

*Национальная академия наук Украины  
Институт биоорганической химии и нефтехимии*  
И  
*Государственный научно-исследовательский и проектный  
институт химических технологий “ХИМТЕХНОЛОГИЯ”*

# **КАТАЛИЗ И НЕФТЕХИМИЯ**

Основан в декабре 1994 г.

**Главный редактор**  
академик В.П. Кухарь

**Заместители главного редактора**  
М.А. Гликин, Л.Н. Шкарапута

**Ответственный секретарь**  
Л.А. Тищенко

**Редакционная коллегия:**  
В.В. Брей, В.М. Власенко, В.А. Зажигалов, Ю.Л. Ищук,  
Л.К. Патриляк, К.И. Патриляк, З.Г. Пих, Г.С. Поп,  
Ю.И. Пятницкий, А.В. Степанов, Ю.В. Танчук

Регистрационное свидетельство серия КВ № 4214

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

**Научный редактор выпуска** профессор К.И. Патриляк

Технический редактор Т.Л. Горбань

Компьютерная верстка Л.А. Шевченко

Формат 60×84/8, бумага офс.

Оригинал-макет подготовлено в Институте  
биоорганической химии и нефтехимии  
НАН Украины

Напечатано в типографии  
Издательского дома “Академперіодика”,  
свидетельство о внесении в Госреєстр  
субъекта издательской деятельности  
серии ДК № 554 от 27.07.01,  
01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4

## Изучение конверсии изобутан-изобутанольной смеси в углеводороды $i$ -C<sub>8</sub> на кислотных катализаторах

А.А. Криль, С.В. Прудюс, В.В. Брей

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-28

Приведены данные по алкилированию изобутана изобутанолом на кислотных WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Pt)-, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-оксидах. Показано, что выход получаемой смеси изооктанов и изоктенон зависит как от силы кислотных центров, так и от текстурных параметров катализаторов.

Ранее [1] была показана возможность получения разветвленных высокооктановых углеводородов C<sub>8</sub> трансформацией смеси изобутана с изобутанолом на ряде кислотных катализаторов. Максимальный мольный выход алкилата C<sub>8</sub>, на уровне 75 % от затраченного спирта был получен на суперкислотном вольфраматсодержащем диоксиде циркония [1]. В данной работе приведены результаты тестирования в этом процессе других оксидов, различающихся как по силе кислотных центров, так и по текстурным параметрам.

### Экспериментальная часть

В качестве катализаторов были применены следующие кислотные оксиды: WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученные по описанной в работе [2] методике, аморфный алюмосиликат SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], а также образцы вольфраматсодержащего диоксида циркония, синтезированные стандартным (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Pt)) [4] и гидротермальным (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(ht)) способами [5]. Силу кислотных центров изучаемых оксидов в терминах функции Гаммета Н<sub>0</sub> определяли по стандартной методике с применением 0,1 % растворов индикаторов в циклогексане (табл. 1). Параметры пористой структуры катализаторов установлены на основании изотерм адсорбции/десорбции азота (установка Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer) (табл. 1).

Методики проведения каталитического эксперимента и анализа продуктов реакции детально описаны в работе [1].

### Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты выхода и состава продуктов, полученных на различных катализаторах. Наиболее высокий выход смеси изооктенон (в основном 2,4,4-триметилпентен-2; 2,4,4-триметилпентен-1) и изооктанон (2,4,4-триметилпентан; 2,3,3-триметилпентан; 2,3-диметилгексан) на уровне 70 % наблюдали для платинированного вольфраматсодержащего ZrO<sub>2</sub>.

По результатам тестирования этот образец близок к WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (76 %) (табл. 2). Однако WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Pt) более устойчив к закоксуыванию и сохраняет активность в течение 10–12 часов, тогда как WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> работает 6–8 часов. Зависимости выхода жидкой углеводородной фазы на WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> от температуры реакции, давления и нагрузки на катализатор по изобутанолу приведены на рис. 1–3 соответственно. Как видно, высокий выход алкилата наблюдали при температуре 200–220 °С, давлении 0,7–1,0 МПа и нагрузке 1–2 ммоль/(г<sub>кат</sub>·ч).

Интерес представляло определение области протекает изучаемой реакции. Для этого необходимо было получить температурную зависимость константы ско-

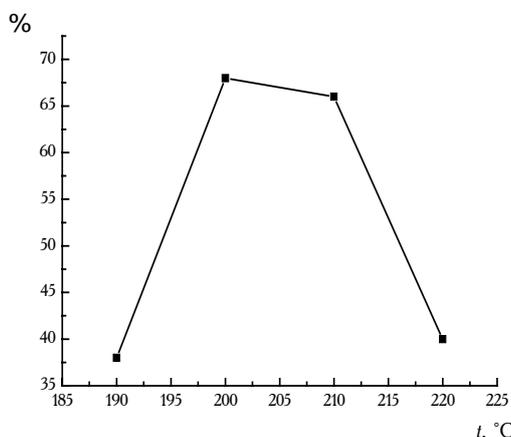


Рис. 1. Зависимость выхода жидкой органической фазы от температуры (P — 0,7 МПа; 2 ммоль/г<sub>кат</sub>·ч)

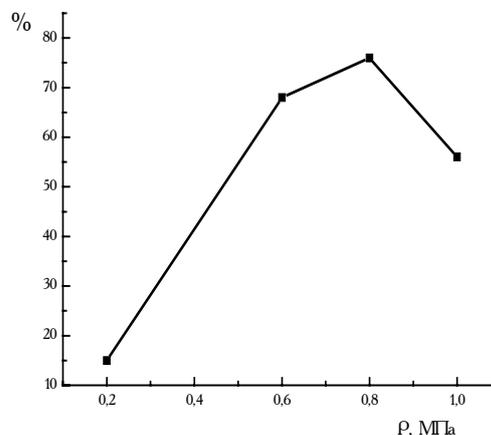


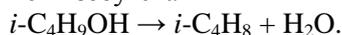
Рис. 2. Зависимость выхода алкилата от давления (2 ммоль/г<sub>кат</sub>·ч; 200 °С)

Таблица 1. Текстуальные свойства катализаторов

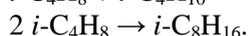
Катализатор	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup>	Радиус пор, nm	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Кислотность, Н <sub>0</sub>
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	55–70	2,5	0,07	≤ -14,52
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (Pt)	70	2,5	0,07	≤ -14,52
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> *	105	7,7	0,345	≤ -14,52
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	380	1,9	0,235	≤ -8,2
WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	350	1,7	0,27	≤ -11,35
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	840	4,2	0,88	≤ -5,6

\*) синтезирован гидротермальным способом.

рости. Получение углеводородов C<sub>8</sub> из изобутана и изобутанола включает две стадии [1]. Первоначально протекает реакция дегидратации изобутанола с образованием изобутена



Далее изобутен алкилирует изобутан с образованием изооктанов, а также димеризуется в изооктены:



Лимитирующей стадией процесса является дегидратация спирта, поэтому значения константы скорости этой реакции находили по уравнению  $k=L/P[2\ln(1-x)+x]$  при различных температурах. Здесь  $L$  — поток реагента (ммоль/(г<sub>кат</sub>·ч)),  $P$  — давление (МПа),  $x$  — конверсия спирта. Это уравнение отражает протекание реакции дегидратации спирта в проточном режиме в реакторе идеального вытеснения [6]. Для расчета значений  $k$  были определены величины конверсии спирта  $x$  при одинаковой нагрузке (4 ммоль/(г<sub>кат</sub>·ч)) и давлении (0,4 МПа) в интервале 160 – 230 °С. Температурная зависимость  $k$  представлена на рис. 4. Как видно из полученных данных, кинетический режим протекания реакции дегидратации изобутанола с энергией активации  $E = 24$  ккал/моль наблюдали при 160–180 °С. В интервале 190–220 °С реакция переходила во внутридиффузионную область ( $E = 14$  ккал/моль), и при более высокой температуре скорость реакции лимитировалась внешней диффузией молекул спирта к поверхности катализатора. Оптимальный выход алкилата наблюдали во внутридиффузионной области (200–220 °С). Следовательно, катализатор должен

Таблица 2. Выход и состав жидких углеводородных фракций, полученных на различных катализаторах

Катализатор	T, °С	P, МПа	Нагрузка*, ммоль/г <sub>кат</sub> ·ч	Выход, мольные %	<i>i</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , %	<i>i</i> -C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> , %	Диизобутиловый эфир, %	<i>i</i> -C <sub>12</sub> , %
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> [1]	200	0,9	2	76	21	79	0	0
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (Pt)	200	0,9	2	70	21	79	0	0
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (ht)	210	1,5	4	50	15	60	15	10
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	200	0,7	2	25	15	85	0	0
WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	210	0,7	5	25	15	85	0	0
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210–220	0,5	2	15	10	60	10	20

\*) изобутан: изобутанол = 6:1 моль

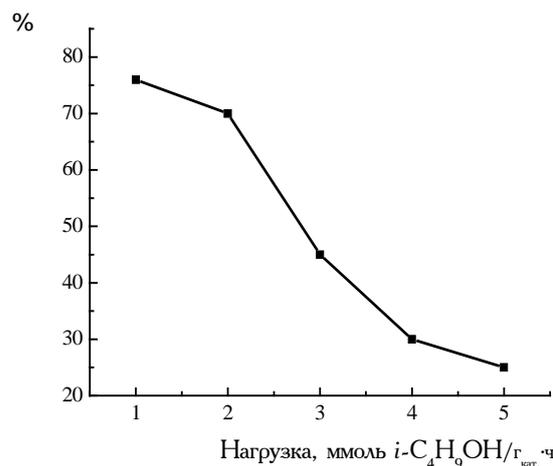
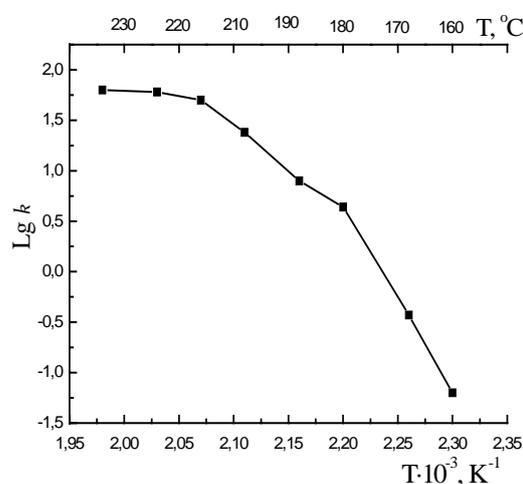


Рис. 3. Зависимость выхода органической фазы от нагрузки (200°С, 0,7МПа)

Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции дегидратации изобутанола на WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

обладать пористой структурой с диаметром пор  $3,5 < d < 5,0$  нм (табл. 1), которая обеспечивает протекание реакций димеризации образующегося изобутилена и алкилирования им изобутана и в то же время препятствует образованию нежелательных углеводородов C<sub>12</sub>. Это иллюстрируется данными, полученными для алюмосиликата SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметром пор ~ 8 нм, где выход углеводородов C<sub>12</sub> составляет 20 % (табл. 2). Важным параметром, характеризующим активность катализатора в этом процессе, является сила его кислотных цен-

тров. С уменьшением кислотности оксидов в ряду  $WO_3/ZrO_2 > WO_3/ZrO_2-SiO_2 > ZrO_2-SiO_2 > SiO_2-Al_2O_3$  снижается соответственно и выход алкилата (табл. 1 и 2).

