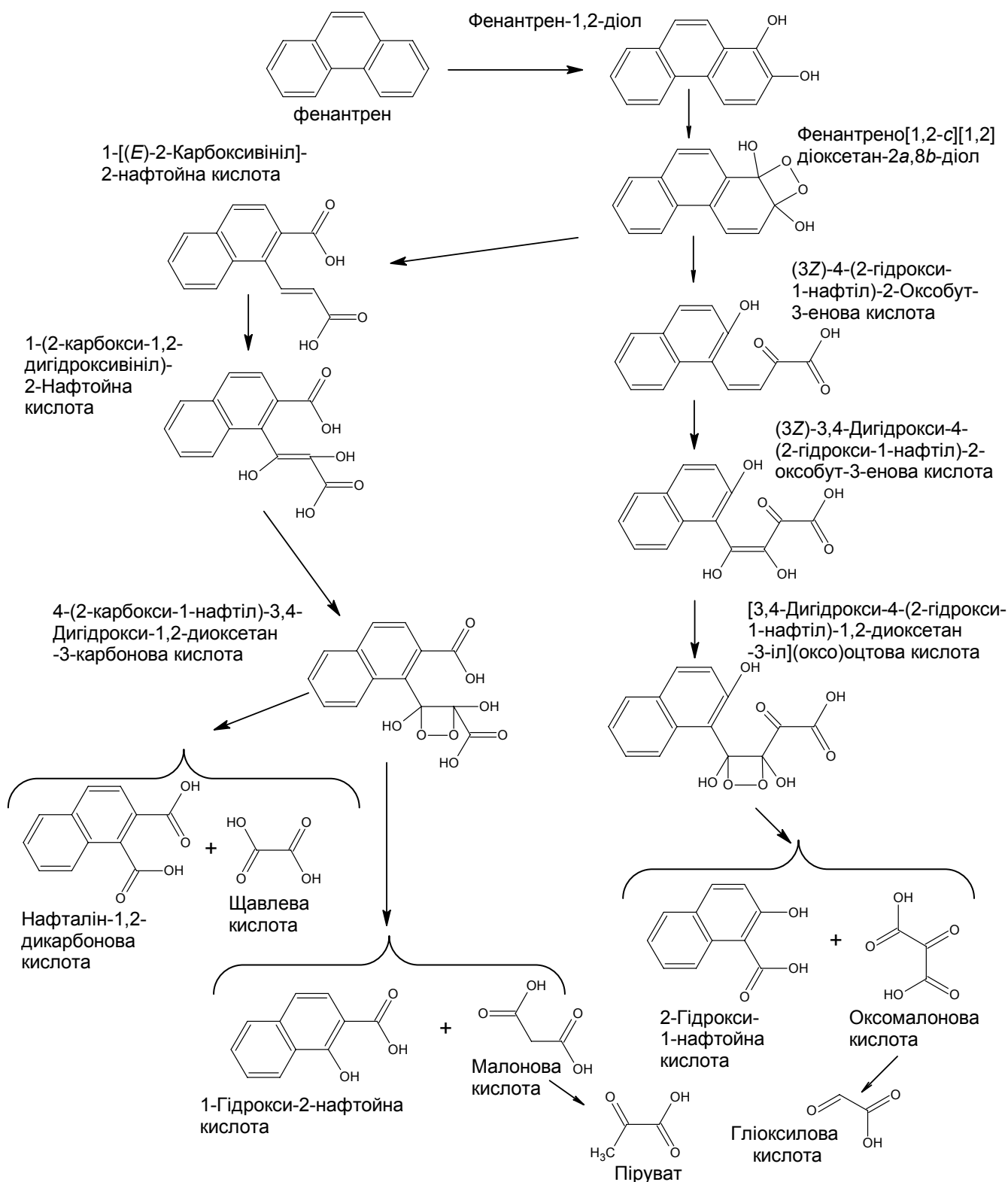


Рис. 9. Шлях розкладу фенантрєну культурою *Pseudomonas fulvorescens* 3 [117]

самостійно синтезувати біосурфактанти і одночасно мінералізували ПАВ. До того ж ПАР біологічного походження не є стійкими ксенобіотиками, а тому і не спричинюють вторинного забруднення навколишнього середовища.

Отже, вивчення бактеріальних культур, які були б здатні до синтезу біосурфактантів, соліобілізуючих ПАВ, і до активного використання їх в процесі метабо-

лізму, є найкориснішим для прискореного відновлення забруднених зон навколишнього середовища. Так, із забрудненого нафтопродуктами ґрунту виділені мікроорганізми – деструктори флуорантену, здатні продукувати біосурфактант [138]. Дослідження у цьому напрямі надзвичайно цікаве і має бути більш корисним стосовно біоремедіації забруднених територій навколишнього середовища, адже внесення до біоценозу додаткових

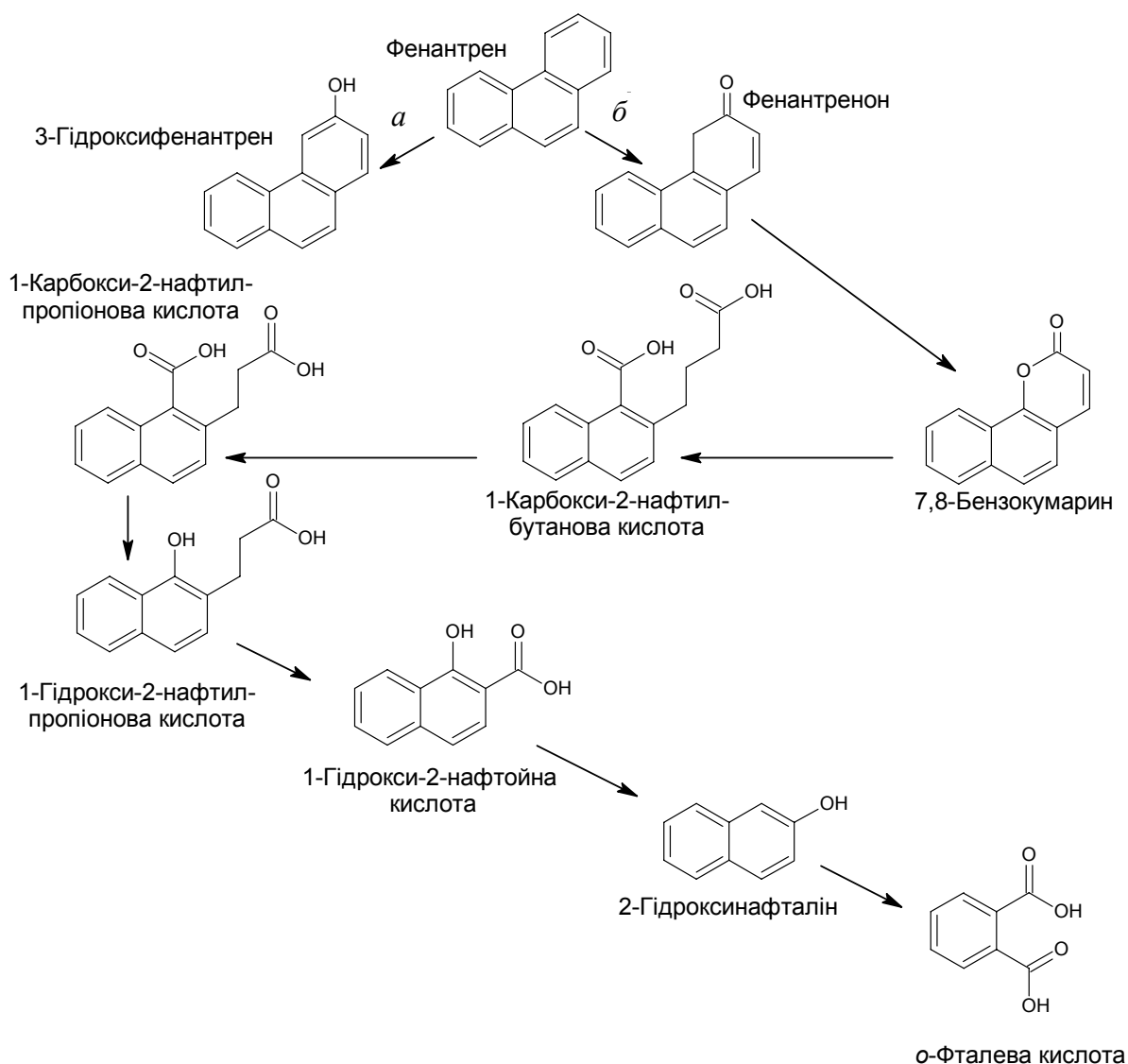


Рис. 10. Схема перетворення фенантрена штамми *a* – *R.rhodii* 135, *b* – *P.fluorescens* 26 K [119]

ПАВ з метою прискорення процесу самоочищення небажане внаслідок можливого вторинного забруднення.

Вплив гумінових речовин на біодеструкцію поліциклічних ароматичних речовин

ПАВ, що надходять у природне середовище, можуть зв'язуватись зі сполуками, типу гумінових речовин, зазвичай наявних в ґрунтах і донних відкладеннях. Утворення комплексів ксенобіотиків з макромолекулярною органічною речовиною потребує докладнішого вивчення хімічної структури цих речовин для пошуку можливих підходів щодо їх мінералізації. Кількісні аспекти трансформації поліциклічних аренів (формування продуктів біологічної трансформації) досліджено за допомогою мічених атомів вуглецю (^{14}C) [139, 140]. Взаємодія ПАВ та їх метаболітів із макромолекулярною органічною речовиною в ґрунтах і водоймах за видом хімічного зв'язку може бути як ковалентною (естери, етери, зв'язок вуглець–вуглець), так і нековалентною (гідрофобна сорбція, електрохімічний і водневий зв'язки) [141, 142]. Залежно від характеру зв'язку

ПАВ з іншою органічною речовиною змінюється і швидкість мінералізації таких комплексів. У першому випадку (утворення ковалентного зв'язку) швидкість мінералізації у новоутворених речовин може значно знижуватися [37]. А що стосується утворення комплексів арен–гумінова речовина за допомогою нековалентного зв'язку, то тут дослідження вказують на значне прискорення мінералізації ПАВ [143].

У праці J. Ortega-Calvo і C. Saiz-Jimenez [144] здійснено мінералізацію фенантрону за наявності гумінових фракцій та глини штамом *P. fluorescens*, який було виділено з ґрунту. Гумінова кислота і глина, окремо або в комбінації, значно скорочували період адаптації бактеріальної культури і прискорювали процес біологічної деструкції фенантрону. Гумінова кислота концентрацією 10 г/л стимулювала трансформацію ПАВ лише за наявності 10 г/л компонентів глини. Вищу швидкість мінералізації зареєстровано за наявності гумінових речовин концентрацією 100 мг/мл. Висловлено припущення, що сорбція фенантрону на цих компонентах

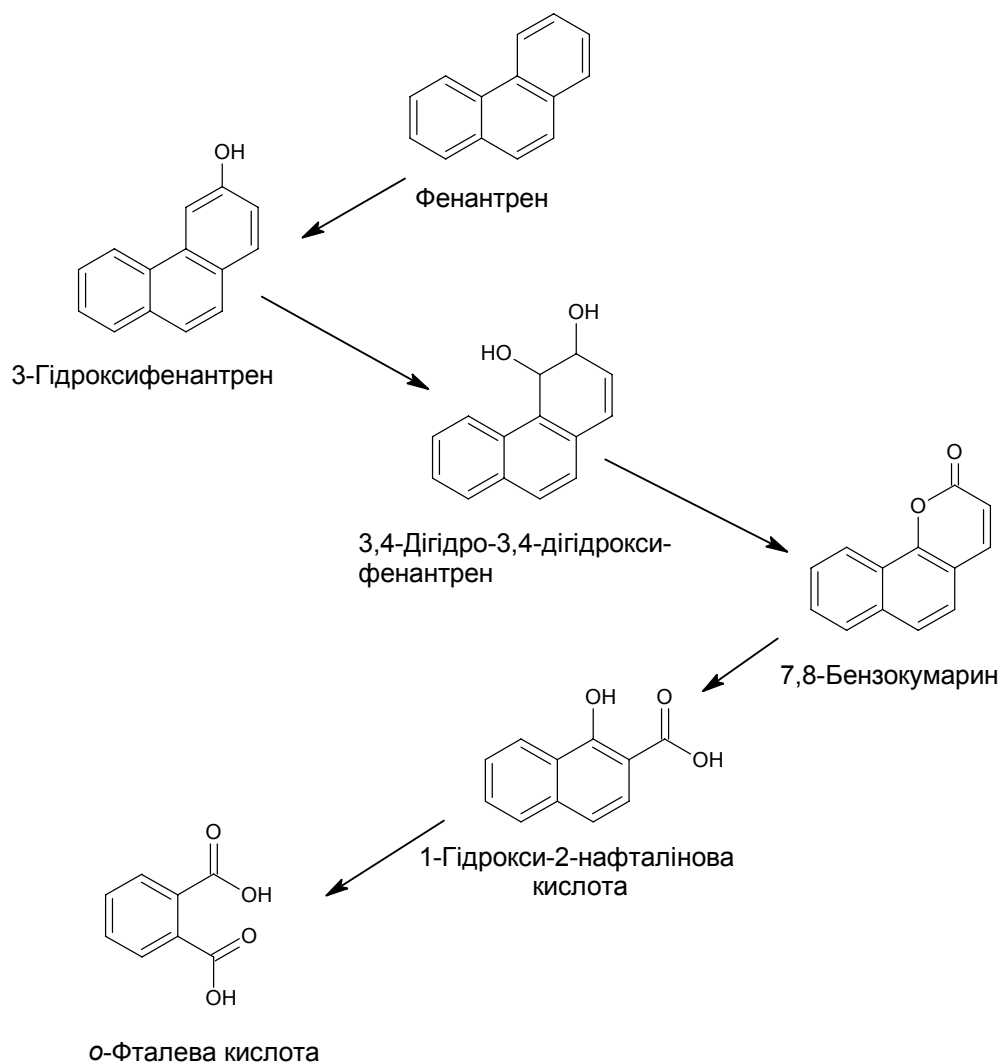


Рис. 11. Схема перетворення фенантрена штамом *Arthrobacter* sp. K3 [119]

грунту може призводити до вищої концентрації субстрату навколо бактеріальних клітин (головні компоненти ґрунту, які впливають на бактеріальну адсорбцію – органічна речовина і глиняні фракції) і тому може збільшувати його біодоступність. Прискорену трансформацію забруднення за наявності міжфазових взаємодій спостерігали також під час мінералізації інших ПАВ [144–149] типу фенолу [150] і бензиламіну [151, 152]. Збільшення електрохімічного потенціалу субстрату, на якому закріплювалися бактеріальні клітини, встановлено R.V. Subba-Rao і M. Alexander [153], які вивчали мінералізацію нафталіну в міжфазах: тверда речовина–рідина і рідина–рідина (рідинно-водна міжфаза). Бактерії піддавали мінералізації субстрат у міжфазах з більш високою швидкістю, ніж було передбачено за попередніми дослідженнями з мінералізацією нафталіну за звичайних умов. Подібні спостереження було зроблено щодо здатності *Pseudomonas putida* до розкладання нафталіну, який сорбувався на частинках ґрунту [154] та глини за наявності ПАВ [155, 156].

Подальше дослідження мікроорганізмів, які здатні

до розкладання досить стійких органічних сполук, таких, як вуглеводні нафти, зокрема селекція культур-деструкторів, вивчення їх фізіології, метаболічних шляхів тощо може значно прискорити видалення небезпечних речовин з навколишнього середовища і тим самим зменшити ризик руйнування біоценозів.

1. Kanaly R.A., Harayama S., *J. Bacteriol.*, 2000, **182**, 2059–2067.
2. Dua M., Singh A., Sethunathan N., Johri A.K., *Appl. and Microbiol. Biotechnol.*, 2002, **59**, 143–152.
3. Tabak H.H., Lazorchak J.M., Lei L., Khodadoust A.P., Antia J.E., Bagchi R., Suidan M.T., *Environ. Toxicol. and Chem.*, 2003, **22**, 473–482.
4. International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. – Lyons, France, Int. Agency for Research in Cancer, 1972–1990, 1–49.
5. Phillips D.H., *Nature*, 1983, **303**, 468–472.

6. Cerniglia C.E., Heitkamp M.A., *Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the aquatic environment*, U. Varanasi, Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 1989, 41–68.
7. Nestler F.H.M., *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 46–53.
8. Deschenes L., Lafrance P., Villeneuve J.-P., Samson R., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1996, **46**, 638–646.
9. Wang X., Yu X., Bartha R., *Environ. Sci. and Technol.*, 1990, **24**, 1086–1089.
10. Bos R.P., Theuws J.L.G., Leijdekkers C.-M., Henderson P.T., *Mutat. Res.*, 1984, **130**, 153–158.
11. Lim L.H., Harrison R.M., Harrad S., *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, **33**, 3538–3542.
12. Koeber R., Bayona J.M., Niessner R., *Ibid.*, 1999, **33**, 1552–1558.
13. Langworthy D.E., Stapleton R.D., Saylor G.S., Findlay R.H., *Appl. Environ. and Microbiol.*, 1998, **64**, 3422–3428.
14. Zeng E.Y., Vista C.L., *Environ. Toxicol. Chem., and* 1997, **16**, 179–188.
15. Ohkouchi N., Kawamura K., Kawahata H., *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, **33**, 3086–3090.
16. Lamoureux E.M., Brownawell B.J., *Ibid.*, 1999, **18**, 1733–1741.
17. Boxall A.B. A., Maltby L., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1997, **33**, 9–16.
18. Martens D., Maguhn J., Spitzauer P., Kettrup A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **357**, 546–554.
19. Pitt R., Field R., Lalor M., Brown M., *Water Environ. Res.*, 1995, **67**, 260–275.
20. Holman H.-Y. N., Tsang Y.W., Holman W.R., *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, **33**, 1819–1824.
21. Цветкова А.М., Коротков М.Г., Мир-Кадьрова Е.Я., Ключев Н.А., *Гидробиол. журн.*, 1995, **31** (5), 58–64.
22. Щекатурина Л.Т., Миронов О.Г., Писарева Н.А., *Там же*, 1995, **31**, (5), 69–72.
23. Mackie P.R., Hardy R., Whittle K.L., Bruce C., McGill A.S., *Polynuclear aromatic hydrocarbons: chemistry and biological Effects*, Ed. by A. Bjorseth, A.J. Dennis, Columbus: Batelle press, 1980, 379–393.
24. Sirota G.R., Uthem J.F., *Chemical analyses and biological fate: polynuclear aromatic hydrocarbons*, Ed. by M.Cooks, A.J. Dennis, Columbus, Batelle press, 1981, 329–342.
25. Lee S.D., Grant L., *Health and ecological assessment of polynuclear aromatic hydrocarbons*, Pathotox Publ., Inc., Park Forest South, Ill, 1981.
26. Sims R.C., Overcash M.R., *Residue Revs.*, 1983, **88**, 1–68.
27. Edwards N.T., *J. Environ. Qual.*, 1983, **12**, 427–441.
28. Пальчицкий А.М., *Гигиена и санитария*, 1991, (10), 21–25.
29. Wilson S.C., Jones K.C., *Environ. Pollut.*, 1993, **81**, 229–249.
30. Otte M.-P., Gagnon J., Comeau Y., Matte N., Greer C.W., Samson R., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1994, **40**, 926–932.
31. Blumer M., *Sci. Amer.*, 1976, **234**, 35–45.
32. Potter C.L., Glaser J.A., Chang L.W., Meier J.R., Dosani M.A., Herrmann R.F., *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, **33**, 1717–1725.
33. Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S., Vogt N.B., *Ibid*, 1989, **23**, 540–550.
34. Clements W.H., Oris J.T., Wissing T.E., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, **26**, 261–266.
35. Twiss M.R., Granier L., Lafrance P., Campbell P.G.C., *Environ. Toxicol. and Chem.*, 1999, **18**, 2063–2069.
36. Lu P.-Y., Metcalf R.L., Plummer N., Mandel D., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1977, **6**, 129–142.
37. Richnow H.H., Kastntr V., Annweiler E., Michaelis W., *Czech. Adv. Study Inst.*, 1997, 48–49.
38. Banerjee D.K., Fedorak P.M., Hashimoto A., Masliyah J.H., Pickard M.A., Gray M.R., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1995, **43**, 521–528.
39. Herbes S.E., Schwall L.R., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1978, **35**, 306–316.
40. Bossert I.D., Bartha R., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1986, **37**, 490–495.
41. Heitkamp M.A., Cerniglia C.E., *Environ. Toxicol. and Chem.*, 1987, **6**, 535–546.
42. Daane L.L., Harjono I., Zylstra G.J., Haggblom M.M., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 2001, **67**, 2683–2691.
43. Eriksson M., Sodersten E., Yu Z., Dalhammar G., Mohn W.W., *Ibid*, 2003, **69**, 275–284.
44. Widada J., Nojiri H., Kasuga K., Yoshida T., Habe H., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 2002, **58**, 202–209.
45. Leys N.M., Ryngaert A., Bastiaens L., Verstraete W., Top E.M., Springael D., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 2004, **70**, 1944–1955.
46. Corgié S.C., Beguiristain T., Leyval C., *Ibid*, 2004, **70**, 3552–3557.
47. Watanabe K., *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2001, **12**, 237–241.
48. Chung W.K., King G.M., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 2001, **67**, P. 5585–5592.
49. Балашова Н.В., Кошелева И.А., Филонов А.Е., *Микробиология*, 1997, **66** (4), 488–493.
50. Alexander M., *Biodegradation and bioremediation*, San Diego, Calif.: 2nd ed. Acad. Press, 1999, 327–330.
51. Головлева Л.А., Финкельштейн З.И., Баскуннов Б.П., *Микробиология*, 1995, **64**, (3), 393–398.
52. Пунтус Ф. И., Филонов А.Е., Кошелева И.А., Гаязов Р.Р., Карпов А.В., Боронин А.М., *Там же*, 1997, **66**, (2), 269–272.
53. Суворовцева Э.Г., Ивойлов В.С., Беляев С.С., *Микробиология*, 1997, **66**, (1), 78–83.
54. Балашов С.В., Боронин А.М., *Микробиология*,

1996, **65**, (5), 627–631.

55. Янкович М.И., Сервюгов Л.Б., Хадеева В.В. *Заявка К 92 № 016188*; 30.XII.1992 г.

56. Суржко Л.Ф., Финкельштейн З.И., Баскуннов Б.П., *Микробиология*, 1995, **64**, (3), 393–398.

57. Gibson D.T., Subramanian V., Ed. by D.T. Gibson, *Microbial degradation of organic compounds*, New York, Marcel Dekker, Inc., 1984, 181–252

58. Grifoll M., Selifonov S.A., Gatlin Ch.V., Chapman P.J., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1995, **61**, 3711–3723.

59. Poyedinok N., Belan M., Grishchenko G., *Biotechnol. Lett.*, 1995, **17** (11), 1273–1278.

60. Kasuga Kano, Hideaki Nojiri, Hisakasu Yamane, Toshio Omori, *Water Sci. and Technol.*, 1997, **36** (10), 9–16.

61. Moody J.D., Freeman J.P., Doerge D.R., Cerniglia C.E., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 2001, **67**, 1476–1483.

62. Kahng H.Y., *J. Microbiol.*, 2002, **40**, 38–42.

63. Lloyd-Jones G., Laurie A.D., Hunter D.W.F., Fraser R., *FEMS Microbiol. and Ecol.*, 1999, **29**, 69–79.

64. Pieper D.H., Reineke W., *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2000, **11**, 262–270.

65. Saito A., Iwabuchi T., Harayama S., *J. Bacteriol.*, 2000, **182**, 2134–2141.

66. Takizawa N., Iida T., Sawada T., Yamauchi K., Wang Y.W., Fukuda M., Kiyohara H., *J. Biosci. Bioeng.*, 1999, **87**, 721–731.

67. Van Herwijnen R., Springael D., Slot P., Govers H.A.J., Parsons J.R., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 2003, **69**, 186–190.

68. Hearn E.M., Dennis J.J., Gray M.R., Foght J.M., *J. Bacteriol.*, 2003, **185**, 6233–6240.

69. Vander Meer, J.R., de Vos W.M., Harayama S., Zehnder A.J.B., *Microbiol. Rev.*, 1992, **56**, 677–694.

70. Gibson D.T., Venkatanayarana M., Jerina D.M., Yagi H., Yeh H., *Science*, 1975, **189**, 295–297.

71. Jerina D.M., Van Bladeren P.J., Yagi H., Gibson D.T., Mahadevan V., Neese A.S., Koreeda M., Sharma N.D., Boyd D.R., *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 3621–3628.

72. Barnsley E.A., *Can. J. Microbiol.*, 1975, **21**, 1004–1008.

73. Heitkamp M.A., Cerniglia C.E., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1988, **54**, 1612–1614.

74. Mahaffey W.R., Gibson D.T., Cerniglia C.E. *Ibid.*, 1988, **54**, 2415–2423.

75. Khan A.A., Wang R.-F., Cao W.-W., Franklin W., Cerniglia C.E., *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 1996, **46**, 466–469.

76. Mueller J.G., Chapman P.J., Pritchard P.H., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1989, **55**, 3085–3090.

77. Weissenfels W.D., Beyer M., Klein J., *Appl. and Environ. Microbiol. Biotechnol.*, 1990, **32**, 479–484.

78. Weissenfels W.D., Beyer M., Klein J., Rehm H.J., *Ibid.*, 1991, **34**, 528–535.

79. Mueller J.G., Chapman P.J., Blattmann B.O., Pritchard P.H., *Appl. Environ. and Microbiol.*, 1990, **56**, 1079–1086.

80. Ye D., Siddiqi M.A., Maccubbin A.E., Kumar S., Sikka H.C., *Environ. Sci. and Technol.* – 1996, **30**, 136–142.

81. Kelley I., Cerniglia C.E., *J. Ind. Microbiol.*, 1991, **7**, 19–26.

82. Kelley I., Freeman J.P., Evans F.E., Cerniglia C.E., *Appl. Environ. and Microbiol.*, 1991, **57**, 636–641.

83. Kelley I., Cerniglia C.E., *J. Soil Contam.*, 1995, **4**, 77–91.

84. Cerniglia C.E., Heitkamp M.A., *Meth. Enzymol.*, 1990, **188**, 148–153.

85. Heitkamp M.A., Franklin W., Cerniglia C.E., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1988, **54**, 2549–2555.

86. Cerniglia C.E., *Biodegradation.*, 1992, **3**, 351–368.

87. Joaquim V., López Z., Sabaté J., Minguillón C., Solanas A.M., Grifoll M., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 2001, **67**, 5497–5505.

88. Dean-Ross D., Cerniglia C.E., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1996, **46**, 307–312.

89. Rehmann K., Noll H.P., Steinberg, C.E. Kettrup A.A. *Chemosphere*, 1998, **36**, 2977–2992.

90. Grosser R.J., Warshawsky D., Vestal J.R., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1991, **57**, 3462–3469.

91. Schneider J., Grosser R., Jayasimhulu K., Xue W., Warshawsky D., *Ibid.*, 1996, **62**, 13–19.

92. Heitkamp M.A., Freeman J.P., Miller D.W., Cerniglia C.E., *Ibid.*, 1988, **54**, 2556–2565.

93. Churchill S.A., Harper J.P., Churchill P.F., *Ibid.*, 1999, **65**, 549–552.

94. Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele V.-P., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1995, **43**, 156–164.

95. Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele V.-P. *Ibid.*, 1996, **45**, 556–561.

96. Goodin J.D., Webber M.D. *J. Environ. Qual.*, 1995, **24**, 271–278.

97. Park K.S., Sims R.C., DuPont R.R., Doucette W.J., Matthews J.E., *Environ. Toxicol. and Chem.*, 1990, **9**, 187–195.

98. Brummelen T.C., van Verweij R.A., Wedzinga S.A., van Gestel C.A.M., *Chemosphere.*, 1996, **32**, 293–314.

99. Wild S.R., Jones K.C., *Environ. Toxicol. and Chem.*, 1993, **12**, 5–12.

100. Carmichael L.M., Pfaender F.K., *Ibid.*, 1997, **16**, 666–675.

101. Kanaly R.A., Bartha R., *Ibid.*, 1999, **18**, 2186–2190.

102. Denome S.A., Stanley D.C., Olson E.S., Young K.D., *J. Bacteriol.*, 1993, **175**, 6890–6901.

103. Foght J.M., Westlake D.W.S., *Can. J. Microbiol.*, 1988, **34**, 1135–1141.

104. Foght J.M., Westlake D.W.S., *Ibid.*, 1990, **6**, 718–724.

105. Kuhm A.E., Stolz A., Knackmuss H.-J., *Biodegradation.*, 1991, **2**, 115–120.

106. Laborde A.L., Gibson D.T., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1977, **34**, 783–790.
107. Menn F.-M., Applegate B.M., Sayler G.S., *Ibid.*, 1993, **59**, 1938–1942.
108. Schocken M.J., Gibson D.T., *Ibid.*, 1984, **48**, 10–16.
109. Selifonov S.A., Grifoll M., Eaton R.W., Chapman P.J., *Ibid.*, 1996, **62**, (2), 507–514.
110. Selifonov S.A., Slep'en'kin A.V., Adanin V.M., Nefedova M.Y., Starovoitov I.I., *Mikrobiologiya.*, 1991, **60**, 714–717 (English translation).
111. Wackett L.P., Kwart L.D., Gibson D.T., *Biochemistry.*, 1988, **27**, 1360–1367.
112. Weissenfels W.D., Beyer M., Kein J., Rehm H.J., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1991, **34**, 528–535.
113. Mueller J.G., Chapman, P.J. Pritchard H.P., *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23**, 1197–1201.
114. Mueller J.G., Middaugh D.P., Lantz S.E., Chapman P.J., *Appl. Environ. and Microbiol.*, 1991, **57**, 1277–1285.
115. Atlas R.M. (ed.), *Petroleum microbiology*, New York, Macmillan Publ. Comp., 1984.
116. Grifoll M., Selifonov S.A., Gatlin C.V., Chapman P.J., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1995, **61**, 3711–3723.
117. Сорока Я.М., Самойленко Л.С., Гвоздяк П.І., Павленко М.І., Кухар В.П., Вихрестюк М.І., *Екологія і здоров'я людини. Охорона водного і повітряного басейнів. Утилізація відходів.*, Харків, 2004, **1**, 72–76.
118. Сорока Я.М., Самойленко Л.С., Павленко М.І., Кухар В.П., Вихрестюк М.І., Гвоздяк П.І., *Каталіз і нефтехімія*, 2003, **12**, 59–67.
119. Бабошин М.А., Баскунов Б.П., Фінкельштейн З.І., Головлев Л.Е., Головлева Л.А., *Мікробіологія*, 2005, **74** (3), 357–364.
120. Jun Ouyang // <http://umbbd.ahc.umn.edu/pha/pha-map.html>. – 2006 h/
121. Abriola L.M., Dekker T.J., Pennell K.D., *Environ. Sci. and Technol.*, 1993, **27**, 2341–2351.
122. Clarke A.N., Oma K.H., Megehee M.M., Wilson D.J., *Sep. Sci. Technol.*, 1993, **28**, 2103–2135.
123. Shiau B., Sabatini D.A., Harwell J.H., *Ground Water*, 1994, **32**, 561–569.
124. West C.C., Harwell J.H., *Environ. Sci. and Technol.*, 1992, **26**, 2324–2330.
125. Willumsen P.A., Karlson U., Pritchard P.H., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1998, **50**, 475–483.
126. Laha S., Luthy R.G., *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1920–1930.
127. Liu Z., Jacobson A.M., Luthy R.G. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1995, **61**, 145–151.
128. Oberbremer A., Muller-Hurtig R., Wagner F., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1990, **32**, 485–489.
129. Rouse J.D., Sabatini D.A., Sufliata J.M., Harwell J.H., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1994, **24**, 325–370.
130. Tiehm A., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1994, **60**, 258–263.
131. Volkering F., Breure A.M., van Andel J.G., Rulkins W.H., *Ibid.*, 1995, **61**, 1699–1705.
132. Grimberg S.J., Aitken M.D., *Microbial processes for bioremediation*, Ed. by R.E. Hinchee, F.J. Brockman, C.M. Vogel, Columbus, Ohio: Battelle Press, 1995, 59–66.
133. Providenti M.A., Flemming C.A., Lee H., *FEMS Microbiol. Ecol.*, 1995, **17**, 15–26.
134. Willumsen P.A., Karlson U., *Biodegradation.*, 1998, **9**, 369–379.
135. Willumsen P.A., Arvin E., *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, **33**, 2571–2578.
136. Barkay T., Navon-Venezia S., Ron E.Z., Rosenberg E., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1999, **65**, 2697–2702.
137. Grimberg S.J., Stringfellow W.T., Aitken M.D., *Ibid.*, 1996, **62**, 2387–2392.
138. Stringfellow W.T., Aitken, M.D., *Can. J. Microbiol.*, 1994, **40**, 432–438.
139. Willumsen P.A., Karlson U., *Biodegradation*, 1997, **7**, 415–423.
140. Herbes S.E., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1981, **41**, 20–28.
141. Schnider F., Mittelstaedt M., Fuhr F., *Biol. Abwasserreinigung*, 1993, **4**, 217–230.
142. Vacca D.J., Bleam W.F., Hickey W.J., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 2005, **71**, 3797–3805.
143. Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Köstner M., Mahro B., Michaelis W., *Org. Geochem.*, 1994, **22**, 671–681.
144. Ortega-Calvo J.-J., Saiz-Jimenez C., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1998, **64**, 2387–2392.
145. Guerin W.F., Boyd S.A., *Water Res.*, 1997, **31**, 1504–1512.
146. Park J.H., Zhao X.D., Voice T.C., *Environ. Sci. and Technol.*, 2001, **35**, 2734–2740.
147. Park J.H., Zhao X.D., Voice T.C., *Water Res.*, 2002, **36**, 1620–1628.
148. Tang W.C., White J.C., Alexander M., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1998, **49**, 117–121.
149. Woo S.H., Park J.M., Rittmann B.E., *Biotechnol. and Bioeng.*, 2001, **73**, 12–24.
150. Kästner M., Mahro B., *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 1996, **44**, 668–675.
151. Erhardt H.M., Rehm H.J., *Ibid.*, 1985, **44**, 659–668.
152. Amador J.A., Alexander M., *Soil Biol. and Biochem.*, 1988, **20**, 185–191.
153. Subba-Rao R.V., Alexander M., *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1982, **44**, 659–668.
154. Ortega-Calvo J.J., Alexander M., *Ibid.*, 1994, **60**, 2643–2646.
155. Guerin W.F., Boyd S.A., *Ibid.*, 1992, **58**, 1142–1152.
156. Crocker F.H., Guerin W.F., Boyd S.A., *Environ. Sci. and Technol.*, **29**, 2953–2958.

Биодеструкция полициклических ароматических углеводородов

Н.И. Павленко, Я.М. Сорока, П.И. Гвоздяк, В.П. Кухарь

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

Полициклические ароматические углеводороды представляют собой класс разнообразных органических веществ, распространенных в окружающей среде как загрязнения. В обзоре приведены данные о количестве полициклических ароматических углеводородов в природе, возможность их биодеструкции природными и селекционированными микроорганизмами, представлены пути биоразложения этих ксенобиотиков.

Biological degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons

M.I. Pavlenko, Ya.M. Soroka, P.I. Gvozdyak, V.P. Kukhar

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

Polycyclic aromatic hydrocarbons represent a diverse class of the organic compounds widely-spread as pollution. Data on polycyclic aromatic hydrocarbons in environment, the possibility of their biological degradation by natural and isolated microorganisms and biodegradation patterns of these xenobiotics have been presented.

До уваги керівників

проектів цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (“Біопалива”), що будуть виконуватись у II півріччі 2007 року

РОЗПОРЯДЖЕННЯ № 464

ПРЕЗИДІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
від 27 червня 2007 р.

Відповідно до постанов Президії НАН України від 28.02.07 № 56 “Про цільову комплексну програму наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (“Біопалива”)” та від 30.03.07 № 92 “Про внесення змін та доповнень до постанови Президії НАН України від 31.01.07 № 32”:

Науковим установам НАН України – виконавцям проектів:

- у двотижневий термін подати до Фінансово-економічного відділу Президії НАН України копії укладених договорів і кошториси зазначених проектів на 2007 рік з розрахунками до них;
- включити проекти в межах зазначеної програми згідно з укладеними договорами до тематичних планів установ на 2007 рік та у двотижневий термін подати інформацію про зазначені зміни у тематичні плани до відповідних відділень НАН України;
- до 21.12.07 забезпечити подання науковими керівниками проектів звітів про їх виконання до науково-технічної ради програми.

Президент Національної
академії наук України
академік НАН України

Б.Є. Патон

Перший заступник головного
вченого секретаря НАН України

В.Л. Богданов

Оценка нестационарных температурных полей при формировании антикоррозионного покрытия

Л.Н. Шкаранута, Л.Л. Митрохина

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

Проанализированы закономерности формирования температурных полей в оригинальном изоляционном покрытии.

Трудно переоценить роль распределения полей температур во времени по толщине изоляционного покрытия. Именно в зависимости от их конфигурации формируется структура полимера, оказывающая определяющее влияние на прочностные, адгезионные, диэлектрические и изоляционные свойства покрытия в целом.

Формально постановка задачи определения температурных полей в покрытии, нанесенном на трубу, предполагает анализ теплопроводности в полном многослойном цилиндре конечных размеров с граничными условиями на внутренней и внешней поверхностях, а также между слоями. Нам не известно общее решение такой задачи – слишком велики трудности, возникающие при анализе дифференциальных уравнений в частных производных. Решен ряд частных задач. Актуальным для конкретных объектов являются обоснование исходных посылок и разработка инженерных методов расчета, позволяющих упростить решение задачи нестационарной теплопроводности и получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом. В этой связи разработка метода оценки распределения температурных полей в оригинальном экструдированном покрытии [1] задача, несомненно, актуальная.

При рассмотрении распределения температур по толщине покрытия представляется оправданным отказаться от учета кривизны поверхности трубы. Действительно, как следует из рис. 1, при значительном превышении величиной радиуса покрытия (R_2) его толщины ($R_2 - R_1$) практически исчезает различие между геометрией “плоской” пластины AEDC и исходной ($EB = \alpha(R_2 - R_1)$; $EB/AB = \alpha(R_2 - R_1)/\alpha R_2 = 1 - R_1/R_2$). Например, для трубы диаметром 0,72 м EB не превышает 0,83 % AB).

Для плоской неограниченной пластины клея-расплава (КРА) толщиной $2d$ (рис. 2), с начальной температурой T_0 , мгновенно помещенной в среду с температурой T_c ($T_c < T_0$), при условии теплообмена по закону Ньютона (граничное условие третьего рода) уравнение теплопроводности совместно с начальным и граничным условиями имеет вид

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$T(x, 0) = T_0, \quad (2)$$

$$\lambda \frac{\partial T(d, \tau)}{\partial x} = \alpha [T(d, \tau) - T_c], \quad (3)$$

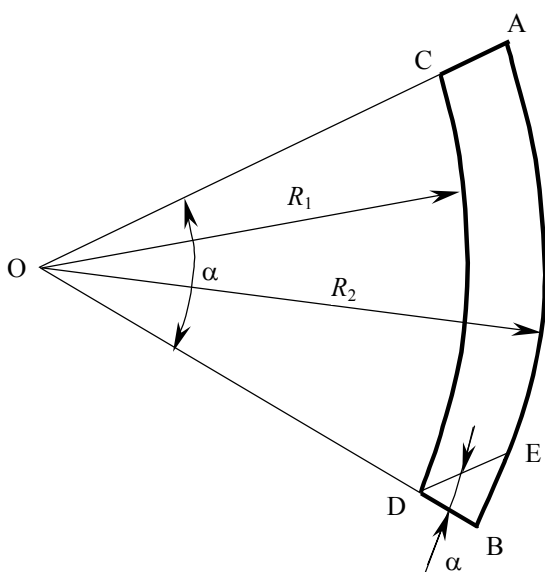


Рис. 1. Сегмент покрытия

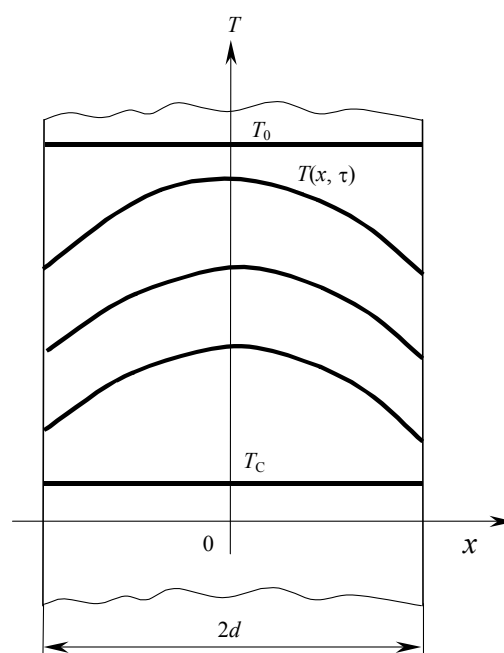


Рис. 2. Расчетная схема

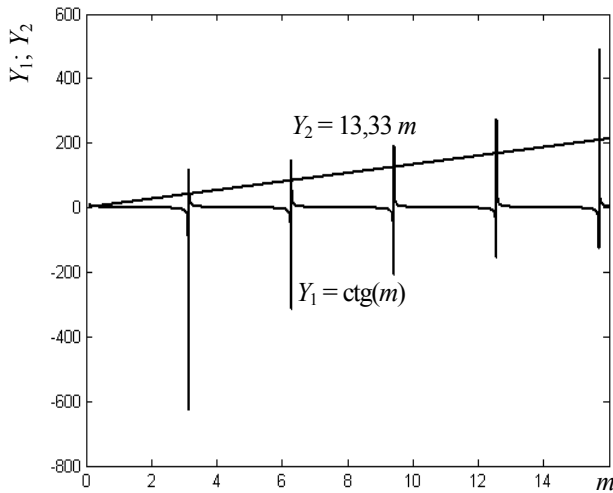


Рис. 3. Оценка первых шести корней уравнения $\text{ctg}(m) = 13,33 m$

$$\lambda \frac{\partial T(-d, \tau)}{\partial x} = -\alpha [T(-d, \tau) - T_c], \quad (4)$$

где: $T(x, \tau)$ – текущая температура; x – продольная координата; τ – время; c ; a – коэффициент температуропроводности; λ – коэффициент теплопроводности; α – коэффициент теплоотдачи.

В общем виде решение уравнений (1) – (4) будет [2]:

$$T(x, \tau) = T_0 - (T_0 - T_c) \times \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin(m_n)}{m_n + \sin(m_n) \cos(m_n)} \times \cos(m_n \frac{x}{d}) \exp(-m_n^2 \frac{a}{d^2} \tau) \right] \quad (5)$$

аргументы m_n являются корнями уравнения

$$\text{ctg}(m) = m \lambda / \alpha d. \quad (6)$$

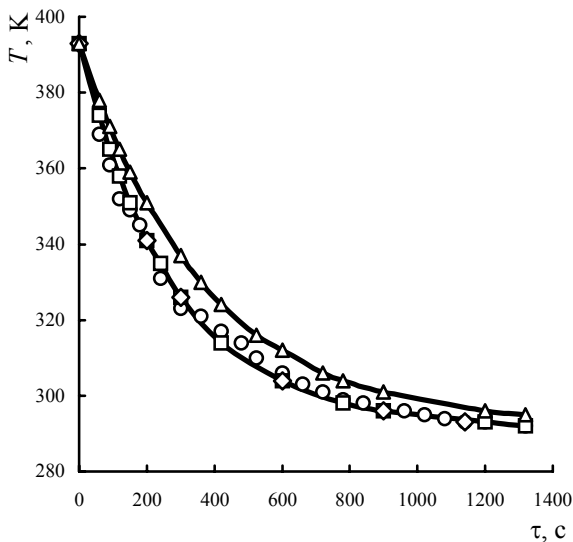


Рис. 5. Распределение температур во времени на поверхности образца КРА: (o – эксперимент; □ – расчет по формуле (5); ◇ – расчет по формуле (8)) и полиэтилена (Δ – расчет по формуле (5))

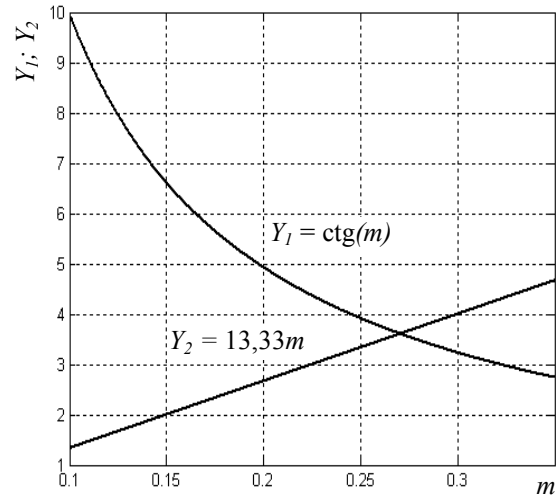


Рис. 4. Определение первого корня уравнения

Ранее [3] было показано, что для разработанного нами КРА $\lambda = 0,2 \text{ Вт/(м·К)}$; $a = 11 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Толщина образца d в эксперименте составляла $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; величина коэффициента теплоотдачи была принята равной $10 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$ (теплопотери за счет лучеиспускания и конвекции [4]).

Корни выражения $\text{ctg}(m) = 13,33 m$ определены графически как пересечение кривой $Y_1 = \text{ctg}(m)$ и прямой $Y_2 = 13,33 m$, рис. 3, 4. Используя первые шесть корней ($m_1 = 0,2706$; $m_2 = 3,1653$; $m_3 = 6,2950$; $m_4 = 9,4325$; $m_5 = 12,5722$; $m_6 = 15,7119$) рассчитали зависимость температуры поверхности образца от времени при $T_0 = 393 \text{ К}$ и $T_c = 312 \text{ К}$ (рис. 5). Там же приведены результаты экспериментального бесконтактного определения температуры поверхности образца КРА (пирометр “Нимбус-П+”).

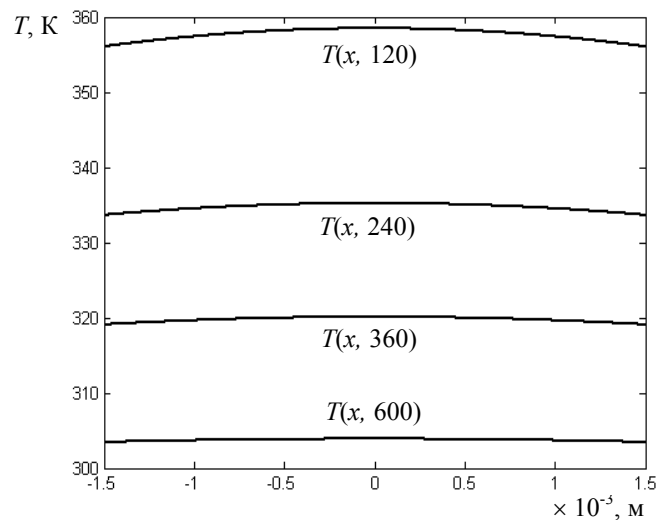


Рис. 6. Распределение температур во времени по толщине образца КРА

Хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента при анализе изменения во времени температуры на поверхности образца ограниченных размеров (пластина шириной 0,02, длиной 0,15 и толщиной 0,003 м соответственно) свидетельствует о возможности использования модели неограниченной пластины (5) для оценки распределения температурных полей в КРА. Отметим, что последний наносили на стальную пластинку толщиной $0,4 \cdot 10^{-3}$ м ($\lambda = 75$ Вт/(м·К); $a = 20,9 \cdot 10^{-6}$ м²/с; $c = 0,46$ кДж/(кг·К); $\rho = 7,8 \cdot 10^3$ кг/м³; $m = 0,005164$). Расчет изменений температуры во времени на поверхности пластины показал существенное различие времен выхода на стационарный режим температуры металла и полимера.

Проанализирован вклад слагаемых выражения (5) как функции корней уравнения (6). Оказалось, что при расчете температуры в центре образца (на 120-й секунде) первое слагаемое равно 0,6586, а второе и третье $4,27 \cdot 10^{-28}$ и $3,56 \cdot 10^{-104}$ соответственно. Таким образом, оправдано использование лишь первого слагаемого ($m_1 = 0,2706$).

Для различных моментов времени было определено распределение температур по толщине образца КРА (рис. 6). Из рисунка следует, что по сечению образца градиент температур практически отсутствует, другими словами

$$\frac{d(x, \tau)}{dx} = (T_0 - T_c) \frac{2 \sin(m_1)}{m_1 + \sin(m_1) \cdot \cos(m_1)} \times \frac{m_1}{d} \sin\left(\frac{m_1}{d} x\right) \exp\left(-\frac{m_1^2 a}{d^2} \tau\right) = 0. \quad (7)$$

Очевидно выражение (7) равно нулю лишь при условии $\sin(m_1 x/d) = 0$. Иначе $(m_1 x/d) = 0 + 2\pi n$. Тогда с учетом того что множитель $2 \sin(m)/(m + \sin(m) \cdot \cos(m))$ практически не отличается от единицы (равен 1,012), выражение для расчета распределения температур образца во времени может быть представлено соотношением

$$T(\tau) = T_c + (T_0 - T_c) \exp\left(-\frac{m^2 a}{d^2} \tau\right). \quad (8)$$

Все расчеты выполняли с помощью процедур MATLAB R12. Например, файл, использованный при расчете кривых, изображенных на рис. 5, имеет вид:

$m = 0,2082$; $m_1 = 0,2706$; $x = 0,0015$; $x_1 = 0,0015$;
 $\tau = [0 \ 1 \ 1,5 \ 2 \ 2,5 \ 3 \ 3,5 \ 4 \ 4,5 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ 13 \ 14 \ 15 \ 16 \ 17 \ 18 \ 19 \ 20 \ 22] * 60$;
 $a = (2 * \sin(m)) / (m + \sin(m) * \cos(m))$;
 $a_1 = (2 * \sin(m_1)) / (m_1 + \sin(m_1) * \cos(m_1))$;
 $T_0 = 393$; $T_c = 292$; $d = 0,0015$; $d_1 = 0,0015$;
 $T = T_0 - (1 - (a * \cos(m * x/d)) * \exp(-m^2 * 0,062 * \tau)) * (T_0 - T_c)$;
 $T_1 = T_0 - (1 - (a * \cos(m_1 * x/d_1)) * \exp(-m_1^2 * 0,049 * \tau)) * (T_0 - T_c)$;
 $T_2 = [120 \ 96 \ 88 \ 79 \ 76 \ 72 \ 64 \ 58 \ 54 \ 50 \ 48 \ 44 \ 41 \ 37 \ 33 \ 30 \ 28 \ 26 \ 25 \ 23 \ 23 \ 22 \ 21 \ 20 \ 20 \ 22] + 273$;
 $T_3 = T_0 - (T_0 - T_c) * (1 - \exp(-0,00358 * \tau))$; plot($\tau, T_1, '-', \tau, T_2, '-', \tau, T_3, '-'$);

Рис. 5 иллюстрирует идентичность решений, полученных по соотношениям (5) и (8).

Покрывтие [1] включает помимо КРА и слой полиэтилена низкой плотности. Исходя из его теплофизических характеристик ($\lambda = 0,34$ Вт/(м·К); $a = 14 \cdot 10^{-8}$ м²/с; $c = 2,2$ кДж/(кг·К); $\rho = 0,92 \cdot 10^3$ кг/м³), был определен первый корень характеристического уравнения $m_l = 0,2082$ и по уравнению (8) рассчитана температура образца полиэтилена толщиной $1,5 \cdot 10^{-3}$ м (рис. 5). Полученное распределение температур близко к полученному ранее для КРА. Различие между температурами поверхностей образца полиэтилена и КРА ($T_n - T_{кра}$) приведено на рис. 7.

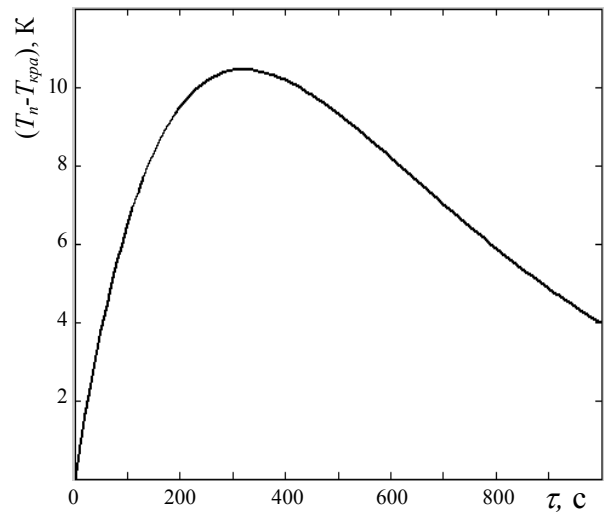


Рис. 7. Изменение разности температур поверхностей образцов полиэтилена и КРА во времени

Оно достигает максимального значения (10,45 К) при $\tau = 317,46$ с (корень уравнения $d(T_n - T_{кра})/d\tau = (T_0 - T_c) \{0,0027 \exp(-0,0027\tau) - 0,00358 \exp(-0,00358\tau)\} = 0$), что не превышает 3,3 % температуры поверхности образца КРА. Таким образом, при анализе нестационарного охлаждения покрытия [1] оправдано рассмотрение двухслойной конструкции КРА – полиэтилен как однородной массы с использованием модели (8).

Уравнение (6) можно представить в виде $\alpha d/\lambda = m \operatorname{tg}(m)$, а так как при малых $m \operatorname{tg}(m) \cong m$, то $\alpha d/\lambda = m^2$ (9)

Из выражений (8) и (9) следует, что в рассматриваемом нами случае интенсивность охлаждения для заданной разности T_0 и T_c

$$\frac{dT(x, \tau)}{d\tau} = (T_0 - T_c) \frac{\alpha}{\rho c d} \exp\left(-\frac{m^2 a}{d^2} \tau\right)$$

прямо пропорциональна коэффициенту теплообмена и обратно пропорциональна характерному размеру (d) покрытия. Иначе, скорость охлаждения определяется скоростью переноса тепла в окружающую среду и не зависит от скорости переноса тепла через пограничный слой.

Полученные соотношения позволяют дать достаточно надежную оценку распределения температурных полей при нанесении оригинального покрытия и найти влияние температуры на параметры покрытия.

1. Шкарапута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П., *Каталіз и нефтехимія*, 2005, (13), 40.

2. *Handbook of heat transfer*, 3rd ed, Ed. by M. Warren, Rohsenow, Jams P. Harnett and I. Cho Young. Publisher:

New York, NY: Mc Craw-Hill, 1997.

3. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А., *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии*, Ленинград, Химия, 1987.

4. Алимova О.В., Шкарапута Л.Н., Митрохина Л.Л. и др., *Каталіз и нефтехимія*, 2003, (12), 36.

Поступила в редакцию 10.05.2007 г.

Оцінка нестационарних температурних полів при формуванні антикорозійного покриття

Л.М. Шкарапута, Л.Л. Митрохіна

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

Досліджено закономірності формування температурних полів у оригінальному ізоляційному покритті.

Estimation of the non-steady temperature fields at anticorrosive coating forming

L.M. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina

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

Regularities of the temperature fields forming in original isolating coating have been analyzed.

Бензолирование анизола и толуола на суперкислотном катализаторе WO_3/ZrO_2 в проточном режиме

В.В. Брей, Д.В. Шистка, С.В. Прудюс

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

Показано, что катализатор WO_3/ZrO_2 проявляет высокую активность в бензолировании анизола бензойным ангидридом при 140 °С. Представлены результаты по бензолированию толуола при различных объемных скоростях подачи бензангидрида при 100 °С.

Традиционно ароматические кетоны как интермедиаты для производства продуктов тонкого органического синтеза получают жидкофазным ацилированием по Фриделло–Крафтсу с использованием стехиометрических количеств хлористого алюминия или серной кислоты. Замена этих агрессивных соединений на твердые кислотные катализаторы весьма актуальна, в частности в экологическом аспекте. В последние годы в реакциях ацилирования протестированы многие твердые кислоты [1–9]. Наибольшую активность проявляют суперкислоты на основе диоксида циркония. Сульфатированный ZrO_2 катализирует бензолирование толуола бензойным ангидридом (БА) с выходом *n*-метилбензофенона (*n*-МБФ) 60 % при 180 °С (3 ч) [1]. Значительно легче бензолируется анизол – выход до 77 % при 40 °С (3 ч) [8] и 91 % при 100 °С (1,5 ч) [5]. Вольфраматсодержащий ZrO_2 не уступает в активности SO_4^{2-}/ZrO_2 в ацилировании этих соединений [5–6] и рассматривается как перспективный катализатор получения метоксиацетофенона из анизола и уксусного ангидрида [6].

Реакции ацилирования протекают довольно медленно, поэтому их изучают в стационарных условиях [1–9], например перемешивают раствор ацилирующего агента в толуоле над твердом катализатором [3]. В данной работе представлены результаты по бензолированию анизола и толуола в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов были использованы суперкислотный WO_3/ZrO_2 , синтез которого подробно описан ранее [10], а также НУ-фожазит, полученный по методике [11] с последующим ионным обменом с NH_4Cl . Анизол (х.ч.) и толуол (х.ч.) были осушены над металлическим натрием и перегнаны, БА (х.ч.) использован без дополнительной очистки. В эксперименте применяли расположенный вертикально стеклянный реактор ($d = 8$ мм). Раствор БА в толуоле (0,125 г БА/мл, мольное отношение толуол : БА = 17:1) подавали через капилляр на слой катализатора (0,5 г) с помощью шприцевого дозатора Orion M 361 (0,4–4,2 мл/ч). Продукты реакции стекали из обогреваемой части реактора через капилляр ($d = 1,5$ мм) в приемник.

Катализатор предварительно активировался в среде аргона при 250 °С. Продукты анализировали с помощью газового хроматографа Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором. Калибровочная кривая для определения содержания метилбензофенонов (МБФ) была построена с использованием *n*-МБФ (Aldrich).

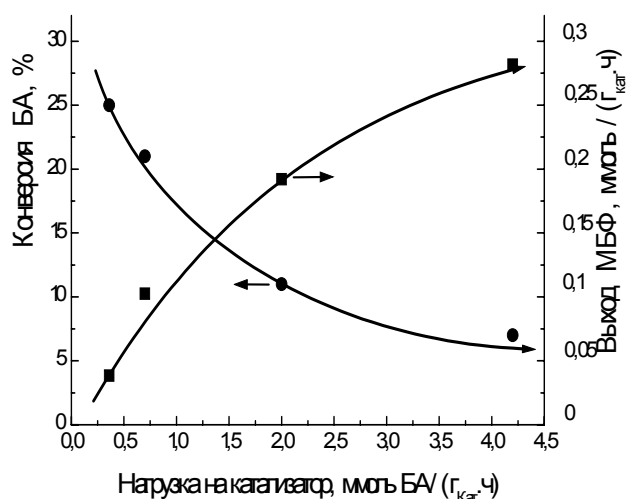
Результаты исследований и их обсуждение

Как показали эксперименты, анизол гладко бензолируется на WO_3/ZrO_2 с образованием преимущественно *n*-метоксибензофенона (до 70 %) при 140 °С. Конверсия БА достигает 100 % при нагрузке на катализатор 2 ммоль БА/(г_{кат}·ч) и снижается до 80–70 % при 4,2 ммоль БА/(г_{кат}·ч). Это позволяет говорить о перспективности использования WO_3/ZrO_2 как потенциального катализатора не только в реакции ацилирования [6], но и бензолирования анизола.

Толуол бензолируется значительно труднее. Конверсия БА составляет 25 % при 100 °С (0,4 ммоль БА/(г_{кат}·ч), таблица). Смесь изомеров МБФ содержит *n*-МБФ (60–70 %), *o*-МБФ (30–40 %) и *m*-МБФ до 5 %. Других продуктов реакции кроме бензойной кислоты не обнаружено. Температура реакции в опытах была лимитирована точкой кипения толуола (110,6 °С). Снижение температуры со 110 до 90 °С приводит к уменьшению конверсии БА при его одинаковой объемной скорости подачи от 14 до 9 % (таблица). Зависимости выхода МБФ и конверсии БА от нагрузки на катализатор представлены на рисунке. Для достижения приемлемых значений этих показателей за один проход объемную скорость подачи БА целесообразно устанавливать на уровне 1–2 ммоль БА/(г_{кат}·ч).

Выход изомеров метилбензофенона в реакции бензолирования толуола бензангидридом на WO_3/ZrO_2

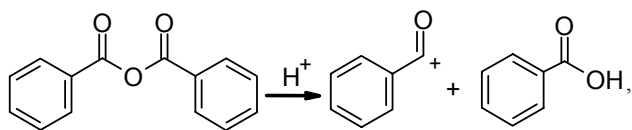
Температура реакции, °С	Нагрузка на катализатор, ммоль БА/(г _{кат} ·ч)	Конверсия БА, %	Выход МБФ, ммоль/(г _{кат} ·ч)
110	2,0	14	0,28
100	2,0	11	0,22
90	2,0	9	0,18
100	0,4	25	0,10
100	0,7	21	0,15
100	4,2	7	0,29



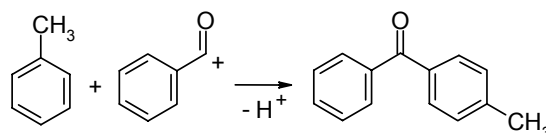
Зависимости конверсии бензангидрида и выхода изомеров метилбензофенона от нагрузки на катализатор в реакции бензолирования толуола при 100 °С

В течение опыта (4–5 ч) катализатор WO_3/ZrO_2 изменял свой цвет от желтого до синего. После отжига при 600 °С (1 ч) катализатор восстанавливал цвет и активность, что позволяет использовать его многократно. Это является главным преимуществом WO_3/ZrO_2 по сравнению с более активным сульфатированным ZrO_2 , который, однако, необратимо теряет серу.

НУ-фолизит практически неактивен в реакции бензолирования толуола (конверсия БА < 0,5 % при скорости подачи 2 ммоль БА/(г_{кат}·ч)), что согласуется с данными работы [3]. Это связано с его относительно низкой кислотностью — основная часть В-центров характеризуется значениями функции Гаммета $H_0 \geq -5,6$ [12]. Для образования ионов ацилия из карбоновых кислот или их ангидридов нужны сильные кислотные центры [1]. На поверхности WO_3/ZrO_2 находятся суперкислотные центры ($H_0 \geq -14,5$ [13]), способные эффективно генерировать ионы бензилия из БА:



которые и атакуют бензольное кольцо



- Hino M., Arata K., *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1985, 112–113.
- Heidecum A., Harmer M.A., Hoelderich W.F., *J. Catal.*, 1999, **188**, 230–232.
- Arata K., Nakamura H., Shouji M., *Appl.Catal. A.*, 2000, **197**, 213–219.
- Каур Дж., Кожевникова Е.Ф., Гриффин Л., Харрисон Б., Кожевников И.В., *Кинетика и катализ*, 2003, **44**, № 2, 190–197.
- Deutsch J., Trunschke A., Muller D., Quaschnig V., Kemnitz E., Lieske H., *J. Molec. Catal. A.*, 2004, **207**, 51–57.
- Sakthivel R., Prescott H., Kemnitz E., *J. Molec. Catal. A.*, 2004, **223**, 137–142.
- Derouane E.G., Schmidt I., Lachas H., Christensen J.H., *Catal. Lett.*, 2004, **95**, 13–17.
- Jana S.K., *Catalysis Surveys from Asia*, 2005, **9**, 25–34.
- Berrichi Z., Cherif L., Orsen O., Fraissard J., Tessonnier J.-P., Vanhaenke E., Louis B., Ledoux M.-J., Pham-Huu C., *Applid. Catal. A.*, 2006, **298**, 194–202.
- Брей В.В., Левчук Н.Н., Мележик А.В., Патриляк К.И., *Катализ и нефтехимия*, 2000, № 5–6, 59–65.
- Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. Москва, Мир, 1976.
- Benesi H.A., Winquist B.H.C., *Adv. Catal.*, 1978, **27**, 98.
- Hino M., Arata K., *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 1988, N 18, 1259–1260.

Поступила в редакцию 02.04.2007 г.

Бензолування анізолу та толуолу на суперкислотному каталізаторі WO_3/ZrO_2 у проточному режимі

В.В. Брей, Д.В. Шистка, С.В. Прудіус

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13*

Показано, що каталізатор WO_3/ZrO_2 виявляє високу ефективність у бензолуванні анізолу бензойним ангідридом при 140 °С. Надано результати з бензолування толуолу за різних об'ємних швидкостей подачі бензангідриду при 100 °С.

Benzoylation of anisole and toluene on superacid catalyst WO_3/ZrO_2 in flowing regime

V.V. Brei, D.V. Shistka, S.V. Prudius

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

Catalyst WO_3/ZrO_2 has been proved to have a high efficiency in the benzoilation of anisole by benzoic anhydride at 140 °C. The results on benzoilation of toluene at 100 °C and at different values of BA volumetric feed rate have been presented.

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, індустриальних та ін.);
 - мастильно-охолоджуючих технологічних рідинз видачею паспорту якості (термін виконання до 3-х діб).
3. Кваліфікований відбір проб нафтопродуктів.
4. Визначення кількості нафтопродуктів в залізних цистернах та резервуарах.

Наша адреса: 02660 м. Київ, Харківське шосе, 50
Тел./факс 559-71-30

Химические свойства двойной связи активированного угля: бромирование и нуклеофильное замещение

А.Н. Задерко¹, В.Е. Диок¹, В.Л. Бударин², Л.Н. Гомонюк¹, В.К. Яцимирский¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
60, ул. Владимирская, Киев, Украина

²Department of Chemistry, University of York, Heslington, UK

Проведено бромирование различных типов активированных углей жидким бромом и раствором брома в KBr_3 (KBr_3). Методами химического анализа, термогравиметрии, термодесорбционной масс-спектрометрии, титрования по Боему показано, что бромирование жидким бромом независимо от образца активированного угля ведет к присоединению 0,5–0,6 моль/кг брома, что в 1,1–1,8 раза больше, чем при бромировании с помощью KBr_3 , и практически не сопровождалось окислением поверхности. Обработка активированного угля KBr_3 кроме присоединения брома сопровождается интенсивным (до 1,5 моль/кг) образованием фенольных групп. Установлено, что обработка бромированных образцов бензиламином ведет к практически полному замещению брома остатками бензиламина. Предложена схема превращений, основанная на представлениях о наличии в поверхностном слое активированного угля группировок $-HC=CH-$, по химическим свойствам близких к двойной связи ряда дифенилэтилена.

Одним из важнейших углеродных материалов является активированный уголь (АУ), обладающий уникальными свойствами, что делает его перспективным материалом для получения адсорбентов, носителей катализаторов и использования в хроматографии [1]. Специфика химии АУ заключается в наличии на его поверхности большого количества разнообразных группировок углеродных атомов, образующих в целом аморфную структуру [2, 3]. Таким образом, АУ представляет собой органическую “макромолекулу”, для отдельных групп которой должно быть свойственно большинство классических реакций органического синтеза, что можно использовать для направленного модифицирования поверхности определенными функциональными группами.

Наиболее перспективными центрами поверхности АУ с точки зрения создания специфического однородного функционального покрова являются кратные связи, использование которых требует определенных синтетических подходов [4].

Данная работа посвящена исследованию бромирования АУ в жидкой фазе как метода, позволяющего определить химическое строение его поверхности и получить прекурсоры для дальнейшего модифицирования.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных углеродных материалов использовали четыре типа АУ: КАУ (косточковый АУ) и СКН, технология получения которых разработана в Институте сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины (ТУ У 88.290.015-94), ГСГД, а также АУ марки Norit фирмы NORIT® Americas Inc.

Удельную поверхность исходных углей определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона.

Бромирование углей проводили по двум методикам (Б1, Б2), разработанным таким образом, чтобы избе-

жать использования растворителей как содержащих галоген и способных адсорбироваться на поверхности угля, так и образующих с бромом производные, способные прочно адсорбироваться углем.

Методика Б1 состояла в обработке образца избытком брома в растворе бромида калия (трибромидом калия): 5 г угля обрабатывали 50 см³ 10%-го раствора брома в 15%-м растворе бромида калия в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем уголь отфильтровывали, обрабатывали концентрированным раствором оксалата калия для удаления физически сорбированного брома и бромоводорода, отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на оксалат-ионы в промывных водах и сушили в вакууме.

Методика Б2 заключалась в обработке угля избытком жидкого брома (3 мл брома на 1 г угля), после чего уголь отфильтровывали и обрабатывали аналогично первой методике.

Следует отметить, что при бромировании в водном растворе KBr_3 выделялась кислота (1,5–2,0 моль/кг), тогда как бромирование жидким бромом приводило к бурному выделению HBr в момент приливания брома к углю.

Дальнейшее модифицирование образцов бромированного угля проводили по трем методикам: М1, М2, М3. Образцы подвергали действию 50%-го раствора бензиламина в метаноле в автоклаве при 373 К. Время обработки составляло либо 40 мин (М1), либо 8 ч (М2). Третья методика заключалась в нагревании образца в растворе тиосульфата натрия до 353 К в течение 40 мин и далее в отмывке 5%-м раствором карбоната натрия и водой до нейтральной реакции с последующей сушкой в вакууме (М3).

Концентрацию основных типов кислородсодержащих групп определяли методом термогравиметрии [5], а также титрованием по методу Боема [6]. Химический

Таблица 1. Свойства исходных углеродных материалов

Образец АУ	$S_{уд}$, м ² /г	Концентрация кислородных групп, моль/кг			Концентрация, моль/кг	
		Карбоксильные	Лактонные	Фенольные	серы	хлора
Norit	865	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00
ГСГД	2150	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00
СКН	1210	0,29	0,38	0,78	0,22	0,00
КАУ	1350	0,17	0,33	0,80	0,00	0,10

анализ содержания брома в образцах проводили титриметрически – методом Фольгарда после переведения образца в растворимую форму, сжиганием его в расплаве NaOH с использованием нитрита натрия в качестве окислителя [7]. Элементный анализ на серу проводили по стандартному методу Эшка [8]. Для определения концентрации хемосорбированного брома и бензиламина на поверхности АУ использовали также метод термогравиметрии. Для установления температурного интервала и механизма десорбции брома использовали метод термопрограммируемой десорбции (ТПД) с масс-спектрометрической регистрацией десорбирующихся частиц.

Результаты исследований и их обсуждение

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, исходные АУ существенно различаются концентрацией кислородсодержащих групп и величиной удельной поверхности, что может влиять на их химические свойства в отношении бромирования и дальнейшего модифицирования.

Химический анализ образцов, полученных по методикам **Б1** и **Б2**, показал содержание брома 0,25–0,50 моль/кг (табл. 2), причем бромирование жидким бромом (**Б2**) ведет к фиксации на поверхности несколько большего количества брома – в 1,1–1,8 раза больше, чем по **Б1**. Дальнейшая обработка бромированных образцов нуклеофильными реагентами в течение 40 мин (**М1** и **М3**) уменьшила концентрацию брома примерно в 2 раза (табл. 2) независимо от его исходного содержания и типа угля. В то же время сера в составе

образцов, полученных по **М3**, найдена лишь в следовых количествах, что свидетельствует об элиминировании бромоводорода в результате модифицирования по **М1** и **М3**, тогда как бром не замещался на остатки нуклеофилов. После длительной обработки (8 ч) бензиламином по **М2** для всех исследованных образцов АУ обнаружить бром в продукте не удалось.

Анализ данных ТПД с масс-спектрометрической регистрацией в диапазоне $m/z = 10–200$ показал, что независимо от исходного материала основным бромсодержащим продуктом десорбции как после **Б1**, так и после **Б2** являлся НВг. В масс-спектрах присутствовали фрагменты с m/z 80 и 82 (НВг) в равном соотношении, что отвечает природному соотношению изотопов брома. Десорбция НВг происходила в довольно узком температурном интервале (полуширина пика составляла около 200 К), что позволяет сделать предположение об энергетической однородности центров, по которым происходит бромирование. Температуры максимальной десорбции НВг для всех образцов АУ находились в интервале 480–530 К и не сильно зависели от исходного АУ и метода бромирования (рис. 1), что также указывает на прохождение бромирования по центрам одной природы, но имеющим различное окружение.

Необходимо также отметить, что бромирование, проведенное по методике **Б1**, сопровождалось заметным окислением углеродной матрицы, о чем свидетельствовала значительная десорбция CO, CO₂ и H₂O при характерных для кислородсодержащих групп

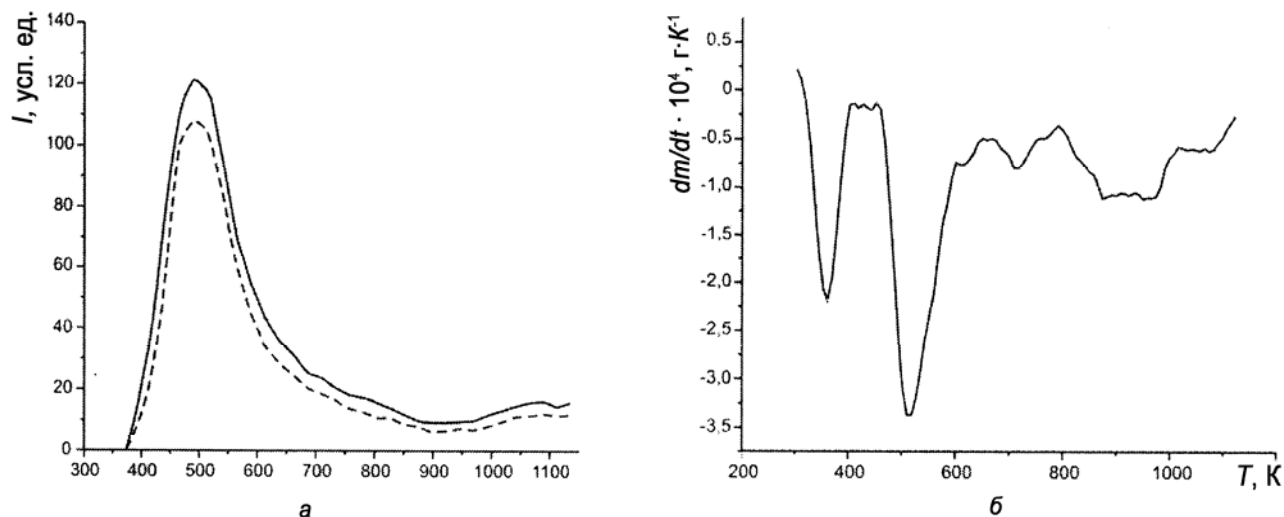


Рис. 1. Часть термодесорбционного масс-спектра (а) и температурная зависимость потери массы (б) для АУ марки Norit, бромированного по методике **Б2**

Таблица 2. Содержание брома и бензиламина в модифицированных образцах АУ

Исходный образец АУ	Химический анализ				Термогравиметрия		
	C _{Br} , моль/кг				C _{PhCH₂NH₂} , моль/кг		
	Б2	Б1	М1	М3	Б2	Б1	М2
ГСГД	0,50	0,45	0,24	0,23	0,62	0,40	0,50
Norit	0,42	0,37	0,17	0,20	0,40	0,20	0,45
СКН	0,41	0,23	0,12	0,15	0,45	0,24	0,38
КАУ	0,57	0,31	0,15	0,14	0,49	0,32	0,47

температурах для бромированных образцов.

Содержание брома в образцах, полученных по методикам **Б1** и **Б2**, по данным термогравиметрии удовлетворительно согласовывалось с результатами химического анализа (табл. 2). Анализ температурной зависимости потери массы свидетельствовал о наличии в образцах одной формы брома независимо от методики бромирования. Температуры максимальной десорбции брома, определенные по данным термогравиметрии, находились в интервале 470–530 К и несколько уменьшались при увеличении содержания брома в образцах. Эта закономерность характерна для разложения групп, десорбция которых происходит рекомбинацией двух частиц (в данном случае Н и Вг) [9]. Модифицирование бромированных АУ бензиламином по **М2** вело к исчезновению эффекта потери массы при температурах, характерных для десорбции брома, и возникновению нового эффекта в интервале 553–583 К. Эффект потери массы при пересчете на молекулярную массу бензиламина дал его поверхностную концентрацию, близкую к первоначальной концентрации брома в образцах (табл. 2), т. е. в результате обработки бромированного образца по **М2** атомы брома полностью замещались на остатки бензиламина.

Термогравиметрическое исследование образцов АУ, полученных по **Б1**, показало довольно большое изменение концентрации кислородсодержащих групп. При этом методе обработки наблюдали значительное окисление поверхности – появлялось заметное количество групп фенольного типа с максимумом десорбции при 943–1000 К, также несколько увеличивалось содержание карбоксильных групп (максимум при 420–520 К). Бромирование жидким бромом **Б2** вело к меньшему окислению поверхности.

Полученные данные по бромированию и модифицированию нуклеофильными реагентами образцов АУ можно обобщить на основе следующей схемы (рис. 2). В основе этой схемы лежит представление о том, что протекание исследованных реакций обусловлено наличием двойной связи на поверхности угля.

Для многих органических соединений, содержащих двойную связь, подобные превращения характерны. Так, в литературе описаны свойства широкого ряда вицинальных дибромпроизводных, способных отщеплять молекулу НВг под действием оснований с образо-

ванием производных бромэтена. Описаны условия элиминирования для различных дибромпроизводных карбоновых кислот и их эфиров [10–12], насыщенных соединений [13–15], производных дифенилэтана [16,17].

Легкость прохождения этих реакций определяется в первую очередь структурой продукта – наличием в нем групп с сильным мезомерным эффектом, а также выгодных условий для делокализации π-электронной плотности. Так, в случае образования продуктов ряда этилена для отщепления бромоводорода от субстрата необходимы жесткие условия и зачастую очень сильные основания (алкоголяты или амиды щелочных металлов), для ряда дифенилэтилена требуются уже гораздо более мягкие условия (алифатические амины), тогда как в случае образования продуктов ряда коричной кислоты достаточно обработки очень слабыми основаниями, такими, как карбонаты или даже ацетаты щелочных металлов. Из описанных соединений наиболее близкими к изученным свойствам АУ обладают соединения ряда дифенилэтилена, что может быть связано с наличием на поверхности угля двойной связи, сопряженной либо с ароматической, либо с полисопряженной системой.

Образующийся продукт (**II**), содержащий атом брома при двойной связи, стабилизируется за счет сопряжения, что ведет к потере подвижности брома, входящего в состав соединения. Однако активированная двойная связь способна присоединять нуклеофильные реагенты. Эта реакция является одним из препаративных методов получения вторичных аминов (**III**). При этом прослеживается похожая закономерность – связь,

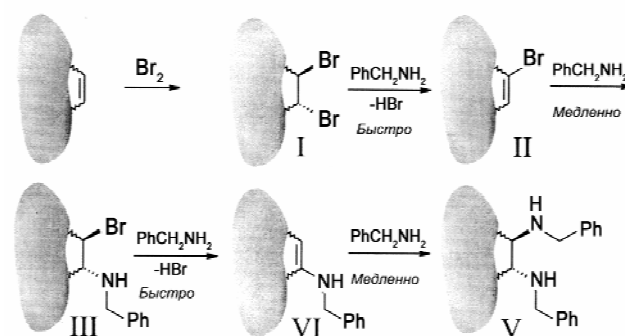


Рис. 2. Схема реакций с участием двойной связи АУ.

наиболее обедненная электронной плотностью, является наиболее активной в этой реакции. Так, коричневая кислота легко присоединяет амины в водном растворе при нагревании [17], производные дифенилэтилена требуют уже более жестких условий [19], в то же время присоединение аминов к олефинам протекает с большим трудом и изучено мало. Таким образом, и на этой стадии наблюдается сходство в поведении поверхностной двойной связи АУ с двойной связью в соединениях ряда дифенилэтилена.

В заключение следует отметить, что полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о существовании на поверхности АУ активированной двойной связи типа $-\text{CH}=\text{CH}-$, по химическим свойствам близкой к двойной связи в соединениях ряда дифенилэтилена. Из аллотропных модификаций углерода, химические свойства которых наиболее близки свойствам АУ, можно выделить нанотрубки, фуллерены и недавно синтезированный графен [20]. Последний содержит сопряженную связь типа $-\text{CH}=\text{CH}-$, что позволяет использовать плоские и искривленные фрагменты графена в качестве модели поверхности АУ.

1. Auer E., Freund A., Pietsch J. et al., *Appl. Catal.*, 1998, **173**, 259–271.
2. Rodriguez-Reinoso F., *Carbon*, 1998, **36**, 159–175.
3. Nga C., Losso J.N., Marshall W.E. et al., *Bioresour. Technol.*, 2002, **84**, 177–185.
4. Budarin V.L., Clark J., Tavener S.J. et al., *Chem. Commun.*, 2004, 2736–2737.

5. Figueredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.A.A. et al., *Carbon*, 1999, **37**, 1379–1389.
6. Boehm H.P., *Ibid.*, 2002, **40**, 145–149.
7. ISO 1841-1:1996.
8. ISO 5931:2000.
9. Кислюк М.У., Розанов В.В., *Кинетика и катализ*, 1995, **36** (1), 89–98.
10. Babler J.H., Invergo B.J., *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 2743.
11. Prostenik M., Salzman N.P., Carter H.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1856.
12. Tremelling M.J., Hopper S.P., Mendelowitz P.L., *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 3076.
13. Caubere P., Coudert G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 3067.
14. Caubere P., Coudert G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 1289.
15. Das B.P., Boykin D.W., *J. Med. Chem.*, 1971, **14**, 56.
16. Cromwell N.H., Cram D.J., Harris C.E., *Org. Synth.*, 1947, **27**, 9.
17. Dandegaonker S.H., Desai G.B., *Indian J. Chem.*, 1963, **1**, 298.
18. Yasuda M., Wakisaka T., Kojima R., Tanabe K. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1995, **68** (11), 3169–3173.
19. Niyogi S., Bekyarova E., Itkis M., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128** (24), 7720–7721.

Поступила в редакцию 04.04.2007 г.

Хімічні властивості подвійного зв'язку активованого вугілля: бромовання та нуклеофільне заміщення

О.Н. Задерко¹, В.Є. Дюк¹, В.Л. Бударин², Л.Н. Гомонюк¹, В.К. Яцимирський¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
60, вул. Володимирська, Київ, Україна

²Department of Chemistry, University of York, Heslington, UK

Проведено бромовання різних типів активованого вугілля рідким бромом і розчином бром у KBr_3 (KBr_3). Методами хімічного аналізу, термогравіметрії, термодесорбційної мас-спектрометрії, титрування за Боемом показано, що бромовання рідким бромом незалежно від зразка активованого вугілля веде до приєднання 0,5–0,6 моль/кг бром у, що в 1,1–1,8 рази більше, ніж при бромованні за допомогою KBr_3 і практично не супроводжується окисненням поверхні. Обробка активованого вугілля KBr_3 крім приєднання бром у супроводжується інтенсивним (до 1,5 моль/кг) утворенням груп фенольного типу. Встановлено, що обробка бромованих зразків бензиламіном веде до практично повного заміщення бром у залишками бензиламіну. Запропоновано схему перетворень, базовану на уявленнях про наявність в поверхневому шарі активованого вугілля груп типу $-\text{HC}=\text{CH}-$, за хімічними властивостями близьких до подвійного зв'язку ряду дифенілетілену.

Double bonds reactions on a surface of activated carbon: bromination and nucleophilic substitution

A.N. Zaderko¹, V.E. Diyuk¹, V.L. Budarin², L.N. Gomonyuk¹, V.K. Yatsimirski¹

¹Chemical Department of Taras Shevchenko National University,
60, Str. Volodymyrska, Kyiv, Ukraine

²Department of Chemistry, University of York, Heslington, UK

Different activated carbons were brominated by liquid bromine and KBr₃ aqueous solution. The chemical analysis, thermogravimetry, thermodesorption mass-spectrometry and Boehm-titration were used for samples analysis. It has been found out that loading bromine groups is independent from the nature of the activated carbons. Bromination with aqueous solution of KBr₃ is accompanied by intensive formation of phenolic groups (up to 1,5 mol/kg) and gives 0.4–0.5 mol/kg loading of bromine group on the surface. At the same time, bromination with liquid bromine gives 0.5–0.6 mol/kg bromine groups and is not accompanied by surface oxidation. It has been revealed that treatment of brominated carbons with benzilamine leads to complete substitution of bromine. The obtained data allow to suggest that conjugated double bonds (chemically similar to double bond of diphenylethylene) are existing on the surface of the majority of activated carbons.

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

Свидетельство № UA.PN.109 от 26.09.2006 г.

Орган по сертификации продукции ИБОНХ НАН Украины работает на рынке сертификационных услуг в Системе УкрСЕПРО десять лет. Орган проводит сертификацию:

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

Орган по сертификации располагает собственными испытательными лабораториями на базе Института биоорганической химии и нефтехимии 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 вышперечисленное, а также широкая область аккредитации органа, позволяет руководству Органа 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, а также конфиденциальность - гарантируется!

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

Тел/факс: (044) 292-70-59 E-mail: sepronft@mail.ru

Синтез і деякі властивості 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату

П.І. Пархоменко, О.Г. Макаренко, О.А. Мусієнко, С.М. Курильчик,
Л.М. Кріль, В.І. Пархоменко, О.А. Павловський, В.П. Пархоменко, Д.В. Острік

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

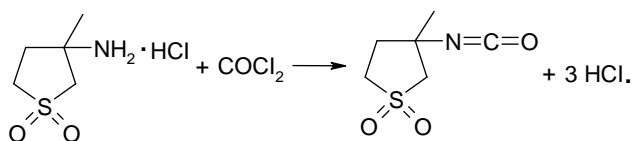
Вперше фосгенуванням гідрохлориду 3-метил-3-амінотіолан-1,1-діоксиду отримано 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанат. Взаємодією його з алифатичними, ароматичними амінами, диметилгідрaziном, 3-аміно-1,2,4-триазол-5-карбоною кислотою та бутанолом синтезовано відповідні похідні сечовини та уретан. Вивчено вплив синтезованих речовин на ростові процеси одно- і дводольних рослин. Встановлено, що рістрегулювальна активність речовин залежить від їхньої хімічної структури та виду рослини. Наведено дані скринінгу деяких синтезованих сполук на рістрегулювальну активність. Виявлено рістстимулювальний ефект досліджуваних сечовин на тест-об'єктах.

Інтерес до вивчення п'ятичленних циклічних сульфонів зумовлений високою реакційною здатністю цього класу сполук, легкістю їх отримання з доступної нафтохімічної сировини і синтезом на їх основі широкого спектру речовин з корисними властивостями. Більшість з них малотоксична для людини і тварин, що робить перспективним пошук серед цих сполук нових лікарських препаратів і засобів захисту рослин.

Ізоціанати, що містять SO_2 -групу, а також уретани, тіоуретани, сечовини та амідні, отримані на їх основі, становлять інтерес як для науки, так і для практики [1–3].

Раніше ми повідомляли про синтез ізоціанатів і діізоціанату на основі п'ятичленних циклічних сульфонів – тіолан- і 2-тіолан-1,1-діоксидів [4–7]. Ці речовини, отримані з нафтохімічної сировини, цікаві як напівпродукти органічного синтезу, модифікуючі агенти та вихідні речовини для синтезу похідних біотину [8].

З метою подальшого вивчення ізоціанатів сульфоланового ряду ми фосгенним методом [4–6] отримали невідомий раніше 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанат:

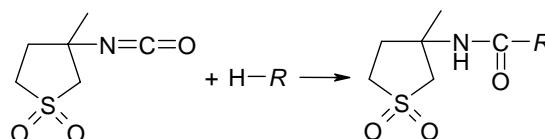


Для фосгенування брали солянокислий 3-метил-3-амінотіолан-1,1-діоксид, одержаний при взаємодії 3-метил-3-тіолан-1,1-діоксиду з водним розчином аміаку за наявності гідроксиду кальцію [9], з наступною обробкою аміну соляною кислотою. Фосгенування проводили у хлор- або нітробензолі при 125–130 °С до розчинення осаду гідрохлориду 3-метилсульфоланіл-3-аміну. В результаті фракційної перегонки реакційної суміші було виділено неописаний раніше 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанат – кристалічну речовину білого кольору з температурою плавлення 63–64 °С і температурою кипіння 134–135 °С при 1 мм рт. ст. Отриманий ізоціанат добре розчинний в ацетоні, ДМФА, част-

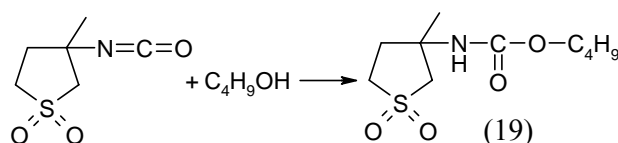
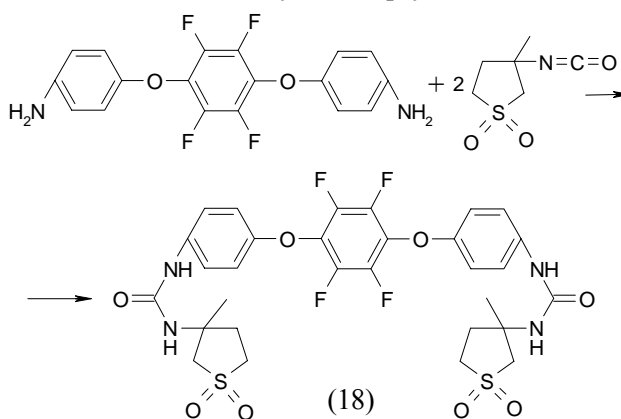
ково розчинний в діоксані, етилацетаті, хлороформі, бензолі, нерозчинний в CCl_4 , діетиловому етері та в алифатичних вуглеводнях.

Структуру 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату підтверджено даними елементного аналізу, ІЧ- і ЯМР-спектроскопії та хімічними перетвореннями.

Реакцією 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату з алифатичними й ароматичними амінами, амінокислотами, спиртом і водою отримано відповідні похідні сечовини та уретан:



де R – залишок аміну або спирту,



В ІЧ-спектрах синтезованих речовин є смуги поглинання при 1140 і 1300 cm^{-1} , характерні для SO_2 -групи, і 2280 cm^{-1} – для NCO -групи. Дані елементного аналізу та деякі властивості ізоціанату та його похідних наведено в табл. 1.

З метою пошуку нових регуляторів росту рослин проведено первинні випробування синтезованих сполук на фізіологічну активність [10]. Регулятори росту рослин – це своєрідні каталізатори біологічних процесів, які відбуваються в рослинних організмах. Тест-об'єктами слугували проростки пшениці, крес-салату і гречки. Насіння обробляли розчинами сполук напівсухим способом. Витрата робочого розчину становила 0,3 мл на 10 г насіння. Плівкоутворювачем слугував 1 %-й розчин фодексу (модифікований крохмаль). Синтезовані сполуки використовували в дозах, наведених у табл. 2.

Насіння насипали у скляні бюкси, додавали робочий розчин, закривали кришкою і енергійно струшували до рівномірного розподілення препаратів на поверхні насіння. Насіння пророщували в чашках Петрі на паперовому фільтрі, який зволожували дистильованою водою. В чашки рівномірно розкладали по 30 насінин, закривали кришками і термостатували при 24–25 °С. Повторність 3–4-разова. Через 3 доби вимірювали довжину корінців і висоту надземної частини, а також сиру масу проростків. Результати досліду визначали у відсотках до контролю. Помилка середньої арифметичної досліду змінювалась у межах від $\pm 0,5$ до $\pm 2,3$ %.

Дані табл. 2 засвідчують, що передпосівна обробка насіння гречки, крес-салату і озимої пшениці розчинами синтезованих речовин по-різному діяла на ріст корінців і наземної частини проростків. Чутливішою виявилась коренева система. З випробуваних сполук найвищу фізіологічну активність продемонстрували препарати 2 і 4, які містять у своєму складі відповідно N-ізопропіламіну і N,N-дибутиламіну групи. Стимуляція росту корінців проростків гречки порівняно з контролем становила 17–21 %, а для крес-салату – 11 %. Оптимальна витрата речовини – 0,125 і 0,06 кг на 1 т насіння відповідно. Аналогічну картину спостерігали і на проростках пшениці. Сполуки 2 і 4 знаходилися на рівні еталонного препарату – бурштинової кислоти.

Отримані дані важливі як для науки, так і для практики з позицій подальшого вивчення похідних 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату.

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук записували на спектрометрах Specord-80 та UR-20 у таблетках KBr, спектри ПМР – на імпульсному Фур'є-спектрометрі Varian-VXR300 з робочою частотою для ^1H 300 МГц в розчині DMSO- D_6 або CDCl_3 відносно TMS.

Методика отримання 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату (1). У суспензію 80 г (0,431 моль) солянокислого 3-метил-3-амінотіолан-1,1-діоксиду в 400 мл нітробензолу пропускали 148,5 г (1,5 моль) фосгену протягом 10 год при 125–130 °С. Після закінчення реакції (зникнення осаду гідрохлориду 3-метилсульфоланіл-3-аміну) продували крізь реакційну суміш азот, нітробензол відганяли, залишок переганяли у вакуумі. Вихід 3-метил-

сульфоланіл-3-ізоціанату 52 г (69 %), $t_{\text{кип}} = 134\text{--}135$ °С при 1 мм рт. ст., $t_{\text{пл}} = 63\text{--}64$ °С.

Загальна методика отримання N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-ізопропілсечовини (2), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N',N'-дибутилсечовини (4) та сполуки (18), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-циклогексаметиленсечовини (21), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-метил-N'-циклогексилсечовини (22), N-морфаліламід-3-метилсульфоланіл-3-карбамінової кислоти (26), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-пентаметиленсечовини (27), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-(2-метоксibenзол)сечовини (28), гексаметилен-ди(3-метилсульфоланіл-3-сечовини (29), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-(нафтил-1)-сечовини (30). До суспензій відповідних амінів (сполуки 4 і 18) або розчину відповідного аміну (сполука 2) в мінімальній кількості хлороформу додавали по краплях еквівалентні кількості розчину 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату в хлороформі. Реакційну суміш перемішували 3–4 год. Розчинник випарювали, залишок кристалізували з води (сполука 2) або висаджували гексаном з бензолу (сполука 4). Сполуку (18) переосаджували водою з ДМФА.

Загальна методика отримання N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-алілсечовини (3), N,N'-ди(3-метилсульфоланіл-3)-N'-метилсечовини (8), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-бензилсечовини (10), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-м-нітрофенілсечовини (11), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-п-метоксіфенілсечовини (20), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-циклогексаметиленсечовини (21), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-(2-оксі-5-нітрофеніл)сечовини (23), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-м-бромфенілсечовини (24). Еквівалентні кількості 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату та відповідного аміну нагрівали до утворення розплаву, охолоджували до кімнатної температури й кристалізували з води (сполуки 3, 8, 10) або з бензолу (сполуки 11, 20–24).

Загальна методика отримання N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-диметиламіносечовини (5), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-сульфоланіл-3-сечовини (6), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-фенілсечовини (9), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-3-метилбензолсечовини (13), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-4-метилбензолсечовини (14), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-фурфурілсечовини (25). До 10–15 % надлишку водного розчину відповідного аміну додавали бензольний розчин 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату за кімнатної температури. Реакційну суміш перемішували до утворення осаду. Останній відфільтровували, промивали на фільтрі бензолом і кристалізували з води.

Методика отримання N, N'-ди(3-метилсульфоланіл-3)-сечовини (7). До 10 мл 0,75 н бензольного розчину 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату додавали 1 мл води, перемішували 3 год. Осад відфільтровували.

Загальна методика отримання N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-2,4-динітрофенілсечовини (12), N-(3-ме-

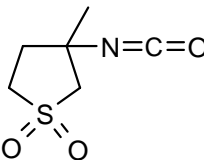
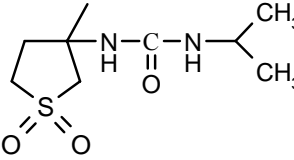
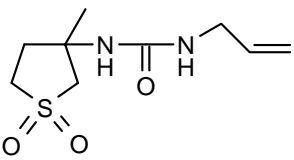
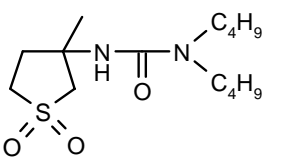
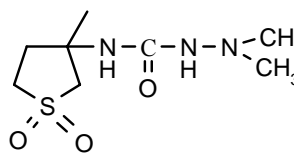
тилсульфоланіл-3)-N'-3-гідроксифенілсечовини (15), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-3-м-(диметиламіно)фенілсечовини (16), N-(3-метилсульфоланіл-3)-O-н-бутилкарбамату (19), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-(2-оксі-5-нітробензол)сечовини (23), N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-(3-бромбензол)сечовини (24). До бензольного розчину 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату додавали 10–15 % надлишок відповідного аміну чи спирту і краплю триетиламіну (каталізатор). Реакційну суміш нагрівали при 70 °С від кількох годин (сполуки 15, 16, 19), до кількох діб (сполуки 12, 23, 24). Осад відфільтровували, промивали гексаном до зволоження і кристалізували з бензолу (сполука 12) або з води (сполука 15). Речовини 16, 19 одержали практично чистими без кристалізації.

Методика отримання N-(3-метилсульфоланіл-3)-N'-(5-карбоксі-1,2,4-триазол-3)сечовини (17). 1,28 г (0,01 моль) 3-аміно-1,2,4-триазол-5-карбонової кислоти і 0,56 г (0,01 моль) гідроксиду калію розчиняли в мінімальній кількості води. До отриманого розчину при перемішуванні додавали розчин 1,75 г (0,01 моль) 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату в 20 мл ацетонітрилу. Через 1 год реакційну суміш розбавляли 20 мл води і підкислювали концентрованою соляною кислотою до рН 3. Осад відфільтровували, розчиняли в 10 мл ДМСО, додавали 10 мл води, осад відділяли.

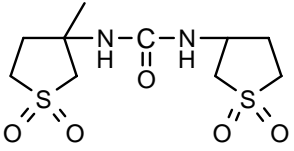
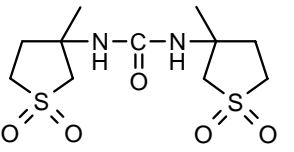
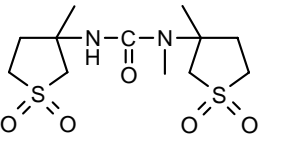
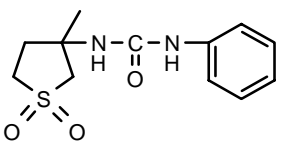
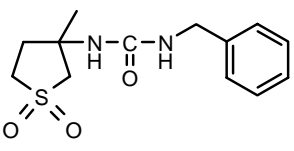
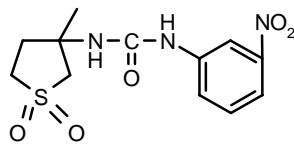
1. Ulrich H., *Chem. Rev.*, 1965, **65** (3), 369–376.
2. McFarland J.W., *Int. J. Sulfur Chem. B*, 1972, **7** (4), 319–329.
3. Shoichiro Ozaki, *Chem. Rev.*, 1972, **72** (5), 457–496.
4. Безменова Т.Э., Пархоменко П.И., *Докл. АН УССР, Сер. Б*, 1969, (8), 726–728.
5. Пархоменко П.И., Безменова Т.Э., *Докл. АН УССР*, 1970, (5), 429–431.
6. Пархоменко П.И., *Укр. хим. журн.*, 1980, **46** (9), 977–980.
7. Пархоменко П.И., Безменова Т.Э., Рыбакова М.В., Лукашов С.М., *Укр. хим. журн.*, 1982, **48** (11), 1217–1220.
8. Пархоменко П.И., Овчаренко Т.А., Лукашов С.М., Безменова Т.Э., *Тез. докл. XIII науч. сессии по химии и технологии орг. соединений серы и сернистых нефтей*, Рига, Зинатне, 1974, 238.
9. Пархоменко П.И., Макаренко А.Г., Рыбакова М.В., Роженко А.Б., *Укр. хим. журн.*, 1993, **59** (4), 426–432.
10. *Методические рекомендации по проведению лабораторных испытаний синтетических регуляторов роста растений*, Под ред. А.А.Шаповалова и др., Черкасы, 1990.

Надійшла до редакції 12.02.2007 р.

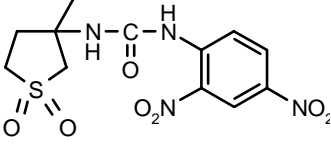
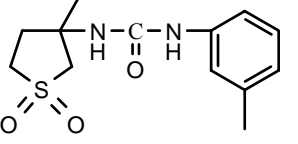
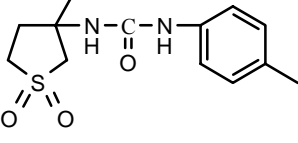
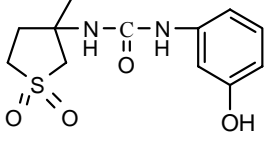
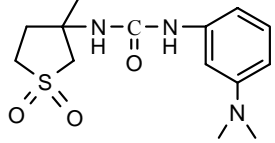
Таблиця 1. Властивості синтезованих сполук

Но- мер сполу- ки	Структурна формула	Ви- хід, %	$t_{пл}, ^\circ C$	Загальна формула	Результати елемен- тного аналізу		ПМР спектри	ІЧ-спектри поглинання, ν, cm^{-1}
					Знайдено, %	Обчислено, %		
1		69	63–64, Т.кип.= =134–135 (1 ммрт.ст.)	$C_6H_9NO_3S$	S–17,90	S–18,26	1,7(3H, c, CH_3); 2,4–3,6(6H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2$)	2260 (NCO); 2960 (CH_3); 1290, 1110 (SO_2)
2		96	132–134	$C_9H_{18}N_2O_3S$	S–13,53	S–13,68	1,0(6H, д, 2 CH_3); 1,4(3H, м, CH_3); 2,05–3,65(7H, $CH_2CH_2SO_2CH_2$); 5,65(1H, д, NH); 6,05(1H, м, NH)	3400, 3280, 1530 (NH); 2960 (CH_3); 1650 (C=O); 1290, 1105 (SO_2)
3		82	94–95	$C_9H_{16}N_2O_3S$	S–12,10 N–13,91	S–12,06; N–13,80	1,45(3H, c, CH_3); 2,1–3,7(8H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2$); 5,1(2H, м, = CH_2); 5,8(1H)	3390, 1530 (NH); 2970 (CH_3); 1660 (C=O); 1310, 1110 (SO_2); 3080, 2980 (– $CH=CH_2$)
4		89	73–74	$C_{14}H_{28}N_2O_3S$	S–10,68	S–10,53	0,9(6H, c, 2 CH_3); 1,25–1,4(8H, м, 2 CH_2CH_2); 1,45(3H, c, CH_3); 2,0–3,75(10H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2+2CH_2$); 5,6(1H, c, NH)	3390, 1530 (NH); 2960 (CH_3); 2925 (CH_2); 1630 (C=O); 1300, 1110 (SO_2)
5		88	127–128	$C_8H_{17}N_3O_3S$	S–13,7 N–17,8	S–13,63 N–17,86	1,4(3H, c, CH_3); 2,1–3,8(12H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2+2CH_3$); 6,5(1H, c, NH); 7,1(1H, c, NH)	3400, 1530 (NH); 2960 (CH_3); 1650 (C=O); 1300, 1110 (SO_2)

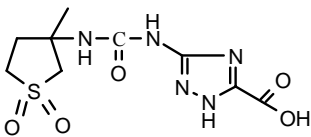
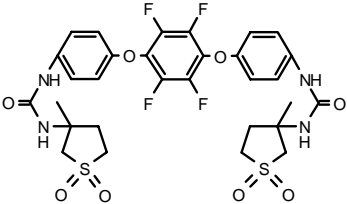
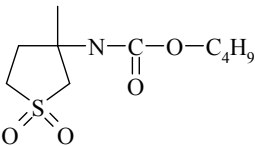
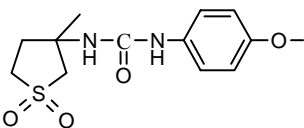
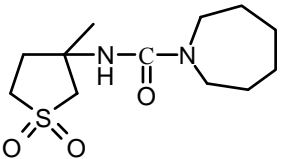
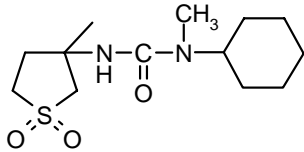
Продовження табл. 1

Но- мер спо- луки	Структурна формула	Ви- хід, %	$t_{пл}$, °C	Загальна формула	Результати елемен- тного аналізу		ПМР спектри	ІЧ-спектри поглинання, ν , cm^{-1}
					Знайдено, %	Обчислено, %		
6		76	191–193	$C_{10}H_{18}N_2O_5S_2$	S–20,60	S–20,64	1,45(3H, c, CH_3); 2,0–3,65(12H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2+$ $+CH_2CH_2SO_2CH_2$); 4,3(1H, м, CH); 6,25(1H, д, NH); 6,35(1H, c, NH)	3400 (NH); 1690 (C=O); 1300, 1110 (SO_2)
7		57	258–260	$C_{11}H_{20}N_2O_5S_2$	S–18,71	S–18,95	1,45(6H, c, CH_3+CH_3); 2,1–3,65(12H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2+$ $+CH_2CH_2SO_2CH_2$); 6,2(2H, c, NH+NH)	3440 (NH); 1690 (C=O); 1300, 1115 (SO_2)
8		79	151–153	$C_{12}H_{22}N_2O_5S_2$	S–19,03 N–8,35	S–18,95 N–8,28	1,45(6H, м, CH_3+CH_3); 2,1–3,7(12H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2+$ $CH_2CH_2SO_2CH_2$); 2,8(3H, c, CH_3); 6,3(1H, c, NH)	3400 (NH); 1650 (C=O); 1300, 1110 (SO_2)
9		60	142–143	$C_{12}H_{16}N_2O_3S$	S–12,03 N–10,38	S–11,95 N–10,44	–	3350, 1560 (NH); 3055 (C=CH); 1630 (C=O); 1450 (CH_3); 1300, 1110 (SO_2)
10		88	146–147	$C_{13}H_{18}N_2O_3S$	S–11,03	S–11,36	1,5(3H, c, CH_3); 2,1–3,6(6H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2$); 4,2(2H, д, CH_2); 6,2–6,25(2H, д, NH+NH); 7,25(5H, м, Ph)	3360, 1570 (NH); 3050 (C=CH); 1630 (C=O); 1450 (CH_3); 1300, 1110 (SO_2)
11		52	190–192	$C_{12}H_{15}N_3O_5S$	S–10,41	S–10,23	–	3420, 3380, 1560 (NH); 3090 (C=CH); 1710 (C=O); 1600 (C=C); 1500, 1360 (NO_2); 1290, 1120 (SO_2)

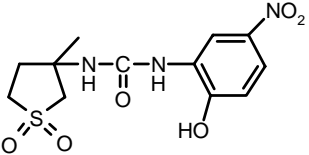
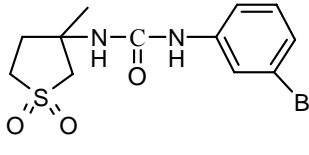
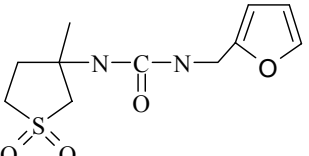
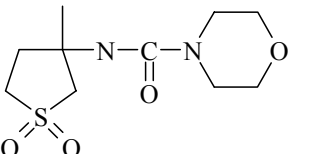
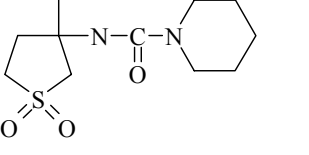
Продовження табл. 1

Но- мер спо- луки	Структурна формула	Ви- хід, %	$t_{пл}$, °C	Загальна формула	Результати елемен- тного аналізу		ПМР спектри	ІЧ-спектри поглинання, ν , cm^{-1}
					Знайдено, %	Обчислено, %		
12		57	176–178	$C_{12}H_{14}N_4O_7S$	S–8,91 N–15,68	S–8,95 N–15,64	–	3400 (NH); 3060 (C=CH); 1680 (C=O); 1610 (C=C); 1500, 1360 (NO ₂); 1300, 1100 (SO ₂)
13		95	153–154	$C_{13}H_{18}N_2O_3S$	S–11,42 N–9,97	S–11,36 N–9,92	1,5(3H, c, CH ₃); 2,15–3,7(9H, м, CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ +CH ₃); 6,5(1H, c, NH); 6,75–7,25(4H, м, Ph); 8,25(1H, c, NH)	3400, 1570 (NH); 3050 (C=CH); 1650 (C=O); 1450 (CH ₃); 1310, 1100 (SO ₂)
14		68	151–152	$C_{13}H_{18}N_2O_3S$	S–11,33 N–9,89	S–11,36 N–9,92	–	3410, 1575 (NH); 3080 (C=CH); 1690 (C=O); 1450 (CH ₃); 1310, 1100 (SO ₂)
15		77	179–181	$C_{12}H_{16}N_2O_4S$	S–11,34 N–10,01	S–11,28 N–9,85	–	3410, 1575 (NH); 3080 (C=CH); 1690 (C=O); 3640 (OH); 1310, 1100 (SO ₂)
16		96	158–160	$C_{14}H_{21}N_3O_3S$	S–13,60 N–10,35	S–13,49 N–10,30	1,5(3H, c, CH ₃); 2,1–3,6(12H, м, CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ +CH ₃ +CH ₃); 6,2, 6,45, 6,9(4H, м, Ph); 6,3(1H, c, NH); 8,0(1H, c, NH)	3410, 1575 (NH); 3080 (C=CH); 1690 (C=O); 1450 (CH ₃); 1310, 1100 (SO ₂)

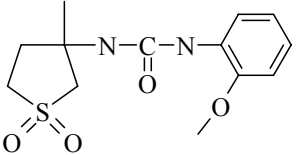
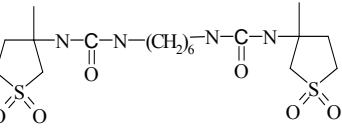
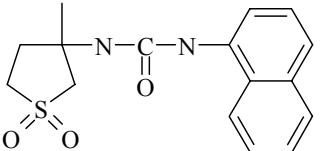
Продовження табл. 1

Но- мер спо- луки	Структурна формула	Ви- хід, %	$t_{пл}, ^\circ C$	Загальна формула	Результати елемен- тного аналізу		ПМР спектри	ІЧ-спектри поглинання, ν, cm^{-1}
					Знайдено, %	Обчислено, %		
17		49	129–130	$C_9H_{13}N_5O_5S$	S–10,49 N–23,15	S–10,57 N–23,09	–	3400, 3380, 1530 (NH); 3300 ш.п. (OH); 1740 (C=O); 1300, 1120 (SO ₂)
18		81	>275	$C_{30}H_{30}F_4N_4O_8S_2$	S–8,72	S–8,97	1,50(3H, c, CH ₃); 2,05–2,8(2H, м, CH ₂); 2,90–3,74(4H, м, CH ₂ SO ₂ CH ₂); 6,5(2H, c, NH); 7,06(2H, д, Ph.); 7,38(2H, д, Ph.); 8,42(1H, c, NH).	3350, 1530, 1490 (NH); 1650 (C=O); 1300, 1100 (SO ₂); 1200 (C–F)
19		71	79–83	$C_{10}H_{19}NO_4S$	S–12,80 N–5,65	S–12,86 N–5,62	–	–
20		65	120–122	$C_{13}H_{18}N_2O_4S$	S–10,65 N–9,46	S–10,75 N–9,39	1,5(3, c, CH ₃); 2,1–3,7(9H, м, CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ +CH ₃); 6,4(1H, c, NH); 6,8, 7,35(4H, д, Ph); 8,1(1H, c, NH)	–
21		50	122–124	$C_{12}H_{22}N_2O_3S$	S–11,8 N–10,3	S–11,69 N–10,21	1,45–1,6(11H, м, CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ +CH ₃); 2,05–3,9(10H, м, CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ +CH ₂ CH ₂); 5,85(1H, c, NH)	–
22		88	154–156	$C_{13}H_{24}N_2O_3S$	S–11,25 N–9,65	S–11,12 N–9,71	1,05–1,3(6H, м, CH ₂ CH ₂ CH ₂); 1,45(3H, c, CH ₃); 1,5–1,75(4H, м, CH ₂ +CH ₂); 2,1–3,8(10H, м, CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ +CH+CH ₃); 5,9(1H, c, NH)	–

Продовження табл. 1

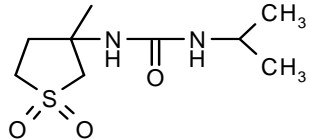
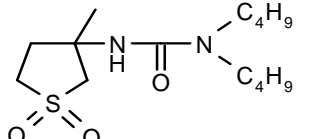
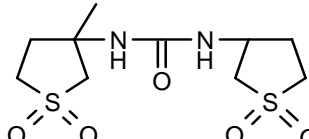
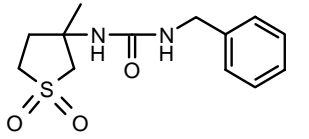
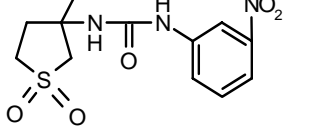
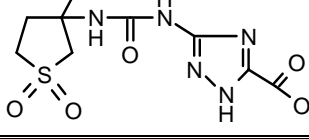
Но- мер спо- луки	Структурна формула	Ви- хід, %	$t_{пл}$, °C	Загальна формула	Результати елемен- тного аналізу		ПМР спектри	ІЧ-спектри поглинання, ν , cm^{-1}
					Знайдено, %	Обчислено, %		
23		85	195–198	$C_{12}H_{15}N_3O_6S$	S–9,69 N–12,8	S–9,74 N–12,76	1,45(3H, c, CH_3); 2,1–3,7(6H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2$); 7,0, 7,45, 7,75(3H, Ph); 8,25(1H, c, NH); 9,0(1H, c, NH)	–
24		97	159–161	$C_{12}H_{15}BrN_2O_3S$	S–9,14 N–8,12	S–9,23 N–8,07	1,45(3H, c, CH_3); 2,1–3,7(6H, $CH_2CH_2SO_2CH_2$); 6,6(1H, c, NH); 7,1–7,8(4H, Ph); 8,6(1H, c, NH)	–
25		87	135–137	$C_{11}H_{16}N_2O_4S$	S–11,70 N–10,02	S–11,77 N- 10,29	1,4(3H, c, CH_3); 2,05–3,65(6H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2$); 4,15(2H, д, CH_2); 6,15–6,35(4H, $CH-CH=CH+NH$); 7,55(1H, c, NH)	–
26		87	165–166	$C_{10}H_{18}N_2O_4S$	S–12,19 N–10,44	S–12,22 N- 10,68	1,45(3H, c, CH_3); 2,05–3,75(14H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2+2(CH_2CH_2)$); 6,2(1H, c, NH)	–
27		93	151–154	$C_{11}H_{20}N_2O_3S$	S–12,08 N–10,50	S–12,32 N- 10,76	1,4–1,55(9H, м, $CH_3+CH_2CH_2CH_2$); 2,1–3,8(10H, м, $CH_2CH_2SO_2CH_2+CH_2+CH_2$); 6,15(1H, c, NH)	–

Продовження табл. 1

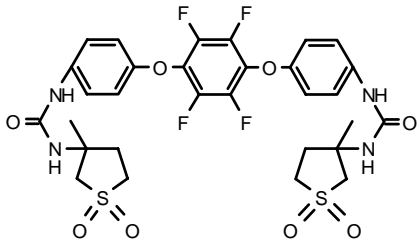
Но- мер спо- луки	Структурна формула	Ви- хід, %	$t_{пл}$, °C	Загальна формула	Результати елемен- тного аналізу		ПМР спектри	ІЧ-спектри поглинання, ν , cm^{-1}
					Знайдено, %	Обчислено, %		
28		68	154-156	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	S-10,61 N-9,20	S-10,75 N-9,39	1,5(3H, c, CH_3); 2,1-3,7(6H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$); 3,85(3H, c, CH_3); 6,8-6,95(3H, м, Ph); 7,2(1H, c, NH); 7,9(1H, c, NH); 8,05(1H, д, Ph)	—
29		94	182-184	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$	S-15,95 N-14,07	S-16,17 N-14,13	1,2-1,35(8H, м, 4CH_2); 1,4(6H, c, 2CH_3); 2,05-3,7(14H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2+\text{CH}_2+\text{CH}_2$); 5,75(2H, д, 2NH); 6,1(2H, c, 2NH)	—
30		96	189-190	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	S-9,87 N-8,53	S-10,07 N-8,80	1,55(3H, c, CH_3); 2,2-3,8(6H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$); 6,95(1H, c, NH); 7,4-8,05(7H, м); 8,45(1H, c, NH)	—

Примітка: д – дуплет, м – мультиплет, с – синглет; – спектри даної речовини не записували.

Таблиця 2. Рістрегулююча активність синтезованих речовин

Номер сполуки	Структурна формула	Витрата речовини на 1 т насіння, кг	Проростки гречки, довжина коріння, % до контролю	Крес-салат, довжина коріння, % до контролю	Проростки пшениці, % до контролю			
					Лінійний ріст		Сира маса	
					Корінь	Стебло	Корінь	Стебло
2		0,250	98	98	94	102	74	97
		0,125	117	111	91	99	95	97
		0,06	118	111	95	103	95	94
4		0,250	107	107	83	96	81	91
		0,125	121	111	89	101	98	106
		0,06	120	111	87	98	76	100
6		0,250	70	70	95	93	93	90
		0,125	102	102	89	94	95	95
		0,06	104	94	94	96	96	94
10		0,250	103	107	86	91	86	91
		0,125	107	103	98	104	99	102
		0,06	117	111	92	100	98	94
11		0,250	90	90	71	93	87	89
		0,125	92	92	95	104	98	104
		0,06	98	98	96	105	107	100
17		0,250	85	85	70	87	66	81
		0,125	105	105	90	91	76	97
		0,06	107	107	101	98	91	103

Продовження табл. 2

Номер сполуки	Структурна формула	Витрата речовини на 1 т насіння, кг	Проростки гречки, довжина коріння, % до контролю	Крес-салат, довжина коріння, % до контролю	Проростки пшениці, % до контролю			
					Лінійний ріст		Сира маса	
					Корінь	Стебло	Корінь	Стебло
18		0,250	115	115	81	95	89	94
		0,125	110	108	92	96	96	93
		0,06	108	110	93	100	100	101
Гідрозид малеїнової кислоти (еталон)		0,250	58	58	53	77	57	81
		0,125	78	78	60	82	71	91
		0,06	116	106	87	94	95	90
Бурштинова кислота (еталон)		0,250	75	75	80	108	82	110
		0,125	119	109	91	106	96	108
		0,06	118	109	98	103	101	105

Синтез и некоторые свойства 3-метилсульфоланил-3-изоцианата

*П.И. Пархоменко, А.Г. Макаренко, О.А. Мусиенко, С.Н. Курильчик, Л.М. Криль,
В.И. Пархоменко, А.А. Павловский, В.П. Пархоменко, Д.В. Острик*

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

Впервые синтезирован 3-метилсульфоланил-3-изоцианат фосгенированием гидрохлорида 3-метил-3-аминотиолан-1,1-диоксида. Взаимодействием его с алифатическими, ароматическими аминами, диметилгидразином, 3-амино-1,2,4-триазол-5-карбоновой кислотой и бутанолом синтезированы соответствующие производные мочевины и уретан. Изучено влияние синтезированных веществ на ростовые процессы одно и двудольных проростков растений. Установлено, что рострегулирующая активность соединений зависит от их химического строения и вида растений. Обнаружено ростстимулирующий эффект исследованных мочевины на тест-объектах.

The Synthesis and some properties of 3-methylsulfolanile-3-isocyanate

*P.I. Parkhomenko, O.G. Makarenko, O.A. Musienko, S.M. Kurilchik, L.M. Kril,
V.I. Parkhomenko, O.A. Pavlovskyy, V.P. Parkhomenko, D.V. Ostriuk*

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

Earlier unknown 3-methylsulfolanyle-3-isocyanate has been synthesized by reaction of 3-methyl-3-aminothiolan-1,1-dioxide hydrochloride with phosgene. By its reactions with aliphatic and aromatic amines, dimethylhydrazine, 3-amino-1,2,4-triazole-5-carbon acid and butyl alcohol appropriate derivatives of urea and urethane have been synthesized. Influence of the synthesized substances on growth processes of mono- and dicotyledonous plants germs has been studied. It has been stated that growth of regulating activity of substances depends on their chemical construction and type of the plants. Growth stimulating effect of the investigated ureas have been revealed on test-objects.

Объявление

Предлагаем производные сульфолана и сульфолена
(тиолан- и тиолен-1,1-диоксида)
для скрининга и научных исследований.

Предлагаем сотрудничество по исследованию производных пятичленных циклических сульфонов.