Следует отметить стабильную активность вольфраматсодержащего  $ZrO_2$ , подвергнутого гидротермальной обработке, на котором выход алкилата составил 40–50 % в течение 12 ч. При этом в продукте в значительном количестве (до 15 %) содержался диизобутиловый эфир (табл. 2). Также важно, что этот катализатор выдерживал значительно большую нагрузку (до 8 ммоль  $C_4H_9OH / (г_{кат} \cdot ч)$ ) по сравнению с соосажденным  $WO_3/ZrO_2$ . Октановые числа получаемых на  $WO_3/ZrO_2(ht)$  и  $WO_3/ZrO_2$  алкилатов составляли  $\geq 101$  и  $\geq 90$  по исследовательскому и моторному методам, соответственно (октанометр ОКМ-1).

1. Брей В.В., Шаранда М.Е., Криль А.А. и др., *Доповіді Національної академії наук*, 2008, (3), 128.

2. Брей В.В., Мележик О.В., Прудіус С.В. и др., *Декл. Пат.*, 10786/1 Укр. Опубл. 07.07.2008.

3. Khomenko K.M., Zhukov J.I., Gornikov J.I. et al, *Adsorption Science & Technology*, 2007, **25**, (1/2), 5.

4. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., et al. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, (143), 387.

5. Cortes-Jacome M.A., Toledo J.A., Angeles-Chavez C. et al, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22730.

6. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, Академкнига, 2008, 679.

Поступила в редакцию 23.09.2009 г.

## Вивчення конверсії ізобутан-ізобутанольної суміші у вуглеводні $i-C_8$ на кислотних каталізаторах

*А.А. Криль, С.В. Прудіус, В.В. Брей*

*Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-28*

Наведено дані щодо алкілювання ізобутану ізобутанолом на кислотних  $WO_3/ZrO_2(Pt)$ - $WO_3/ZrO_2-SiO_2$ -,  $ZrO_2-SiO_2$ -,  $SiO_2-Al_2O_3$ -оксидах. Показано, що вихід одержаної суміші ізооктанів та ізооктенів залежить як від сили кислотних центрів так і від текстурних параметрів каталізаторів.

## Study of conversion of isobutane-isobutanol mixture into hydrocarbons $i-C_8$ over acid catalysts

*A.A. Kril, S.V. Prudius, V.V. Brei*

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-93-28*

The data on isobutane-isobutanol alkylation over  $WO_3/ZrO_2(Pt)$ -,  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$ -,  $ZrO_2-SiO_2$ -,  $SiO_2-Al_2O_3$ -acid oxides are presented. It has been shown that the yield of obtained mixture of isooc-tanes and isoocenes depends both on the acid sites strength and from the texture parameters of catalysts.

## Гліцероліз ріпакової олії на MgO-вмісних каталізаторах

*Г.М. Старух, С.І. Левицька, П.О. Мутовкін, В.В. Брей*

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-28*

Досліджено реакцію переестерифікації ріпакової олії гліцерином на гідроталькиті, MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–TiO<sub>2</sub>, MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і MgO–ZrO<sub>2</sub>-змішаних оксидах у проточному реакторі. Показано, що гідроталькит виявляє високу активність й стійкість у переестерифікації ріпакової олії з гліцерином. Селективність утворення моногліцеридів становить 70 % при конверсії олії 95 % при 240 °С.

Харчові емульгатори є необхідними інгредієнтами більшості виробництв продуктів харчування, які містять жири й олії. Поверхнево-активні моноестери і диестери жирних кислот з гліцерином є найживанішими емульгаторами у харчовій, фармацевтичній та косметичній галузях. У промисловості моно- і дигліцериди отримують двома методами: безпосередньою естерифікацією гліцерину жирними кислотами та гліцеролізом рослинних або тваринних жирів [1, 2], які проводять за наявності лугів за температур, вищих від 200 °С. Альтернативою традиційним, розчинним каталізаторам екологічно сприятливішими є тверді основні каталізатори. Їх застосування дає змогу не лише уникнути забруднення стічних вод, а й запобігти утворенню омилених продуктів [1].

Такі основні оксиди, як Сепіоліт-Na-Cs, МСМ-41-Cs, MgO, СаО і кальциновані гідроталькити, досліджувались в реакції гліцеролізу олій [3–6]. Згідно з даними [3, 4], оксид магнію виявився найефективнішим каталізатором. Дослідження реакції гліцеролізу на цих каталізаторах проводили у стаціонарних умовах [3–6]. У нашій роботі наведено результати гліцеролізу ріпакової олії на деяких основних каталізаторах (гідроталькит і змішані оксиди MgO–TiO<sub>2</sub>, MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–ZrO<sub>2</sub>) з використанням проточного реактора.

### Експериментальна частина

Гідроталькит синтезували методом співсадженьня відповідно до праці [7]. Спочатку підготували водний розчин нітратів магнію та алюмінію за співвідношення Mg:Al = 3:1 (загальна концентрація іонів металів становила 0,8 М), водний розчин карбонату (0,5 моль) і гідроксиду натрію (1,5 моль). Ці розчини приливали повільно у реактор (3 л) з водяною банею при постійному перемішуванні за кімнатної температури. Після повного осадження перевіряли рН розчину над осадом (рН 10), нагрівали баню до 85 °С і витримували реакційну суміш 6 год. Після охолодження осад відфільтровували, промивали і сушили при 120 °С. Частину осаду прожарювали при 400 °С (2 год) для отримання відповідних змішаних оксидів Mg–Al.

Зразки MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезували співсадженьням водних розчинів нітратів магнію і лантану. Розчин цієї

суміші, отриманий при розчиненні необхідних кількостей Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O і La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O в 1 л дистильованої води (атомне співвідношення становило Mg:La = 3:1, загальна концентрація іонів Mg<sup>2+</sup> і La<sup>3+</sup> – 1,4 М), приливали до розчину аміаку при перемішуванні за кімнатної температури (рН 12). Осад нагрівали до 85 °С, витримували за цієї температури 4 год при постійному перемішуванні, відфільтровували, промивали і висушували при 120 °С.

MgO–TiO<sub>2</sub> і MgO–ZrO<sub>2</sub> зразки (Mg:Ti = 3:1, Mg:Zr = 6:1) отримували співсадженьням розчинів Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub> розчином аміаку за вищеписаною методикою.

Після прожарювання зразків при 400 °С (1 год), їх подрібнювали, і фракцію 0,5–2,0 мм використовували для проведення реакції.

Рентгеноструктурний аналіз зразків проводили на дифрактометрі DRON-4-07 в опроміненні CuK<sub>α</sub> лінії аноду. Поверхню зразків визначали за ізотермами адсорбції–десорбції азоту при 77 К за методом BET (Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer). Перед вимірюванням зразки вакуумували при 120 °С.

Силу основних центрів синтезованих зразків визначали індикаторним методом із застосуванням 0,1 % розчинів 2,4 динітроаніліну (рК<sub>ВН</sub> = +15,0), 4-хлор-2-нітроаніліну (рК<sub>б</sub> = +17,2), 4-нітроаніліну (рК<sub>б</sub> = +18,4), аніліну (рК<sub>іб</sub> = +27,0) та трифенілметану (рК<sub>б</sub> = +33,0) у циклогексані.

Ріпакову олію із 99,5 %-м вмістом тригліцеридів і гліцерин (“ч”) використали без попереднього очищення. Гліцероліз ріпакової олії проводили за атмосферного тиску в проточному реакторі за постійного об’єму каталізатора 1 см<sup>3</sup>. Каталізатор попередньо активували при 250 °С у потоці аргону. В усіх експериментах підтримували стале мольне співвідношення олія : гліцерин = 1 : 8. Продукт реакції містив дві фази – верхню з продуктами гліцеролізу, які аналізували, й нижню з надлишком гліцерину. Продукти аналізували з використанням методу оберненої рідинної хроматографії високого тиску на приладі фірми “Waters System Breez” з рефрактометричним детектором, елюент - толуол/аце-

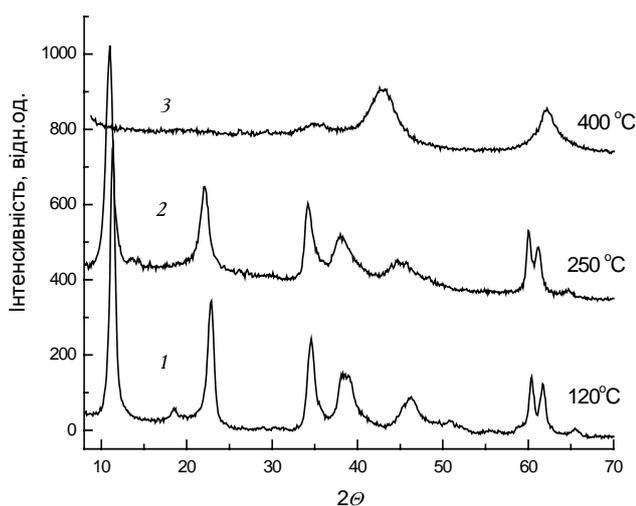


Рис. 1. Дифрактограми гідроталькиту, висушеного при 120 °С (1) і кальцинованого при 250 °С (2), 400 °С (3)

тонітрил, колонка Symetry C<sub>18</sub> 150x4,6 мм, наповнювач – силікагель 5 мкм. Конверсію олії та селективність по моно- і дигліцеридах розраховували з отриманих хроматограм за співвідношенням площ піків олії й продуктів реакції.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Рентгенограми синтезованого гідроталькиту наведено на рис. 1. Зразок, висушений при 120 °С, характеризується структурою гідроталькиту карбонатної форми (рис. 1, 1). Ця структура зберігається після прожарювання зразка при 250 °С протягом 1 год. (рис. 1, 2). Прожарювання зразка при 400 °С руйнує структуру гідроталькиту і утворює аморфний Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з кристалічною фазою MgO (періклаз) (піки 2θ = 36,8–37 °, 42,9–43,1 °, 62,4–62,6) (рис. 1, 3).