Тел. 8-067-232-87-26
e-mail: fosgen@ukr.net
phosgen@inbox.ru

Несиметричний диметилгідразин. Хімічні перетворення та утилізація

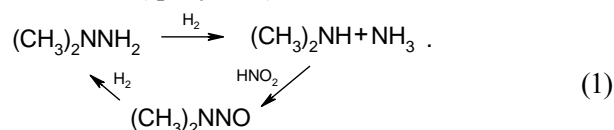
Ю.В. Танчук, В.П. Кухар

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

Розглянуто найперспективніші реакції, які дають змогу синтезувати на основі несиметричного диметилгідразину поверхнево-активні речовини і прекурсори для їх синтезу, вивчено їхні колоїдно-хімічні властивості і показано перспективу утилізації у такий спосіб рідкого ракетного палива.

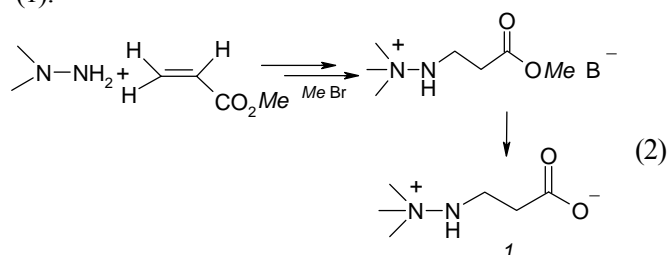
Відкритий ще у 80-ті роки позаминулого століття несиметричний диметилгідразин (ДМГ) [1] є прозорою рідиною з низькою (61 °С) температурою кипіння і слабким аміачним запахом. Він надзвичайно токсичний (1-й клас небезпеки) і має високі канцерогенні властивості. Проте на все це не звертали жодної уваги, бо ДМГ був і залишається високоякісним, може, й неперевершеним рідким ракетним паливом і, знятий з озброєння (більшість сучасних ракет працює на твердому паливі), він продовжує бути незамінним для останніх ступенів балістичних і космічних ракет. Оскільки ера термоядерної війни поволі відходить (як відомо, розбрілась лише Україна) і неминуче відійде у минуле, то потреба у рідкому ракетному паливі зменшується, а його великі запаси (станом на 1992 р. в Україні після розброєння залишилося 5000 т, у Росії понад потреби – більше 80 000 т, багато в інших “ядерних” державах, хоча на території США всього 17 кг, лише для дослідницьких робіт), що накопичилися за роки холодної війни та після неї, створюють надзвичайно велику загрозу для навколишнього середовища і всього живого. Це робить проблему утилізації та знешкодження ДМГ дуже актуальною. На сьогодні розроблено декілька технологій утилізації. Так, відносно невеликі кількості ДМГ американські спеціалісти з НАТО рекомендують спалювати разом із дизельним паливом у спеціальних печах Andersen-1000. За цих умов для знешкодження 1 л ДМГ необхідно витратити 10 л дизельного палива, чого не може собі дозволити не лише Україна. Крім того, процес спалювання часто супроводжується викидом у довкілля продуктів неповного згоряння, що іноді є ще шкідливішими, ніж ДМГ. Можливо, виходячи з цих міркувань, американською фірмою ПЮКОЛ було розроблено технологію деструкції ДМГ каталітичним гідруванням і створено для цього спеціальні мобільні заводи. Проте ця технологія проблему утилізації ДМГ вирішує не повністю, оскільки внаслідок відновлення утворюється доволі токсичний і вибухонебезпечний газоподібний диметиламін (т. кипіння 6 °С), здатний до самозагорання на відкритому повітрі, і який, власне, є вихідною сировиною для виробництва того ж ДМГ. І таке зворотне виробництво

легко може бути освоєне на тому ж заводі фірми ПЮКОЛ, якщо технологічну схему доповнити лише однією тривіальною у виробництві ДМГ стадією нітрузування, тобто легко може бути відтвореним технологічний цикл (трикутник):



Іншими словами, на мобільному заводі, створеному для утилізації ДМГ, ядерна держава за потреби може легко виробляти те саме ракетне пальне. Три таких сучасних мобільних заводи фірми ПЮКОЛ у 1990-ті роки одержала від США і Російська Федерація. Україна ж, почавши розброюватися першою, взяла у США лише кошти на будівництво сховищ для довготривалого і завжди небезпечного зберігання ДМГ. І тому створений пізніше сучасний, власне, універсальний завод для гідрування ми не отримали.

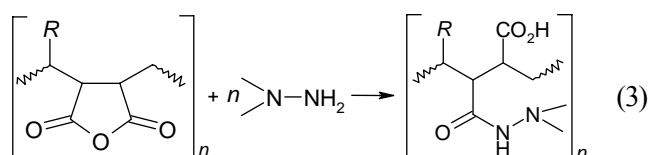
Щоб замість розброєння не стимулювати, фактично, більш модерне переозброєння необхідно знайти кардинальніші способи повної утилізації ДМГ. Основною ідеєю такого підходу може бути лише одне – використання ДМГ як хімічної сировини, створивши на його основі виробництво нетоксичних і практично важливих продуктів. Найбільшим успіхом досліджень, що розвиваються у цьому напрямі, слід вважати роботи латвійських хіміків, які нескладним перетворенням ДМГ отримали N-триметиламоній-β-амінопропіонат (1):



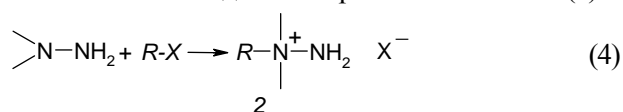
Цей бетаїн виявився ефективним кардіологічним препаратом, і під назвою “Мілдронат” його широко застосовують у медичній практиці [2]. Однак для ви-

робництва мілдронату, як й інших лікарських препаратів, наявні, власне, непотрібні об'єми ДМГ є надто великими, особливо, якщо врахувати, що під час зберігання ДМГ піддається окисненню і деструкції. Тому проблема повного і незворотного знешкодження ДМГ залишається не вирішеною. Вона може бути розв'язана або повною деструкцією ДМГ до продуктів, з яких уже неможливо створити ракетне паливо, або, продовжуючи ідею авторів мілдронату, використати ДМГ як хімічну сировину, але вже для виробництва масштабніших, ніж ліки, хімічних продуктів. У всіх випадках реалізація цієї ідеї ґрунтується на відомих хімічних властивостях ДМГ і пошуку нових шляхів його перетворення.

За літературними даними, ДМГ має всі властивості гідразинів. З альдегідами і кетонами він утворює гідрозони [3] (реакцію з *n*-нітробензальдегідом використовують для кількісного колориметричного визначення цієї речовини у будь-яких середовищах), з ізоціанатами ДМГ дає семикарбазиди [1, 4], з ангїтридами та галогенангїтридами карбонових кислот утворює гідразиди [5]. Цю реакцію ми використали [6] для синтезу полімерних миль, ацилюючи ДМГ кополімерами малеїнового ангїтриду з α -олефінами ($R = C_4H_9 - C_{12}H_{25}, C_6H_4; n = 115 - 16$):

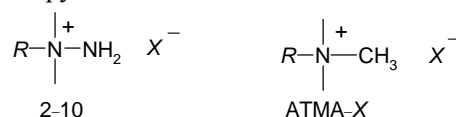


На відміну від незаміщеного гідразину з естерами карбонових кислот ДМГ не реагує. Детальніше зупинятися на звичайних, чи класичних, хімічних властивостях несиметричних гідразинів [7], очевидно, не варто, а замість цього доцільно зосередитися і вибрати ті реакції, які можуть бути придатними для переробки великих об'ємів ДМГ і отримання при цьому важливих для практичного застосування нетоксичних продуктів за простою, перспективною для реалізації технологією [8]. Більшість досліджень, спрямованих на застосування ДМГ в органічному синтезі, починали, очевидно, з найпростішого – спроби алкілувати ДМГ галогеналканами [9]. Ми також вивчали цю реакцію і дійшли висновку, що, якщо для алкілування використовувати вищі галогеналкани нормальної будови, то при цьому утворюються *N*-алкіл-*N,N*-диметил-*N*-аміноамоній галогеніди – четвертинні солі амонію (2):



Ми показали [10], що для алкілування краще брати нормальні бромалкани (хлориди реагують повільніше і неповно, а йодиди дають побічні продукти). Реакцію проводять як у середовищі органічного розчинника (метанол, етанол, *ізо*-пропанол), так і без нього. Темпе-

ратуру реакційної суміші у межах 25–60 °С підтримують зовнішнім охолодженням. Дослідження показали, що реакція описується кінетичним рівнянням першого порядку по ДМГ. Швидкість реакції практично не залежить від довжини аліфатичного радикалу (*R*), а константи швидкості ($k = 10^4 \text{ c}^{-1}$) рівні 0,6; 2,1; 3,2 при 298, 313 і 333 К, відповідно. Енергія активації $E = 35\text{--}40$ кДж/моль. Вихід четвертинних солей (2–10) при цьому близький до кількісного (табл. 1), якщо бромалкани брати з 10 %-м молярним надлишком. Отримані у такий спосіб *N*-алкіл-*N,N*-диметил-*N*-аміноамоній броміди (2–10), як і класичні катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР) – *N*-алкіл-*N,N,N*-триметиламоній броміди (АТМА-Х) [11], виявляють високу поверхневу активність, хоч і відрізняються від класичних катіонних ПАР наявністю в їх структурі більш гідрофільної NH_2 -групи замість однієї метильної:



Вони добре розчиняються у воді і, адсорбуючись на межі розділу водний розчин – повітря, знижують поверхневий натяг води від 80 до 37–25 мН/м (σ_{min}), а в об'ємі розчину утворюють міцели, якщо концентрація їх у розчині перевищує так звану критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ). Остання, як і σ_{min} (поверхневий натяг за концентрації, рівної ККМ), є характерними величинами (константами) для кожного індивідуального ПАР, якщо вони поміряні за стандартних умов (водний розчин, температура 25 °С, відсутність електролітів та інших домішок) [12]. ККМ визначали за ізотермами поверхневого натягу, використовуючи звичайну методику [13]. Аналіз отриманих результатів (табл. 2) засвідчує, що величина ККМ, виражена в молях на літр, перебуває в лінійній залежності від структури і в гомологічному ряду аміноамонійбромідів (2–10) описується відомим рівнянням лінійності вільних енергій міцелоутворення [14]:

$$\lg C_{n+a}/C_a = \rho \cdot \alpha \cdot n,$$

де $C = \text{ККМ}$, ($n+a$) і (a) – кількість метиленових груп у гідрофобних радикалах (*R*) гомологів, $\alpha = -0,260$

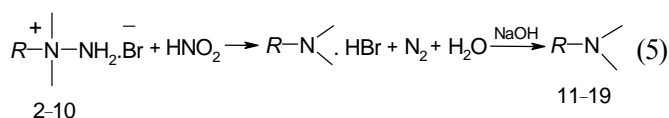
Таблиця 1. *N*-алкіл-*N,N*-диметил-*N*-аміноамоній броміди, $R\text{---}N(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$ (2-10)

<i>R</i>	Вихід, %	$T_{\text{пл.}}$, °С	Знайдено, %		Загальна формула	Вирахувано, %	
			N	Br		N	Br
C_6H_{13}	97	41–43	12,28	36,03	$C_8H_{21}N_2Br$	12,44	35,98
C_7H_{15}	94	57–59	11,13	33,35	$C_9H_{23}N_2Br$	11,71	33,40
C_9H_{19}	89	65–66	10,01	29,50	$C_{11}H_{27}N_2Br$	10,48	29,89
$C_{10}H_{21}$	91	123–124	10,00	28,37	$C_{12}H_{29}N_2Br$	9,96	28,40
$C_{11}H_{23}$	93	152–155	9,37	27,64	$C_{13}H_{31}N_2Br$	9,48	27,05
$C_{12}H_{25}$	97	157–160	8,94	25,96	$C_{14}H_{33}N_2Br$	9,05	25,83
$C_{14}H_{29}$	91	151–153	8,41	23,73	$C_{16}H_{37}N_2Br$	8,30	23,68
$C_{15}H_{31}$	87	145–146	7,52	22,76	$C_{17}H_{39}N_2Br$	7,97	22,73
$C_{16}H_{33}$	91	133–136	7,26	21,47	$C_{18}H_{41}N_2Br$	7,66	21,86

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості N-алкіл-N,N-диметил- N-аміноамоній бромідів (4, 5, 7, 8, 10), n-R(Me)₂N-NH₂ · Br; ρ = 1,343

R	Молекулярна маса	σ _{min} , мН/м	ККМ, моль/дм ³	ВМБ
C ₉ H ₁₉	267,254	37,5	1,110 · 10 ⁻³	12,08
C ₁₀ H ₂₁	281,284	37,4	4,699 · 10 ⁻⁴	13,43
C ₁₂ H ₂₅	309,344	30,6	1,963 · 10 ⁻⁴	16,11
C ₁₄ H ₂₉	337,392	28,8	3,676 · 10 ⁻⁵	18,80
C ₁₆ H ₃₃	365,446	25,6	1,626 · 10 ⁻⁵	21,48

– інкремент однієї метилової групи у вільну енергію міцелоутворення ($\Delta G = RT \ln C$), однаковий для всіх ПАР за стандартних умов, ρ – константа гідрофобності, або коефіцієнт пропорційності, що показує, чим відрізняється за величиною внутрішньомолекулярного гідрофільно-ліпофільного балансу ($ВМБ = \rho n$) [15] цей гомологічний ряд ПАР від натрієвих миль жирних кислот ($\rho = 1$), прийнятих за еталон. Для гомологічного ряду аміноамоній бромідів (2–10) $\rho = 1,343$ [16], тобто вони є більш гідрофобними, ніж мила жирних кислот ($\rho = 1$). Таким чином, наведені вище дані засвідчують, що на основі ДМГ простим алкілуванням можна отримати ефективні катіонні ПАР, що, як і АТМА-Х, за токсичністю належать до III класу небезпеки, характерного практично для всіх катіонних ПАР. На жаль, інші фізіологічні властивості аміноамоній бромідів (2–10) не вивчали. Слід відзначити, що за вкладом у ВМБ аміногрупа у цьому ряду практично еквівалентна метильній у класичних катіонних ПАР. Однак солі несиметричних триалкіламонійамінів (2–10) є не тільки ефективними катіонними ПАР, але можуть бути використані і як вихідні речовини для синтезу третинних N-алкіл-N,N-диметиламінів (*трет*-амінів) за методом діазотування [17]:



Реакцію діазотування триалкіламонійамінів для синтезу третинних амінів нами використано вперше. Третинні аміни таким способом раніше не одержувалися.

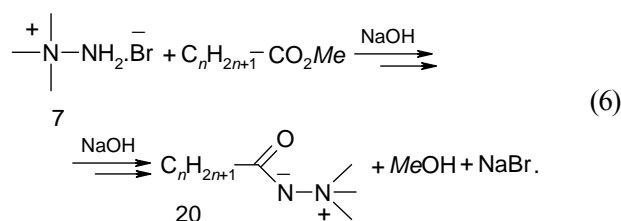
Синтез проводять в умовах класичної реакції діазотування, тобто до охолодженого розчину алкілдиметилгідразинійброміду (2–10) у воді (рН < 7) поступово додають охолоджений (0 °С) розчин нітриту натрію. При цьому практично кількісно виділяється азот, а *трет*-аміни (11–19) вилучають після нейтралізації бромистоводневих солей звичайним способом. У результаті з високим виходом (табл. 3) утворюються третинні аміни [18].

Разом з тим, четвертинні солі цього типу (2–10), особливо з нижчими радикалами, можуть бути прекурсорами для синтезу амфотерних ПАР (амфолітів), тобто на відміну від ДМГ його четвертинні солі легко реа-

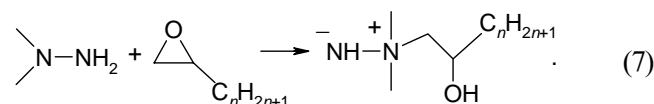
Таблиця 3. N-Алкіл-N,N-диметиламіни, n-R-N(CH₃)₂ (11–19)

R	Вихід, %	Т _{кип.} , °С при мм	n _D ²⁰	Знайдено		Формула	Вирахувано	
				N, %	Амінне число, мг КОН/г		N, %	Амінне число, мг КОН/г
C ₇ H ₁₅	86	52-54/10	1,4214	9,63	383,5	C ₉ H ₂₁	9,77	391,5
C ₈ H ₁₇	77	71-75/8	1,4241	8,88	351,3	C ₁₀ H ₁₇	8,91	356,6
C ₉ H ₁₉	75	87-88/6	1,4304	8,07	315,6	C ₁₁ H ₂₅	8,17	327,4
C ₁₀ H ₂₁	80	103-105/9	1,4321	7,47	301,3	C ₁₂ H ₂₇	7,51	300,0
C ₁₁ H ₂₃	81	116-118/8	1,4367	6,93	277,5	C ₁₃ H ₂₉	7,02	281,3
C ₁₂ H ₂₅	83	122-124/7	1,4617	5,59	254,8	C ₁₄ H ₃₁	6,56	262,8
C ₁₄ H ₂₉	92	145-146/4	-	5,48	232,3	C ₁₆ H ₃₅	5,51	232,3
C ₁₅ H ₃₁	91	173-176/6	-	5,34	213,8	C ₁₇ H ₃₇	5,48	219,5
C ₁₆ H ₃₃	73	192-193/3	-	5,18	206,1	C ₁₈ H ₃₉	5,31	212,9

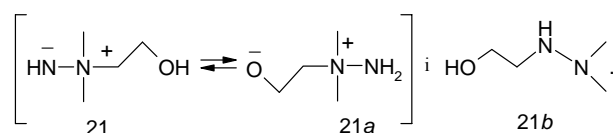
гують з естерами карбонових кислот, замість гідразидів утворюючи відповідні амонійіміди (20) [19]:



Таке перетворення проходить у дві стадії за наявності метилату натрію при температурі 60–80 °С. Однак ця реакція не отримала широкого практичного застосування, бо перспективнішими і для синтезу ПАР, і для утилізації ДМГ виявилися продукти взаємодії ДМГ з α -оксидами олефінів, особливо етилену (ОЕ). Цей N-(2-гідроксиетил)-N,N-диметиламоній-N-імін (амонійімін, 21) [20] утворюється з практично кількісним виходом при взаємодії ДМГ з ОЕ при 0–10 °С. Крім того, для алкілування ДМГ можуть використовувати і оксиди вищих α -олефінів [21], гліцидол [22] та ін. Алкілування в усіх цих випадках теж проходить по найбільш нуклеофільному, але й найбільш заміщеному третинному атому азоту, за схемою 4. Очевидно, у цьому випадку нуклеофільність атома азоту переважає його стеричну недоступність:

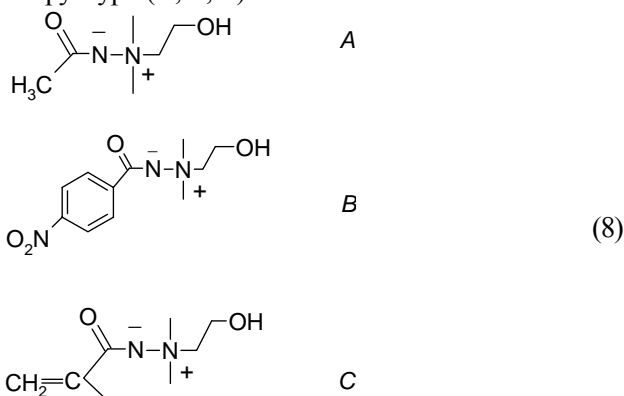


Амонійімін (21, n = 0) є прозорою безбарвною високов'язкою рідиною, яка необмежено змішується з водою, розчиняється у спиртах (метанол, етанол, ізопропанол), але нерозчинна у неполярних органічних розчинниках. Формально амонійімін (21) може існувати у вигляді трьох структур: двох таутомерних – ілід-

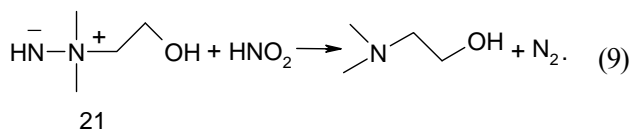


ної (21a) і цвіттеріонної (21b) або гідразинної (21c):

Літературні дані [23] засвідчують, що у реакціях з електрофільними агентами, наприклад з естерами карбонових кислот, амонійіміни дають похідні лише ілідної структури (A, B, C):

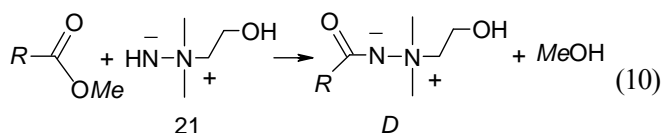


Амонійімід *n*-нітробензойної кислоти (B) вперше ми синтезували за загальною методикою, яку буде розглянуто нижче, з метою кращого підтвердження структури цих речовин. При діазотуванні амонійіміну (21) практично з кількісним виходом утворюються диметиламіноетанол і виділяється азот:



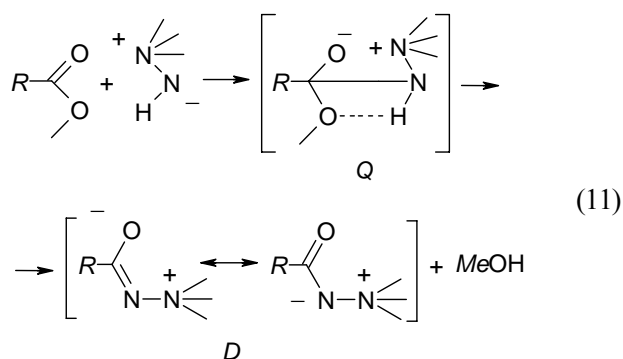
При термолізі (перегонка) амонійіміну (21) утворюється суміш продуктів, з якої було ідентифіковано ДМГ, диметиламіноетанол і аміак.

Для синтезу поверхнево-активних амонійімідів [24] у реакцію з амонійіміном (21) вводили метилестери карбонових кислот:



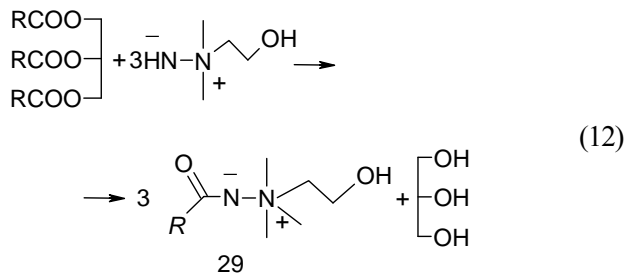
Попередні дослідження цієї реакції показали, що після змішування і гомогенізації, які проходять за незначного розігрівання, у реакційній суміші після 1–2 год ні вихідні амонійімін, ні естери не визначаються, якщо реакційну суміш попередньо не обробити водою чи кислотою. Немає там і кінцевих продуктів реакції – амонійімідів (D) і метанолу. Амонійіміди за таких умов починають з'являтися лише після 40–60 год витримки. За нашими даними [25], тільки за температури 60–80 °C реакція доходить до кінця практично з кількісним виходом амонійімідів (D). Це, очевидно, засвідчує, що у реакційній суміші відразу після гомогенізації амонійіміди з естерами карбонових кислот утворюють проміжні сполуки (Q), стабілізовані, можливо, міжмолекулярними іон-іонними взаємодіями і водневими зв'язками. І лише за подальшого нагрівання або тривалої витримки відбуваються відщеплення метанолу та

утворення очікуваних амонійімідів (кінцева, або друга, стадія реакції) за схемою 11.



Кінетичні дослідження показали, що ця друга стадія реакції підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку, а константи швидкості реакції ($k \cdot 10^{-1}$ дорівнюють $1,95 \pm 0,07$; $2,94 \pm 0,04$; $6,207 \pm 0,06$ при 333, 343 і 353 K відповідно). Енергія активації становить 18–19 кДж/моль. На основі цих досліджень було розроблено препаративну методику отримання поверхнево-активних амонійімідів. Вона полягає у нагріванні до 60–80 °C гомогенної суміші амонійіміну (21) з метилестерами карбонових кислот ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{Me}$ – $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Me}$), взятих у молярному співвідношенні 1,1/1,0 у спиртовому розчині, і перемішуванні протягом 8–10 год. Після відгонки розчинника тверді амонійіміди (22–27, табл. 4) очищали перекристалізацією з етанолу. Одержані таким чином амонійіміди вищих жирних кислот (22–27) за структурою належать до ПАР амфотерного типу. Їх колоїдно-хімічні властивості (табл.5) ми вивчали у водних розчинах при 25 °C. Отримані дані свідчать, що взаємодією адукту ДМГ з етиленоксидом (амонійімін, 21) у досить м'яких умовах одержуються високоефективні колоїдні ПАР.

Та найбільшим успіхом досліджень у цьому напрямі було те, що амонійіміди (29) практично з кількісним виходом одержуються реакцією амонійіміну (21) з природними тригліцеридами [26]:



Реакцію проводили за методикою, яку розглянуто вище. Гліцерин, що утворюється за цієї взаємодії, з реакційної суміші не виділяється, але його наявність не погіршує колоїдно-хімічних властивостей отриманих поверхнево-активних матеріалів. Варто відзначити, що одержані у такий спосіб ПАР (29) на основі ріпакової, соняшникової та соєвої олії є нешкідливим і їх LD₅₀ перевершує 11 000 мг/кг. ПАР цього типу, але без вмісту гліцерину, можна отримати при взаємодії амоній-

Таблиця 5. Колоїдно-хімічні властивості амонійїмідів вищих аліфатичних кислот, R-CON-N(CH₃)₂CH₂CH₂OH (22–27)

R	M	σ_{\min} , мН/м	ККМ, моль/дм ³	ВМБ
C ₇ H ₁₅	228,34	52,18	2,670·10 ⁻¹	10,52
C ₉ H ₁₉	256,41	44,60	4,690·10 ⁻²	13,53
C ₁₁ H ₂₃	284,48	38,28	7,287·10 ⁻³	16,54
C ₁₃ H ₂₇	312,56	33,73	1,098·10 ⁻³	19,55
C ₁₅ H ₃₁	340,63	28,42	1,700·10 ⁻⁴	22,56
C ₁₇ H ₃₅	368,11	26,11	3,280·10 ⁻⁵	25,56

Таблиця 6. Дизаміщені 1-алкіл-3-фенілкарбаміди, R-NHCONH-C₆H₅ (29–34)

R	Вихід, %	T _{пл.} , °C	N, %		Загальна формула
			знайдено	вирах.	
CH ₃	53	148–149	18,47	18,65	C ₈ H ₁₀ N ₂ O
C ₄ H ₉	66	129–131	14,28	14,57	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O
C ₅ H ₁₁	71	93–94	13,41	13,58	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
C ₇ H ₁₅	77	61–62	12,03	11,95	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O
C ₈ H ₁₇	69	82–83	11,08	11,28	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O
C ₆ H ₅	72	234–235	13,22	13,19	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O

Гідрування проводили в автоклаві при 30–40 °C і тиску 10–15 атм у середовищі метанолу на паладієвому катализаторі (Pd/C). За цих умов упродовж 2 год диметиламіноетанол отримується практично з кількісним виходом. Нам здається, що цей процес можна було б успішно проводити у неперервному режимі, наприклад на установці фірми ПЮКОЛ за технологією гідрування ДМГ. У цьому випадку деструкція ДМГ відбувалась би повністю і без будь-якої можливості повернути процес на виробництво ДМГ. І у такий спосіб вдалося б повністю розірвати технологічний трикутник (схема 1) і отримати диметиламіноетанол, що є перспективною сировиною і широко застосовується у різних галузях промисловості. Очевидно, за таких умов можна одержувати і третинні алкілдиметиламіни, наприклад (11–19), якщо гідруванню піддавати алкілдиметиламіноїміни (2–10). Шкода, але цю цікаву роботу за об'єктивних причин завершити не вдалося.

Таким чином, із наведеного вище можна дійти висновку, що на основі використання ДМГ в органічному синтезі можна створити нешкідливі і перспективні для практичного застосування продукти і тим самим вирішити проблему його повного знешкодження.

1. Renouf E., *Chem. Ber.*, 1880, Bd. 12, 2169–2174.

2. Smiklovich B.Z., Shutenko Z.V., Meirena D.V. et al., *Biochem. Pharmacol.*, 1988, **37** (2), 195–202; Dambrova M., Lipinsh E., Kalvsnsh I., *Trends Cardiovasc Med.*, 2002, **12** (6), 275–279.

3. Wawzonek S., Yeakey E.// *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, (5), 5718–5721.]

4. Савельєв Ю.В., Храновський В.О., Веселов В.Я. та ін. *Доп. НАН України*, 2000, (1), С. 138–141.

5. Терентьев А.П., Грабляускас К.В., Котов А.Л., *Авт. свид. СССР – 309004*, С 07с 109/08./, Бюл. № 22, 1971, 11.

6. Танчук Ю.В. *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 21–25.

7. Timpe H.J., *Z. Chem.*, 1972, **12**, (7), 250–261.

8. Tachuk Y. *Demilitarization of munitions. NATO ASI ser.*, 1997, **16**, 111–128.

9. Лопырев В.Ф., Долгушина Г.В., Ласкин Б.М., *Рос. хим. журн.*, 2001, **45**, (5/6), 149–156.

10. Танчук Ю.В., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 11–15.

11. Mukerjee P., Mysels K., *Critical Micelle Concentrations. Aqueous Surfactant Systems, Wasington, National Bureau of Standarts*, 1971.

12. Танчук Ю.В., *Коллоид. журн.*, 1977, **39**, (4), 725–731.

13. *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии*, Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич, Москва: Химия, 1974.

14. Танчук Ю.В., Докл. АН УССР, Сер. Б, 1976, (10), 914–918.

15. Танчук Ю.В., Там же, Сер. Б, 1977, (2), 152–155.

16. Танчук Ю.В. *Катализ и нефтехимия*, 1997, (3), 54–57.

17. Танчук Ю.В., Кухар В.П., *Деклараційний патент України 38426. 7 С07С209/02*. Опубл. 15.05.2001, Бюл. № 4.

18. Танчук Ю.В., *Доп. НАН України*. Сер. Б, 2001, (2), 150–152.

19. McKillip W.I., Slagel R.C., *Can. J. Chem.*, 1967, **45**, (21), 2619–2623.

20. *Общая органическая химия* Под ред. Бартона Д., Омиса У.Д., Том 3. Азотсодержащие соединения, Пер. с англ., Под ред. Н.К. Кочеткова, Л.В. Бакинского, Москва: Химия, 1982.

21. Slagel R.C., *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, (4), 1374–1378.

22. Танчук Ю.В., Григор'єв А.О., Котенко С.І., *Укр. хім. журн.*, 1996, **62**, (10), 89–95.

23. Ikeda I., Tadashi F., Katsura F., Okohara M., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1976, **53**, (8), 685–692.

24. Танчук Ю.В., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 26–31.

25. Танчук Ю.В., *Укр. хім. журн.*, 2001, **67**, (11), 41–44.

26. Танчук Ю.В., Прокоф'єв В.П., Кухар В.П. та ін., *Деклараційний патент України № 38426 А.7 СО 7 209/02*, Опубл. 15.05. 2001, Бюл. № 4.

27. Wimmer T., *Австр. пат.* 394374, МКИ С 11С 3/10/ РЖХ, 1992, 20 Р 28 П.

28. McKillip W.J., Sedor T.F., Culbertson B.M., Wawzontk S., *Chem. Rev.*, 1973, 73, (3), 255–281.

29. McKillip J., Lawrence M., Clements M., Haugland R., *Can. J. Chem.*, 1967, 45, (3), 2613–2617.

30. Culbertson B.M., Freis R.E., Grote D. J., *Polymer Sci. Part. A*, 1971, 9, (1), 343–347.

Надійшла до редакції 06.11.2006 р.

Несимметрический диметилгидразин. Химические превращения и утилизация

Ю.В. Танчук, В.П. Кухарь

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

Рассмотрены наиболее перспективные реакции, позволяющие синтезировать на основе несимметрического диметилгидразина поверхностно-активные вещества и прекурсоры для их синтеза, изучены их коллоидно-химические свойства и показана перспектива утилизации таким образом жидкого ракетного топлива.

Asymmetric dimethyl hydrazine. Chemical conversion and utilization

Yu.V. Tanchuk, V.P. Kukhar

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

The article is devoted to the most perspective reactions that allow synthesizing surface-active compounds and precursors for their synthesis from asymmetric dimethylhydrazine. Chemical and colloidal properties of the obtained substances have been investigated. This process proved to be a promising way to utilize fluid propellant.

Біс(N-фенілантранілати) неперехідних металів – антиокиснювальні присадки до органічних сполук

О.В. Суховєєв¹, Г.О. Ковтун¹, В.В. Суховєєв²

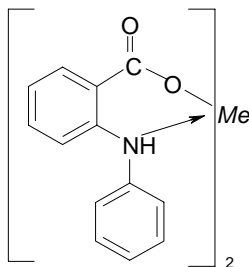
¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

²Ніжинський державний університет ім. Миколи Гоголя,
Україна, 16602, м. Ніжин, вул. Кропив'янського, 2, тел.: 8 (04631) 2-23-27

Виявлено, що біс(N-фенілантранілати) металів MeL_2 ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$) обривають ланцюги окиснення органічних сполук (етилбензолу, ізопропілбензолу, *n*-декану) та їх технічних сумішей (мастильні базові оливи на основі алкілбензенів МАС 14Н, I-12А за реакцією пероксидних радикалів з координуваними >NH- і >N- групами лігандів. Під час окиснення етилбензену (90 °С) виміряно константи швидкості реакції ($C_6H_5CH(OO)CH_3 + MeL_2$): ($3,8 \pm 0,2$)·10⁴ (Ba), ($2,8 \pm 0,3$)·10⁴ (Ca), ($1,2 \pm 1$)·10⁴ (Sr), ($0,8 \pm 0,1$)·10⁴ л/(моль·с) (Mg).

Комплекси перехідних металів з ароматичними амінами – відомі антиокиснювальні присадки до нафтопродуктів [1, 2]. Раніше ми також досліджували антиокиснювальні [3–7], протизношувальні [8, 9] і протирадіаційні [10] властивості металокомплексних сполук на основі гетероциклічних амінокислот. Однак присадки на основі комплексів неперехідних металів з ароматичними амінокислотами практично не досліджено [1].

Ми показали, що біс(N-фенілантранілати) металів формули:



де $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ є інгібіторами радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук.

Матеріали і методи досліджень

Комплекси MeL_2 синтезували у водних або спиртових розчинах NaL і відповідних хлоридів металів $MeCl_2$ (мольне співвідношення 1:2) за кімнатної температури за загальною методикою [2]. Сухі осаді перекристалізували в етаноло-бензолній суміші (1:1). Елементний аналіз (C, H, N, Me) та ІЧ-спектри отриманих речовин відповідали формулі MeL_2 . Методика кінетичних вимірів і обробка експериментальних даних наведена у праці [1]. Етилбензол (RH), ізопропілбензен, *n*-декан та мастильні базові оливи на основі алкілбензолів МАС 14Н та I-12А очищали від можливих домішок антиоксидантів дворазовим пропусканням крізь колонку з активованим вугіллям у середовищі аргону з наступною дистиляцією у вакуумі [1]. Як інертний до

окиснення розчинник використали хлорбензол (ч.д.а.), очищений аналогічно. В ролі ініціатора термічного окиснення використано азоізобутиронітрил, перекристалізований з етанолу. Гідропероксида, що утворюється під час окиснення органічних субстратів, аналізували методом йодометрії [1]. Константу швидкості ініціювання ланцюгів окиснення азоізобутиронітрилом k_i розраховували згідно з даними праці [11].

Результати досліджень та їх обговорення

Комплекси MeL_2 спричинюють гальмування авто-та ініційованого окиснення широкого кола індивідуальних органічних сполук (етилбензолу, ізопропілбензолу, *n*-декану) (рис. 1) та їх технічних сумішей (мастильні базові оливи на основі алкілбензолів МАС 14Н і I-12А) (рис. 2). Детальніші кінетичні дослідження було проведено на прикладі інгібованого окиснення RH.

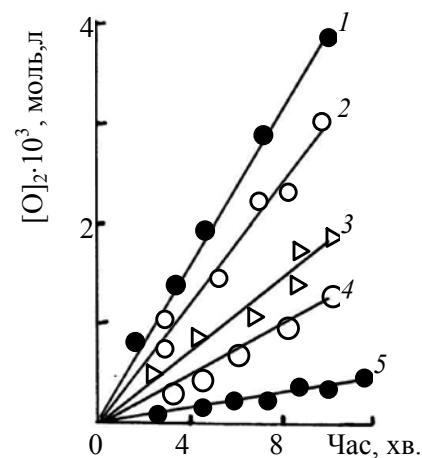


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню RH при 90 °С і $W_i = 2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с): 1 – $[MeL_2]_0 = 0$; 2 – $[LH]_0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$; 3 – $[BaL_2]_0 = 6,1 \cdot 10^{-5}$; 4 – $[MgL_2]_0 = 3,5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $[CaL_2]_0 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

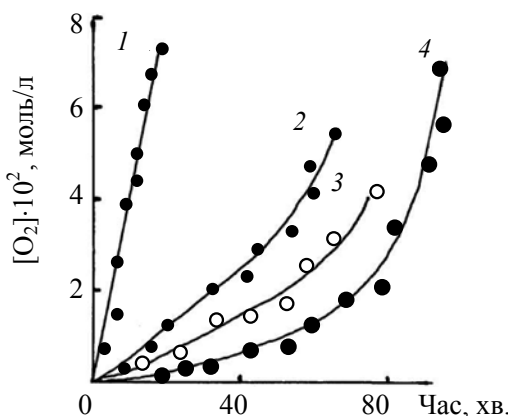


Рис. 2. Кінетика поглинання кисню (режим автоокиснення) базовою оливою МАС 14Н (фракція алкілбензолів) при 160 °С за відсутності інгібіторів окиснення (1) та за наявності масової частки *bis*(О,О-діалкілдитіофосфату) цинку 0,5 % (промислова присадка ДФ-11) (2), 2,6-дитребутил-4-метил-фенолу (3) та комплексу [CaL₂] (4)

Виявилось, що початкова швидкість окиснення RH в розчинах MeL₂ (90 °С) за парціального тиску кисню 0,02–0,1 МПа можна описати кінетичним рівнянням (рис. 3, 4)

$$W = \text{const} [O_2]^0 [RH] W_i / [MeL_2]_0 \quad (1)$$

Виконання рівняння (1) є характерним кінетичним тестом, який вказує на те, що обрив ланцюгів окиснення RH відбувається за участі двох реагентів – пероксидних радикалів ROO· і комплексів MeL₂ [1].

Брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH $f = \tau W_i / [CaL_2(BaL_2)]_0 = 1,7 \pm 0,3$, де τ – період індукції на кінетичній кривій поглинання кисню; W_i – швидкість генерування пероксидних радикалів за термічного розкладу ініціатора. Отже, досліджувані комплекси беруть одноразову участь в обриві ланцюгів окиснення, взаємодіючи з двома пероксидними радикалами ($f \approx 2$).

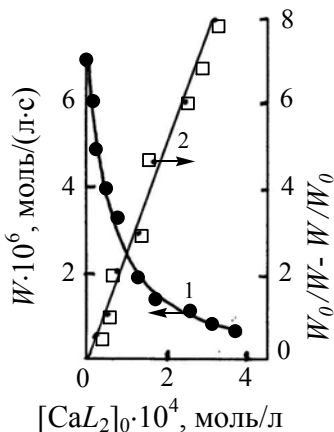


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення RH (1) та параметру $W/W_0 - W_0/W$ (2) від початкової концентрації комплексу CaL₂ при 90 °С і $W_i = 2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

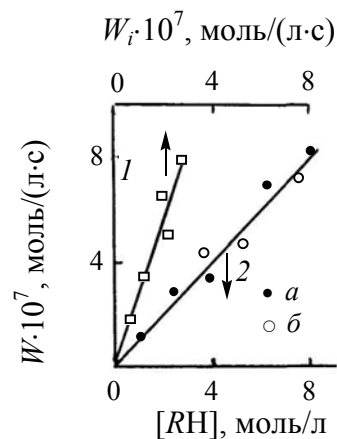
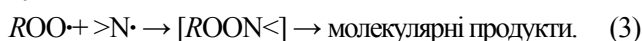


Рис. 4. Залежність швидкості окиснення RH від швидкості ініціювання вільних радикалів (1) ($[CaL_2]_0 = 3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), від початкової концентрації RH (2) (розчинник – хлорбензол) при $P_{O_2} = 0,2$ (а) і 0,1 МПа (б), $W_i = 2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), ($[CaL_2]_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Реакційним центром у молекулі MeL₂ є NH-група ліганду L:



Експериментальним доказом саме такого спрямування реакції (2) є пряме виявлення методом електронного парамагнітного резонансу короткоживучих N-центрованих радикалів (окиснення RH за наявності MgL₂ чи CaL₂ проводили в термостатованому реакторі, розміщеному в резонаторі приладу EX-2542 при 50 °С) і накопичення гідропероксиду. Відповідно до літературних даних [1], амінільний радикал здатний далі швидко взаємодіяти з іншим пероксидним радикалом, даючи неактивні в продовженні ланцюгів окиснення продукти:



Реакції (2) і (3) в сукупності з механізмом неінгібованого окиснення RH [2] дають можливість отримати рівняння

$$W/W_0 - W_0/W = 2 k_2 [MeL_2]_0 / (W_i k_i)^{1/2}, \quad (4)$$

де $W = W_0$ при $[MeL_2]_0 = 0$, $k_i = 1,7 \cdot 10^7$ л/(моль·с) – константа швидкості обриву ланцюгів окиснення при взаємодії двох пероксидних радикалів [3], k_2 – константа швидкості реакції (2).

Із залежності параметра $W/W_0 - W_0/W$ від $[MeL_2]_0$ (рис. 3) отримано величини k_2 для досліджуваних комплексів MeL₂ (табл.1). Нижче наведено константи швидкості взаємодії етилбензилпероксидних радикалів з *bis*(N-фенілантранілатами) металів MeL₂ при 90 °С:

Me в MeL ₂	Ba	Ca	Sr	Mg
$k_2 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	3,8 ± 0,2	2,8 ± 0,3	1,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1

Для вільного ліганду LH і промислового антиоксиданта органічних матеріалів – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-

метилфенолу отримано $k_2 = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$, $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (90 °С) відповідно.

Отже, отримані результати засвідчують нову можливість пошуку металокомплексних антиокиснювальних присадок до органічних матеріалів серед комплексів неперехідних металів на основі доступної N-фенілантранілової кислоти та її похідних.

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

2. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., *Каталіз и нефтехимия*, К., 2001, (8), 1–9.

3. Суховеев В.В., Ковтун Г.А., Швыдко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., Сенченко С.Г., *Там же*, К., 1997, (3), 24–25.

4. Суховеев В.В., Швыдко О.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1998, (5), 146–149.

5. Суховеев В.В., Швыдко О.В., Ковтун Г.О., *Укр. хім. журн.*, 1999, **8**(65), 113–116.

6. Суховеев В.В., Швыдко О.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1999, (2), 153–156.

7. Суховеев В.В., Швыдко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.О., *Там же*, 2000, (11) 196–199.

8. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., Швыдко О.В., Циганков С.А., *Там же*, 2000, (12), 25–27.

9. Швыдко О.В., Циганков С.А., Ковтун Г.О., *Каталіз и нефтехимия*, 2000 (5-6), 28–30.

10. Суховеев В.В., Ковтун Г.А., Швыдко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., *Там же*, 1997, (3), 26–27.

11. Денисов Е.Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.

Надійшла до редакції 23.03.2007р.

Бис(N-фенілантранілати) неперехідних металлов — антиокислительные присадки к органическим соединениям

А.В. Суховеев¹, Г.А. Ковтун¹, В.В. Суховеев²

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

²Нежинский государственный университет им. Николая Гоголя, Украина, 16602 Нежин, ул. Крапивянского, 2, тел: 8 (04631) 2-23-27

Обнаружено, что бис(N-фенілантранілати) металлов MeL_2 ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$) обрывают цепи окисления органических соединений (этилбензола, изопропилбензола, n-декана) и их технических смесей (смазочные базовые масла на основе алкилбензолов MAC 14H, И-12A по реакции пероксидных радикалов с координированными >NH- и >N- группами лигандов. При окислении этилбензола (90 °С) измерены константы скорости реакции ($C_6H_5CH(OO)CH_3 + MeL_2$): $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$ (Ba), $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ (Ca), $(1,2 \pm 1) \cdot 10^4$ (Sr), $(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (Mg).

Bis(N-phenylanthranilates) of intransitive metals — antioxidizing additives to organic compounds

O.V. Sukhoveev¹, G.O. Kovtun¹, V.V. Sukhoveev²

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

²Nikolay Gogol University, 16602, Kropyvnyansky Str., 2, Nizhyn, Chernigiv Region, Ukraine, Tel: 8 (04631) 2-23-27.

It has been revealed, that bis(N-phenylanthranilates) of metals MeL_2 ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$) terminate chains of oxidation of organic compounds (ethylbenzene, isopropylbenzene, n-decane) and their technical mixtures (lubricant base oils on a basis of alkylbenzene MAC 14H, И-12A by reaction of peroxide radicals with coordinated >NH- and >N-groups of ligands. While ethylbenzene oxidation (90 °С) constants of reaction rate have been measured ($C_6H_5CH(OO)CH_3 + MeL_2$): $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$ (Ba), $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$ (Ca), $(1,2 \pm 1) \cdot 10^4$ (Sr), $(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$ l/(mol·s) (Mg).

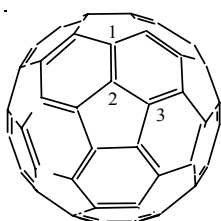
Кінетична модель інгібуючої дії фулерену C_{60} при окисненні бензилового спирту

Г.О. Ковтун, Р.С. Жила, Т.М. Каменєва

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

Показано, що фулерен C_{60} обриває ланцюги окиснення бензилового спирту під час взаємодії з алкільними і пероксильними радикалами. За даними кінетичних досліджень оцінено константи швидкості k_7 ($ROO^* + C_{60} = 2,84 \cdot 10^2$, $k_8 (R^* + C_{60}) = 1 \cdot 10^7$ л/(моль·с) і стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH $f \approx 2$ при $50^\circ C$.

Молекула фулерену C_{60} має сферичну форму, до її складу входять 20 шести- та 12 п'ятичленних циклів [1, 2]:



Зв'язки між шестичленними циклами 1–2 (π -зв'язок) коротші, ніж між п'яти- та шестичленними циклами 2–3 і становлять 0,138 і 0,145 нм відповідно [3]. Отже, молекула цього унікального нанокластера вуглецю містить 30 слабкоспряжених подвійних зв'язків і виступає в хімічних перетвореннях як електроннодефіцитний сферичний поліолефін. Тому фулерени C_{60} і C_{82} здатні інгібувати радикально-ланцюгове окиснення органічних сполук (бензилового спирту, алкілбензолів, стиролу, простих ліпідів тощо) завдяки участі в реакціях з носіями ланцюгів окиснення [4].

Метою цієї роботи було вивчити механізм інгібуючої дії фулерену C_{60} на прикладі радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту за результатами кінетичних досліджень.

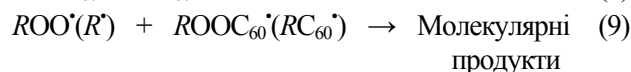
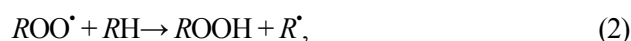
Матеріали і методи досліджень

У роботі використано комерційний зразок фулерену C_{60} фірми "Hoechst" (Німеччина), а також зразки, що були надані Кочканяном Р.О. і Плужніковим В.О. (ступінь чистоти $> 99,5\%$ мас., метод маспектрометрії [3]). Антиокиснювальні властивості C_{60} досліджували методом ініційованого окиснення RH при $50^\circ C$ за методикою поглинання кисню [5]. Бензиловий спирт марки "ч.", а також інертний до окиснення розчинник хлорбензол марки "х.ч." очищували від можливих інгібуючих домішок одноразовим пропусканням крізь колонку з активованим вугіллям та Al_2O_3 з наступною дистиляцією у середовищі аргону. Як ініціатор вільних радикалів використовували 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил

марки "ч.", що був очищений 2-разовою перекристалізацією з етанолу. Константу швидкості ініціювання вільних радикалів $k_i = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} c^{-1}$ визначали методом акцепторів вільних радикалів (акцептор: 2,2',6,6'-тетраметилпіперидин-1-оксил) за методикою [6] ($k_i = 1,55 \cdot 10^{-6} c^{-1}$ [6]).

Результати досліджень та їх обговорення

Фулерен гальмує окиснення RH при парціальних тисках кисню $P_{O_2} = 0,21-1,0$ ат (0,020–0,101 МПа) (рис.1). Відомо, що під час окиснення RH утворюються і беруть участь в елементарних стадіях два типи вільних радикалів: алкільні R^* ($C_6H_5C^*HOH$) і пероксильні ROO^* [5–7]. Гальмуюча дія фулерену може бути зумовлена як його взаємодією з радикалами R^* так і ROO^* , що веде до утворення стабільних радикалів типу RC_{60}^* та $ROOC_{60}^*$ [4]. Розглянемо загальну схему окиснення RH за цієї умови:



При $P_{O_2} \geq 0,2$ ат внесок реакцій (3)–(5) у сумарному процесі окиснення RH практично відсутній [6]. Кінетичним тестом цієї умови є постійна швидкість окиснення RH та її незалежність від $P_{O_2} = 0,21-1,0$ ат (рис.1) [5]. При стаціонарному перерізі окиснення і довгих ланцюгах окиснення $v = 33$ (рис. 1) виконуються рівняння [6]: $k_1[O_2][R^*] = k_2[RH][ROO^*]$ та $W_i = = 2k_7[C_{60}]_0[ROO^*] + 2k_8[C_{60}]_0[R^*] + k_6[ROO^*]^2$.

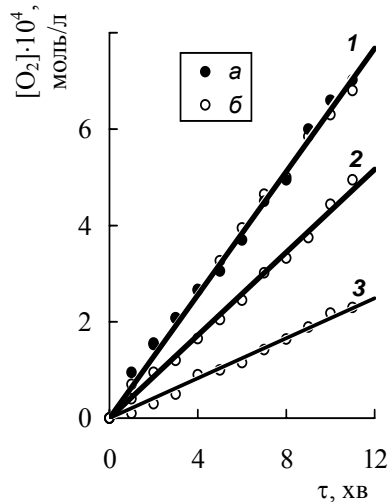


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом (4,8 моль/л в хлорбензолі) при 50 °С і $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с):

1 – за відсутності фулерену при $P_{O_2} = 0,21$ (а) і 1,0 ат (б);
2 – за наявності $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $P_{O_2} = 1,0$ і 0,21 ат (3).

Звідси для стаціонарної концентрації радикалів $[ROO^*]$ отримано рівняння

$$[ROO^*] = a \left\{ \left(1 + W_i / a^2 k_6 \right)^{1/2} - 1 \right\}, \quad (10)$$

$$\text{де } a = \left(\frac{k_7}{k_6} + \frac{k_2 k_8 [RH]}{k_1 k_6 [O_2]} \right) [C_{60}].$$

Швидкість окиснення RH за наявності фулерену (W) буде рівною

$$W = k_2 [RH] [ROO^*] = k_2 a [RH] \left\{ \left(1 + W_i / a^2 k_6 \right)^{1/2} - 1 \right\}. \quad (11)$$

За відсутності C_{60} швидкість окиснення RH (W_0) описується відомим рівнянням [6]:

$$W_0 = \frac{(k_2 [RH] W_i^{1/2})}{k_6^{1/2}} \quad (12)$$

Після перетворення (11) з використанням (12) отримано

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = A + B (P_{O_2})^{-1} \quad (13)$$

$$\text{де } A = \frac{2k_7 [C_{60}]_0}{k_2 [RH]}, \quad B = \frac{2k_8 [C_{60}]_0}{k_1 \gamma}, \quad \gamma = \frac{[O_2]}{P_{O_2}}$$

Аналіз рівняння (13) засвідчує, що коли фулерен C_{60} реагує лише з пероксильними радикалами ROO^* , то швидкість окиснення не буде змінюватися зі зміною P_{O_2} ($B = 0$).

Якщо ж фулерен реагує тільки з алкільними радикалами, то параметр $\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) \approx (P_{O_2})^{-1}$ ($A = 0$). Із

даних рис. 2 можна дійти висновку, що фулерен взаємодіє як з радикалами ROO^* , так і з R^* , оскільки параметри $A \neq 0$, $B \neq 0$.

Частку обриву ланцюгів окиснення на фулерені за участю пероксильних радикалів можна визначити за рівнянням

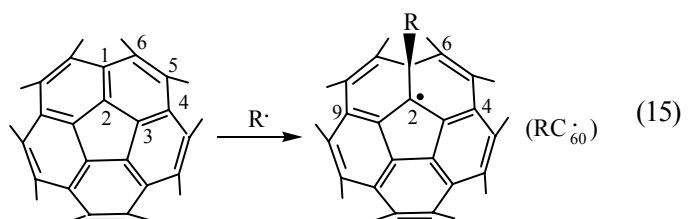
$$\beta = \frac{k_7 [ROO^*]}{k_7 [ROO^*] + k_8 [R^*]} = \frac{A}{A + B (P_{O_2})^{-1}} \quad (14)$$

З урахуванням у рівнянні (14) величин $A = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ і $B = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ (рис. 2) одержимо $\beta = 80\%$ (1,0 ат) і $\beta = 8,1\%$ (0,21 ат). Отже, при $P_{O_2} = 0,21$ ат фулерен в основному взаємодіє з алкільними радикалами ($\sim 90\%$).

З урахуванням величин A , $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[RH]_0 = 4,8$ моль/л та $k_2 = 6,6$ л/(моль·с) [7] оцінимо $k_7 = 2,84 \cdot 10^2$ л/(моль·с). Для порівняння відзначимо, що відомі з літератури константи швидкості приєднання пероксильних радикалів по π -зв'язку молекул стиролу та фенілциклогексену становлять 19,8 і $2,84 \cdot 10^2$ л/(моль·с) (50 °С) [6].

З урахування величин B , $[C_{60}]_0$ та коефіцієнта Генрі $\gamma = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ [5] отримуємо параметр $k_8/k_1 = 0,13 \pm 0,02$. Взятши константу $k_1 = 8 \cdot 10^8$ л/(моль·с), що відома при окисненні стиролу [6], оцінимо $k_8 \approx 1 \cdot 10^7$ л/(моль·с). Зазначимо, що найефективнішими антиоксидантами, що взаємодіють з алкільними радикалами, є стабільні нітроксильні радикали піперидинового ряду [6]: $k_8 = (0,8 \div 2,0) \cdot 10^7$ л/(моль·с) (метилметакрилат, 50 °С) [6]. Для бензохінону-1,4 – відомого промислового інгібітора радикальної полімеризації вінілових мономерів – величини констант обриву ланцюгів за участю алкільних радикалів становлять лише $10^3 \div 10^4$ л/(моль·с) (50 °С) [6]. Отже, фулерен C_{60} є ефективним акцептором алкільних радикалів для радикально-ланцюгових процесів окиснення та полімеризації органічних сполук.

Результати дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) радикалів, що утворюються внаслідок взаємодії різних за будовою радикалів R^* з фулереном C_{60} (CH_3^* , *трет*- $C_4H_9^*$, *трет*- $C_4H_9S^*$, $C_6H_5CH_2^*$ тощо) та пероксильного радикала *трет*- $C_4H_9OO^*$ (інертне середовище, концентрація джерела радикалів R^* і ROO^* перевищує $[C_{60}]_0$), засвідчили, що атака радикала R^* селективно спрямована по 1,2- π -зв'язку з утворенням на поверхні молекули фулерену стабільного радикала RC_{60}^* [3, 8]:



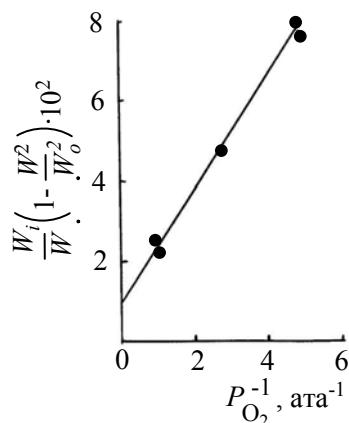
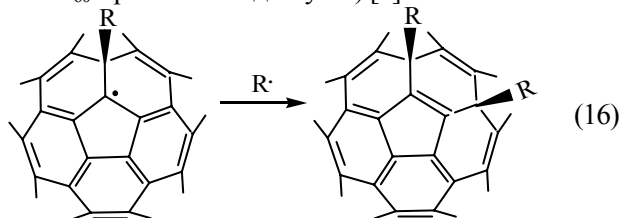
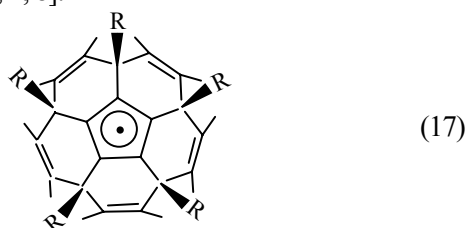


Рис. 2. Залежність параметра $(W_i/W) \cdot (1 - W^2/W_i^2)$ від $1/P_{O_2}$ в процесі окиснення бензилового спирту (4,8 моль/л у хлорбензолі), 50 °С, $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с).

На прикладі дослідження радикала *трет*-C₄H₉C₆₀· показано, що найбільшу спінову густину неспареного електрона локалізовано на атомах вуглецю C₂ (0,33), C₄ (0,17) та C₆ (0,17). Замісник *трет*-C₄H₉ розташований над гексагоном С-центрованого радикала *трет*-C₄H₉C₆₀· [3]. Аналогічні висновки залишаються справедливими і стосовно будови інших радикалів (CCl₃C₆₀·, C₆H₅CH₂C₆₀·, HC₆₀· тощо) [3,8]. На початкових стадіях проведення реакції акт рекомбінації радикалів (RC₆₀· + R') відбувається за 4-С-центром (2,6-С-центри через стеричні перешкоди замісника R у радикалі RC₆₀· практично недоступні) [8]:



Кінцевим парамагнітним продуктом процесу послідовних радикальних реакцій типу (15) та (16) за умов високих концентрацій фотолітично генерованих радикалів R' є утворення стабільного циклопентадієнільного радикала [3, 4, 8]:



Аналогічні перетворення також доведено і для пероксильного радикала *трет*-C₄H₉OO· з фуллеренами C₆₀ та C₇₀ [9]. У разі нітроксильного радикала (CF₃)₂NO· можливе утворення продукту полірекомбінації вільних радикалів, який містить 18 замісників (CF₃)₂NO: C₆₀[(CF₃)₂NO]₁₈ [3].

Наведена нами схема окиснення RH за наявності C₆₀ (i) ÷ (9) справедлива для початкових стадій, коли

[C₆₀] ≈ [C₆₀]₀. Фактично фулерен витрачається в процесі інгібованого окиснення RH. Про це засвідчує слабке прискорення окиснення при проведенні кінетичних дослідів (рис. 1). Для визначення кількості вільних радикалів, що взаємодіють з молекулою C₆₀ та продуктами його перетворення за період Δt, необхідно оцінити відповідний кінетичний параметр – стехіометричний коефіцієнт інгібування f [6] при $W_i \approx \text{const}$:

$$f = \frac{W_i \Delta t}{\Delta [C_{60}]} \quad (18)$$

Концентрацію C₆₀, що наявна в досліді на момент t, можна розрахувати за швидкістю окиснення в момент W_t, оскільки швидкість окиснення W пов'язана з концентрацією C₆₀ та швидкістю ініціювання W_i [10, 11]:

$$[C_{60}]_t = [C_{60}]_0 \frac{W (W_0^2 - W_t^2)}{W_i (W_0^2 - W^2)} \quad (19)$$

Для нашого досліду, коли [C₆₀]₀ = 5,6 · 10⁻⁴ моль/л, P_{O₂} = 0,21 ат (рис. 1), маємо такі дані для розрахунків: W₀ = 9,9 · 10⁻⁷ моль/(л·с), W = 2,9 · 10⁻⁷ моль/(л · с), W_i = 6,5 · 10⁻⁷ моль/(л · с) (t = 4,3 · 10³ с, α = 0,76 частка реакції (6) в обриві ланцюгів окиснення [10]). Підставивши їх у рівняння (18) і (19), отримуємо f = 2,3. Отже, стехіометричний коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення фуллереном C₆₀ близький до двох. Аналогічний результат (f = 2,1) отримано нами для суміші фуллеренів, яка містить масові частки C₆₀ 85 % і C₇₀ 15% (зразок наданий Щуром Д.В.).

Таким чином, фулерен C₆₀ стехіометрично обриває ланцюги окиснення бензилового спирту, взаємодіючи з алкільними та пероксильними радикалами. За даними кінетичних досліджень вперше оцінено константи швидкості та стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH при 50 °С.

1. Керл Р.Ф., *Успехи физ. наук*, 1998, **168** (3), 331–342.
2. Каракулова Е.Н., Багрий Е.И., *Успехи химии*, 1999, **68** (11), 979–998.
3. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н., *Фуллерены*, Москва, Экзамен, 2005.
4. Zhila R.S., Kameneva T.M., Kovtun G.O., *Ukrainian-German Symposium "Nanobiotechnology – Current State and Future Prospects for Cooperation"*, Theses of reports (Kyiv, December 14–16), 2006.
5. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексы ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
6. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления*, Киев, Наук. думка, 1995.
7. Шендрьк А.Н., Мьцьк Н.П., *Кинетика и катализ*, 1977, **18** (4), 1077–1083.
8. Тумановский Б.Л., *Изв. Академии наук. Сер. Хи-*

мия, 1996, (10), 2396–2406.

9. Gan L., Huang S., Zhang X., Zhang A., Cheng B., Cheng H., Li X., and Shang G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, **124** (45), 13384–13385.

10. Денисов Е.Т., *Ингибирование цепных реакций*, Черногловка, РАН, 1997.

11. Денисов Е.Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.

Надійшла до редакції 26.04.2007 р.

Кинетическая модель ингибирующего действия фуллерена C₆₀ при окислении бензилового спирта

Г.А. Ковтун, Р.С. Жила, Т.М. Каменева

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

Показано, что фуллерен C₆₀ обрывает цепи окисления бензилового спирта при взаимодействии с алкильными и пероксильными радикалами. По данным кинетических исследований оценены константы скорости $k_7(\text{ROO}^\bullet + \text{C}_{60}) = 2,84 \cdot 10^2$, $k_8(\text{R}^\bullet + \text{C}_{60}) = 1 \cdot 10^7$ л/(моль·с) и стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления $f \approx 2$ при 50 °С.

Kinetic model of fullerene C₆₀ inhibiting action at oxidation of benzyl alc

G.A. Kovtun, R.S. Zhila, T.M. Kameneva

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

It has been shown, that fullerene C₆₀ terminates oxidation chains of benzyl alcohols at interaction with alkyl and peroxy radicals. According to kinetic researches rate constant $k_7(\text{ROO}^\bullet + \text{C}_{60}) = 2,84 \cdot 10^2$, $k_8(\text{R}^\bullet + \text{C}_{60}) = 1 \cdot 10^7$ l/(mol·s) and stoichiometric coefficient of termination of $f \approx 2$ oxidation chains are estimated at 50 °C.

Метатезис олефінів з функціональними групами

Д.А. Матвійчук, В.І. Кашиковський

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

В сучасній органічній хімії особливе місце належить реакціям метатезису олефінів. Метатезис олефінів – це унікальний перерозподіл вуглецевого скелету, в якому ненасичені зв'язки вуглець-вуглець розміщуються по-новому в присутності каталізаторів. Даний огляд присвячено реакціям метатезису функціоналізованих олефінів. Метатезис олефінів з різноманітними функціональними групами дозволяє одержувати широкий спектр продуктів від простих лінійних олефінів до складних макроциклічних сполук, а також успішно використовувати як сировину відновлювальні рослинні ресурси.

Відкриття реакцій метатезису стало значною подією в хімії, оскільки з'явилась можливість перетворювати одні олефіни в інші більшої або меншої молекулярної маси. За останні роки ця реакція знаходить все ширше застосування як ефективний і перспективний підхід в органічному синтезі. Її використання робить можливим отримання багатьох сполук, які раніше було неможливо або дуже складно одержати, наприклад феромонів комах, регуляторів росту рослин, компонентів парфумових композицій, лікарських препаратів тощо. Також за допомогою метатезису можна отримувати різноманітні полімерні матеріали та інші речовини [1, 2].

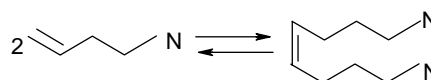
Ця реакція має чимало переваг перед іншими методами органічного синтезу, зокрема, метатезис дає змогу проводити набагато точніший, більш швидкий і чистий синтез, відрізняється малостадійністю технологічних схем, доступністю сировини і реагентів, високоактивними каталізаторами, екологічністю реакцій.

У запропонованій статті розглянуто відомі в літературі основні досягнення в галузі метатезису функціонально заміщених олефінів. На деяких прикладах показано не лише наукову, а й значну практичну цінність цього напрямку в органічному синтезі.

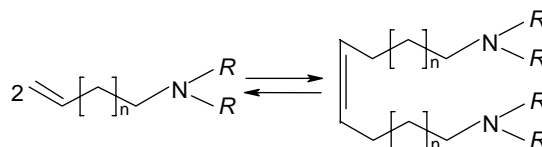
На сьогодні існує декілька промислових процесів, в основі яких лежить ця реакція. Найбільші з них – процес “триолефін” фірми “Philips Triolefin”, в ході якого з пропілену отримують етилен і бутилени [3]; процес одержання пропілену з етилену і бутилену фірми “Liondel Petrochemical Co”; процес FEAST – синтез α,ω -дієнів співметатезисом циклоолефінів з етиленом, здійснюваний фірмою “Shell”; процес синтезу неогексену з ізобутилену, здійснюваний фірмою “Phillips”; процес SHOP (Shell High Olefin Process), спрямований на отримання вищих олефінів, які використовують в синтезі детергентів [4], та інші процеси.

Особливе місце посідає метатезис олефінів із функціональними групами. Використання функціона-

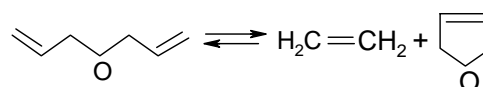
лізованих олефінів у метатезисі дає змогу отримувати широкий спектр продуктів від простих лінійних олефінів до складних макроциклічних сполук. Цей процес детально вивчено для олефінів, які містять етерні, амініні, нітрильні, галогенні та кремнійвмісні групи [5]. Ненасичені вторинні і третинні аміни реагують з утворенням ненасичених діамінів (Схема 1) [5].



Є повідомлення про метатезис аліліціаніду [6] в присутності гетерогенної каталітичної системи $\text{WCl}_6/(\text{CH}_3)_2\text{Si}/\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ з виходом 45–55 %.



Детально вивчено реакцію метатезису ненасичених етерів й інших функціоналізованих сполук на алюмо-рениєвому каталізаторі [7–10]. Запатентовано спосіб отримання 2,5-дигідрофурану з діалілового етеру [11]:

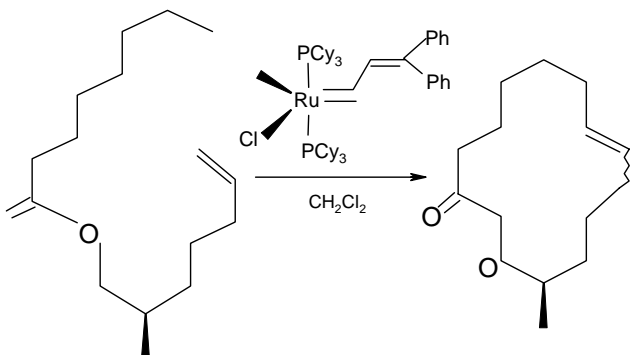
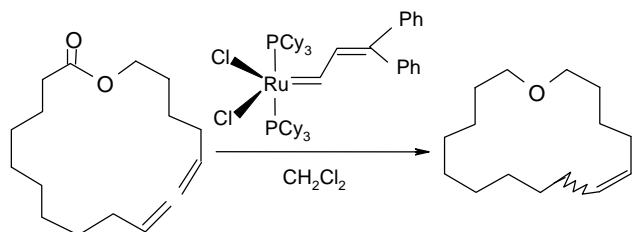


Основною проблемою є те, що більшість каталізаторів метатезису як твердих, так і рідких, ефективних для звичайних олефінів (без функціональних груп), неактивні або слабоактивні для олефінів з функціональними групами [12], що зумовлено взаємодією функціональних груп з компонентами каталітичної системи і отруєнням активних центрів каталізаторів [5, 12]. Прорив у цьому напрямі зробили молібденові каталізатори Шрока [13] і рутенієві каталізатори Граббса [14–16].

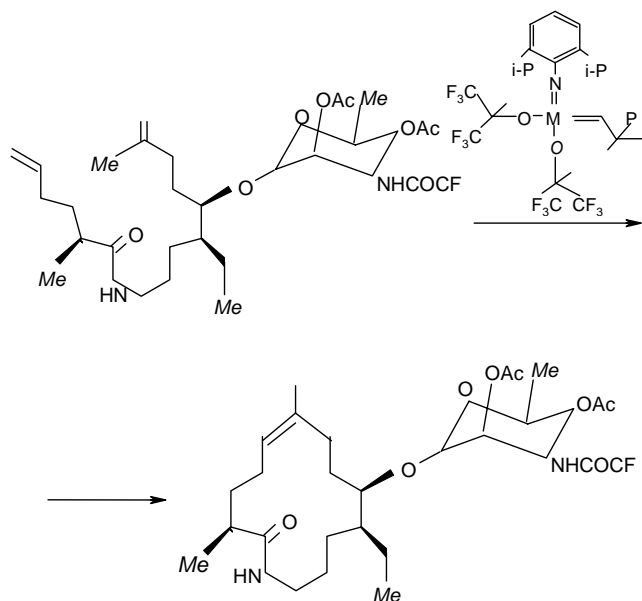
На сьогоднішній день за допомогою цих каталізаторів проведено багато гідних подиву синтезів, які було неможливо або дуже складно реалізувати іншими шляхами. Зокрема, їх поява сприяла інтенсивному розвитку такого напрямку метатезису, як метатезис із замиканням ланцюга (RCM), за допомогою якого можна отримувати численні й різноманітні циклічні природні

сполуки із ациклических олефінових попередників, в тому числі з олефінів, які містять функціональні групи.

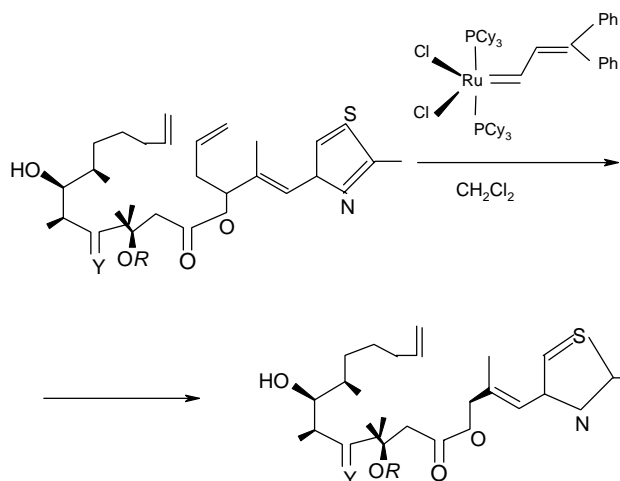
Яскравим прикладом метатезисної макроциклізації дієнів є процес отримання 16-членного лактону як олефінового попередника екзальтоліду – насиченого лактону – цінного інгредієнту парфумової промисловості. Також було одержано 14-членний лактон шляхом α,β -дієнового естеру, який містить метильну групу [15]:



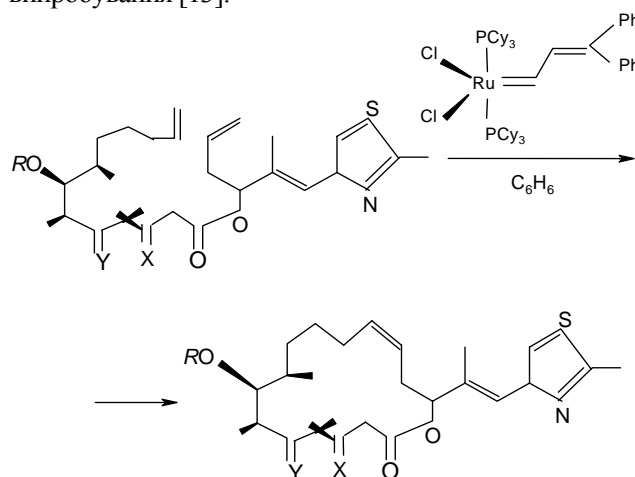
Hoveyda A. та співавтори [18] запропонували прямий синтез попередника антифунгіцидного агента (Sch 38516) через RCM функціоналізованого нециклического дієну з використанням молібденового комплексу Шрока:



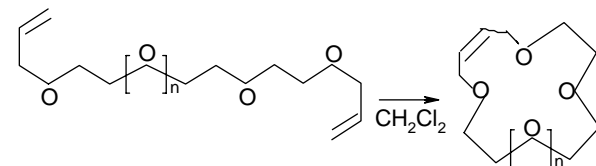
На основі RCM синтезовано біологічно активний природний антиканцероген ептонолу і його похідні. Першими про синтез макроциклического скелета ептонолу повідомили K. Nicolaou і співавтори [19]:



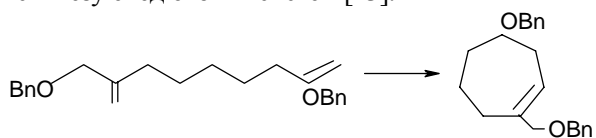
Danishefsky V. і співавтори синтезували велику кількість похідних ептонолу та провели їх біологічне випробування [13]:



Цікаві результати одержано при макроциклізації α,β -дієнових етерів, яка приводить до утворення суміші краун-етерів [21].

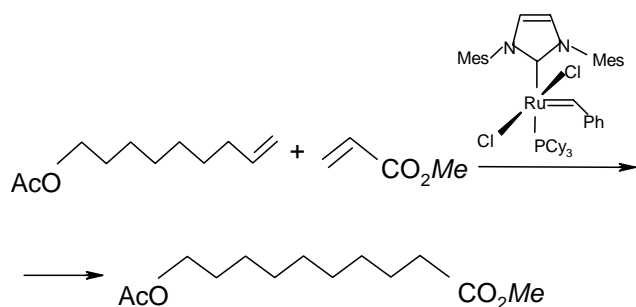


Синтезовано 1,4-дифункціоналізований циклогептен, який можна використати як проміжний продукт для синтезу енедієнових систем [13].



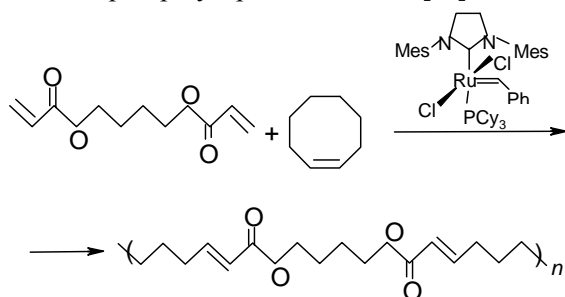
У 1999 р. R. Grabbs із співробітниками вдосконалили отримані раніше рутенієві комплекси зміною одного з трициклогексилфосфінових лігандів на N-гетероциклический карбенієвий ліганд, створивши, таким чином, каталізатори Грabbса другого покоління [22, 23].

A. Chatterjee і R. Grabbs [24], за допомогою цих каталізаторів, провели метатезис суміші 6-ацетокси-1-гептену з метилакрилатом і отримали заміщений акрилат з виходом 94 %:



Реакція алкілзаміщеного олефіну з кротоновим альдегідом забезпечує дуже ефективний метод отримання ненасичених альдегідів, які є головним попередником у багатьох перетвореннях, включаючи органо-каталітичні реакції МакМіллана [23].

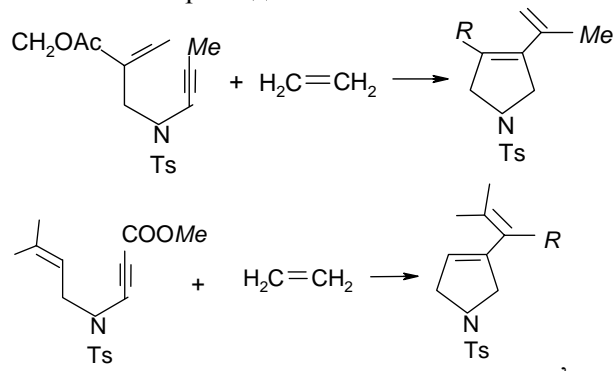
За допомогою одного з каталізаторів Граббса другого покоління, крос-метатезисом циклічного олефіну, наприклад циклооктену, з діакрилатом можна отримати полімери з регулярними ланками [25].



Останнім часом цікавим стає такий напрям метатезису, як крос-енін метатезис, за допомогою якого відбувається перетворення алкенів і алкінів у 1,3-дієни. Продукти цієї реакції знаходять дуже широке практичне застосування для отримання поліциклічних кільцевих систем, які, в свою чергу, використовують для синтезу складних біологічно активних речовин і аналогів природних сполук [22, 26].

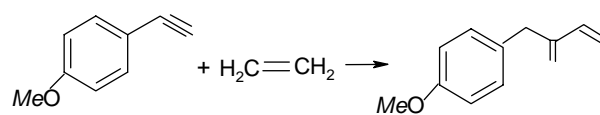
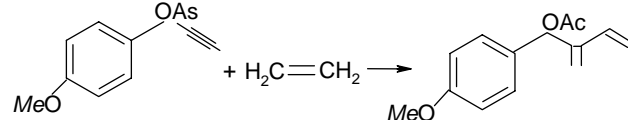
Рутенієві каталізатори Граббса широко використовують для крос-енін метатезису. Проте каталізатори другого покоління виявляють вищу реакційну здатність, ніж їх попередники і забезпечують вищі виходи циклічних 1,3-дієнових продуктів.

У праці [22] описано проведення крос-енін метатезису для олефінів із різними функціональними групами, включаючи етерні, кетонні, ацилокси, амідні, спиртові та амінні. Наприклад:

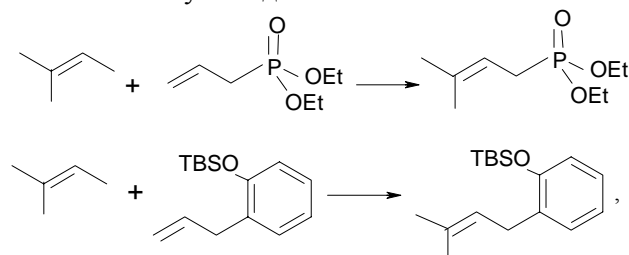


де Ts – тозил.

Дослідження, проведені Tonogaku Y. та Moru S. [20], показали, що крос-енін метатезис алкінів, які мають ацетокси, бензоїлокси або тозиламідну групу в пропаргіловому положенні, супроводжується високими виходами 1,3-дієну, тоді як алкіни без таких груп дають низькі виходи 1,3-дієну. Використання каталізаторів Граббса другого покоління дає змогу отримувати високі виходи 1,3-дієнів незалежно від наявності чи відсутності вказаних груп. Наприклад, крос-енін метатезис як алкіну з ацетокси групою в пропаргіловому положенні, так і алкіну, який її не має відбувається доволі ефективно [26, 27]:



Здійснено також крос-метатезис 2-метил-2-бутилену з алілфосфонатом і з захищеним алілфенолом [28]. Продукти цих реакцій мають пренільні групи, що входять структурними елементами до багатьох природних сполук. Ці продукти також часто використовують в хімії сполук з подвійними зв'язками.



де TBS – трибутилсилан.

Є відомості про аналогічні реакції для заміщених алілбензолів, незахищених альдегідів і нітrostиrolів [29].

Для сучасної хімічної промисловості актуальним є пошук альтернативних шляхів і джерел для синтезу корисних хімічних сполук. Природні тваринні й рослинні жири й олії є цінною сировиною для отримання багатьох хімічних продуктів. На відміну від хімічних сполук, одержаних з нафтової сировини, продукти з відновлюваної рослинних джерел біорозкладаються до CO₂, що є значною перевагою з погляду екологічності хімічних продуктів.

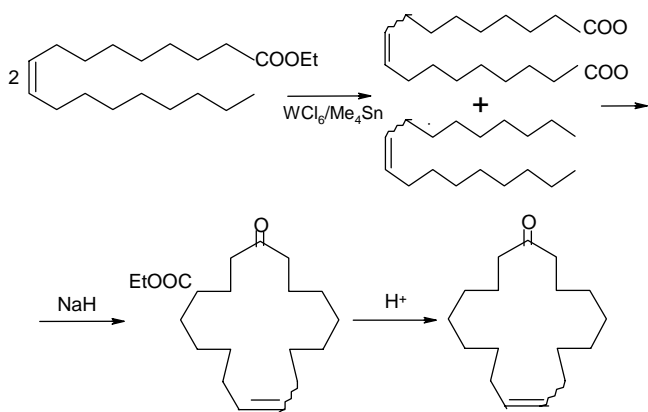
Природні жири та олії, які складаються переважно з гліцеридів жирних кислот, – важливе джерело сировини як для харчової, так і для жирової промисловості. Близько 14 % світового виробництва жирів і олій (річне виробництво 103 млн. т) використовують в жировій промисловості як вихідну сировину для виробництва широкого спектра хімічних продуктів [30]. Найважливішими є довголанцюгові олії, такі, як соєва, соняшни-

кова і ріпакова, що містять C_{16} – C_{18} ненасичені кислоти. Коротко- і середньоланцюгові олії, такі, як кокосова і пальмова (пальмоядрова), містять головним чином лауринову (C_{12}) і міристинову (C_{14}) кислоти і використовуються для виробництва косметики, мила, детергентів, емульгаторів та ін. Не менш корисні як сировина деякі інші олії. Наприклад, касторова, що містить 85 – 95 % рицинової (12-гідроксіоктадеценної) кислоти.