На рис. 2 наведено дифрактограми зразків MgO–TiO<sub>2</sub>, MgO–ZrO<sub>2</sub> і MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зразки MgO–TiO<sub>2</sub> містять кристалічну фазу MgO (періклаз) та аморфну фазу TiO<sub>2</sub> (рис. 2, 1). Фазу періклазу містять і зразки MgO–ZrO<sub>2</sub> (рис. 2, 2). На дифрактограмі MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігали піки індивідуальних фаз MgO і La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2, 3).

Ізотерми адсорбції азоту на досліджуваних оксидах показано на рис. 3. Усі зразки, за винятком MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, в), дають низькотемпературну ізотерму адсорбції типу IV за класифікацією IUPAC, що характерно для мезопористих матеріалів. Текстурні параметри досліджуваних зразків подано в табл. 1.

Досліджено гліцероліз ріпакової олії на гідроталькиті за різних температур (табл. 2). Конверсія олії зростала від 22 до 97 % з підвищенням температури від 180 до 260 °С. Проте продукт, отриманий при 260 °С, має коричневе забарвлення, на відміну від забарвлених у жовтуватий колір продуктів реакції, одержаних за нижчих температур. Спостерігали незначний вплив підвищення температури реакції на селективність утворення моногліцеридів (табл. 2).

Результати конверсії ріпакової олії і селективності утворення моногліцеридів при різних навантаженнях

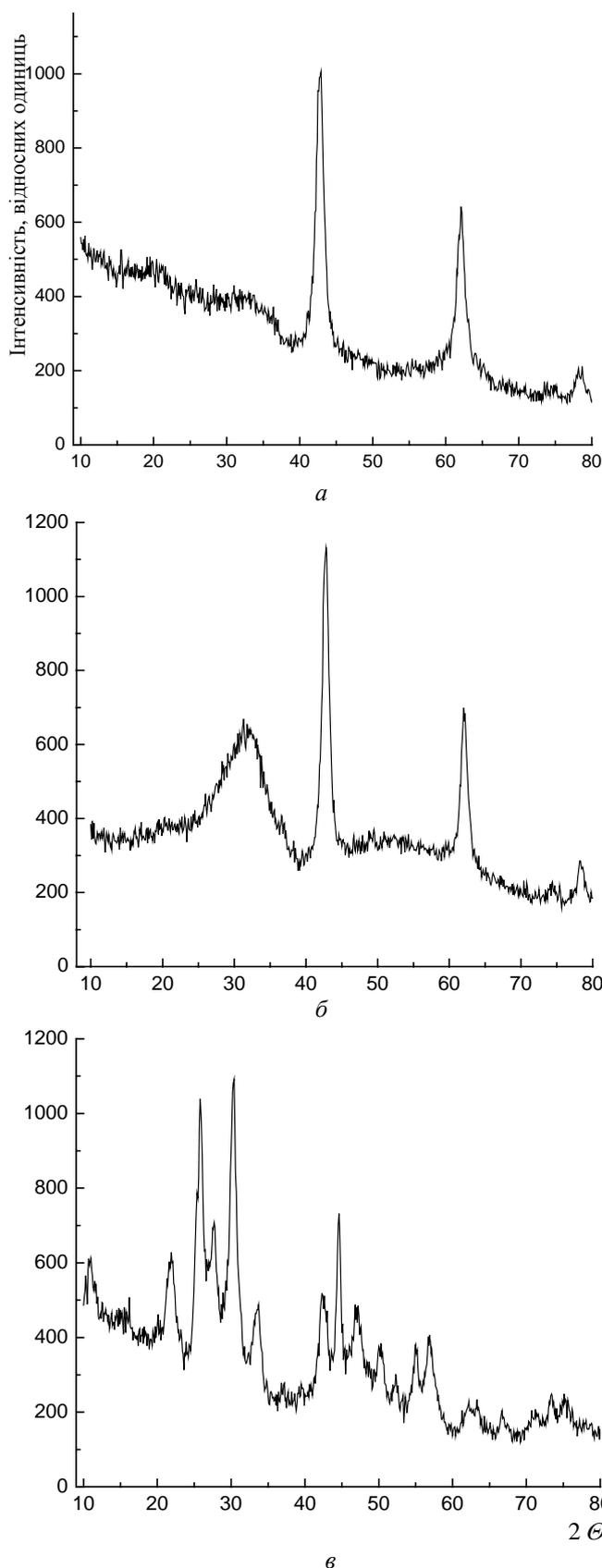


Рис. 2. Дифрактограми зразків MgO – TiO<sub>2</sub> (а), MgO – ZrO<sub>2</sub> (б), та MgO – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в)

на каталізатор наведено у табл. 3. Конверсія ріпакової олії і селективність утворення моногліцеридів були максимальними при подачі ріпакової олії 0,7 г/(г<sub>кат</sub>·год). При дослідженні реакції гліцеролізу ріпакової олії на MgO

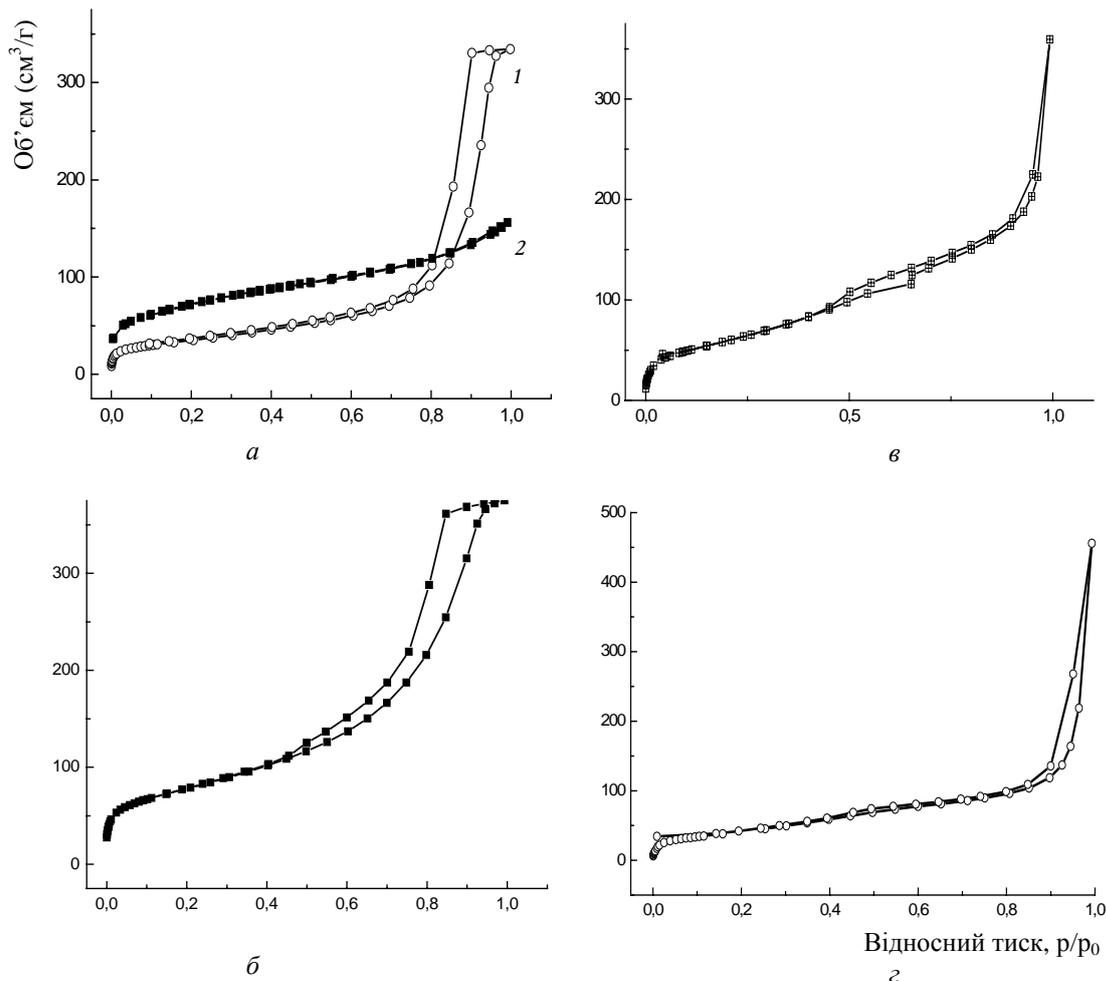


Рис. 3. Ізотерми адсорбції–десорбції азоту: гідроталькіт (а), висушений при 120 °С (1) і кальцинований при 400 °С (2), MgO – TiO<sub>2</sub> (б), MgO – ZrO<sub>2</sub> (в), MgO – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г)

Таблиця 1. Текстульні параметри та основність досліджуваних зразків

Зразок, температура обробки	Співвідношення атомів Mg/Me	Кристалічна фаза	Площа поверхні, m <sup>2</sup> /g N <sub>2</sub> BET	Об'єм пор при P/P <sub>0</sub> = 0,99, см <sup>3</sup> /г	Середнє значення радіусу пор, нм	H <sub>g</sub>
Гідроталькіт 120 °С	3:1	Гідроталькіт карбонат	140	0,4	5,5	≤ + 17,2
Гідроталькіт 140 °С	3:1	Те саме	120	0,5	8,3	≤ + 17,2
MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3:1	MgO (періклаз) + аморфна фаза	260	0,4	2,0	≤ + 17,2
MgO–TiO <sub>2</sub>	3:1	Те саме	280	0,6	4,2	≤ + 27
MgO–ZrO <sub>2</sub>	6:1	Те саме	220	0,6	5,1	≤ + 27
MgO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3:1	MgO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	0,7	9,5	≤ + 27

у стаціонарних умовах (240 °С, 5 год) за даними [4] конверсія олії становила 96 % при селективності утворення моногліцеридів 66 %. Зменшення часу контакту каталізатора з реагентами зумовило зменшення конверсії і селективності утворення моногліцеридів.