Олії, які є багатообіцяючою і дешевою сировиною для метатезису, роблять цю реакцію цікавою для хімічної промисловості, відкриваючи неіснуючі раніше шляхи до нових і вже відомих матеріалів.

Здебільшого для метатезису вищих жирних кислот та їх похідних використовують вольфрам- і ренійвмісні гетерогенні каталітичні системи разом зі співкаталізаторами, такими як Me_4Sn , Bu_4Sn [30]. Проте є повідомлення про спроби застосування для метатезису олій гомогенних каталітичних систем, наприклад, рутенієві комплекси Граббса [31].

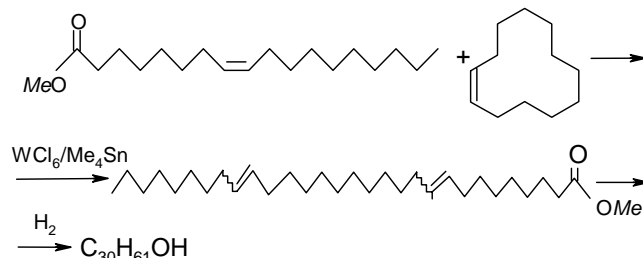
Уперше метатезис лінійних олефінів з функціональними групами почали використовувати як ключову реакцію для синтезу різноманітних аналогів природних речовин у 1970-х роках. Так, у 1972 році Р. Van Dam, М. Mittelmeijer, С. Voelhouwer [32–34] провели метатезис етилового етеру олеїнової кислоти (октадецеаноату), що відкрило короткий шлях до отримання діетилового етеру-9-октадецендієнової кислоти, який є проміжним продуктом у синтезі духмяної речовини циветону (ненасичений макроциклічний кетон $C_{17}H_{30}O$). Як каталізатор було використано систему WCl_6/Me_4Sn :



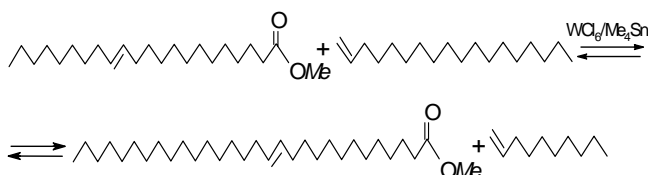
Дещо пізніше R. Nakamura та співавтори [35] і R. Rossi [36] використали співметатезис 5-децену або 1-гексену з метиловим або етиловим етерами олеїнової кислоти в присутності WCl_6/Me_4Sn для синтезу 9-тетрадеценіл ацетатів, які входять до складу статевих феромонів великої кількості лускокрилих комах. Цей підхід значно скоротив кількість стадій синтезу цих речовин.

У 1983 р. D. Villemin [37] здійснив синтез лінійного насиченого спирту триаконтанолу ($C_{30}H_{61}OH$) – ефективного стимулятора росту рослин. Цей синтез базова-

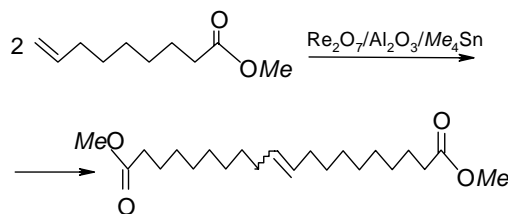
но на співметатезисі метилового етеру олеїнової кислоти з циклододеценом або метилового етеру ерукової кислоти з циклооктеном з утворенням етерів ненасичених жирних кислот (НЖК) складу C_{30} , відновлення яких (етерної групи і подвійних зв'язків) приводить до утворення триаконтанолу:



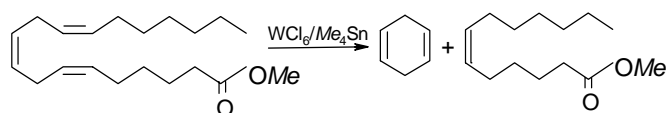
Триаконтанол можна отримати також метатезисом метилового етеру ерукової кислоти з 1-октадеценом у присутності каталізатора WCl_6/Me_4Sn з наступною гідрогенізацією одержаного метил-13-триаконтеноату на каталізаторі Cu/Zn при $280\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 250 бар. Проте як доповнення до цільових продуктів метатезису в цій реакції утворюються два побічні продукти [38]:



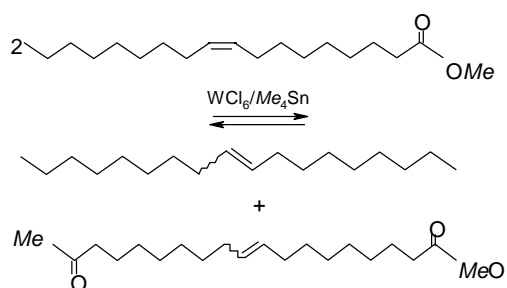
Метатезисом метил 10-ундецеаноату отримано доволанцюговий етер дикарбонової кислоти [39]:



Метатезисом етерів поліненасичених жирних кислот, таких, як метиловий етер лінолевої кислоти (метил 9,12-октадецендієноат) і метиловий етер ліноленової кислоти (метил 9,12,15-октадецентрієноат), одержано три основні продукти: полієни, монокарбоксієтери і дикарбоксієтери, які є цікавими об'єктами для синтезу ненасичених полієтерів і поліамідів [39]. Метатезис метилового етеру ліноленової кислоти наведено нижче [40]:



Було проведено перетворення легкодоступного метилового етеру олеїнової кислоти в еквімолярну кількість 9-октадецену та 9-октадецен-1,18-діоата [33]:

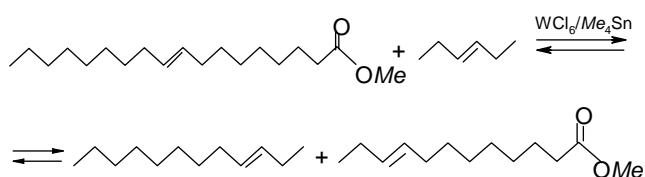


З наведеної реакції видно, що метатезис етерів ненасичених жирних кислот забезпечує зручний і селективний шлях до ненасичених дієтерів і внутрішніх алкенів, кожен з яких є важливим попередником у синтезах різноманітних корисних продуктів.

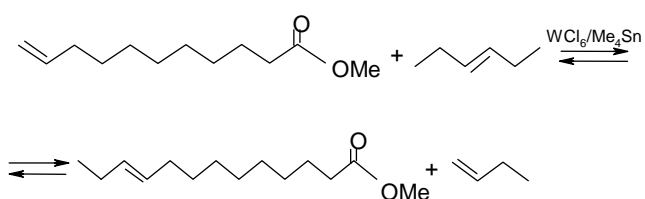
Ненасичені дієтери можна використовувати для виробництва таких важливих хімічних продуктів як макроциклічні компоненти, наприклад циветон, про отримання якого вже згадано вище і який іншим способом може бути синтезований лише через багато стадій з низьким виходом [34, 39].

Крім того, дикарбонові етери і кислоти – цікавий вихідний матеріал для виробництва ненасичених полієтерів і поліамідів. Водночас, співпродукт 9-октадецен може, наприклад, бути димеризований і гідрогенований до 10,11-діоктилзосану, гідрокарбонowego попередника різноманітних олів [40].

З олій більшості промислових культур отримують переважно жирні етери з дуже довгими ланцюгами (16–22 вуглецевих атомів). Ці довголанцюгові етери можуть бути вкорочені шляхом крос-метатезису з нижчими олефінами з утворенням менших, переважно середньоланцюгових етерів жирних кислот з довжиною ланцюга $C_{12} - C_{14}$. Наприклад, крос-метатезис метилового етеру олеїнової кислоти з 3-гексеном дає 3-додецен і метил 9-додеценоат [41, 42]:



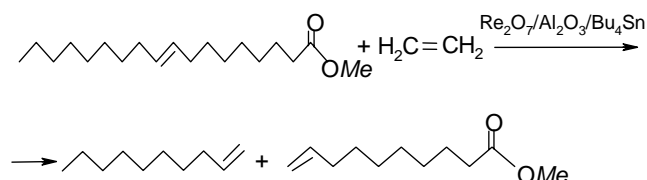
Крім скорочення вуглецевих ланцюгів ненасичених етерів, також можливо їх подовження, як показано для крос-метатезису між метил 10-ундеценоатом і 3-гексеном:



Синтез біологічно активних компонентів, таких, як феромони комах, інший приклад органічного синтезу крос-метатезисом. Використання таких феромонів передбачає ефективний, селективний і корисний для на-

вколишнього середовища метод контролю популяції шкідливих комах. Так, крос-метатезис етилового етеру олеїнової кислоти з 5-деценом дає цис/транс змішаний етил-9-тетрадеценоат, а метил цис-5-ейкоценоат з надлишком 5-децену – метил транс-5-деценоат, тобто сполуки, які є вихідними речовинами для синтезу феромонів комах [39].

При крос-метатезисі метилового етеру олеїнової кислоти з етиленом продуктами реакції будуть 1-децен і метил 9-деценоат [43]:



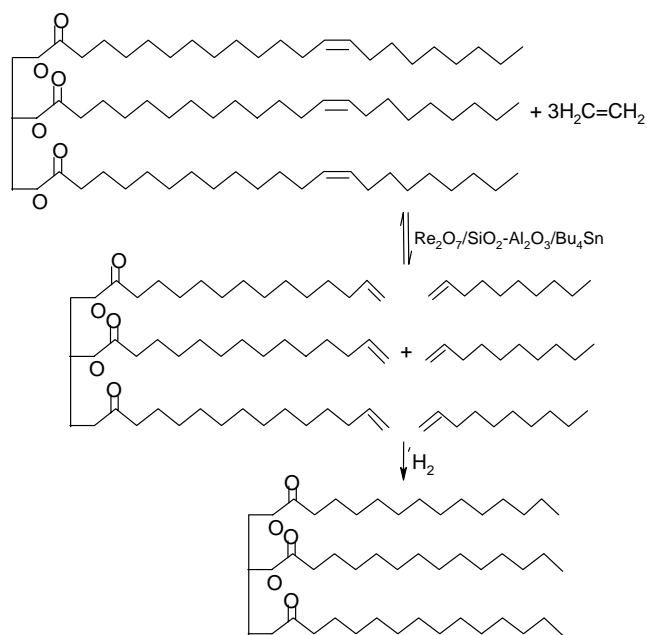
Метил 9-деценоат є головною складовою в синтезі багатьох хімічних продуктів. Після гідролізу і гідрогенізації він утворює деканол або деканолову кислоту, речовини, які використовують при синтезі мастил і пластифікаторів. Його також застосовують для виробництва ароматичних речовин (9-децен-1-ол), феромонів (9-окси-транс-2-деканолова кислота), простогландинів (9-оксидеканолова кислота, попередник простогландину) та інших продуктів [44, 45].

Співпродукт 1-децен є важливою складовою при виробництві полімерів, поверхнево-активних речовин, олів і мастил [39, 46].

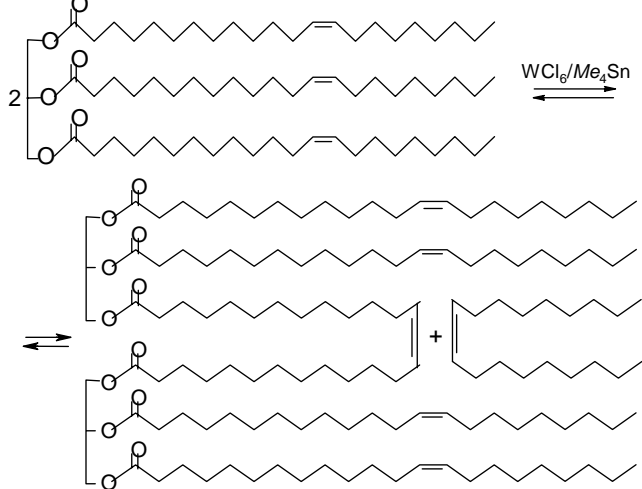
Метатезис метилового етеру ерукової кислоти (основний компонент високоерукованої ріпакової олії) з етиленом дає інший ω -ненасичений етер метил 13-тетрадеценоат, який має застосування, аналогічні метил 9-деценоату.

Нещодавно з деяких етерів ω -ненасичених жирних кислот, які отримано метатезисом метилових етерів внутрішньо ненасичених жирних кислот з етиленом, синтезовано ненасичені поліетери [47].

Використання природних олій і жирів для практичних цілей значною мірою визначається жирнокислотним складом, тобто довжиною ланцюга ацильного радикала, який входить у тригліцерид, ступенем ненасиченості, положенням подвійного зв'язку, наявністю функціональних груп. Реакція співметатезису, як показано вище, здатна вирішувати завдання, пов'язані з отриманням олій з регульованим жирнокислотним складом, який можна варіювати зміненням довжини ацильного радикала і ступеню ненасиченості. Так, крос-метатезисом світлих олій (оливкової, соєвої, ріпакової, бавовняної), які складаються з довголанцюгових тригліцеридів НЖК, з нижчими олефінами можна отримати жирні олії з низькою молекулярною масою [48], наприклад трикаприн з оливкової олії етенолізом з наступною гідрогенізацією:



За допомогою каталітичної системи WCl_6/Me_4Sn метатезисом тригліцеридів олеїнової кислоти, які входять до складу оливкової олії, можна отримати 9-октадецен і полімерні тригліцериди, переважно димери і тримери [39].



Таким чином, з використанням функціоналізованих олефінів, можна в результаті метатезису і співметатезису отримувати надзвичайно важливі хімічні речовини, які важко, а іноді й неможливо синтезувати традиційними методами органічної хімії. Перспективне майбутнє має відновлювана сировина як джерело ненасичених сполук різної молекулярної маси з подальшим перетворенням їх за допомогою метатезису.

1. Кашковський В.И., Григорьев А.А., *Катализ и нефтехимия*, 2006, **14**, 1.
2. Кашковський В.И., Григорьев А.А., *Там же*, 11.
3. Banks R.L., Baily G.C., *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1964, **3** (3), 170.
4. Robert L. Banks., *Chemtech*, 1972, (2), 110.

5. Коршак Ю.В., Тленкопачев М.А., *Всесоюз. хим. о-во им. Д.И. Менделеева*, 1989, (6), 665.
6. Беспалова Н.Б., Бовина М.А., Вдовин В.М., *Изв. АН СССР Сер. Хим.*, 1988, (4), 920.
7. Боголепова Е.И., Вербовецкая С.Б., Клигер Г.А., *Нефтехимия*, 1984, **24** (5), 668.
8. Боголепова Е.И., Фридман Р.А., Башкиров А.Н., *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1978, (10), 2429.
9. Боголепова Е.И., Выгодская И.В., Буланова А.В., *Нефтехимия*, 1989, **29** (2), 234.
10. Боголепова Е.И., Вербовецкая С.Б., Выгодская И.В., *Там же*, 1986, **26** (2), 234.
11. Башкиров А.Н., Боголепова Е.И., Фридман Р.А., А. с. СССР № 639883, Опубл. в Б. и., 1978, (48), 89.
12. Grubbs R., *Comprehensive Organomet. Chem.*, 1982, (8), 500.
13. Grubbs R., Chang S., *Tetrahedron Lett.*, 1998, (54), 4413.
14. Wilhelm T., Belderrain T., Brown S., *Organometallics*, 1997, **16** (18), 3866.
15. Belderrain T., Grubbs R., *Ibid.*, 4001.
16. Schwab P., Grubbs R., Joseph W., *Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (1), 100.
17. Fuerstner A., Langemann K., *J. Org. Chem.*, 1996, (12), 3942.
18. Xu Z., Johannes C.W., Salman S.S., Hoveyda A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, (44), 10926.
19. Nicolaou K.C., He Y., Vourloumis D., Vallberg H., Yang Z., *Angew. Chem.*, 1996, **108** (20), 2554.
20. Yang Z., He Y., Vourloumis D., Vallberg H., Nicolaou K., *Ibid.*, 1997, **1** (2), 166.
21. Marsella M., Mayanard H., Grubbs R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, (10), 1101.
22. Scholl M., Trnka T., Morgan J., *Tetrahedron Lett.*, 1999, (40), 2247.
23. Storm C., Madsen R., *Synthesis*, 2003, (1), 18.
24. Chatterjee A., Grubbs R., *Org. Lett.*, 1999, **1** (11), 1751.
25. Grubbs R., *Tetrahedron*, 2004, (60), 7117.
26. Keisuke T., Miwako M., *Tetrahedron Lett.*, 2002, (43), 2235.
27. Grubbs R., Miller S., *Accounts. Chem. Res.*, 1995, (28), 446.
28. Amab K., Chatterjee A., Grubbs R., *Org. Lett.*, 2002, (11), 1939.
29. Ulman M., Belderrain T., Grubbs H., *Tetrahedron Lett.*, 2000, (41), 4689.
30. Baumann H., Buhler M., Fochem H., Hirsinger F., Zobelein H., Falbe J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, (27), 62.
31. Refvik M., Larock R., Tian Q., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1999, (76), 93.
32. Boelhouwer C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 1221.
33. Van Dam P., Mittelmeijer M., Boelhouwer C., *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 1974, **51** (9), 389.

34. Tsuli J., Hashiguchi S., *Tetrahedron Lett.*, 1980, (21), 2955.
35. Nakamura R., Matsumoto S., Echigoya E., *Chem.Lett.*, 1976, 1019.
36. Rossi R., *Synthesis*, 1977, (12), 817.
37. Villemin D., *Tetrahedron Lett.*, 1983, (28), 2855.
38. Penninger J., Biermann M., Krouse H.J., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 1989, (85), 239.
39. Mol J., *Green Chemistry*, 2002, 4 (1), 5.
40. Verkuijlen E., Mol J., Boelhouwer C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 189.
41. Verkuijlen E., Dirks R., Boelhouwer C., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1977, 96 (11), 86.
42. Warwel S., Deckers A., *Tenside. Surfactants Deterg.*, 1989, (26), 252.
43. Фурман Д.Б., Дмитриев Р.В., Баркова А.П. и др., *Нефтехимия*, 2004, 44 (2), 131.
44. Mol J.C., *Mol. Catal.*, 1991, (65), 145.
45. Boelhouwer C., Mol J., *Prog. Lipid Res.*, 1985, (242), 43.
46. Sibeijn M., Mol J.C., *Mol. Catal.*, 1992, (76), 345.
47. Warwel S., Tillach J., Demes C., *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, (202), 1114.
48. Быков В.И. Метатезис олефинов в новой стратегии синтеза ферромонов и других природных соединений. Дис. ... д-ра хим. наук., Москва, 2003, 348.

Надійшла до редакції 27.02.2007 р.

Метатезис олефинов з функціональними групами

Д.А. Матвійчук, В.И. Кашиковский

Інститут біоорганічної хімії і нефтехімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, ул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

В современной органической химии особое место принадлежит реакциям метатезиса олефинов. Метатезис олефинов – это уникальное перераспределение углеродного скелета, в котором ненасыщенные связи углерод-углерод размещаются по-новому в присутствии катализаторов. Данный обзор посвящен реакциям метатезиса функционализированных олефинов. Метатезис олефинов с различными функциональными группами позволяет получать широкий спектр продуктов от простых линейных олефинов до сложных макроциклических соединений, а также успешно использовать в качестве сырья, восстанавливаемые растительные ресурсы.

Metathesis of functional olefins

D.A. Matviichuk, V.I. Kashkovsky

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

The olefin metathesis reactions are of a special interest in modern organic chemistry. Olefin metathesis is a unique redistribution carbon's backbone in which new unsaturated carbon-carbon double bonds are formed in the presence of catalysts. The present review is focused on metathesis of different functionality olefins. This reaction allow to derive various practically useful substrates from simple linear olefins up composite to macrocyclic compounds from renewable natural resources.

Синтез оливорозчинного інгібітора корозії чорних металів на основі етерів та амідів олеїнової кислоти

В.Т. Процишин, М.А. Голік

*Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ 142, МСП, просп. Академіка Палладіна, 46; тел.: (044) 424-04-84*

Наведено результати досліджень зі створення нових оливорозчинних інгібіторів корозії чорних металів на основі етерів та амідів олеїнової кислоти. Досліджено захисні властивості отриманих амідо-етерних інгібіторів залежно від їх кислотного числа. Встановлено оптимальні значення кислотних чисел, за яких захисна ефективність інгібіторів максимальна.

Під дією кисню, вологи, наявних у повітрі агресивних речовин (хлору, аміаку, сірководню, оксидів азоту та ін.) поверхня металу кородує. Корозія – це складна фізико-хімічна або хімічна взаємодія між металом і середовищем, яка призводить до погіршення функціональних властивостей виробів з металу або технічних систем, складених на їх основі.

Для запобігання зниженню функціональних якостей металовиробів у результаті корозії на стадіях виготовлення, зберігання, транспортування потрібно застосовувати комплекс заходів протикорозійного захисту. Важливе місце серед них займають інгібітори корозії і консерваційні матеріали на їх основі.

Інгібітори корозії поділяють на водо-, водооливо- і оливорозчинні.

Основним напрямом застосування оливорозчинних інгібіторів корозії є приготування консерваційних і робочоконсерваційних олив, які є найефективнішими засобами захисту металовиробів за тривалого зберігання і транспортування [1–3].

Незважаючи на те, що відомо доволі багато оливорозчинних речовин як природного, так і синтетичного походження, здатних сповільнювати корозійні процеси на поверхні металів, потреба у засобах тимчасового протикорозійного захисту задовольняється на 15–20 % [4–6], тому створення нових високоєфективних оливорозчинних інгібіторів є актуальним.

До оливорозчинних інгібіторів корозії відносять: алкєнілсукциніміди, алкєнілангідриди, алкєлсульфонати, алкєларилсульфонати, алкєламіни, алкєлоламіни, алкєларилсульфаміди, основи Маніха, алкєлїтросполуки, алкєлфєноли, алкєлсалїцилати тощо [7].

Найпоширенішими інгібіторами корозії є естери [8, 9], дещо менш поширеними, але не менш ефективними є амїди кислот [10]. Інгібітори корозії на основі амїдоетерних сумішей є універсальнішими і створюються з урахуванням і збереженням позитивних якостей етерів і амїдів. Наприклад, амїдоетерні суміші порівняно з амїдами зберігають низьку температуру застигання, що зменшує енерговитрати під час приготування концентратів [11]. Крім того, одержання амїдое-

терних сумішей через реакції амїдування й етерифікації є однією з найдоступніших технологій отримання ефективних інгібіторів корозії.

Етерифікація як спосіб отримання етерів зі спиртів і кислот широко застосовується у хімічній промисловості для одержання синтетичних олив, мастил, присадок до пального, розчинників, пластифікаторів тощо.

Параметри процесу етерифікації (температура, тиск, швидкість, ступінь конверсії) коливаються в широких межах і насамперед залежать від природи реагуючих речовин і наявності каталізатора.

Для отримання етерів можуть бути використані карбонові, нафтеніві одно- та багатоосновні кислоти або їх суміші (синтетичні жирні кислоти – СЖК), олеїнова, стеаринова, бурштинова, глутарова, адипінова та ін. [12–15]. Для реакцій з ними беруться первинні, вторинні, одно- та багатоатомні спирти, поліспирти, аміноспирти [16–18].

Порівняно з реакціями етерифікації реакції амїдування характеризуються вищими значеннями констант швидкості. Реакцію амїдування зазвичай ведуть без каталізатора при 180–300 °С у рідкій фазі, досягаючи високого значення ступеня конверсії. І лише в окремих випадках застосовують тверді кислотні каталізатори типу оксиду алюмінію [19].

Автори отримували і досліджували інгібітори корозії чорних металів на основі етерів та амїдів олеїнової кислоти. Для реакції етерифікації взяли аміноспирт триетаноламіну ролі амїдуєчих агентів – використано моноетаноламін, діетаноламін, поліаміни та ін. Як добавки, що можуть впливати на захисні властивості інгібіторів, досліджено дикарбонові кислоти: бурштинову, себацінову, адипінову та ін.

Вивчали кінетику процесу й ефективність захисту консерваційних композицій на основі синтезованих інгібіторів.

Кращий результат у синтезі інгібітора корозії на основі олеїнової кислоти був досягнутий у разі послідовного проведення процесів етерифікації та амїдування олеїнової кислоти триетаноламіном і моноетаноламіном з додаванням бурштинової кислоти за такого

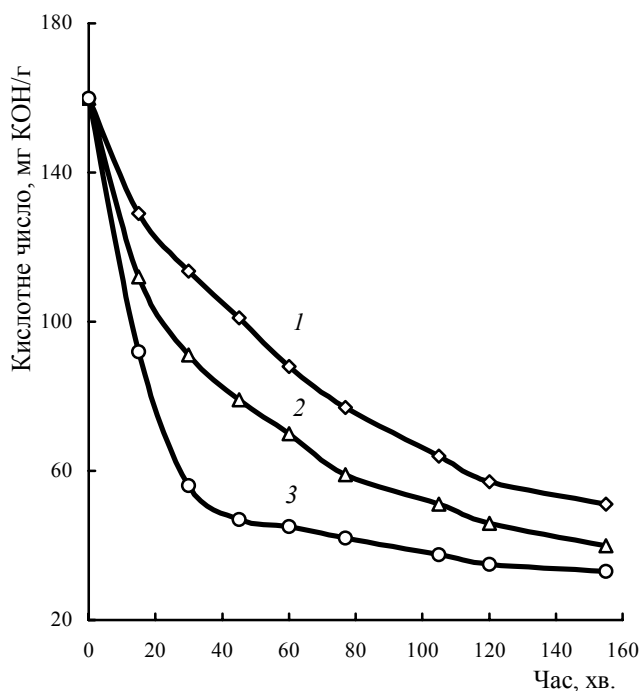


Рис. 1. Зміна кислотного числа з часом для різних температурних режимів реакції етерифікації

масового (мольного) співвідношення: олеїнова кислота : триетаноламін : моноетаноламін : бурштинова кислота = 20 : 2,8 : 1,15 : 1 (8,3 : 2,2 : 2,2 : 1).

Процес етерифікації проводили до досягнення ступеня конверсії олеїнової кислоти 60–65 % (кислотне число реакційної маси становить при цьому 50–65 мг КОН/г). Із залишковою кількістю олеїнової кислоти проводили реакцію амідування.

На рис. 1 наведено кінетичні залежності, зняті за різних температурних режимів стадії етерифікації.

Згідно з даними, наведеними на рис. 1, швидкість реакції етерифікації із підвищенням температури зростає. При $t = 135\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ зміна кислотного числа від часу має пологий характер, його кінцеве значення 50–65 мг КОН/г досягається на 105-й хвилині. При $t = 155\text{--}165\text{ }^{\circ}\text{C}$ процес характеризується більшою швидкістю, і значення кислотного числа 50–65 мг КОН/г досягається за 30 хв.

Як відомо, реакція етерифікації між аміноспиртами та жирними кислотами проходить за внутрішньомолекулярним механізмом через стадію дисоціації алканоламонієвих солей з виділенням води. Тому вплив температурного режиму на швидкість процесу етерифікації олеїнової кислоти триетаноламіном, очевидно, зумовлений різною інтенсивністю протонізації триетаноламіну та неоднаковою ефективністю відводу одного з продуктів реакції – води, що, в свою чергу, зміщує рівновагу в бік утворення етеру і поглиблює процес [19].

На додаток до залежностей для реакції етерифікації, наведеної на рис. 1, на рис. 2 подані залежності зміни кислотного числа в часі для процесів амідування.

Як бачимо, перехід від процесу етерифікації до

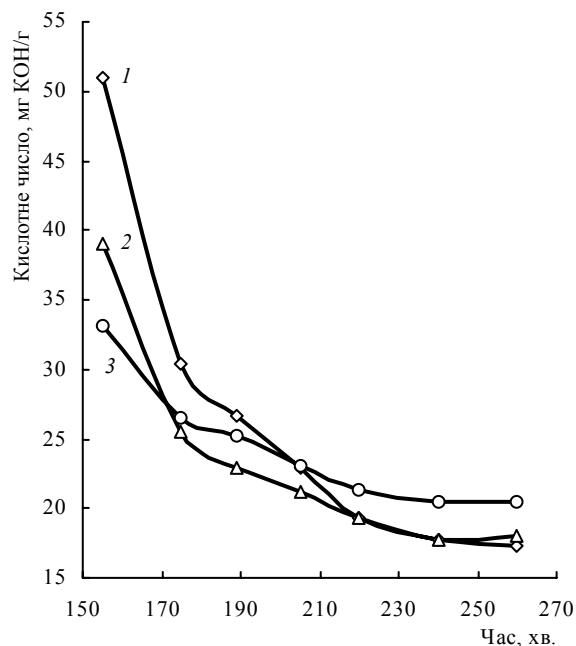


Рис. 2. Зміна кислотного числа реакційної маси з часом в умовах процесу амідування

процесу амідування (180–190 °C) на 155-й хвилині відзначається різким зменшенням кислотного числа (з 46 до 22 мг КОН/г протягом 20 хв.), що пояснюється поглибленням реакції етерифікації та утворенням потрібних етерів триетаноламіну в цьому температурному діапазоні [20]. Кінцеве значення кислотного числа амідоетерної суміші (рис. 2) залежить від температурного режиму стадії етерифікації (рис. 1). Проведення реакції етерифікації при 155–165 °C (рис. 1 крива 3) призводить до менш глибокого перетворення кислот на стадії амідування (рис. 2, крива 3) бо одночасно із прискоренням хімічної реакції інтенсифікується процес випаровування аміноспиртів.

Таким чином, спираючись на кінетичні дослідження (рис. 1, 2), а також зважаючи на технологічні можливості виробництв, можна дійти висновку, що оптимальною температурою стадії етерифікації при отриманні амідоетерних сумішей є 135–140 °C.

Відповідно до досліджень кінетики процесу, автори вивчали зміну захисних властивостей амідоетерних сумішей залежно від їх кислотного числа. Готували модельні консерваційні оливи на основі I-20A із вмістом інгібітора 8 %.

Захисні властивості досліджували за ГОСТ 9.054 методами 3 (випробування у камері сольового туману), і 4 (випробування у середовищі електроліту) на пластинах Ст08пс.

Рис. 3 ілюструє ефективність інгібіторів корозії, отриманих за таких масових (мольних) співвідношень вихідних компонентів: 1) олеїнова кислота : триетаноламін : моноетаноламін = 22,6 : 2,45 : 1 (4,8 : 1 : 1); 2) олеїнова кислота : триетаноламін : моноетаноламін :

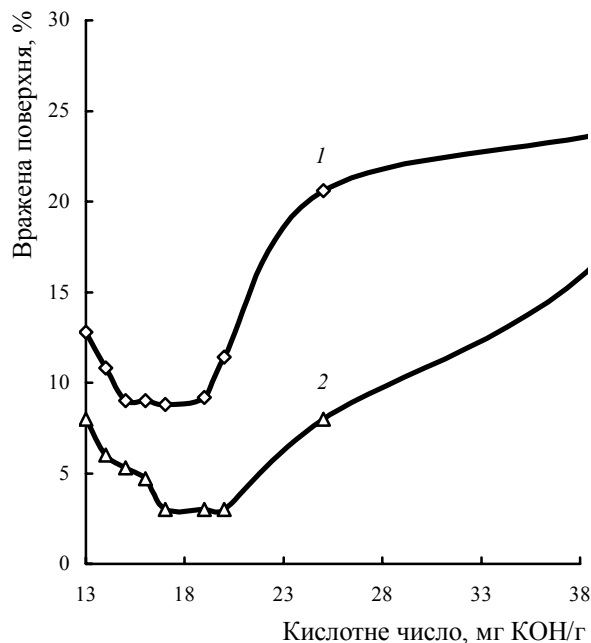


Рис. 3. Залежність відсотку враженої корозією площі пластин, від кислотного числа інгібітору, при випробуванні у електроліті

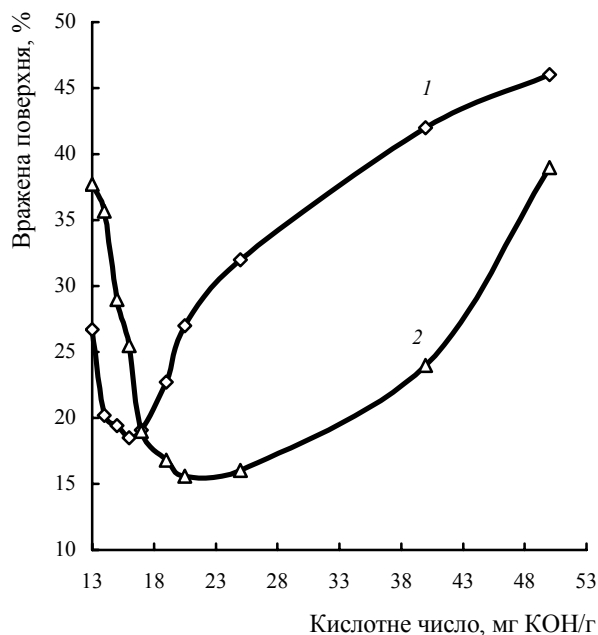


Рис. 4. Залежність відсотку враженої корозією площі пластин від кислотного числа інгібітору, при випробуванні у камері сольового туману

бурштинова кислота = 20 : 2,8 : 1,15 : 1 (8,3 : 2,2 : 2,2 : 1).

На рис. 3 (крива 1) наведено залежність площі пластин, ураженої корозією, від кислотного числа амідоестерних інгібіторів під час випробування у середовищі електроліту впродовж 9 діб.

Для таких умов випробувань за значень кислотного числа інгібітора 50–25 мг КОН/г спостерігали різке підвищення захисних властивостей. У разі зменшення цього показника до 19–15 мг КОН/г захисні властивості інгібіторів істотно не змінювалися, а при досягненні кислотного числа 13–14 мг КОН/г ефективність захисту зменшувалась.

На рис. 4 наведено залежність відсотка ураженої корозією площі від кислотного числа інгібіторів, при випробування у камері сольового туману протягом 2 діб. Максимальний захисний ефект спостерігали за кислотного числа 14–19 мг КОН/г для синтезу № 1, 17–25 мг КОН/г для синтезу № 2.

Наявність оптимумів захисної ефективності (рис. 3, 4) у процесі синтезу інгібіторів можна пояснити утворенням оптимальних співвідношень між естерами, амідами та проміжними сполуками, наприклад милами, що також є інгібіторами корозії [21]. Варто зазначити, що введення в синтез бурштинової кислоти підвищує захисну здатність інгібіторів. Очевидно, це пов'язано з тим, що в разі додавання двоосновної кислоти отримують два ряди етерів – кислі та середні, наявність яких покращує адгезію інгібітора до металеві поверхні.

Також досліджували вплив мольного співвідношення етаноламіну і триетаноламіну у реакційній суміші на ефективність інгібітора. Встановлено, що найвищу ефективність мають амідоестерні суміші, в яких

значення мольного відношення моноетаноламін : триетаноламін знаходиться в межах 20–30 : 1.

Отримані результати можуть бути використані при створенні виробництв оливоорозчинних інгібіторів корозії чорних металів на основі етерів і амідів олеїнової і бурштинової кислот.

1. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты*, Пер. с англ., Под ред. Ю.С. Заславского, Москва, Химия, 1988.

2. *Топлива смазочные материалы технические жидкости, ассортимент и применение, Справочник*. Под ред. В. М. Школьников, Москва, ТЕХИНФОРМ, 1999.

3. Кожевников А.В., Паронькина Е. А., Романовская А.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1986, (12), 19–21.

4. Серов В.А., Малиновский Г.Т., Пимченко В.П., *Химия и технология топлив и масел*, 1978, (3), 46–49.

5. Вигдорович В.И., Шель Н.В., *Защита металлов*, 2005, **41**, 427–434.

6. Колотыркин Я.М., *Там же*, 1993, **29**, 179–182.

7. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э. и др., *Маслорастворимые поверхностно-активные вещества*, – Москва, Химия, 1978.

8. Whittemore M., LaCrosse G., Riley J., *Pat.*, 6042742, USA, *Publ.* 28.03.2000.

9. Майко Л.П., Энглин А.Б., Вигант Г.Т., Захарова Н.Н., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1986, (10), 15–17.

10. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Шель Н.В.,

Защита металлов, 1996, **32**, (1), 56.

11. Левитин М. К., Консервирование приборов механизмов и оборудования и длительное хранение в различных климатических условиях, Ч. 1, Ленинград, Знание, 1966.

12. Ициксон Т.М., Каган Л.Х., Жарова Е.Я., Химия и технология топлив и масел, 1975, (8), 10–12.

13. Куковицкий М.М., Кашин А.А., Хайруллин Р.Н., Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, (5), 20–21.

14. Жарова Е.Я., Иванова Е.А., Каган Л.Х., Химия и технология топлив и масел, 1974, (2), 43–44.

15. Темникова А.С., Ворончихина Л.И., Учен. зап. Твер. гос. ун-та, 1999, (5), 162–164.

16. Виленкин А.В., Калайтан Е.Н., Химия и технология топлив и масел, 1973, (6), 58–62.

17. Белов П.С., Заворотный В.А., Бикулов А.З. и др., Получение и применение перспективных сложнэфир-

ных продуктов в качестве компонентов смазочных масел и пластификаторов, Москва, ЦНИИТЭ нефтехим, 1984.

18. Лесюк Г.В., Катализ и нефтехимия, 1997, (3), 72–76.

19. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, Химия, 1988.

20. Галкин А.В., Кацов К.Б., Чучмарев А.С., Физикохимическая механика материалов, 1988, (В8452-В), 15.

21. Lachodny O., Corrosion Inhibitors: Publ. for EFC by the inst. of Materials, London, 1994. 104.

Надійшла до редакції 23.02.2007 р.

Синтез маслорастворимого ингибитора коррозии черных металлов на основе эфиров и амидов олеиновой кислоты

В.Т. Процишин, М.А. Голик

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности “МАСМА”,
Украина, 03680 Киев 142, ГСП, просп. Академика Палладина, 46; тел: (044) 424-04-84*

Приведены результаты исследовательских работ по созданию новых маслорастворимых ингибиторов коррозии черных металлов на основе эфиров и амидов олеиновой кислоты. Исследованы защитные свойства полученных амидоэфирных ингибиторов в зависимости от их кислотного числа. Установлены оптимальные значения кислотных чисел, при которых защитная эффективность ингибиторов максимальна.

The synthesis of oil-soluble corrosion inhibitors for ferrous metals on esters and amids oleinic acids basis

V.T. Protsyshyn, M.A. Golik

*Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining Industry, “MASMA”,
46, Acad. Palladin Avn., 03680, Kyiv 142, MSP, Ukraine, tel. (044) 424-04-84*

The article presents the results of research on new oil soluble corrosion inhibitors creation for ferrous metals based on esters and amides oleinic acid synthesis. Protective properties of esters and amides inhibitors synthesized depending on their acid number have been investigated. Optimum values of acid numbers providing maximum on inhibitors protective efficiency have been determined.

Колоїдно-хімічні важелі керування властивостями полегшених інвертних дисперсій

Г.С. Поп, В.І. Біленька

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

З використанням скляних газонаповнених мікросфер уперше розроблена низка полегшених інвертних дисперсій з регульованими густиною (850–510 кг/м³), структурно-реологічними властивостями і стійкістю. Систематичними дослідженнями показано, що їхні колоїдно-хімічні властивості залежать від складу контактуючих фаз, природи і концентрації поверхнево-активних речовин, співповерхнево-активних речовин і мікросфер, взаємодія яких визначає як упорядкованість у структурі фаз, так і міцність адсорбційно-сольватного шару.