При проведенні реакції гліцеролізу на гідроталькіті при 240 °С конверсія ріпакової олії залишалась незмінною протягом 6 год і становила 80–85 %. Проте попереднє кальцинування гідроталькіту при 400 °С, коли спостерігали утворення двох фаз – кристалічної MgO

та аморфної Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, призвело до різкого зниження активності такого матеріалу (конверсія олії була на рівні 19 %), незважаючи на його високу питому поверхню і силу основних центрів (табл. 1). Причиною цього може бути значне зменшення середнього розміру пор змішаного MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксиду, який утворюється під час кальцинування гідроталькіту (табл. 1). Як правило, зростання сили основних центрів каталізатора підвищує його активність, як це було, зокрема, показано в тестовій реакції розкладання 2-метил-2-бутин-2-олу на аце-

Таблиця 2. Конверсія ріпакової олії і селективність утворення моно- і дигліцеридів у реакції гліцеролізу ріпакової олії за різних температур на гідроталькиті (1,8 г<sub>олії</sub>/г<sub>кат</sub>·год)

Температура, °С	Конверсія олії, %	Селективність до утворення, %	
		моногліцеридів	дигліцеридів
180	22	54	46
200	31	55	45
220	59	54	46
240	79	57	43
260	97	65	35

тилен і ацетон [8]. Синтезовані мезопоруваті MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–TiO<sub>2</sub>, MgO–ZrO<sub>2</sub> оксиди характеризуються вищими значеннями функції основності [8]  $H_{-3} \leq \leq +27$  за гідроталькит ( $H_{-3} \leq +17,2$ ) (табл. 1). Для зразка MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конверсія олії при 200 °С становила 85 %, що перевищувало величину конверсії на талькиті (табл. 2). Проте після першої години реакції вихід продукту з реактора був ускладнений внаслідок утворення в'язких полімерних сполук на поверхні MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Відомо, що на основних катализаторах відбувається міжмолекулярна дегідратація гліцерину з утворенням суміші ди-, три- і олігомерів [9, 10]. Після зниження температури реакції до 180 °С конверсія значно спадала (до 25 %).

Зразки MgO–ZrO<sub>2</sub> і MgO–TiO<sub>2</sub> забезпечували конверсію олії на рівні 15–20 % при 200 °С. З підвищенням температури до 240 °С спостерігали утворення полімерних продуктів на MgO–ZrO<sub>2</sub>.

#### Висновки

Досліджено активність низки MgO-вмісних оксидів у реакції гліцеролізу ріпакової олії у проточному режимі. Показано, що гідроталькит може розглядатись як активний і стабільний катализатор цього процесу, який забезпечує високу конверсію ріпакової олії на рівні

Таблиця 3. Конверсія ріпакової олії і селективність утворення моно- і дигліцеридів у реакції гліцеролізу ріпакової олії на гідроталькиті за різних навантажень на катализатор при 240 °С

Подача, г/(г <sub>кат</sub> ·год)		Конверсія олії, %	Селективність утворення, %	
Олія	Гліцерин		моногліцеридів	дигліцеридів
0,7	0,5	96	72	28
1,8	1,5	79	57	43
2,2	1,8	58	55	45
3,2	2,8	46	52	48

95 % при 240 °С з 70 %-ю селективністю за моногліцеридами.

1. Barrault J., Pouilloux Y., Clacens J.M. et al., *Catal. Today*, 2002, **75** (1–4), 177–181.
2. Hoydonckx H.E., De Vos D.E., Chavan S.A., Jacobs P.A., *Topics Catal.*, 2004, **27** (1–4), 83–96.
3. Corma A., Iborra S., Miquel S., Primo J., *J. Catal.*, 1998, **173** (2), 315–321.
4. Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **218** (1, 2), 1–11.
5. Alonso D.M., Mariscal R., Moreno-Tost R. et al., *Catal. Commun.*, 2007, **8** (12), 2074–2080.
6. Ngamcharussrivichai C., Totarat P., Bunyakiat K., *Appl. Catal. A: General*, 2008, **341** (1–2), 77–85.
7. Kumura T., Imataki N., Hasui K. et al., *Pat.* 3,539,306 USA, *Publ.* 10.11.70.
8. Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, **44** (16), 310–314.
9. Gallezot P., *Catal. Today*, 2007, **121** (1, 2), 76–91.
10. Clacens J.-M., Pouilloux V., Barrault J., *Appl. Catal. A: General*, 2002, **227** (1, 2), 181–190.

Надійшла до редакції 29.01.2009 р.

## Гліцероліз рапсового масла на MgO-содержащих катализаторах

Г.Н. Старух, С.И. Левицкая, П.О. Мутовкин, В.В. Брей

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-28

Исследована реакция глицеролиза рапсового масла на гидроталькит и смешанных оксидах MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–TiO<sub>2</sub>, MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–ZrO<sub>2</sub> в проточном реакторе. Показано, что гидроталькит проявляет высокую активность и стабильность в этой реакции. Селективность образования моноглицеридов составляет 70 % при конверсии масла 95 % при 240 °С.

## Glycerolysis of rapeseed oil on MgO-containing catalysts

G.M. Starukh, S.I. Levitska, P.O. Mutovkin, V.V. Brei

Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-93-28

The rapeseed oil glycerolysis over hydrotalcite and mixed oxides MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–TiO<sub>2</sub>, MgO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO–ZrO<sub>2</sub> in flow tube has been studied. It has been found that hydrotalcite shows good activity and stability in this reaction. The selectivity of monoglyceride formation reach 70 % at 95 % oil conversion at 240 °С.

## Етаноліз ріпакової олії на цеолітних каталізаторах широкого спектру кислотності

Ю.Г. Волошина, К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, І.А. Репецький,  
Л.К. Патриляк, І.А. Манза, В.В. Іваненко

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

Синтезовано каталізатори на основі цеолітів NaX, NaY і морденітклинноптилолітової породи, сила кислотності яких за функцією Гаммета  $H_0$  охоплює діапазон у 5–6 порядків. Зразки протестовано в переестерифікації неочищеної ріпакової олії етиловим спиртом за стаціонарних умов проведення реакції при постійному перемішуванні. Встановлено, що ефективність твердих кислот обернено пропорційна силі кислотних центрів. Найефективнішими серед випробуваних каталізаторів виявились цеоліти типу X з лужними компенсуючими катіонами, а серед останніх – KX.

Сучасна технологія виробництва біодизельного палива (біодизелю) полягає в метанольній гомогенно-каталітичній (KOH, NaOH) переестерифікації олій різної природи чи тваринних жирів. Такий шлях реалізації процесу не можна назвати найдосконалішим як з екологічної, так і з технологічної точок зору: адже він тягне за собою необхідність очистки стічних вод від залишків лугів, кислот і деяких продуктів їх перетворення, а сам процес є періодичним. Від цих проблем була б вільною технологія переестерифікації на твердих каталізаторах у проточному режимі. Тому розпочато інтенсивні дослідження можливості залучення гетерогенного [1–18], навіть ензимного [18–25] каталізу для реалізації переестерифікації. Однак заміна розчинених лужних каталізаторів твердими стримується низькою активністю останніх і більш складною процедурою їх приготування. Ензими ж, зі свого боку, незважаючи на високу селективність реакцій за їх участі, є дорогими сполуками і теж не забезпечують високих швидкостей перетворення та стабільності в роботі, а тому ензимну переестерифікацію можна розглядати швидше як технологію вельми віддаленої перспективи.

Суттєвим недоліком промислових процесів є також застосування метанолу як агента переестерифікації – надзвичайно токсичної й біологічно невідновлювальної сполуки. А тому привабливо виглядає заміна метанолу етанолом.

Метою даної роботи є порівняння відносної ефективності твердих каталізаторів широкого діапазону кислотності, в тому числі модифікованих природних цеолітів, в етанолізі ріпакової олії, з тим щоб по можливості звузити сферу пошуку.

В ролі каталізаторів використовували як вихідні форми товарних порошкоподібних цеолітів NaX ( $SiO_2/Al_2O_3 = 2,3$ ) і NaY ( $SiO_2/Al_2O_3 = 4,7$ ) виробництва АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, Росія (зразки 1 і 2 відповідно), так і їх іонообмінні форми. Застосовували також природну морденітклинноптилолітову породу родовища Липча (Закарпаття) з вмістом морденіту

$72 \pm 6$  % мас. ( $SiO_2/Al_2O_3 = 9,2$ ).

Реагентами переестерифікації були олія ріпакова нерафінована виробництва ВАТ “Ніжинський жирокombінат” (таблиця) і водно-спиртова віддушка-суміш із вмістом етанолу 95 % виробництва ТОВ “Хімакс”, м. Київ. Перед використанням останній реагент піддавали попередній підготовці.

Зразки цеолітів необхідного катіонного складу одержували іонним обміном вихідного натрію на інші катіони з водних розчинів відповідних солей за різних температур.

Так, KX і CsX (зразки 3 і 4) готували іонним обміном вихідної, натрійової форми з 0,5 М розчину хлориду калію та нітрату цезію реактивної чистоти – ч.д.а., відповідно, на водяній бані з безперервним перемішуванням за співвідношення твердої та рідкої фаз (Т:Р), рівного 1:5. Проводили п'ять обмінів на кожний катіон. Операції обміну супроводжували відмиванням дистильованою водою. Ступінь іонного обміну визначали аналізом фільтратів на натрій методом полум'яної спектрофотометрії. Для обох зразків вона становила  $80 \pm 5$  %.

У випадку одержання кислотних катіон-декатіонованих форм використовували 0,5 М розчини  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  і  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  та 3,0 М розчин  $NH_4NO_3$ .

### Фізичні характеристики ріпакової олії нерафінованої

Показник	Значення
В'язкість, $mm^2/s$ :	
при 20 °C	76,78
при 40 °C	34,93
при 100 °C	7,96
Індекс в'язкості	203
Температура спалаху, °C	>300
Густина при 20 °C, $g/cm^3$	0,916
Йодне число, $g J_2/100 g$ продукту	107,04

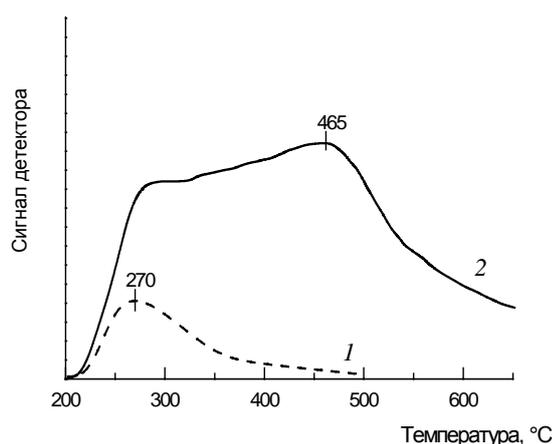


Рис. 1. Профілі ТПД аміаку зразків 2 (крива 1) і 5 (крива 2)

Проводили 5 обмінів на кальцій, 2 обміни на лантан і 1 обмін на амоній.

Обміни вели як за кімнатної, так і підвищеної (150 °С) температур, використовуючи в останньому випадку обертовий автоклав із нержавіючої сталі.

У процедурах високотемпературної обробки певну кількість порошкоподібного цеоліту засипали в автоклав, заливали розчином солі (Т:Р = 1:2), герметично закривали і перемішували впродовж 2 год. Температуру контролювали за допомогою термопари.

При кімнатній температурі обміни здійснювали в колбах ємністю 500 мл, у які засипали порошкоподібний цеоліт, заливали розчини солей у такому ж співвідношенні Т:Р, а суспензії витримували впродовж 24 год за періодичного перемішування.

В результаті одержано каталізатори  $0,1\text{NH}_40,78\text{La}0,12\text{CaNaX}$  (зразок 5) та  $0,23\text{NH}_40,53\text{La}0,21\text{CaNaY}$  (зразок 6), склад яких визначено аналізом фільтратів на катіони натрію спектрофотометричним методом, а на катіони кальцію та лантану – трилонометрично.

Синтезовано також два каталізатори на основі частково деалюмінованих хлоридом кремнію цеолітів. Їх готували силіціюванням вихідної, натрійової форми цеоліту NaY за статичних умов в автоклаві об'ємом  $50\text{ см}^3$  із нержавіючої сталі, в якому окремо встановлювали дві пробірки: одну – з чотирихлористим кремнієм  $\text{SiCl}_4$ , іншу – з наважкою сухого (380 °С, 2 год) цеоліту. Співвідношення внесеного в автоклав кремнію і вмісту каркасного алюмінію в цеоліті складало 1:1 і 2:3, відповідно. Автоклав герметизували й розташовували у печі. Піднімали температуру до 450 °С зі швидкістю 3-4 град/хв і витримували впродовж 2 год. Відтак автоклав охолоджували, цеоліт відмивали дистильованою водою від аніонів  $\text{Cl}^-$  і сушили на повітрі. В процесі відмивання внаслідок утворення хлористоводневої кислоти частина вихідного натрію заміщувалась на протони. За даними хімічного аналізу, відбулось деалюмінування цеоліту на глибину 30,1 % (зра-

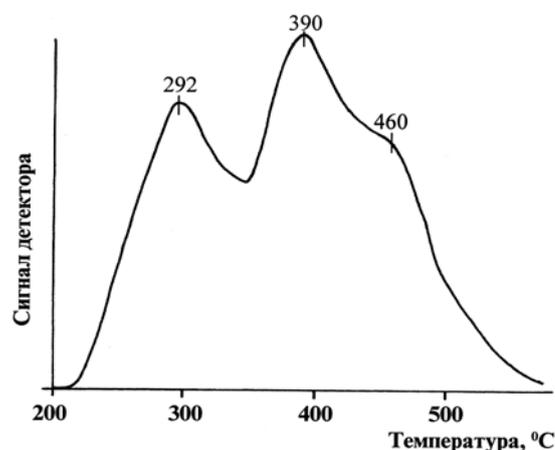


Рис. 2. Профілі ТПД аміаку для зразка 6

зок 7) і 7,0 % (зразок 8) (при визначенні кількості вилученого зі зразків алюмінію потрібно взяти до уваги, що деяка його кількість залишається в порах у вигляді позакаркасних сполук і хімічно не детектується).

Нарешті, синтезовано зразок на основі морденіт-клинотилолітової породи, яку піддавали дворазовій обробці 5 М розчином хлористоводневої кислоти (Т:Р = 1:10) на водяній бані з періодичним перемішуванням впродовж 3 год. Після кожної обробки цеоліт відмивали дистильованою водою до відсутності іонів  $\text{Cl}^-$  і сушили на повітрі. В результаті одержували деалюміновану водневу форму породи ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17$ ) – зразок 9.

Кислотність найхарактерніших із наведених зразків вивчали методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку [26].

На прикладі зразка 2 (рис. 1) видно, що каталізатори у лужній (Na-, K-, Cs-) формі демонструють незначну утримуючу здатність по відношенню до аміаку. Слід вважати, що утримуваний ними аміак є хемосорбованим, оскільки фізично адсорбовану його різновидність видалено в процесі попередньої продувки зразка [26] при 200 °С. Катіони лужних металів виступають льюїсовими кислотами. Дуже слабкими, бо максимум термодесорбції аміаку припадає на 270 °С. До того ж число цих центрів є вельми невеликим.

Полікатион-декатіонований зразок 5 характеризується (рис. 1) значно сильнішими кислотними центрами (максимум термодесорбції аміаку припадає на 465 °С) і значно більшим їх числом.

Температурний профіль ТПД аміаку для зразка 6 (рис. 2) складений двома явно вираженими максимумами (292 й 390 °С) і лише плечем при 460 °С. За числом кислотних центрів даний зразок зіставимий зі зразком 5.

В термінах кислотності Гаммета температурний максимум ( $T_{\text{max}}$ ) на ТПД-профілі зразка 5 (465 °С, рис. 1) можна вважати за такий, що відповідає силі кислотності на рівні функції Гаммета –  $H_0=5-6$ , оскільки величині  $-H_0=6,4$  для HZSM-5 [27] відповідає  $T_{\text{max}}$  при

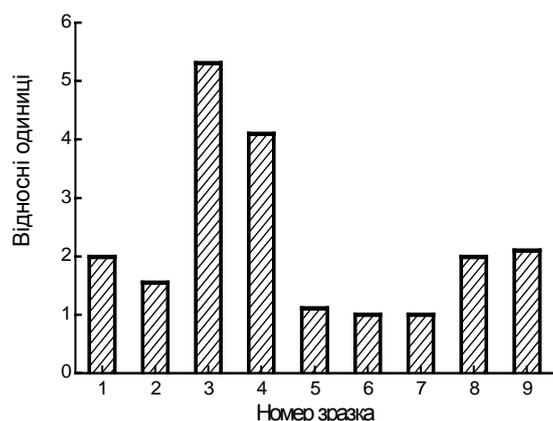


Рис. 3. Відносна ефективність каталізаторів переестерифікації ріпакової олії етанолом (за зразок порівняння взято NaY)

500–510 °C на спектрі ТПД аміаку, знятого за аналогічних умов.

Якщо величину  $-H_0$  для лужних зразків 1–4 прийняти за нуль, то діапазон сили кислотності приготованих для тестування зразків простягається приблизно на 5–6 порядків.

Переестерифікацію сировинної олії без додаткової попередньої підготовки здійснювали у щільно закритих колбах Ерленмейера ємністю 250 мл при  $50 \pm 1$  °C на струшувачі ELPAN 357 (Lubawa, Польща) з частотою коливань  $170 \text{ хв}^{-1}$  впродовж 8 год. Для цього у колби відмірювали чітко визначені кількості етанолу. Відтак додавали попередньо дегідратовані в муфельній печі при 380 °C впродовж 3 год наважки цеолітного каталізатора і ретельно перемішували. До утвореної суспензії приливали олію в кількості, що відповідає молярному співвідношенню етанол:олія 2:1. Загальний об'єм рідкої фази становив 50 мл, кількість каталізатора (4,8 г) складала 10 % мас. від маси рідкої фази. Колби з реагентами закривали притертими пробками і ставили у нагріту до потрібної температури водяну баню струшувача.

Після завершення дослідів, суспензії відстоювали, концентрації естерів у реакційних сумішах визначали газохроматографічно з використанням очищеного гелію марки Б, водню, азоту, аргону.

Навіть при вельми низькій як для твердих каталізаторів температурі (50 °C) й не надмірно тривалому контактуванні реагентів (8 год) всі випробувані зразки (рис. 3) проявили активність у переестерифікації реальних тригліцеридів етанолом.

Однак за ефективністю зразки суттєво відрізняються між собою. Найвищою активністю характеризується KX (зразок 3), дещо поступається йому CsX (зразок 4) – обидва вони значно активніші від вихідного NaX (зразок 1). Перехід від лужних форм цеолітів до кислотних загалом зменшує їх ефективність.

Помітне негативне значення має зменшення вмісту алюмінію у каталізаторах, що добре проглядається на прикладі деалюмінованих на різну глибину зразків 7 і 8.

Глибше деалюмінований зразок 7 показує удвічі нижчу активність, ніж не так глибоко деалюмінований зразок 8, що пов'язано, швидше за все, з більш високим вмістом натрію як компенсуючого катіона в останньому.

Непогану відносну активність показала морденіт-клинотиллолітова порода (зразок 9). Навіть у деалюмінованому вигляді вона дещо перевершує вихідний NaX (зразок 1). Не виключено, що це спричинено значним вмістом калію серед її компенсуючих катіонів [28].

Слід вважати, що на всіх протестованих зразках реакція іде на зовнішній поверхні цеолітних кристалів, а тому першорядне значення може мати її величина, а також розвиненість мезопор.

Дуже цікавим є факт особливого місця калію як іонообмінного катіона в ряду катіонів лужних металів. Оскільки він знаходиться посередині першої групи елементів, то можна зробити висновок про наявність оптимуму серед катіонів першої групи щодо ефективності в переестерифікації ріпакової олії етанолом.

Таким чином, у межах зміни функції Гаммета  $H_0$  в діапазоні 5–6 порядків ефективність цеолітів обернено пропорційна силі кислотних центрів. Найефективнішими серед цеолітних каталізаторів алкохолізу тригліцеридів ріпакової олії виявились цеоліти типу X з лужними компенсуючими катіонами, а найактивнішим серед останніх – KX.