Недосконалістю промивних рідин для розкриття продуктивних пластів і технологічних систем глушіння свердловин на пізніх стадіях розробки нафтогазоконденсатних родовищ спричинюється глибока і незворотна кольматація порового середовища привибійної зони свердловин. В умовах пластових тисків, значно нижчих за гідростатичний тиск, внаслідок високої густини технологічних рідин і різкого збільшення гідродинамічного навантаження на вибій свердловини відбувається гідралічний розрив пласта, що супроводжується катастрофічним поглинанням сотень і тисяч кубічних метрів промивних рідин. Після завершення будівництва або ремонтних робіт такі свердловини освоюються важко і довго, а інколи виявляються малопроductивними чи й зовсім безприточними в результаті втрати гідродинамічного зв'язку з продуктивним пластом. За цих умов альтернативи використанню інвертних технологічних систем за оптимального зниження їх густини просто не існує [1].

Ця робота присвячена розробці полегшених інвертних суспензій скляних газонаповнених мікросфер і дослідженню колоїдно-хімічних закономірностей спрямованого регулювання їх густини, структурно-реологічних властивостей і стійкості.

Матеріали і методи досліджень

Для розв'язання поставленого завдання – створення надлегких технологічних систем – в роботі використано скляні газонаповнені мікросфери, попередньо апретовані сумішшю β- і γ-амінопропілтриетоксисиланом (АГМ-9, ТУ 6-02-724-77) і утворені з тонкостінних (0,5–2,0 мкм) скляних часточок правильної сферичної форми діаметром 10–180 мкм та питомою вагою (290 кг/м³).

Інвертні емульсії вода в олії (в/о) готували з використанням емульгатора **нефтенол НЗ6** – складна суміш: 30 % (мас.) власне нефтенолу (солі алкілполіамінів і жирних кислот талової олії загальної формули $R[NH_2^+(CH_2)_3]_n NH_3^+ [RCOO^-]_n$, де $R = C_{8-24}$, $n = 2-3$) [2], 11,5 % полярного і 52 % вуглеводневого розчинників з

додатками (6,5 %) органобентонітової глини. Полярним розчинником слугувала суміш жирних спиртів C₅–C₈ – 5 % (ТУ 38 10760-82) та 15 %-го водного розчину хлориду кальцію (мас. частка 6,5 %), а вуглеводневим – арктичне дизельне паливо ТС-1. Продукт добре розчиняється у вуглеводнях і утворює в'язку емульсію з водою.

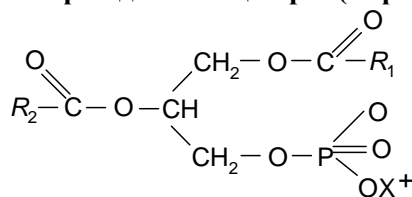
Як співповерхнево-активні речовини (співПАР) – регуляторів властивостей емульсій і суспензій – використовували такі аніонактивні та неіоногенні поверхнево-активні речовини (ПАР).

Додецилсульфат натрію C₁₂H₂₅OSO₃Na – продукт сульфування первинних вищих спиртів концентрованою сірчаною кислотою за температури нижче 70 °С, з наступною нейтралізацією при охолодженні гідроксидом натрію. Очищений дворазовою перекристалізацією з етанолу лаурилсульфат є сріблясто-білими пластівцями, добре розчинними у воді та нерозчинними у вуглеводнях.

Додецилсульфонат натрію C₁₂H₂₅SO₃Na – продукт взаємодії додецилброміду з гідросульфідом натрію за наявності пероксидів. C₁₂H₂₅SO₃Na – білий порошок, розчинний у воді і майже нерозчинний у вуглеводнях.

Сульфонал (алкілбензолсульфонати) C_nH_{2n+1}C₆H₅SO₃Na, де $n = 10-13$, – 40 %-ний розчин у дизельному паливі (ДП) продукту сульфування алкілароматичних вуглеводнів на основі *n*-парафінів з наступною нейтралізацією сульфокислот гідроксидом натрію. В'язка рідина темно-коричневого кольору, добре розчинна у воді, але слабо розчинна у бензолі та вуглеводнях.

Фосфатидний концентрат (кофос)



де R – залишки кислот: пальмітинової (–C₁₅H₃₁);

стеаринової ($-C_{17}H_{35}$); олеїнової ($-C_{17}H_{33}$); лінолевої ($-C_{17}H_{31}$); ліноленової ($-C_{17}H_{29}$); X^+ – холін ($-CH_2CH_2N(OH)(CH_3)_3$); коламін ($-CH_2CH_2NH_2$); серин ($-CH_2CH(NH_2)COOH$); інозит – $C(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)$ тощо. В'язкий продукт темно-коричневого кольору, добре розчинний у вуглеводнях, з водою утворює емульсії [3].

Органобентоніт – продукт олеофілізації природних монтморилонітових глин четвертинними амонійними солями – універсальний загущувач і структуруютьворювач вуглеводневих систем.

Інвертні емульсії готували та досліджували їх властивості за методикою, наведеною у праці [3].

Результати досліджень та їх обговорення

Приготування полегшених інвертних дисперсій (ПД) на основі газонаповнених мікросфер є складним і багатогранним завданням, оскільки потребує створення агрегативно і седиментаційно стабільних систем за надзвичайно великої різниці густин емульсії ($\rho = 980 \text{ кг/м}^3$) і самих мікросфер ($\rho_{\text{мф}} = 240\text{--}410 \text{ кг/м}^3$).

Для створення полегшених суспензій ми виходили з того, що для забезпечення максимальної олеофілізації поверхні мікросфер потрібна ПАР, яка б мала об'ємну вуглеводневу частину і сприятливе олеофільно-гідрофільне співвідношення. Необхідність практичного розв'язання поставленого завдання змусила нас зупинитися на катіоноактивній ПАР – нефтенол НЗБ, яка, будучи оліворозчинною сполукою, виявляє високу поверхневу активність і є ефективним емульгатором інвертних емульсій та емульсійно-суспензійних систем. Передбачалося, що наявність у складі нефтенолу невеликих кількостей нижчих жирних спиртів і органобентонітової глини сприятиме високій спорідненості емульгатора з внутрішньою полярною дисперсною фазою і утворенню міцного адсорбційно-сольватного стабілізаційного шару навколо глобул води і мікросфер, забезпечуючи підвищену стійкість інвертних емульсій, а в остаточному підсумку, і ПД.

Визначальною умовою підвищення стабільності дисперсних систем є достатня кількість емульгатора-стабілізатора. Встановлено, що високий ступінь гідрофобізації забезпечується при досягненні граничної адсорбції, адже саме за таких умов формується мономолекулярний шар з вертикальною орієнтацією молекул ПАР [4]. І якщо для приготування якісних вихідних емульсій концентрація нефтенолу лише дещо перевищує критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) – 0,2–0,5 %, то стабілізація суспензії мікросфер з великою питомою поверхнею потребує збільшення концентрації ПАР до 1,0–2,5 %, оскільки, крім емульгування водної фази, частина останніх перерозподіляється, адсорбуючись на поверхні мікросфер.

Грунтуючись на попередніх дослідженнях [3], для приготування вихідної емульсійної системи було вибрано співвідношення фаз вода/олія – об. частка 58/42 %. Проте виявилось, що отримана емульсія характеризу-

ється незадовільною седиментаційною стійкістю – відділення вуглеводню становило 8–10 %. Для підвищення стійкості в емульсію додатково вводили мас. частку органобентонітової глини 0,5 %, яку додавали двома шляхами, за першим – при перемішуванні в готову емульсійну систему, а за другим – у вуглеводневий розчин ПАР. Як і очікувалося, в'язкість отриманих систем з бентонітовою глиною підвищилась з 0,1 до 0,15 Па·с, а електростабільність – з 250 до 275 В, тоді як седиментаційна стійкість упродовж 20 діб, навпаки, дещо знизилася – незалежно від способу додавання органобентоніту відділення вуглеводневої фази збільшилося до 14–16 %. На нашу думку, негативний результат зумовлений утворенням навколо глобул води полімолекулярних адсорбційних шарів органобентоніту, які, екрануючи глобули води, дещо підвищили електростабільність, проте, витісняючи з адсорбційно-сольватного шару дизельне паливо, зумовили перекривання зовнішніх оболонок, підвищили в'язкість емульсії і наступну флокуляцію глобул води. З урахуванням викладеного, зрозуміло, що досягти високої седиментаційної стійкості у разі додавання тонкодисперсного органобентоніту не вдається.

Подальші зусилля у цьому напрямі були спрямовані на регулювання складу й структури стабілізуючого адсорбційно-сольватного шару, утвореного нефтенолом і супутніми додатками, які, як впливає з рис.1, відповідальні за колоїдно-хімічні властивості емульсій та ПД на їх основі. Для пояснення отриманих закономірностей зміни електростабільності – одного з найважливіших практичних параметрів інвертних систем – уявимо собі емульсію v/o як діелектрик, в якому вода з діелектричною проникністю $\epsilon = 80$ розподілена у вуглеводневому середовищі (дизельне паливо) з $\epsilon = 2$. За відсутності електричного поля електричний момент елементарної емульсійної частинки дорівнює нулю. Оскільки носіями струму в діелектричних рідинах є іони, а цьому випадку – крупні колоїдні часточки, можна припустити, що в разі накладання електричного поля заряди різних знаків гідратованого нефтенолу зміщуватимуться в протилежних напрямках – діелектрик поляризується. У розбавлених емульсійних системах, коли концентрація внутрішньої водної фази не перевищує 1 %, заряджені колоїдні часточки починають рухатися, зумовлюючи так звану катафоретичну електропровідність. В емульсіях із вмістом водної фази понад 50 %, які є предметом цього обговорення, рух заряджених колоїдних часточок неможливий через їх високу концентрацію. Тому, за певної величини напруженості електричного поля, захисний адсорбційно-сольватний шар пробивається. Цю напруженість електричного поля, власне, ми реєструємо як електричну міцність або електростабільність.

З наведеного рис. 1 чітко прослідковуються такі закономірності.

1). Структура і міцність адсорбційно-сольватного

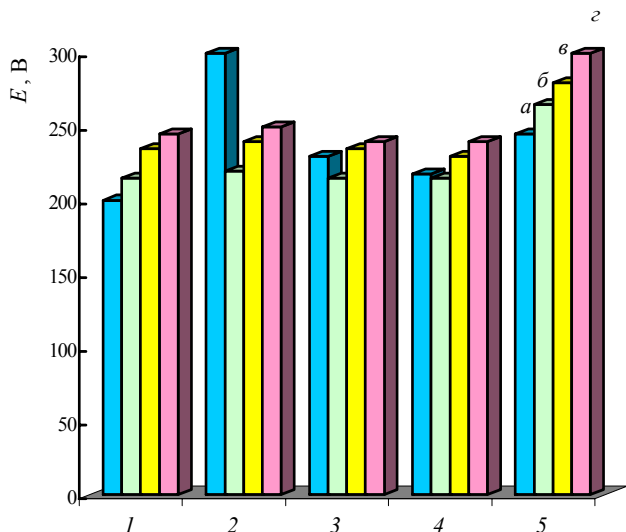


Рис. 1. Залежність електростабільності інвертних емульсій (E , В) на основі нефтенолу (1–5) від доданих співПАР: 1 – вихідна емульсія; 2 – додецилсульфат натрію; 3 – додецилсульфонат натрію; 4 – сульфонол; 5 – кофос; а – дистильована вода, б – 1,8 н розчин NaCl, в – 1,8 н розчин CaCl₂, г – 2,7 н розчин CaCl₂

шару суттєво залежать від складу водної фази. При переході від дистильованої води (1а) до розчинів NaCl (1б) і далі до CaCl₂ (1в і 1г) видно, що всупереч очікуваному зниженню електростабільності (солі підвищують електропровідність води) електростабільність зростає. До того ж за еквіномальних (1,8 н) кількостей NaCl і CaCl₂ (1б і 1в), інкремент посилення електростабільності на 25 В/г-екв вищий для кальцієвої солі. З подальшим збільшенням концентрації CaCl₂ електростабільність зростає до 245 В, проте інтенсивність підвищення зменшується і становить 10 В/г-екв (1г). На нашу думку, це зумовлено активністю і адсорбцією Cl⁻ іонів з наступною їх взаємодією з протилежно зарядженими центрами стабілізуючих оболонки N⁺ нефтенолу, які оточують дисперговані крапельки води. Для солей полівалентних металів цей вплив посилюється в результаті взаємодії, зменшення гідратації ПАР і жорсткішого структурування адсорбційно-сольватного шару іонами Me⁺ⁿ.

2). Введення у вищеописані емульсії на дистильованій воді (2а–4а) 0,5 % мас. часток допоміжних аніонних ПАР (співПАР) – високоочищеного додецилсульфату і технічних додецилсульфонату натрію та сульфонолу – призводить до подальшого підвищення електростабільності. З урахуванням того, що співПАР попередньо розчиняли у воді й вводили безпосередньо у вуглеводневий розчин нефтенолу можна припустити, що в результаті сорбції їх негативно заряджені поверхнево-активні іони взаємодіють з позитивно зарядженими N⁺-центрами нефтенолу, забезпечуючи тим самим подальше зміцнення адсорбційно-сольватного шару.

Водночас анізотропні молекули співПАР сприяють структуруванню внутрішньої фази в короткоживучі кристалоподібні (циботаксичні) комплекси, які на деякий період залишаються асоційованими, потім руйнуються і знову утворюють інші комплекси. Рентгеноструктурними дослідженнями на прикладі високоочищеного додецилсульфату натрію (1в) підтверджено, що тимчасово існуючі рої молекул внутрішньої фази мають певні форми і жорсткість, які зумовлені змінами структури води. Поступово вони досягають рівноважного стану, за якого відносні кількості H⁺ і OH⁻ іонів, реагуючих з колоїдними складовими поверхневого шару, не змінюють заряд емульгованих крапельок і, відповідно, проникність адсорбційного шару або руйнуються і переходять в оточуючу їх неупорядковану рідину. Ці висновки переконливо підтверджуються зростанням агрегативної стійкості утворених емульсій в/о.

3). В емульсіях, внутрішньою фазою яких слугували водні розчини електролітів (2–4, б–г), добавки мас. частки аніонних співПАР 0,5 %, внаслідок їх осадження практично не впливають на зміни електростабільності. Дещо особняком у цьому ряду експериментів стоїть кофос. Будучи за природою неіоногенною оліворозчинною ПАР, він істотно підвищує як електростабільність (понад 250 В) і агрегативну стійкість (розділення фаз не спостерігається впродовж 2 років), так і структурно-реологічні властивості емульсій. На противагу аніонним ПАР, в яких властивості й стабілізація значною мірою зумовлені електростатичною взаємодією, у цьому випадку діє переважно структурно-механічний фактор. З одного боку, фосфатна група фосфоліпідів, що розташовується між функціональними групами, наприклад холіну чи коламіну, завдяки водневим зв'язкам і міжмолекулярній взаємодії утворює стійкі циботаксичні комплекси, з іншого – жирнокислотні залишки насичених і ненасичених карбонових кислот формують на міжфазовій поверхні міцний гелеподібний адсорбційно-сольватний шар з вуглеводневими радикалами нефтенолу.

Додавання до стійких інвертних емульсій мікросфер супроводжується, як видно з рис. 2, подальшим збільшенням електростабільності. Як і слід було чекати, за помірних концентрацій, гідрофобні мікросфери легко розподіляються у вуглеводневому середовищі – $E_{ПД}$ і агрегативна стійкість зростають за лінійним законом, а в'язкість залишається майже незмінною. У разі подальшого збільшення концентрації жорстких мікросфер ($C_{МСФ} > 16,7$ %) краплини внутрішньої фази, стискають одна одну, деформуються і перетворюються на поліедричні комірки, розділені ослабленими плівками дисперсійного середовища, внаслідок чого $E_{ПД}$ експоненціально спадає, а в'язкість різко зростає [3].

Нарешті, відстеживши вплив співПАР на властивості сформованих ПД на основі 2,7 н CaCl₂ (рис. 3), переконуємось, що в усіх випадках, незалежно від при-

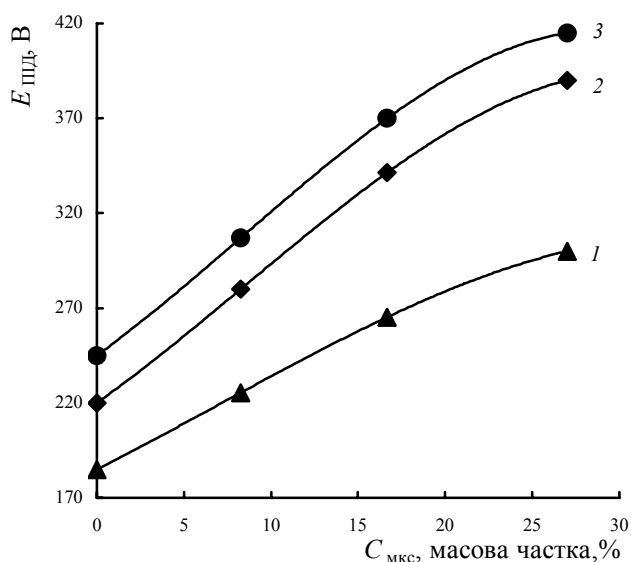


Рис. 2. Залежність електростабільності ПД ($E_{\text{ПД}}$, В) від концентрації мікросфер ($C_{\text{МКС}}$, мас. частка, %): 1 – дистильована вода; 2 – розчин хлориду натрію, 3 – розчин хлориду кальцію

роди ПАР, електростабільність зростає. Ймовірно, співПАР вклинюються в адсорбційно-сольватні прошарки нефтену і зміцнюють їх внаслідок утворення олеофільних, гелеподібних комплексів, що легко деформуються. Це підтверджується високою пластичністю, агрегативною і седиментаційною стійкістю ПД.

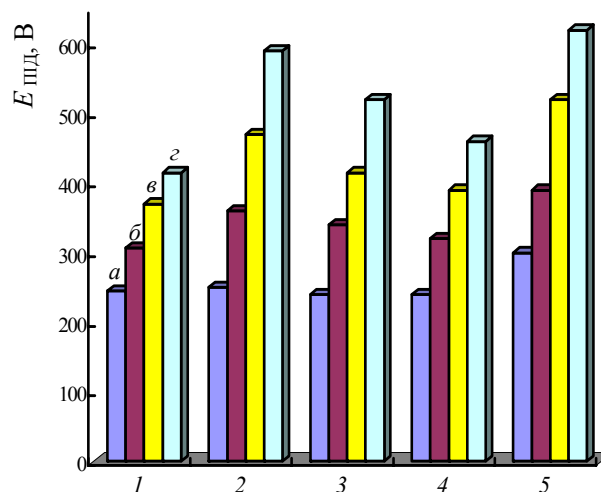


Рис. 3. Залежність електростабільності ПД ($E_{\text{ПД}}$, В) на основі нефтену (1–5) від доданих співПАР: 1 – вихідна емульсія; 2 – додецилсульфат натрію; 3 – додецилсульфонат натрію; 4 – сульфенол; 5 – кофос при концентрації мікросфер (мас. частка, %): а – 0, б – 8,26, в – 16,67, г – 27,0

1. Гейхман М.Г., Кучеровский В. М., Поп Г.С., Зотов А.С., Зинченко И.А., Шабо М.Д., *Газ. пром-сть*, 2006, (5), 66–69.

2. Пат. 2200056 РФ, Силян М.А, Магадов Р.С., Гаевой Е.Г., Рудь М.И., Заворотный В.Л., Магадова Л.А. Заявлено 08.02.2001; Опубл. 10.03.2003.

3. Поп Г.С, Біленька В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2006, (14), 33–41.

4. Баранова Н.В., *Соврем. наукоєм. технологии*, 2004, (5), 91.

Надійшла до редакції 29.05.2007 р.

Коллоидно-химические рычаги управления свойствами облегченных инвертных дисперсий

Г.С. Поп, В.И. Беленькая

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

С использованием стеклянных газонаполненных микросфер впервые разработаны облегченные инвертные дисперсии с регулируемой плотностью ($850\text{--}510\text{ кг/м}^3$), структурно-реологическими свойствами и устойчивостью. Систематическими исследованиями показано, что их коллоидно-химические свойства зависят от состава контактирующих фаз, природы и концентрации поверхностно-активных веществ, соповерхностно-активных веществ и микросфер, взаимодействие которых определяет как упорядоченность в структуре фаз, так и прочность адсорбционно-сольватного слоя.

Colloid-chemical control levers of light invert dispersion properties

G.S. Pop, V.I. Belenkaya

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

Using glass filled with gas microspheres light inverting dispersions have been first developed with controlled density ($850\text{--}510\text{ kg/m}^3$), structural and reological properties and stability. Systematic researches have proved that their colloid-chemical properties depend on contacting phases composition, surfactants concentration and characteristics, co-surface active substances and microspheres, interaction of which determined phase-structure order as well as adsorbtion-solvate layer strength.

Комплексні надлужні фенолятні мастила

Є.В. Кобилянський

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ 142, просп. Академіка Палладіна, 46, тел. (044) 424-04-84

Методами потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії досліджено вплив різних компонентів на будову надлужного феноляту кальцію в процесі утворення комплексної системи. Показано, що у вихідному простому надлужному феноляті кальцію, у проміжних модельних системах, які містять метаборат або 12-гідроксистеарат кальцію, і в кінцевому комплексному надлужному феноляті кальцію колоїдний карбонат кальцію має поліморфну модифікацію кальциту. Міцели комплексного надлужного фенолятного мастила складаються з ядер, що містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, покритих адсорбційною оболонкою з кальцієвих солей основи Манніха та 12-гідроксистеаринової кислоти. На відміну від сульфонатного та алкілсаліцилатного мастил, достатньо повну і стійку ліофілізацію карбонатних ядер міцел фенолятних мастил спостерігали лише для комплексних систем.

Високолужні сульфонатні добавки з'явилися в середині минулого століття [1], трохи згодом було розроблено високолужні алкілсаліцилатні добавки [2]. І ті, й інші широко використовують нині як високоєфективні детергентно-диспергуючі добавки до оливо, однак функціональність алкілсаліцилатних додатків ширша, ніж сульфонатних [3]. Синтезований наприкінці ХХ ст. беззолний додаток Борін є основою Манніха [4], модифікованою борною кислотою. Високолужної форми додаток Борін не має.

Модифікацією процесу карбонатації отримано комплексні надлужні сульфонатні [5, 6] та алкілсаліцилатне [7] мастила з використанням як поверхнево-активних речовин (ПАР) сульфонату кальцію та алкілсаліцилових кислот відповідно.

"Елементарними частинками" структурного каркаса комплексних надлужних сульфонатних та алкілсаліцилатних мастил є міцели, ядра яких складаються з колоїдного карбонату та метаборату (МБК) кальцію, а міцелярні оболонки – з поверхнево-активних молекул сульфонату чи алкілсаліцилату та 12-гідроксистеарату (ГОСК) кальцію [8, 9].

Комплексні мастила мають високу механічну і термічну стабільність, добрі трибологічні та антикорозійні властивості, надзвичайно високу стійкість до дії води й агресивних середовищ. За своїми характеристиками вони переважають такі високоєфективні сучасні багатопільові мастила, як комплексні літєві, комплексні алюмінієві та полісечовинні.

Високі експлуатаційні властивості комплексних надлужних мастил визначаються їхньою природою. Зокрема, як засвідчують дослідження та практика застосування комплексних надлужних сульфонатних мастил, їхній склад і будова у багатьох випадках дають змогу успішно використовувати їх у чистому вигляді без протизношувальних і протизадирних додатків. Слабким місцем сульфонатних мастил є порівняно невисока антикорозійна стабільність і низька стабільність щодо окиснення, тому для успішної експлуатації

комплексних надлужних сульфонатних мастил до них насамперед додають антиоксиданти.

Для отримання комплексних надлужних алкілсаліцилатних мастил як ПАР було використано алкілсаліцилат кальцію, який за антиокиснювальними характеристиками перевершує сульфонат кальцію [10]. Стендові випробування алкілсаліцилатного мастила засвідчують, що практично за всіма експлуатаційними характеристиками комплексні надлужні алкілсаліцилатні мастила знаходяться на одному рівні із сульфонатними. За антиокиснювальними та антикорозійними властивостями алкілсаліцилатне мастило значно переважає відповідне сульфонатне [11, 12].

З метою подальшого дослідження впливу на властивості комплексних надлужних мастил експлуатаційних характеристик функціональних додатків, що слугують поверхнево-активним модифікатором карбонатних ядер, було отримано комплексне надлужне фенолятне мастило [13], в якому частинки колоїдного карбонату кальцію модифіковано по поверхні молекулами основи Манніха – додатком Борін. Останній характеризується високою антиокиснювальною активністю та підвищеною термічною стійкістю [4, 14], що дає змогу використовувати його за високих температур. Завдяки наявності в молекулі Боріну, крім просторово-екранованої гідроксильної групи, ще одної гідроксильної, а також аміної груп, в процесі експлуатації він утворює структури хелатного типу, що додатково забезпечує високі адгезійні та антикорозійні властивості відносно кольорових і чорних металів.

Процес отримання комплексного надлужного фенолятного мастила, як і в попередніх випадках, можна розділити на дві стадії.

На першій стадії у вуглеводневому середовищі (суміш нафтової або синтетичної оливи з толуолом) алкілфенольний фрагмент основи Манніха нейтралізують гідроксидом кальцію, після цього карбонатацією гідроксиду кальцію в присутності одержаного феноляту і промотора метанолу одержують гель карбонату каль-

цію, стабілізованого адсорбованою на ньому кальцієвою сіллю основи Манніха. Варто відзначити, що на відміну від надлужних сульфонату та алкілсаліцилату міцели надлужного феноляту кальцію, застабілізовані кальцієвою сіллю основи Манніха, яка має низьку поверхневу активність, є нестійкими. Зокрема, вони практично не утворюють стабільних у вуглеводневих середовищах неструктурованих колоїдних систем типу високолужного додатку Борін.

На другій стадії отримують власне комплексне мастило, додаючи до надлужного феноляту кальцію борну кислоту, 12-гідроксистеаринову кислоту або її кальцієве мило, воду і додаткову кількість оливи.

Механізм утворення простого надлужного сульфонату кальцію описано в праці [15], а вплив різних компонентів на будову міцел комплексного надлужного сульфонату та алкілсаліцилату в процесі утворення комплексних сульфонатних та алкілсаліцилатних мастил подано в працях [8, 9]. Проаналізовано також зміни структури колоїдного карбонату кальцію та його властивості під впливом таких компонентів, як МБК і ГОСК.

Метою цієї роботи було встановити відмінності у будові і властивостях надлужних мастил у разі модифікування карбонатних ядер міцел кальцієвою сіллю основи Манніха.

Згідно з працею [16], слід розрізняти внутрішню будову кристалів надміцелярних утворень загусника, їхню зовнішню форму, яка визначає просторову будову гелю, і його загальну структуру. В цій роботі досліджували зміни внутрішньої структури надлужного феноляту кальцію в процесі утворення комплексного мастила.

Для дослідження було отримано такі модельні системи:

- МФ-1 – простий тиксотропний надлужний фенолят кальцію (ТНФК);
- МФ-2 – система ТНФК + МБК;
- МФ-3 – система ТНФК + ГОСК;
- МФ-4 – комплексна система, що містить ТНФК, МБК і ГОСК.

Фізико-хімічні характеристики модельних систем наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики модельних систем надлужних фенолятних мастил

Показники	МФ-1	МФ-2	МФ-3	МФ-4
Пенетрація, $m \cdot 10^{-4}$	348	467	260	244
Температура крапання, °C	> 230	193	> 230	> 230
Колоїдна стабільність, %	3,0	Витікає	1,9	1,3
Змащувальні властивості на ЧМТ, Н				
– критичне навантаження, P_k	1230	1470	1040	1470
– навантаження зварювання, P_z	2450	3280	2070	3280
– індекс задиру, I_z	580	609	418	634

Примітка. ЧМТ – чотирикулькова машина тертя.

Як засвідчують наведені в табл. 1 дані, найкращими об'ємно-механічними властивостями характеризується модельна система МФ-4 – комплексне надлужне фенолятне мастило, отримане за оптимальною технологією. Щодо системи МФ-2, яка складається з надлужного феноляту і метаборату кальцію, то її структура, як і у випадку алкілсаліцилатного мастила, є нестабільною.

Особливості будови і властивості надлужних фенолятних мастил досліджували згідно з методикою, яку застосовували для вивчення високолужных сульфонатних додатків в оливах [17], а пізніше і комплексних надлужних сульфонатних та алкілсаліцилатних мастил [8, 9]. За цією методикою, колоїдно-дисперсний фенолят кальцію виділяли з мастила осадженням, додаючи полярний розчинник (ацетон чи ізопропанол) до розчину модельної системи в неполярному розчиннику (бензолі, толуолі, бензині). Полярний розчинник спричинює коагуляцію і подальше осадження дисперсної фази, яку відділяють від дисперсійного середовища центрифугуванням. Отриманий осад містить карбонат кальцію з хемосорбованою на ньому кальцієвою сіллю основи Манніха. Після відпарювання розчинників надлужний (ЛФ) та нейтральний (НФ) компоненти висушують у вакуумній сушильній шафі при 100 °C.

Весь колоїдний карбонат кальцію зосереджений в надлужному компоненті, у нейтральному компоненті його немає.

Як і в разі сульфонатних і алкілсаліцилатних мастил [8, 9], надлужний компонент фенолятного мастила використовували для дослідження внутрішньої структури, оскільки в процесі його виділення із системи змін у структурі не відбувалося [17]. Лужні числа визначали потенціометричним титруванням за ГОСТ 11362, а вміст феноляту кальцію – рідинною хроматографією [18].

Титрування комплексного надлужного фенолятного мастила подібно до алкілсаліцилатного відбувається у такий спосіб. На першому етапі мастило взаємодіє з надлишком соляної кислоти, внаслідок чого карбонатні ядра міцел руйнуються з виділенням діоксиду вуглецю, а фенолят, метаборат і 12-гідроксистеарат кальцію перетворюються на основу Манніха, борну і 12-гідроксистеаринову кислоту, відповідно. Відтитровуючи лугом соляну кислоту, що не прореагувала, визначають загальне лужне число. Продовження титрування дає змогу визначити кожен компонент комплексного надлужного фенолятного мастила.

Дані про склад і характеристики досліджуваних модельних систем МФ-1 – МФ-4 і виділених з них надлужних компонентів ЛФ-1 – ЛФ-4 наведено в табл.2.

Як засвідчують дані табл. 2, вміст колоїдного карбонату кальцію становить 15–21 % у вихідних модельних системах, тобто практично знаходиться на рівні сульфонатних та алкілсаліцилатних модельних систем, тоді

Таблиця 2. Характеристика комплексних модельних систем та одержаних із них надлужних компонентів

№	Показники	МФ-1	МФ-2	МФ-3	МФ-4
		ЛФ-1	ЛФ-2	ЛФ-3	ЛФ-4
1	Масова частка надлужного компонента, %				
	експериментальна	23,7/-	28,9/-	32,2/-	39,1/-
	розрахункова	23,8/93,4	28,6/94,4	32,0/96,0	38,9/98,0
2	Лужне число, мг КОН/г				
	загальне	187/896	249/877	210/677	278/781
	за рахунок ФЕН + МБК + 12-ГОСК	17,0/36,5	17,2/43,6	35,7/96,1	38,8/-
3	Масова частка, %				
	CaCO ₃ + (МБК)	15,2/76,4	20,7/74,4	15,6/51,9	21,3/57,2
	ФЕН + (12-ГОСК)	7,8/16,7	7,9/20,0	16,4/44,1	17,8/40,8
4	CaCO ₃ : НФ, моль/моль				
		10,0/23,5	13,5/19,0	4,8/7,0	6,1/7,2

Примітка. В чисельнику – для модельної системи, у знаменнику – для її надлужного компонента.

як у надлужних компонентах вміст карбонату кальцію значно вищий (52–76 %), ніж у сульфонатних і алкілсаліцилатних надлужних компонентах (рядок 3).

Аналогічно до сульфонатних та алкілсаліцилатних систем ядро колоїдного карбонату кальцію фенолятних систем містить деяку кількість гідроксиду кальцію, який, згідно з працею [15], знаходиться в центрі ядра і захищений від дії CO₂ шаром карбонату кальцію. Загальні лужні числа надлужних компонентів фенолятних мастил змінюються в межах від 677 до 896 мг КОН/г (табл. 2, рядок 2), тобто також є вищими від загальних лужних чисел сульфонатних та алкілсаліцилатних надлужних компонентів.

Нижча, ніж у сульфонатних і алкілсаліцилатних, розчинність фенолятних надлужних компонентів ЛФ-1 – ЛФ-4 у спиртово-толуольній суміші пояснюється низькою ліофілізацією в цих системах поверхонь частинок карбонату кальцію нейтральним фенолятом.

Аналіз даних, які характеризують ступінь ліофілізації (СЛ) карбонатних ядер (табл. 2, рядок 4) засвідчує, що співвідношення CaCO₃/НФ відрізняються між собою як для самих мастильних систем (СЛМ) та відповідних надлужних компонентів (СЛЛ), так і між зазначеними структурами для кожної системи.

Модельні системи МФ-1 і МФ-2 та відповідні надлужні компоненти ЛФ-1 і ЛФ-2 характеризуються високими значеннями як СЛМ (10–13), так і СЛЛ (19–23), що пояснюється поганою адсорбцією молекул основи Манніха у простому надлужному феноляті кальцію та в системі, що містить МБК. Крім того, в результаті переосадження цих систем слабо пов'язані з ядром молекули основи Манніха переходять у спиртово-толуольний розчин. У надлужних компонентах залишаються ще менш ліофілізовані карбонатні ядра, тобто

міцели мастильних систем МФ-1 і МФ-2 відрізняються від міцел ЛФ-1 і ЛФ-2. Співвідношення СЛМ-1/СЛЛ-1 та СЛМ-2/СЛЛ-2 мають значення 0,4 і 0,7 відповідно, що засвідчує їх низьку стабільність. Введення до простого надлужного феноляту кальцію ГОСК значно поліпшує ліофілізацію карбонатних ядер як мастильної системи МФ-3, так і надлужного компонента ЛФ-3, що свідчить на користь синергізму основи Манніха та ГОСК у процесі ліофілізації. Однак співвідношення СЛМ-3/СЛЛ-3 залишається низьким (0,7). І лише міцели комплексного надлужного феноляту кальцію характеризуються високою (СЛМ-4 = 6,1; СЛЛ-4 = 7,2) та стійкою (СЛМ-4/СЛЛ-4 = 0,85, близько одиниці) ліофілізацією карбонатних ядер молекулами основи Манніха та ГОСК і утворюють комплексне надлужне фенолятне мастило.

Таким чином, потрібно відзначити, що на відміну від сульфонатного та алкілсаліцилатного у фенолятно-му мастилі головним стабілізуючим чинником є наявність молекул 12-гідроксистеарату кальцію.

Відомо, що карбонат кальцію має декілька поліморфних модифікацій, кожна з яких характеризується своєю адсорбційною здатністю. Як правило, поліморфні модифікації ідентифікують методом ІЧ-спектроскопії. Для визначення поліморфної модифікації колоїдного карбонату кальцію в фенолятних модельних системах методом ІЧ-спектроскопії було досліджено надлужні компоненти ЛФ-1 – ЛФ-4. Наявність в ІЧ-спектрах цих речовин інтенсивної смуги при 874, слабкого піка при 713 і обертона при 1084 см⁻¹ засвідчує, що в фенолятних мастилах карбонатні ядра міцел у всіх модельних системах мають кальцитну будову [19], яка зумовлена лише способом отримання гелю.

На рис. 1 наведено ІЧ-спектр надлужного компонента комплексного надлужного фенолятного мастила ЛФ-4.

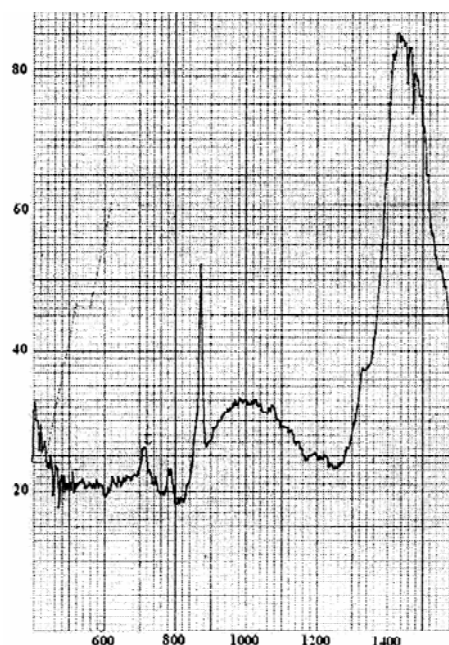


Рис 1. ІЧ-спектр надлужного компонента

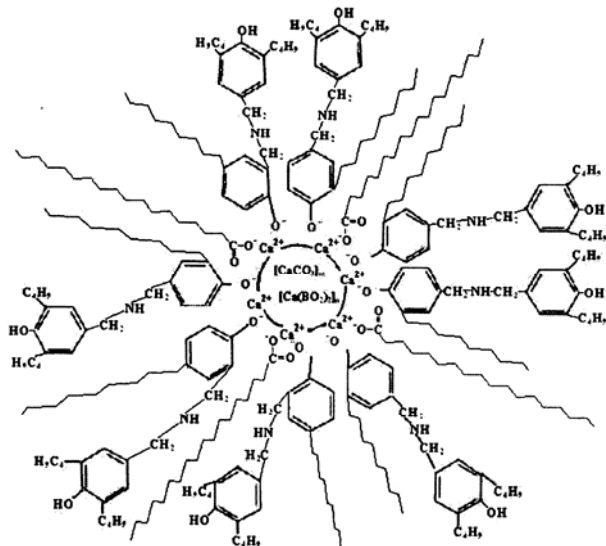


Рис. 2. Міцела комплексного надлужного феноляту кальцію

Таким чином, у процесі карбонатації в певному режимі за наявності промотора утворюється надлужний фенолят кальцію, ядра міцел якого мають кальцитну модифікацію, що характеризується поганою хемосорбцією модифікатора на поверхні частинок карбонату кальцію. Так, лужне число надлужного компонента ЛФ-1 дорівнює 896 мг КОН/г, воно значно вище від лужних чисел надлужних компонентів відповідних модельних систем сульфонатного та алкілсаліцилатного мастил (612 і 647 мг КОН/г) [8, 9].

Як і в разі сульфонатних та алкілсаліцилатних систем, метаборат і 12-гідроксистеарат кальцію спричинюють зміни в складі міцел надлужного феноляту кальцію. Молекули МБК проникають до карбонатного ядра, що призводить до розм'якшення структури гелю (МФ-2). Молекули ГОСК, на відміну від молекул МБК, входять до складу адсорбційної оболонки міцели, надаючи тиксотропній системі додаткової агрегативної стабільності, що є визначальним для фенолятних систем. В результаті комплексне надлужне фенолятне мастило складається з міцел, ядра яких містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, а адсорбційні оболонки – кальцієву сіль основи Манніха і 12-гідроксистеарат кальцію (рис. 2).

У модельній системі МФ-2 карбонатні ядра міцел подібно до модельних алкілсаліцилатних ядер внаслідок проникнення в них метаборату кальцію розм'якшуються: система МФ-2 залишається структурованою, однак температура крапання такого мастила дорівнює 193 °С.

12-гідроексистеарат кальцію в модельній системі МФ-3 завдяки синергізму основи Манніха та ГОСК в процесі адсорбції підвищує ступінь ліофілізації поверхні ядра і зміцнює колоїдну систему.

Зіставляючи результати потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії, можна дійти таких висновків:

– усі досліджені модельні системи надлужного фе-

нолятного мастила мають кальцитну модифікацію карбонату кальцію;

– утворення стабільних міцел комплексного надлужного феноляту кальцію із нестабільних простих фенолятних міцел можливе завдяки синергізму між основою Манніха і ГОСК, що значно поліпшує ліофілізацію карбонатних ядер молекулами основи Манніха;

– міцели комплексного надлужного фенолятного мастила складаються з ядер, які містять колоїдний карбонат і метаборат кальцію, та адсорбційних оболонок, що вміщують кальцієву сіль основи Манніха і 12-гідроксистеарат кальцію.

1. Пат. 2616924 (США). Organic Alkaline Earth Metal Complexes and Method of Making Same, P.A. Assef, T.W. Martin. Опубл. 04.11.52. – 21 с.

2. Дмитриева Н.А., Краснянская Г.Г., Монастырский В.Н., Присадки к маслам, 1966, 115–121.

3. Главати О.Л., *Физико-химия диспергирующих присадок к маслам*, Киев, Наук. думка, 1989.

4. А.с. № 1110129 (СРСР). Способ получения высокотемпературного ингибитора окисления смазочных материалов, Василькевич И.М., Шамкина С.С., Цепенко Ю.Т., Журба А.С., Гордаш Ю.Т., Виппер А.Б., Цыбаева Н.В., Кобылянский Е.В., Мельник С.Ю. Опубл. 22.04.1984, 7 с.