- Suppes G.J., Dasari M.A., Daskocil E.J. et al., *Appl. Catal.*, A, 2004, **257**, 213–223.
- Kim H.-J., Kang B.-S., Kim M.-J. et al., *Catal. Today*, 2004, **93–95**, 315–320.
- Jitputty J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P. et al., *Chem. Eng. J.*, 2006, **116**, 61–66.
- Garcia C.M., Teixeira S., Marciniuk L.L., Schuchardt U., *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 6608–6613.
- Брей В.В., Мележик А.В., Шистка Д.В., *Каталіз и нефтехимія*, 2008, (16), 8–13.
- Xie W., Huang X., Li H., *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 936–939.
- Barakos N., Pasiadis S., Papayannakos N., *Ibid.*, 2008, **99**, 5037–5042.
- Kawashima A., Matsubara K., Honda K., *Ibid.*, 2008, **99**, 3439–3443.
- Verziu M., Florea M., Simon S. et al., *J. Catal.*, 2009, **263** (1), 56–66.
- Chung K.-H., Chang D.-R., Park B.-G., *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 7438–7443.
- Lou W.-Yo., Zong M.-H., Duan Zh.-Q., *Ibid.*, 2008, **99**, 8752–8758.
- Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H. et al., *Ibid.*, 2007, **98**, 416–421.
- Xie W., Yang Z., Chun H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 7942.
- Zafiroopoulos N.A., Ngo H.L., Foglia T.A. et al., *Chem. Commun.*, 2007, 3670–3672.
- Canakci M., *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 183–190.

16. Zong M.H., Duan Z.Q., Lou W.Y., et al., *Green Chem.*, 2007, **9**, 434–437.
17. Liu Y., Lotero E., Goodwin, Jr. J.G., Lu C., *J. Catal.*, 2007, **246**, 428–433.
18. Watanabe Y., Pinsirodom P., Nagao T. et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2005, **82**, 825–831.
19. Jaeger K.E., Eggert T., *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2002, **13**, 390–397.
20. Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2002, **17**, 133–142.
21. Shah S., Sharma S., Gupta M.N., *Ind. J. Biochem. Biophys.*, 2003, **40**, 392–399.
22. Gupta M.N., Roy I., *Eur. J. Biochem.*, 2004, **271**, 2575–2583.
23. Nie K., Xie F., Wang F., Tan T., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2006, **43**, 142–147.
24. Ranganathan S.V., Narasimhan S.L., Muthukumar K., *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 3975–3981.
25. Dizge N., Aydiner C., Imer D.Y. et al., *Ibid.*, 2009, **100**, 1983–1991.
26. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115–123.
27. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7308–7318.
28. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2–4), 129–135.

Надійшла до редакції 20.07.2009 р.

## Этаноллиз рапсового масла на цеолитных катализаторах широкого спектра кислотности

Ю.Г. Волошина, К.И. Патриляк, М.В. Охрименко, И.А. Репецкий,  
Л.К. Патриляк, И.А. Манза, В.В. Иваненко

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

Синтезированы катализаторы на основе цеолитов NaX, NaY и морденитклиноптилолитовой породы, сила кислотности которых в терминах функции Гаммета  $H_0$  охватывает диапазон в 5–6 порядков. Образцы протестированы в переэтерификации неочищенного рапсового масла этиловым спиртом в стационарных условиях проведения реакции при постоянном перемешивании. Установлено, что эффективность твердых кислот обратно пропорциональна силе кислотных центров. Наиболее эффективными среди испытанных катализаторов оказались цеолиты типа X со щелочными компенсирующими катионами, а среди последних – KX.

## Ethanolysis of rapeseed oil on the zeolite catalysts of wide acidity spectrum

Yu.G. Voloshyna, K.I. Patrylak, M.V. Okhrymenko, I.A. Repetskyi,  
L.K. Patrylak, I.A. Manza, V.V. Ivanenko

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

The catalysts of Hammet  $H_0$  acidity in the range of 5–6 orders of magnitude have been synthesized on the basis of NaX and NaY zeolites as well as mordenite-clinoptilolite rock. The samples have been tested in the ethanol transesterification of raw rapeseed oil under steady-state conditions and continuous stirring. Solid catalysts efficiency has been determined to be inversely proportional to their acid site strength. It has been found that the zeolites of X type with alkaline compensating cations, and KX among the latter, are the most effective among catalysts tested.

## Трансамідування жирних кислот і тригліцеридів олій оксіетильованими етилендіамінами

Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Р.І. Мала

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 559-60-59

Трансамідуванням індивідуальних жирних кислот і безпосередньо тригліцеридів олій оксіетильованими етилендіамінами синтезовано поверхнево-активні речовини комплексної дії: емульгатори-стабілізатори інвертних емульсій і мікроемульсій, гідрофобізатори дисперсних систем, інгібітори корозії та адгезивні. Дослідженням властивостей синтезованих поверхнево-активних речовин встановлено, що дисперсні системи на їх основі мають високу агрегативно-седиментаційну і термічну стабільність, що дає змогу рекомендувати їх для проведення тривалих технологічних процесів в ускладнених термобаричних умовах, в яких відомі нафтохімічні реагенти малоефективні.

Загально визнано, що одним із найбільших джерел забруднення біо-, гідро-, літо- і атмосфери є нафтопродукти й чисельні матеріали на їх основі. Це зумовлено їх токсичністю і низькою біорозщеплюваністю. Як показано в одній з попередніх робіт [1], альтернативою широко вживаним олівам, синтетичним поверхнево-активним речовинам (ПАР) і численним технологічним системам на основі нафтової сировини можуть слугувати оливи рослинного і тваринного походження. Вони нетоксичні, легко і швидко біологічно розщеплюються, мають високі технологічні властивості. Значного поширення цей напрям отримав у США, Канаді й країнах Західної Європи, в яких на основі олій організовано масштабне виробництво біодизельного палива та екологічно безпечних ПАР – базової основи численних дисперсних систем і різноманітних функціональних додатків до них.

Останніми роками з використанням ріпакової і сояшишкової олій, що являють собою суміш тригліцеридів жирних кислот, ми розробили низку моторних, гідравлічних, трансмісійних і холодильних олій [2, 3], протизношувальних додатків і технологічних систем зворотнього типу для нафтогазовидобувної галузі [4, 5]. Проте низька поверхнева активність і, відповідно, незадовільна емульгувальна здатність використаних природних ПАР зумовлюють тривалий час приготування емульсій при невиправдано високих витратах реагенту (до 12 %), а слабка структурованість утворених систем призводить до розділення фаз, що не дає змогу безпосередньо використовувати ці емульсії у тривалих технологічних процесах, наприклад як бурові промивні рідини в умовах нестійких колекторів або поверхнево-активних систем у процесах інтенсифікації й підвищення видобутку вуглеводневої сировини.

З метою усунення цих недоліків ми в рамках виконання цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина”

провели дослідження з синтезу ПАР комплексної дії для нафтогазовидобувної галузі.

### Експериментальна частина

У роботі для синтезу ПАР використано індивідуальні карбонові кислоти RCOOH – лауринова, пальмітинова, стеаринова, олеїнова, лінолева та ерукова, а також очищені й неочищені олії, що різняться як за вмістом олеїнової та ерукової кислот, так і фосфатидів. Жирнокислотний склад дослідних зразків цих олій наведено в табл. 1.

Індивідуальні насичені кислоти виділяли гідролізом ріпакової олії за наявності каталітичних кількостей основ або переестерифікацією олії метанолом з наступним фракціонуванням дворазовою вакуумною перегонкою метилових естерів і їх кислотним гідролізом. Будову й чистоту виділених кислот підтверджено ІЧ- і хроматомасспектрами.

Олеїнову і лінолеву кислоти виділяли із суміші жирних кислот ріпакової олії із вмістом 28,7 % лінолевої й 18,0 % олеїнової кислот за відсутності ліноленової кислоти (табл. 1, зразок 6). Для цього жирні кислоти розчиняли в ацетоні (75 г/л) і кілька разів кристалізували за температури  $-(20-25)^\circ\text{C}$ . Кристали насичених жирних кислот відфільтровували за цієї температури на лійці Бюхнера, охолоджували у спеціально сконструйованому термостатованому пристрої.

Фільтрат далі охолоджували при перемішуванні до  $-(50-60)^\circ\text{C}$  і відділяли кристали олеїнової кислоти. Виділення кристалів повторювали кристалізацією 2–3 рази. Після перегонки у вакуумі (100 мм рт. ст.) отримали практично чисту олеїнову кислоту, основні фізичні характеристики якої відповідають літературним даним і наведені в табл. 2.

Після відділення основної маси олеїнової кислоти фільтрат охолоджували до  $-70^\circ\text{C}$  і відділяли близько 70 % кристалів лінолевої кислоти. Останню доочищали розчиненням у низькокиплячому петролейному

Таблиця 1. Жирнокислотний склад (%) дослідних зразків олій

Жирні кислоти, $C_{n:m} (C=C)$	Соняшникова із вмістом олеїнової кислоти		Ріпакова із вмістом ерукової кислоти			
	низьким*	високим	низьким**	середнім	високим	
	зразок 1	зразок 2	зразок 3	зразок 4	зразок 5	зразок 6
Пальмітинова, $C_{16:0}$	6,5	5,4	5,4	3,8	2,1	2,0
Гексадеценава, $C_{16:1}$	0,3	0,1	0,3	0,1	–	–
Стеаринова, $C_{18:0}$	4,7	1,6	2,0	1,6	2,0	–
Олеїнова, $C_{18:1}$	21,2	68,8	56,8	39,2	17,7	18,0
Лінолева, $C_{18:2}$	40,7	9,6	24,1	20,5	24,3	28,7
Ліноленова, $C_{18:3}$	23,2	7,2	9,8	9,1	8,0	–
Ейкозанова (арахінова), $C_{20:0}$	0,7	0,6	0,4	–	–	–
Ейкозенова, $C_{20:1}$	2,3	2,0	0,9	10,7	2,3	–
Ерукова, $C_{22:1}$	0	2,1	0,1	14,6	41,2	48,7
Фосфоліпіди	0,4	2,6	0,2	0,4	2,4	2,6

\* Соняшникова рафінована олія “Олейна”. \*\* Ріпакова рафінована олія “Российские семена”.

етері (75 г/л) з наступною дворазовою кристалізацією при  $-(48-50)^\circ\text{C}$ . За цієї температури співвідношення розчинностей олеїнової і лінолевої кислот таке, що виділені кристали містили практично чисту лінолеву кислоту. Це засвідчують результати вакуумної перегонки та інші фізичні властивості кислоти, наведені у табл. 2.