5. Пат. 4560489 (США). High Performance Calcium Borate Modified Overbased Calcium Sulfonate Complex Greases, R. Muir, W. Blokhuis. Опубл. 24.12.85. – 24 с.

6. Пат. 31884 (Україна). Спосіб одержання пластичного мастила, Кобилянський Є.В., Македонський О.О., Іщук Ю.Л., Стахурський О.Д., Ленд'ел Й.В., Дугіна Л.М., Кравчук Г.Г. Опубл. 5.01.2003. – 8 с.

7. Пат. 59891 (Україна). Мастило і спосіб його одержання, Кобилянський Є.В., Іщук Ю.Л., Лопатюк В.В., Дугіна Л.М., Железний Л.В., Кравчук Г.Г., Ленд'ел Й.В. Опубл. 15.03.05. – 8 с.

8. Кобылянский Е.В., Кравчук Г.Г., Македонский О.А., Іщук Ю.Л., *Химия и технология топлив и масел*, 2002, № 2, 34–37.

9. Гуменецкий Т.В., Кобилянський Є.В., Кравчук Г.Г., Папейкін О.О., Іщук Ю.Л., Вісн. Нац. Ун-ту "Львівська політехніка", 2006, (553), 289–294.

10. EP 1403359. Combination of a low ash lubricating oil composition and low sulfur fuel, S.A. Arrowsmith, A.J. Brown. – Опубл. 31.03.2004. – 21 с.

11. Kobylyansky E.V., Zhelyezny L.V., Ishchuk Yu.L., *Lubes 'n' Greases*, 2005, 11 (9), 14–18.

12. Papeykin O.O., Kobylyansky E.V., Zhelyezny L.V., Kravchenko O.R., Ishchuk Yu.L., *Ibid*, 2006, 12 (11), 44–50.

13. Пат. 75843 (Україна). Мастило і спосіб його одержання, Кобилянський Є.В., Іщук Ю.Л., Василькевич І.М., Дугіна Л.М., Кравчук Г.Г., Железний Л.В., Ленд'ел Й.В., Опубл. 15.05.2006. – 8 с.

14. Шамкина С.С., Филинова В.В., Василькевич И.М., *Мир нефтепродуктов*, 2004, (3), 4.
15. Кобылянский С.В., Ишук Ю.Л., Альтшулер М.А., *Катализ и нефтехимия*, 2005, **13**, 1–8.
16. Хоттен В.У. *Консистентные смазки. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки*, Под ред. Дж. МакКета, Москва, Химия, 1970, Т. 9–10, 131–166.
17. Г.Г. Кравчук, О.Л. Главати, Е.В. Главати и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1982, (12), 8–9.
18. Тимошенко С.В. Хроматографический анализ коллоидных систем детергентных присадок и пластичных смазок, *Автореф. дис... канд. техн. наук*, Киев, 1984.
19. Louisfert J., Pobeguïn T., *Compt. rend.*, 1952, **253**, 287–289.

Надійшла до редакції 14.05.2007 р.

Комплексные сверхщелочные фенолятные смазки

Е.В. Кобылянский

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев 142, просп. Академика Палладина, 46, тел. (044) 424-04-84*

Методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии исследовано влияние различных компонентов на строение сверхщелочного фенолята кальция в процессе образования комплексной системы. Показано, что в исходном простом сверхщелочном феноляте кальция, в промежуточных модельных системах, содержащих метабора́т или 12-гидроксистеарат кальция, и в конечном комплексном сверхщелочном феноляте кальция коллоидный карбонат кальция имеет полиморфную модификацию кальцита. Мицеллы комплексной сверхщелочной фенолятной смазки состоят из ядер, содержащих коллоидный карбонат и метабора́т кальция, покрытых адсорбционной оболочкой из кальциевых солей основания Манниха и 12-гидроксистеариновой кислоты. В отличие от сульфонатной и алкилсалицилатной смазок достаточно полная и стойкая лиофилизация карбонатных ядер мицелл фенолятной смазки наблюдается только для комплексных систем.

Overbased phenolate complex greases

Е.В. Kobylyansky

*Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining Industry, "MASMA",
46, Acad. Palladin Avn., 03680, Kyiv 142, MSP, Ukraine, tel. (044) 424-04-84*

Methods of potentiometric titration and IR-spectroscopy have been used to research the influence of different components on the structure of overbased Calcium phenolate in the process of complex system formation. It has been shown that in the initial ordinary Calcium phenolate, in the intermediate model systems containing Calcium metaborate or 12-hydroxystearate, as well as in the final overbased complex Calcium phenolate, colloid Calcium carbonate is of polymorphic calcite modification. Micellae of overbased phenolate complex grease consist of nuclei that contain colloid Calcium carbonate and metaborate, covered with adsorptive shell made of Mannich's base calcium salts and 12-hydroxystearic acid. In contrast to sulfonate and alkyl salicylate greases, sufficiently complete and stable lyophilization of carbonate nuclei of phenolate greases' micellae has been observed in complex systems only.

Кінетика окиснення комплексних літійових мастил на синтетичних оливах

Л.В. Железний, В.В. Бутовець

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680, м. Київ - 142, просп. Академіка Палладіна, 46; тел. (044) 422-7238

Кінетичними методами в умовах, максимально наближених до реальних, досліджено вплив природи синтетичних олив – дисперсійного середовища комплексних літійових мастил (кЛі-мастил) на їх антиокиснювальну стабільність. Виявлено, що до активного окиснення схильні мастила на поліальфаолефінах (ПАО). Показано, що для підвищення їхньої стійкості до окиснення доцільно застосовувати суміші ПАО з різними синтетичними оливами. Найстабільнішими виявилися ті кЛі-мастила, у складі яких використано суміші ПАО з поліетилсилоксаном, з естером пентаеритригу та жирних кислот або з залишковими нафтовими оливами.

Комплексні літійові мастила (кЛі-мастила) належать до мастил нового покоління, що відзначаються низкою покращених характеристик і призначені забезпечувати надійність і довговічність експлуатування вузлів тертя за умов підвищених температур, силових і швидкісних навантажень. У випадках, коли кЛі-мастила призначені для застосування у широкому температурному діапазоні за особливо жорстких умов, до їх складу вводять синтетичні оливи або їх суміші. Основним компонентом сумішей синтетичних олив – дисперсійних середовищ кЛі-мастил – є поліальфаолефіни (ПАО). У цій роботі, досліджуючи кЛі-мастила на основі сумішей ПАО з певною кількістю інших синтетичних олив, порівняно вплив складників суміші на стійкість до окиснення системи в цілому, а також визначено найстабільніші дисперсійні середовища мастил.

У табл. 1 наведено характеристики використаних у роботі синтетичних олив.

Таблиця 1. Синтетичні оливи – дисперсійні середовища мастил

Характеристика	Олива			
	М-9С (ПАО) ТУ 38.101272	ДПС ГОСТ 8728	"Эфир № 2" (ПЕ) ТУ 38.101272	132-24 (ПС) ГОСТ 10957
Загальна	Поліальфаолефінова олива	Діізооктиловий естер себацінової кислоти	Пентаеритровий естер лот С ₇ -С ₉	Поліетилсилоксанова рідина
В'язкість при 100 °С, мм ² /с	9,3	3,8	4,8	36,1
Температура застигання, °С	мінус 55	мінус 65	мінус 59	мінус 67

Модельні зразки мастил окиснено на спеціальній установці за динамічних умов [1] у двох режимах: ініційованого окиснення й автоокиснення. Оскільки константа швидкості ініціювання мало залежить від середовища мастила, для температури проведення дослідів її величину прийнято такою ж, як для мастил на нафтових оливах [2]. Стійкість до окиснення модельних зразків порівняно за низкою кінетичних параметрів, що являють собою деякі співвідношення констант швидкості елементарних реакцій, відомих з ланцюгової теорії рідкофазного окиснення [3]:

$$\bullet a = \frac{k_2 [RH]}{\sqrt{k_6}} \text{ – визначає активність вуглеводнів у}$$

реакції з пероксидними радикалами

$RH + ROO^{\bullet} \xrightarrow{k_2} R^{\bullet} + ROOH$, де k_6 – константа швидкості реакції рекомбінації $ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow$ молекулярні продукти. Чим стабільніше мастило, тим менше значення параметра a .

$$\bullet c = \frac{k_2 [RH]}{fk_7 [InH]} \text{ – характеризує ефективність дії при-}$$

родних інгібіторів (InH) у мастилі за реакцією обривання ланцюгів окиснення

$InH + ROO^{\bullet} \xrightarrow{k_7} In^{\bullet} + ROOH$. Чим ефективніша дія природних інгібіторів у мастилі, тим менше значення параметра c .

$$\bullet b = \frac{k_2 \sqrt{k_3} [RH]}{f \sqrt{k_6}} \text{ – характеризує інтенсифікацію}$$

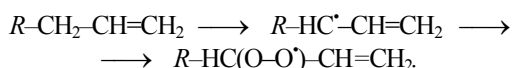
процесу автоокиснення за участю гідрпероксидів $ROOH \xrightarrow{k_3} RO^{\bullet} + HO^{\bullet}$. Чим пасивніші $ROOH$ у реакціях подовження ланцюга окиснення, тим менше значення параметра b .

У режимі ініційованого окиснення реакція іде з автоприскоренням, на кінетичних кривих є періоди індукції, що обумовлені наявністю навіть у синтетичних оливах (відносно однорідних за складом) природних інгібіторів. При 115 °С і різних швидкостях ініціюван-

ня визначено величини початкових і кінцевих швидкостей окиснення й індукційного періоду, а також розраховано концентрацію та ефективність речовин – природних інгібіторів, як і інші кінетичні параметри ініційованого окиснення (табл. 2).

Дані табл. 2 засвідчують, що мастило на ПАО характеризується низькою антиокиснювальною стабільністю. Введення до його складу незначної кількості ініціатора призводить до швидкої втрати здатності протидіяти окиснювальним перетворенням уже при 115 °С. Вміст інгібуючих домішок у цьому мастилі незначний (~ 0,12 моль/л), а ефективність їх дії вкрай низька ($c \sim 52$). Для порівняння: антиокиснювальна стабільність мастила на парафіно-нафтової фракції вуглеводнів – найнижча серед мастил на нафтових оливах [2], але майже у 2,5 рази вища, ніж у мастила на ПАО.

Продукти полімеризації альфаолефінів містять значну кількість залишкових подвійних зв'язків і тому легко окиснюються [4]. При окисненні утворюються радикали гідропероксиду в альфа-положенні до подвійного зв'язку:



Подальші перетворення ROO^{\cdot} відбуваються залежно від будови вуглеводню та умов проведення процесу. Кінцеві молекулярні продукти реакції представлені оксидами, ненасиченими спиртами, карбонільними сполуками, і лише на глибоких стадіях окиснення утворюються кислоти.

Для усунення залишкової ненасиченості ПАО використовують різні методи: гідрування, ароматизацію, реакцію з ізопарафінами. Оскільки у системі залишаються домішки не лише інгібуючого характеру, але й такі, що каталізують розкладання $ROOH$ на радикали, шляхом гідрування вихідного олігомера не вдається знизити окиснювальну здатність продуктів до рівня антиокиснювальної стабільності важких насичених вуглеводнів [5]. Ефективнішим шляхом зменшення концентрації подвійних зв'язків є ароматизація, коли у системі утворюються і залишаються лише домішки-інгібітори. Олива М-9С, судячи з високої здатності її до окиснення, мабуть, у процесі виготовлення спеціально не оброблювалася з метою усунення залишкової ненасиченості.

Мастила на сумішах оливах відзначаються вищою порівняно з мастилом на ПАО антиокиснювальною стабільністю (табл. 2). ПС найінтенсивніше гальмує окиснення ПАО у кЛі-мастилі (параметр a зменшується на порядок). Цим підтверджуються дані, наведені у роботі [4], про те, що стійкість до окиснення силоксанів вища, ніж індивідуальних вуглеводнів, їх сумішей, естерів чи інших сполук.

У 3 рази покращує антиокиснювальну стабільність мастила на ПАО додавання 40 % нафтової оливи МС-20 ($a \sim 3$). Про природу інгібуючих домішок в оливі МС-20 ішлося в роботі [2].

Таблиця 2. Кінетичні параметри ініційованого окиснення кЛі-мастил на синтетичних оливах

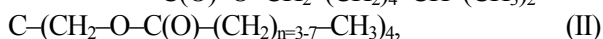
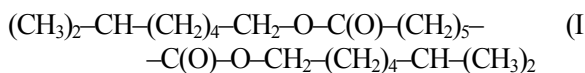
Дисперсійне середовище	Кінетичні параметри			
	$a \cdot 10^2$	$W_{i0} \cdot 10^9$, моль/(л·с)	c	$[InH] \cdot 10^3$, моль/л
ПАО 100 %	9,09	6,14	51,52	0,12
ПАО 60 %	2,97	2,64	1,86	1,93
ПЕ 40 %				
ПАО 60 %	4,57	3,24	3,86	1,05
ДОС 40 %				
ПАО 60 %	1,12	1,69	0,92	3,34
ПС 40 %				
ПАО 60 %	3,25	4,25	3,03	1,30
МС-20 40 %				

Примітка. a , c – кінетичні параметри; W_{i0} – швидкість зародження вільних радикалів; $[InH]$ – концентрація інгібіторів у мастилі.

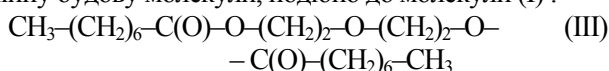
Можна відзначити лише, що для нафтових оливах залежить від групового вуглеводневого складу і визначається наявністю в оливі важкої ароматики, смол і сірковмісних сполук. Синтетичні ж оливи характеризуються сталістю хімічного складу, повторюваністю фрагментів будови макромолекул, тому важко однозначно стверджувати, які сполуки у різних за природою оливах можуть виконувати роль природних інгібіторів. Ці малоконтрольовані домішки вносяться у синтетичну оливу як з вихідною сировиною, так і під час виробництва та зберігання мастил на її основі. Кожному класу синтетичних оливах, мабуть, властиві свої природні інгібітори.

Стабільність до окиснення естерів ДОС та ПЕ, використаних нами як дисперсійне середовище кЛі-мастил, досліджено досить детально. Увага до них пояснюється тим, що ці продукти давно використовують як авіаційні оливи з високою верхньою температурною межею застосування (>200 °С). Однак у публікаціях різних авторів трапляються суперечливі висновки. Так, у роботі [6] за стабільністю до окиснення різні типи основ авіаційних оливах розміщені у ряд: ПЕУ < ПЕЛ < ПЕВ < ДОС < МК-8. Найстабільнішою визнано нафтову оливу МК-8, естер ДОС займає проміжне становище, а пентаеритритові естери різного складу, позначені авторами як ПЕУ, ПЕЛ і ПЕВ, у режимі ініційованого окиснення – найменш стабільні. Автори роботи [7], використовуючи ту ж саму методику проведення досліджень, дійшли висновку, що пентаеритритові естери різного складу ПЕ-1 і ПЕ-2 стабільніші за естер ДОС (параметр a при 120 °С, відповідно: 1,55; 1,20 і 2,30). Ці ж закономірності зберігаються і при підвищенні температури проведення дослідів до 190 °С.

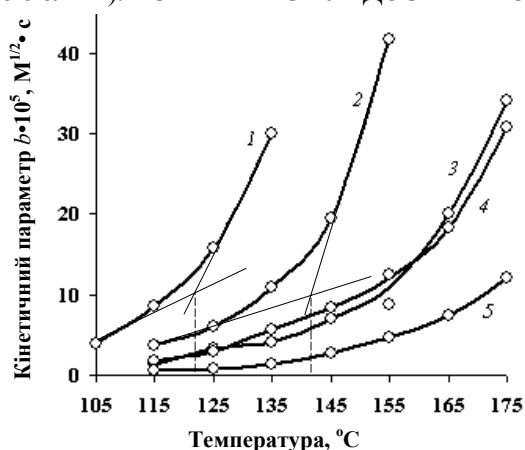
Встановлено [8], що найслабкішим –С–Н– зв'язком, який першим зазнає окиснювальної деструкції, є оксиметиленовий (–СН₂–О–). Якщо розглянути будову молекул досліджених нами як дисперсійних середовищ кЛі-мастил естерів (I – ДОС, II – ПЕ),



то, з погляду на кількість оксиметиленових зв'язків (2 проти 4), можна дійти висновку, що теоретично естер (I) стабільніший. Крім того, число метиленових груп ($-\text{CH}_2-$), що теж не відрізняються стійкістю до дії кисню [9], у кислотній частині естеру (II), якщо $n = 5$, більше ніж у всій молекулі (I). Однак за кінетичними параметрами ініційованого окиснення стабільнішим до окиснення, як складова частина дисперсійного середовища кЛі-мастил, виявився саме естер ПЕ. Мастило на його суміші з ПАО у 1,5 рази за параметром a переважає мастило з ДОС. У цьому випадку відмінності у реакційній здатності естерів можна пояснити стеричними факторами. Оксиметиленові й метиленові групи естеру (I), незважаючи на їх меншу кількість, просторово доступніші для агресії окиснювальних агентів (кисню, радикалів, продуктів перетворення гідропероксидів), і деструкція молекул (I) відбувається швидше. Цей висновок підтверджується й вищою стабільністю до окиснення тетравалерату пентаеритриту порівняно з дикаприлатом діетиленгліколю (III) [10]. Останній має лінійну будову молекули, подібно до молекули (I) :



У режимі автоокиснення мастила на синтетичних оливах досліджували в інтервалі температур 105–175 °С. Отримані результати (рисунок) засвідчують, що мастило на суміші ПАО з ПС має найменше значення параметра b , тобто найвищу стійкість до окиснення. Для інших сумішей спостерігали ту ж саму закономірність, що й для ініційованого окиснення (мастила з різним дисперсійним середовищем умовно позначено назвою оливи): ПС > ПЕ ~ МС-20 > ДОС >> ПАО.



Температурна залежність кінетичного параметра автоокиснення кЛі-мастил на синтетичних оливах (параметра b) та спосіб визначення верхньої граничної температури застосування мастил. Дисперсійне середовище кЛі-мастил: 1 – ПАО 100 %; 2 – ПАО 60 % + ДОС 40 %; 3 – ПАО 60 % + ПЕ 40 %; 4 – ПАО 60 % + МС-20 40 %; 5 – ПАО 60 % + ПС 40 %

Кремнійорганічна рідина 132-24 (ПС) – це переважно лінійний полімер загальної формули $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-[\text{-O-Si(C}_2\text{H}_5)_2\text{-}]_n\text{-O-Si(C}_2\text{H}_5)_3$. Відомо [4], що бокові вуглеводневі ланцюги поліетилсилоксанів першими зазнають деструктивних перетворень під дією високих температур і окиснювальних агентів. При цьому деструкція відбувається за найслабкішою метиленовою групою. У мастилі на суміші ПАО та ПС поряд з утворенням ROOH з поліальфаолефінів за високих температур під дією кисню генеруються силоксил- та силіл-радикали, які утворюють у молекулах полісилоксану поперечні зв'язки та формують нові полімерні агрегати й гелі. При $t > 165$ °С (рисунок) окиснювальні процеси стрімко прогресують. Під впливом води й кисневмісних йоногенних продуктів, що утворилися з ROOH у результаті окиснювальних перетворень, зменшується стабільність Si-O -зв'язку. Це створює умови для перегрупування лінійних молекул у циклічні три- і тетрасилоксани, що призводить до зменшення в'язкості мастила та збільшення його випарності. Отже, кЛі-мастило на ПАО та полісилоксані, що містить етильний радикал, термічно стійке до ~170–180 °С, хоча самі поліетилсилоксанові рідини термостабільні до 150–160 °С [11].

Додавання до ПАО залишкової оливи МС-20, складниками якої є широкий спектр парафінових, нафтових і ароматичних вуглеводнів, а також сірковмісних сполук і смол, значно підвищує антиокиснювальну стабільність всієї системи. Відомо [12], що у сумішах синтетичних олив різних класів або з нафтовими оливами форма існування їх молекул неоднакова і визначається концентрацією і природою інгредієнтів, температурою тощо. Результати спектроскопічних досліджень засвідчують [13], що в сумішах олив поряд з індивідуальними молекулами можуть існувати їх асоціати. Цей стан характерний для сумішей тих олив, які характеризуються сталістю й однотипністю будови молекул (ПАО, силоксани, естери). Для сумішей нафтових олив із синтетичними за концентрації останніх понад 15 % найхарактернішою формою існування молекул синтетичних олив є їх змішані комплекси з молекулами різноманітних вуглеводнів нафтової оливи. У нашому випадку нестабільні до окиснення через залишкову ненасиченість поліальфаолефіни, перебуваючи у складі комплексів, особливо з молекулами важкої ароматики, сірковмісних сполук та смол оливи МС-20, зазнають значно менших окиснювальних перетворень. Однак з підвищенням температури, певно, внаслідок руйнування цих формувань, окиснення посилюється. До ~ 155 °С нафтова олива МС-20 у суміші з ПАО менш ефективно ніж з естером ПЕ гальмує окиснення мастила, але вже при ~ 165 °С швидкість автоокиснення та кінетичний параметри b в естері збільшуються порівняно з МС-20 (рисунок). Мабуть, при $t > 155$ °С у ПЕ виникають нові потужні джерела утворення вільних радикалів, які значно прискорюють окиснювальні процеси. Скоріш за все, стеричні фактори, що заважали

реакції O_2 чи ROO^\bullet з найслабкішими метоксиметиленовими та метиленовими групами молекули ПЕ, перестають бути стримуючою силою. До того ж, оксипероксидні радикали спирту, що переважно утворюються при окисненні естерів, прискорюють процес окиснення системи [3]. Свій внесок у наростання процесу окиснення вносять також реакції новоутворених ROO^\bullet чи $ROOH$ з молекулярними продуктами розпадання гідропероксидів. Для мастила на ПАО і ПЕ температура $155^\circ C$ є верхньою температурною межею його застосування. При досягненні цієї температури окиснення стає лавиноподібним, утворюються нові джерела радикалів, вихідні молекули естеру зазнають значних окиснювальних перетворень. У результаті мастило перестає виконувати свої функції, що у перспективі призводить до виходу з ладу вузлів тертя.

Верхні граничні температури застосування інших кЛі-мастил можна визначити, користуючись прийомом, що представлений на рисунку. У мастила, виготовленого з використанням ПАО, – це ~ 120 – 125 , ДОС ~ 140 , МС-20 ~ 160 , 132-24 ~ 170 – $180^\circ C$. Можливо, із збільшенням відсотка естерів, залишкової оливи та поліетилсилоксану у суміші з ПАО ці показники змістяться до вищих температур.

Підсумовуючи результати досліджень антиокиснювальної стабільності кЛі-мастил з використанням дисперсійних середовищ на синтетичних оливах, можна дійти таких висновків і надати деякі рекомендації:

- найменшою антиокиснювальною стабільністю відзначається мастило на ПАО, можливо, через значну концентрацію у ній подвійних зв'язків; використання у рецептурі кЛі-мастил такої оливи без попереднього усунення залишкової ненасиченості можливе до $120^\circ C$;

- додавання до ПАО 40 % синтетичних олив різних класів або залишкової нафтової оливи підвищує стабільність кЛі-мастил на таких сумішах, як у режимі ініційованого окиснення, так і за умов виродженого розгалуження ланцюгів окиснення на гідропероксидах;

- найбільшою стійкістю до окиснення за умов проведення досліду характеризується мастило з дисперсійним середовищем на суміші ПАО з поліетилсилоксаном; верхня температурна межа застосування такого мастила найвища серед досліджених і, навіть, без використання інгібіторів окиснення, сягає $170^\circ C$, тому доцільно використовувати поліетилсилоксанові рідини у рецептурах тих високотемпературних кЛі-мастил, які призначені до експлуатації в умовах відносно невисоких навантажень і швидкостей у певних сполученнях пар тертя;

- естери різної природи у суміші з ПАО виявляють неоднакову антиокиснювальну стабільність; за цим показником ПЕ завдяки особливостям своєї будови переважає ДОС; визначена для кЛі-мастил на сумішах ПАО з цими естерами верхня температурна межа за-

стосування для ПЕ становить $\sim 155^\circ C$, а для ДОС – $\sim 140^\circ C$; у широкому температурному інтервалі за жорстких умов застосування перспективним є використання у рецептурах кЛі-мастил суміші ПАО та ПЕ у певному співвідношенні;

- високою стійкістю до окиснення вирізняється суміш ПАО з вуглеводнями залишкової оливи МС-20, що пояснюється утворенням у цій системі стійких до дії кисню й високих температур змішаних комплексів із молекул синтетичної та нафтової олив; верхня температурна межа застосування кЛі-мастила на цій суміші сягає понад $160^\circ C$.

1. Железный Л.В., Бутовец В.В., Никуличев Ю.Г., Лендшел И.В., Ищук Ю.Л., *Мир нефтепродуктов*, 2006, (6), 28.

2. Железный Л.В., Бутовец В.В., Костюк Л.М., Лендшел И.В., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, (5), 51.

3. Эмануэль Н.М., *Теория и практика жидкофазного окисления*, Москва, Наука, 1974.

4. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты*, Москва, Химия, 1988.

5. Харитонов В.В., Психа Б.Л., Заседателев С.Ю., Старцева Г.П., Давыдова Г.И., *Нефтехимия*, 1989, **29** (2), 262.

6. Харитонов В.В., Борисов В.А., Запорожская О.А., *Там же*, 1978, **18** (1), 112.

7. Борисов В.А., Запорожская О.А., Денисов Е.Т., *Химия и технология топлив и масел*, 1983, (11), 33.

8. Агабеков В.Е., Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Космачева Т.Г., Бутовская Г.В., *Кинетика и катализ*, 1974, **15** (4), 883.

9. Аглиуллина Г.Г., Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т., Кулагина О.А., Куковицкий М.М., *Нефтехимия*, 1976, **16** (2), 262.

10. Аглиуллина Г.Г., Мартемьянов Е.Т., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1977, (1), 50.

11. Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.

12. Фукс И.Г., Лашхи В.Л., *Улучшение качества товарных масел смешением нефтяных и синтетических компонентов*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1990.

13. Афонин В.В., Бэган В.А., Кузнецов В.А., Шибряев С.Б., *Нефтехимия*, 1990, **30** (2), 252.

Надійшла до редакції 14.05.2007р.

Кинетика окисления комплексных литиевых смазок на синтетических маслах

Л.В. Железный, В.В. Бутовец

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности “МАСМА”,
Украина, 03680, г. Киев-142, просп. Академика Палладина, 46; тел. (044) 422-7238*

Кинетическими методами в условиях, максимально приближенных к реальным, исследовано влияние природы синтетических масел - дисперсионной среды комплексных литиевых смазок (κLi-смазок) на их антиокислительную стабильность. Установлено, что к активному окислению склонны смазки на полиальфаолефинах (ПАО). Показано, что для повышения их стойкости к окислению целесообразно применять смеси ПАО с различными синтетическими маслами. Наиболее стабильными оказались те κLi-смазки, в составе которых использованы смеси ПАО с полиэтилсилоксаном, со сложным эфиром пентаэритрита и жирных кислот или с остаточными нефтяными маслами.

Oxidation kinetics of lithium complex greases based on synthetic oils

L.V. Zhelezny, V.V. Butovets

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Petroleum Refining Industry “MASMA”,
46, Acad.Palladin av., 03680 Kyiv-142, MSP, Ukraine*

Influence of synthetic oils' nature – dispersion medium of lithium complex greases (κLi-grease) upon their anti-oxidation stability has been researched with kinetic methods under conditions near to real ones at most. It has been found out that greases based on polyalphaolefins (PAO) are inclined to active oxidation. It has been shown that it is expedient to use mixtures of PAO with different synthetic oils to increase their resistance to oxidation process. It turned out that the most stable were those lithium complex greases containing in their compositions the mixtures of PAO with polyethylsiloxane, ester of pentaerythrite and fatty acids or with residual petroleum oils.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В сборник представляются только не опубликованные ранее и не предназначенные для одновременной публикации в других изданиях материалы. Редакция принимает обзоры; материалы, обобщающие экспериментальные и теоретические исследования; серийные работы, объединенные общим названием; рецензии; информацию о конференциях, семинарах; краткие сообщения по проблемам катализа и нефтехимии, коммерческую рекламу новых технологий и материалов.

Редакция принимает статьи на украинском, русском или английском языке.

Рукописи, представляемые в редакцию, должны отвечать следующим требованиям.

1. Рукопись статьи должна содержать информацию о месте работы (адрес, телефон, факс, электронную почту) автора(ов). Статьи подписываются автором(ами).

2. Все статьи, поступающие в сборник, должны иметь направление от учреждения, в котором выполнена данная работа, и утвержденное в установленном порядке экспертное заключение в двух экземплярах.

3. Предлагаемые для публикации материалы включают текст, список использованной литературы, реферат (на украинском, русском и английском языках каждый не более $\frac{1}{3}$ страницы), при необходимости – таблицы, рисунки, подписи к рисункам. Все материалы представляются в редакцию в 2 экземплярах. Обязательно наличие электронной версии.

4. Обзоры не должны превышать 24, статьи – 12–14, а краткие сообщения – 2–3 страницы машинописного текста через два интервала.

5. Текст статьи печатается на белой бумаге формата А4 с использованием шрифта Times New Roman или Arial в редакторе Microsoft Word в формате (*.doc) или (*.rtf), кегль 12, без переносов, на одной стороне листа в один столбец. В левом верхнем углу первой страницы текста – индекс УДК.

6. Чертежи и графики выполняются в графическом редакторе Microsoft Excel или Origin и предоставляются в доступном для редактирования формате. Кривые на рисунке нумеруются курсивом арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписи к рисунку. Изображение на рисунке структурных и других формул нежелательно. Стрелки на концах осей координат не ставятся; линии, ограничивающие поле рисунка, не проводятся; масштабная сетка не наносится. На обороте каждого рисунка черным карандашом обозначается верх рисунка, фамилия первого автора и номер рисунка. Рисунки нумеруются в порядке упоминания в тексте. Подписи к рисункам печатаются на отдельной странице. Место рисунков в тексте указывается на левом поле рукописи.

7. Таблицы печатаются на отдельных листах и располагаются после первого упоминания в тексте. Таблицы должны иметь название, каждая графа таблицы – подзаголовок, определяющий содержание графы. В таблицах не должно быть пустых мест, все сокращения расшифровываются.

8. Размерности величин указываются только в международной системе СИ.

9. В статье следует:

- подчеркнуть греческие буквы красным карандашом, готические – синим;
- разметить прописные (две черточки снизу) и строчные (две черточки сверху) буквы, имеющие сходное написание;
- 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 (нуль), названия химических элементов и использованные в обозначениях буквы русского алфавита подчеркнуть квадратной скобкой снизу;
- курсив подчеркнуть волнистой линией.

Разметка выполняется черным карандашом.

10. Нумеруются только те схемы, формулы, уравнения, на которые имеются ссылки в тексте.

11. Список использованной литературы оформляется на отдельном листе в порядке упоминания, ссылки в тексте выполняются цифрами в квадратных скобках. В ссылках указываются все авторы.

12. Образцы оформления списка использованной 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), 120–122.
2. Иванов И.П., *Катализ и нефтехимия*, 1993, (1), 32–34.
3. Иванов И.П., *Название книги*, Москва, Мир, 1970, 153–156.
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, 27.

Депонированные рукописи:

1. Иванов И.П., *Название статьи*, Деп.ВИНИТИ № 5910-B88, Киев, 1988. (РЖМат,1988,11Б49).

13. Рукописи, в которых не соблюдены приведенные правила, возвращаются авторам без рассмотрения по существу.

14. В случае представления в редакцию двух и более статей одновременно автором указывается желательный порядок их публикации.

15. Все статьи обязательно рецензируются ведущими специалистами в области катализа и нефтехимии. Ответы авторов на замечания согласовываются редакцией с рецензентами и техническим редактором. Окончательное решение о публикации принимает редколлегия сборника. При отклонении статьи редакция возвращает автору один экземпляр рукописи. Верстка авторам не высылается.

Содержание

<i>Кухарь В.П.</i> Биоресурсы – потенциальное сырье для промышленного органического синтеза	1
<i>Самченко Ю.М., Пасмурцева Н.А., Альтицулер М.А.</i> Сорбционные свойства (со)полимерных гидрогелей с наноразмерной структурой пор	16
<i>Брей В.В., Прудюс С.В., Шистка Д.В., Мележик А.В.</i> Синтез высококислотного $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ на различных оксидных носителях	21
<i>Патриляк Л.К., Ионин В.А.</i> Алкилирование изобутана бутенами	26
<i>Степанов А.В., Ковтун Г.А., Матусевич Г.Г.</i> Энерготехнологические установки для безостановочной переработки нефти	38
<i>Павленко Н.И., Сорока Я.М., Гвоздяк П.И., Кухарь В.П.</i> Биодеструкция полициклических ароматических углеводородов	46
<i>Шкаранута Л.Н., Митрохина Л.Л.</i> Оценка нестационарных температурных полей при формировании антикоррозионного покрытия	63
<i>Брей В.В., Шистка Д.В., Прудюс С.В.</i> Бензолирование анизола и толуола на суперкислотном катализаторе WO_3/ZrO_2 в проточном режиме	67
<i>Задерко А.Н., Дюк В.Е., Бударин В.Л., Гомонюк Л.Н., Яцимирский В.К.</i> Химические свойства двойной связи активированного угля: бромирование и нуклеофильное замещение	70
<i>Пархоменко П.И., Макаренко А.Г., Мусиенко О.А., Курильчик С.Н., Криль Л.М., Пархоменко В.И., Павловский А.А., Пархоменко В.П., Острик Д.В.</i> Синтез и некоторые свойства 3-метилсульфоланил-3-изоцианата	75
<i>Танчук Ю.В., Кухарь В.П.</i> Несимметрический диметилгидразин. Химические превращения и утилизация	87
<i>Суховеев А.В., Ковтун Г.А., Суховеев В.В.</i> Бис(<i>N</i> -фенилантранилаты) непереходных металлов – антиокислительные присадки к органическим соединениям	94
<i>Ковтун Г.А., Жила Р.С., Каменева Т.М.</i> Кинетическая модель ингибирующего действия фуллерена C_{60} при окислении бензилового спирта	97
<i>Матвийчук Д.А., Кашковский В.И.</i> Метатезис олефинов с функциональными группами	101
<i>Процишин В.Т., Голик М.А.</i> Синтез маслорастворимого ингибитора коррозии черных металлов на основе эфиров и амидов олеиновой кислоты	108
<i>Поп Г.С., Беленькая В.И.</i> Коллоидно-химические рычаги управления свойствами облегченных инвертных дисперсий	112
<i>Кобылянский Е.В.</i> Комплексные сверхщелочные фенолятные смазки	117
<i>Железный Л.В., Бутовец В.В.</i> Кинетика окисления комплексных литиевых смазок на синтетических маслах	122
Правила для авторов	127

Зміст

<i>Кухар В.П.</i> Біоресурси – потенціальна сировина для промислового органічного синтезу.....	1
<i>Самченко Ю.М., Пасмурцева Н.А., Альтицулер М.А.</i> Сорбційні властивості (ко)полімерних гідрогелів з нанорозмірною структурою пор.....	16
<i>Брей В.В., Прудіус С.В., Шистка Д.В., Мележик А.В.</i> Синтез висококіслотного $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ на різних оксидних носіях	21
<i>Патриляк Л.К., Іонін В.О.</i> Алкілування ізобутану бутенами.....	26
<i>Степанов А.В., Ковтун Г.О., Матусевич Г.Г.</i> Енерготехнологічні установки для беззалишкової переробки нафти	38
<i>Павленко М.І., Сорока Я.М., Гвоздяк П.І., Кухар В.П.</i> Біодеструкція поліциклічних ароматичних вуглеводнів.....	46
<i>Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л.</i> Оцінка нестационарних температурних полів при формуванні антикорозійного покриття	63
<i>Брей В.В., Шистка Д.В., Прудіус С.В.</i> Бензолування анізолу та толуолу на суперкіслотному каталізаторі WO_3/ZrO_2 у проточному режимі	67
<i>Задерко О.Н., Дюок В.Є., Бударин В.Л., Гомоноук Л.Н., Яцимирський В.К.</i> Хімічні властивості подвійного зв'язку активованого вугілля: бромовання та нуклеофільне заміщення.....	70
<i>Пархоменко П.І., Макаренко О.Г., Мусієнко О.А., Курильчик С.М., Кріль Л.М., Пархоменко В.І., Павловський О.А., Пархоменко В.П., Острік Д.В.</i> Синтез і деякі властивості 3-метилсульфоланіл-3-ізоціанату.....	75
<i>Танчук Ю.В., Кухар В.П.</i> Несиметричний диметилгідразин. Хімічні перетворення та утилізація.....	87
<i>Суховєєв О.В., Ковтун Г.О., Суховєєв В.В.</i> Біс(<i>N</i> -фенілантранілати) неперехідних металів – антиокиснювальні присадки до органічних сполук	94
<i>Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменєва Т.М.</i> Кінетична модель інгібуючої дії фулерену C_{60} при окисненні бензилового спирту.....	97
<i>Матвійчук Д.А., Кашиковський В.І.</i> Метатезис олефінів з функціональними групами.....	101
<i>Процишин В.Т., Голік М.А.</i> Синтез оливоорозчинного інгібітора корозії чорних металів на основі етерів та амідів олеїнової кислоти.....	108
<i>Поп Г.С., Біленька В.І.</i> Колоїдно-хімічні важелі керування властивостями полегшених інвертних дисперсій	112
<i>Кобилянський Є.В.</i> Комплексні надлужні фенолятні мастила	117
<i>Железний Л.В., Бутовець В.В.</i> Кінетика окиснення комплексних літійових мастил на синтетичних оливах	122
Правила для авторів	127

Contents

<i>Kukhar V.P.</i> Biomass – potential feedstock for chemical industry.....	1
<i>Samchenko Yu., Pasmurtseva N., Altshuler M.</i> Sorption properties of (co)polymeric hydrogels with nanodimensional pore structure.....	16
<i>Brei V.V., Prudius S.V., Shistka D.V., Melezhik A.V.</i> Synthesis of high acid $14\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ on different oxide carriers.....	21
<i>Patrylak L.K., Ionin V.O.</i> Isobutane with butenes alkylation.....	26
<i>Stepanov A.V., Kovtun G.A., Matusевич G.G.</i> Integrated technological and power units for remainless oil refining.....	38
<i>Pavlenko M.I., Soroka Ya.M., Gvozdyak P.I., Kukhar V.P.</i> Biological degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.....	46
<i>Shkaraputa L.M., Mitrokhina L.L.</i> Estimation of the non-steady temperature fields at anticorrosive coating forming.....	63
<i>Brei V.V., Shistka D.V., Prudius S.V.</i> Benzoylation of anisole and toluene on superacid catalyst WO_3/ZrO_2 in flowing regime.....	67
<i>Zaderko A.N., Diyuk V.E., Budarin V.L., Gomonyuk L.N., Yatsimirski V.K.</i> Double bonds reactions on a surface of activated carbon: bromination and nucleophilic substitution.....	70
<i>Parkhomenko P.I., Makarenko O.G., Musienko O.A., Kurilchik S.M., Kril L.M., Parkhomenko V.I., Pavlovskyy O.A., Parkhomenko V.P., Ostriк D.V.</i> The Synthesis and some properties of 3-Methylsulfolanil-3-isocyanate.....	75
<i>Tanchuk Yu.V., Kukhar V.P.</i> Asymmetric dimethyl hydrazine. Chemical conversion and utilization.....	87
<i>Sukhoveev O.V., Kovtun G.O., Sukhoveev V.V.</i> Bis(<i>N</i> -phenylanthranilates) of intransitive metals – antioxidizing additives to organic compounds.....	94
<i>Kovtun G.A., Zhila R.S., Kameneva T.M.</i> Kinetic model of fullerene C_{60} inhibiting action at oxidation of benzyl alc.....	97
<i>Matviichuk D.A., Kashkovsky V.I.</i> Metathesis of functional olefins.....	101
<i>Protsyshyn V.T., Golik M.A.</i> The synthesis of oil-soluble corrosion inhibitors for ferrous metals on esters and amids oleinic acids basis.....	108
<i>Pop G.S., Belenkaya V.I.</i> Colloid-chemical control levers of light invert dispersion properties.....	112
<i>Kobylyansky E.V.</i> Overbased phenolate complex greases.....	117
<i>Zhelezny L.V., Butovets V.V.</i> Oxidation kinetics of lithium complex greases based on synthetic oils.....	122
Regulations for authors.....	127