Ерукову кислоту виділяли з високоерукової (48,7%) ріпакової олії омиленням етанольним розчином луку [6] за вдосконаленою нами методикою. Отримані нагрові солі осаджували оцтовокислим свинцем. Осад свинцевих миль кип'ятили з діетиловим етером, відокремлюючи таким чином нерозчинну в етері основну масу свинцевих солей насичених жирних кислот. З розчинних в етері свинцевих миль ерукову кислоту виділяли послідовною кристалізацією з 96% етанолу, спочатку при  $-17^\circ\text{C}$ , а потім при  $-5^\circ\text{C}$ , видаляючи рідкі ненасичені кислоти з наступним відділенням насичених кислот кількаразовою перекристалізацією з етанолу при  $10-12^\circ\text{C}$ . При цьому викристалізовували ерукову кислоту з  $t_{\text{пл.}} 33,8^\circ\text{C}$ .

Лауринову марки “хч”, пальмітинову і стеаринову кислоти марки “чда” виділяли перегонкою у вакуумі водоструминного насоса, відбираючи фракції з характеристиками наведеними в табл. 2.

Другим компонентом були аміни –  $\beta$ -(оксіетил) етилендіамін  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$  і  $\text{N,N}'$ -біс(оксіетил) етилендіамін  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{OH}$  виробництва івано-франківської фірми “Барва”, табл. 2.

Трансамідування кислот та олій оксіетил- або  $\text{N,N}'$ -біс(оксіетил)етилендіаминами за мольного співвідношення реагентів 1:(2,0–1,5) та умов, наведених в табл. 1, проводили у три гирловому реакторі, облаштованому зворотним холодильником, пропелерною мішалкою і термометром за наступними методиками.

Приготовлену суміш амінів з індивідуальними кислотами (табл. 3, приклади 1–7) нагрівали при  $140-170^\circ\text{C}$  протягом 1–6 год. Температуру піднімали до  $150-180^\circ\text{C}$  і витримували реакційну суміш за цієї температури ще 4–9 год. Для завершення реакції вивільнену кількість води збирали з використанням насадки Діна-Старка і бензол як розчинник-азеотроп. Бензол відганяли у вакуумі водоструминного насоса, а залишок 2–3 рази кристалізували з ізопропанолу. Умови проведення реакції та окремі властивості синтезованих ПАР наведено в табл. 3.

Взаємодію олій з оксіетильованими етилендіаминами проводили відповідно до умов, наведених в табл. 3 (приклади 8–15). Для цього у чотиригирлий реактор з

Таблиця 2. Загальна характеристика вихідних кислот та оксіетильованих етилендіамінів

Кислота чи амін	Показник				
	Молекулярна маса	$t_{\text{пл.}}$ , $^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}$ , $^\circ\text{C}/\text{мм.рт.ст.}$	$d(t, ^\circ\text{C})$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	$n_D(t, ^\circ\text{C})$
Лауринова кислота	200,32	44,1	176/15	872 (45)	1,419 (60)
Пальмітинова кислота	256,42	63,5	271/100	855 (60)	1,4271 (80)
Стеаринова кислота	284,47	69,1	291/100	845 (70)	1,4301 (80)
Олеїнова кислота	282,45	14,0	286/100	891 (21)	1,4582 (21)
Лінолева кислота	280,43	–	230/16	902 (21)	1,465 (21)
Ерукова кислота	338,58	33,8	254/10	860 (56)	1,4471 (56)
$\beta$ -(оксіетил)етилендіамін	104,15	–	–	1196 (20)	1,4865 (20)
$\text{N,N}'$ -біс(оксіетил)етилендіамін	148,21	46,2	–	922 (20)	–

мішалкою, зворотним холодильником і термометрами для контролю за температурою в реакційній суміші й парах, вносили задану кількість олії з відомим жирнокислотним складом (табл. 1, зразки 1–5), додавали  $\beta$ - (оксіетил)-етилендіамін або  $N,N'$ -*bis*(оксіетил)-етилендіамін у півтораазовому молярному надлишку в розрахунку на кислотні залишки і поступово нагрівали до 165–170 °С. За цієї температури реакційну суміш витримували протягом 4–6 год. Після закінчення реакції утворену масу коричневого кольору з вираженим амінім запахом охолоджували до 60 °С і розчиняли у гексані. Розчин підігрівали до кипіння і за інтенсивного перемішування добивались практично повного розчинення. Після охолодження до 5–8 °С розчин розділяли на дві фази – прозору вуглеводневу й пухкий об'ємний осад. Останній відділяли центрифугуванням при 8000 об./хв. протягом 10–15 хв. Після декантації розчину осад переносили на фільтр, відмивали невеликими порціями гексану і висушували у вакуумі при 60–75 °С. Фільтрати об'єднали і відганяли гексан на водяній бані. Отримані аміноаміди ретельно промивали теплим ізопропанолом і діетиловим етером, висушували у вакуум-сушильній шафі до постійної маси. Виходи та окремі властивості синтезованих продуктів наведено в табл. 3.

Будову синтезованих сполук доведено елементним аналізом, результати якого зведено у табл. 3, а також спектральними дослідженнями.

Для встановлення практично важливих властивостей визначено поверхневу активність синтезованих ПАР, їх емульгують-стабілізувальну здатність та адгезійну активність.

#### Результати досліджень та їх обговорення

З проведених синтетичних досліджень, зведених у табл. 3, видно, що реакція кислот із діамінами відбувається порівняно гладко за температур 140–180 °С з порівняно невисокими виходами – 59–61 % для насичених кислот і 51–53 % для ненасичених кислот через труднощі видалення води і зміщення рівноваги в бік утворення кінцевих продуктів, паралельного перебігу процесу циклізації амідоамінів з утворенням побічних імідазолінів кислот і в остаточному підсумку значних втрат за кількаразової кристалізації речовин. Отримані продукти – від безбарвних кристалічних речовин до білих аморфних порошків або жовтуватих воскоподібних речовин – характеризуються чіткими температурами плавлення у діапазоні 0,2–1,1 °С. Результати елементного аналізу і потенціометричного титрування (табл. 3) переконливо підтверджують хімічну будову синтезованих амідоамінів. Так, в ІЧ-спектрі останніх зникла інтенсивна смуга поглинання при 1700  $\text{cm}^{-1}$ , властива карбоксильній групі. Натомість з'явилися нові смуги деформаційних коливань N–H і O–H-груп при 3290 і 3260  $\text{cm}^{-1}$ , валентних коливань вільних й асоційованих N–H-груп амінів і амідів, зокрема N–H-коливань в ділянці 1568  $\text{cm}^{-1}$  та амід I при 1649  $\text{cm}^{-1}$  [7]. Титрування підтвердило, що основними складовими

продуктів є вторинні амідні, які крім наведеної смуги, що відповідає валентним коливанням асоційованої групи C=O (амід I), характеризуються деформаційними коливаннями групи N–H (амід II) при 1541 і 1547  $\text{cm}^{-1}$ .

Дещо складнішу картину спостерігали в реакціях оксіетильованих діамінів з оліями. Усі синтезовані продукти (табл. 3, приклади 8–15) є твердими чи переважно мастилоподібними, коричневого кольору, густиною близько 936–970  $\text{kg/m}^3$ . Осаджена частина – порошкоподібна світло-жовтого кольору, інколи пухка біла.

З урахуванням жирнокислотного складу неочищеної ріпакової олії (табл. 3, приклад 8), а саме вмісту ерукової кислоти – 41,3 %, і високої кількості поліненасичених кислот (лінолева, ліноленова) при вмісті насичених кислот усього 4,1 % (табл. 1, зразок 5) для розрахунків приймали довжину вуглеводневого радикала кислот  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}$ . Тоді алкіламід  $\beta$ -(оксіетил)-етилендіаміну можна записати формулою  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Розрахований для нього елементний аналіз і знайдені величини карбону, гідрогену та нітрогену, наведені в табл. 3, вказують на добру збіжність результатів.

У рафінованій ріпаковій олії (табл. 3, приклад 9) практично відсутня ерукова кислота, тому кількість вуглецевих атомів у продукті зменшується і у середньому становить  $\text{C}_{18}$ . Водночас за високого вмісту поліненасичених кислот (лінолева, ліноленова) розрахована довжина вуглеводневого радикала кислот у середньому дорівнює  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}$ . Відповідно алкіламід  $\beta$ -(оксіетил)-етилендіаміну відповідає формулі  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Розраховані й знайдені величини C, H, N (табл. 3) підтверджують справедливості цих міркувань.

Аналогічні розрахунки, проведені для синтезованих речовин на основі неочищених і рафінованих олій з  $N,N'$ -*bis*- $\beta$ -(оксіетил)-етилендіамінами (табл. 3, приклади 10–15), показали, що в усіх випадках підтверджуються загальні закономірності і за надлишку діаміну при 175–180 °С утворюються переважно моноамідні насичених і ненасичених кислот тригліцеридів.

При інтерпретації ІЧ-спектрів цих сполук основну увагу було зосереджено на виявленні частот валентних коливань OH, C=O, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>- груп у молекулах вихідних тригліцеридів і появи характеристичних частот C–N і N–H груп в утворених органічних сполуках з амідними та амініними групами. Виявлено, що внаслідок трансамідування тригліцеридів діамінами незалежно від природи і складу олій інтенсивна смуга поглинання при 1740  $\text{cm}^{-1}$ , властива тригліцеридам, зникає. Натомість, як і в випадку з індивідуальними кислотами, з'явилися нові смуги валентних коливань C=O-груп (амід I) при 1650  $\text{cm}^{-1}$  і деформаційних коливань N–H-груп (амід II) в ділянці 1548  $\text{cm}^{-1}$ , що вказує на утворення переважно вторинних амідів [7].

Близький діапазон поглинання характерний і для NH<sub>2</sub>-груп, смуги коливання яких перекривались в

Таблиця 3. Умови синтезу, вихід і характеристика синтезованих ПАР

№ прикладу	Назва – співвідношення реагентів, моль		Умови синтезу та вихід основного продукту			Властивості ПАР				Елементний аналіз						
	Кислота чи олія	Аміни	Температура, °С	Тривалість, год	Вихід, мас. частка, %	$t_{пл.}, °С$	Кислотне число, мг КОН/г	Амінне число, мг КОН/г		Знайдено, %			Брутто-формула	Розраховано, %		
								Знайд.	Розрах.	С	Н	N		С	Н	N
1	Лауринова кислота – 1	$\beta$ -(оксіетил)-етилендіамін-2	140 180	2 6	61,2	55,5–56,0	2,31	196,04	195,87	67,03	12,10	9,36	$C_{16}H_{34}N_2O_2$	67,09	11,96	9,78
2	Те саме	N,N-біс- $\beta$ -(оксіетил)-етилендіамін-2	140 180	3 6	60,7	43,8–44,0	4,84	167,93	169,76	66,72	11,72	8,02	$C_{18}H_{38}N_2O_3$	65,41	11,59	8,48
3	Пальмітинова кислота – 1	Те саме	160 180	4 6	59,1	53,5–54,2	3,69	145,16	145,13	69,11	12,12	6,76	$C_{22}H_{46}N_2O_3$	68,35	11,99	7,25
4	Стеаринова кислота – 1	“ “	170 180	1 9	59,0	85,5–86,6	1,12	134,82	135,31	70,19	11,69	6,72	$C_{24}H_{50}N_2O_3$	69,52	12,15	6,76
5	Олеїнова кислота – 1	“ “	140 160	2 6	53,8	–	5,21	137,05	135,97	70,83	11,52	6,39	$C_{24}H_{48}N_2O_3$	69,86	11,72	6,79
6	Лінолева кислота – 1	“ “	140 150	2 4	51,3	–	7,34	134,91	136,64	70,20	11,29	6,82	$C_{24}H_{46}N_2O_3$	70,11	11,06	7,05
7	Ерукова кислота – 1	“ “	160 170	4 6	56,1	–	2,67	116,97	119,69	71,74	12,04	5,98	$C_{28}H_{56}N_2O_3$	72,03	11,94	5,41
8	Ріпакова – 1 (зразок 5)	$\beta$ -(оксіетил)-етилендіамін – 4,5	165–170	4,0	89,5	42–43	4,73	100,35	131,81	72,89	11,85	7,21	$C_{24}H_{46}N_2O_2$	73,04	11,75	7,10
9	Ріпакова – 1 (зразок 3)	Те саме	165–170	4,0	80,0	31–33	1,30	108,50	142,18	69,20	11,90	7,96	$C_{22}H_{42}N_2O_2$	72,08	11,55	7,64
10	Ріпакова – 1 (зразок 5)	N,N-біс- $\beta$ -(оксіетил)-етилендіамін – 4,5	165–170	6,0	69,8	32–34	6,14	104,70	141,11	71,32	11,81	6,73	$C_{26}H_{50}N_2O_3$	71,18	11,49	6,39
11	Ріпакова – 1 (зразок 3)	Те саме	165–170	6,0	69,6	26–29	3,06	113,08	153,06	70,94	11,69	5,90	$C_{24}H_{46}N_2O_3$	70,20	11,29	6,82
12	Ріпакова – 1 (зразок 4)	“ “	165–170	6,0	67,9	34–35	3,67	114,6	152,22	70,18	12,09	8,35	$C_{21}H_{42}N_2O_2$	71,14	11,94	7,90
13	Ріпакова – 1 (зразок 6)	“ “	165–170	6,0	69,2	34–36	5,45	114,2	153,06	69,8	11,7	8,1	$C_{22}H_{44}N_2O_2$	71,69	12,03	7,60
14	Соняшникова – 1 (зразок 2)	N,N-біс- $\beta$ -(оксіетил)-етилендіамін – 4,5	165–170	6,0	69,8	30–33	3,18	96,15	127,04	68,34	12,06	7,28	$C_{24}H_{48}N_2O_3$	69,86	11,72	6,79
15	Соняшникова – 1 (зразок 1)	Те саме	165–170	6,0	69,6	29–31	1,72	104,50	136,64	68,92	11,92	7,46	$C_{24}H_{46}N_2O_3$	70,20	11,29	6,82

ділянці  $1466\text{ см}^{-1}$  з деформаційними коливаннями метиленових  $\text{CH}_2$ -груп. Водночас валентні коливання  $\text{C-O}$  і деформаційні коливання  $\text{O-H}$ -груп високої інтенсивності в ділянці  $1056$  і  $1059\text{ см}^{-1}$  вказують на наявність гідроксисполук типу спиртів.

Висока концентрація довгих вуглеводневих ланцюгів беззаперечно визначається смугами високої інтенсивності в ділянці  $2927$ – $2928$  і  $2855$ – $2856\text{ см}^{-1}$ , які характерних для валентних коливань  $\text{C-H}$ -зв'язків метиленових і метильних груп вуглеводневих ланцюгів. Крім того, симетричні деформаційні коливання  $\text{CH}_3$ -груп постійно прописуються слабкими смугами при  $1378\text{ см}^{-1}$ , а метиленових – при  $1466\text{ см}^{-1}$ .

Наявність широкої смуги, найхарактернішої для спектрів  $\text{N,N}'$ -*bis*-(оксіетил)алкіламідоетиламінів, в ділянці  $3322$ – $3332\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням  $\text{OH}$  гідроксисполук, засвідчує міжмолекулярну взаємодію між  $\text{NH}\cdots\text{OH}$  й  $\text{OH}\cdots\text{OH}$  з утворенням поліасоціатів завдяки водневим зв'язкам. На це вказують і коливання валентних  $\text{C-O}$  і деформаційних  $\text{O-H}$ -груп високої інтенсивності в ділянці  $1056$  і  $1059\text{ см}^{-1}$ , а також смуги коливання асоційованих  $\text{N-H}$ -груп в амінах і амідах, які перекриваються розглянутою широкою смугою [7].

Наявність вільних груп  $\text{N-H}$  амінів і амідів та їх асоціатів з  $\text{OH}$ -групами реєструється і в ділянці  $3311$ ,  $3313\text{ см}^{-1}$ . Розширеність і висока інтенсивність цієї смуги поглинання, ймовірно, вказують і на утворення поліасоціатів між гідроксильними групами основної сполуки й частково молекулами гліцерину, що утворюється у процесі синтезу і повністю не видаляється з продуктів реакції. На нашу думку, саме цим можна пояснити певні розходження розрахованих і знайдених величин карбону і нітрогену.

Водночас оскільки за результатами титрування лужні числа відрізняються від розрахованих, а у спектрах окремих сполук чітко фіксується смуга  $1622\text{ см}^{-1}$ , що відповідає структурі імідозоліну, ми передбачаємо, що поряд з амідопохідними утворюється і певна кількість імідозолінів, що потребує додаткових хроматографічних, хроматомас- і ЯМР-спектроскопічних досліджень.

Таким чином, проведений елементний аналіз, потенціометричне титрування та ІЧ-спектри вказують на наявність у складі синтезованих продуктів на основі олій функціональних кисневмісних  $\text{OH}$ - і  $\text{CO-N}$ -груп, вторинних і третинних амінів, а отже, ці ПАР являють собою складну суміш ациклічних (гідроксо) амідоамінів та їх поліасоціатів, в тому числі із залишковим гліцерином і циклічними імідозолінами, які в лужних або кислотних середовищах легко гідролізують до поверхнево-активних амідоамінів. Проте, попередні дослідження показали, що завдяки однорідності утвореної суміші речовин і добрій розчинності їх у більшості вуглеводнів як нафтового походження, так і в біодизелі в аспекті практичного використання ПАР є ефективними емульгаторами-стабілізаторами інверт-

емульгаторами-стабілізаторами інвертних емульсій та мікроемульсій, інгібіторами корозії, бактерицидами, адгезивами і гідрофобізаторами. Важливим є й те, що ефективність сумішей виявилася вищою ніж окремих ПАР на базі індивідуальних кислот, що дає змогу спростити і здешевити виробництво цих продуктів, а головне – уникнути утворення побічних продуктів, які забруднюють навколишнє середовище.

Дослідження властивостей синтезованих ПАР і створених на їх основі емульсійних систем показали, що за об'ємної частки емульгатора-стабілізатора  $1\%$  й співвідношенням фаз “вода/олія” =  $60/40\%$  емульсії характеризуються високою стійкістю до розділення фаз і термостабільністю при забезпеченні надійного антикорозійного захисту сталі-3 від корозії. Завдяки високій сорбційній активності відносно твердих поверхонь кремнезему і щебеню вони перспективні і як гідрофобізатори порід-колекторів вуглеводнів і бетону, можуть бути використані для водоізоляційних робіт у нафтогазоконденсатних свердловинах, а також у процесах виготовлення залізобетонних конструкцій і асфальтобетонного покриття. Наприклад, уведення ПАР до дорожнього бітуму концентрацією  $0,7$ – $1,5\%$  підвищує його адгезію до кам'яних матеріалів від  $35$  до  $90$ – $97\%$ . При цьому біорозщеплюваність присадки для нафтових аналогів збільшується з  $35$  до  $87$ – $93\%$ . Зчеплення бітуму зі щебенем за наявності адгезійної присадки після прогріву при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $5$  год залишається на рівні  $85$ – $95\%$ , а за показником тривалої (протягом  $15$  діб) водостійкості визначено на рівні  $0,8$ – $0,9$ , тобто присадка має високу термостабільність та істотно уповільнює набрякання і водонасичення асфальтобетонних сумішей.

Отже, запропоновані ПАР з поліпшеною біорозщеплюваністю є ефективними заміниками нафтохімічних аналогів і можуть бути використані як емульгатори-стабілізатори інвертних технологічних систем в ускладнених термобаричних умовах розробки нафтогазоконденсатних покладів чи як гідрофобізатори та адгезійні добавки у водоізоляційних композиціях і дорожніх бітумах.

### Висновки

1. Трансамідуванням індивідуальних жирних кислот і безпосередньо тригліцеридів олій оксіетильованими діамінами синтезовано ПАР комплексної дії: емульгатори-стабілізатори інвертних емульсій і мікроемульсій, гідрофобізатори дисперсних систем, інгібітори корозії та адгезиви.

2. Дослідженнями властивостей синтезованих ПАР вперше встановлено, що порівняно з відомими нафтохімічними реагентами дисперсні системи на їх основі мають високу агрегативно-седиментаційну і термічну стабільність, що дає змогу рекомендувати їх для проведення тривалих технологічних процесів в ускладнених термобаричних умовах, зокрема під час глушіння та розкриття свердловин, а також як адгезійні добавки до бітумів.

1. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л., *Хім. пром-сть України*, 2008, (3), 39–42.
2. Поп Г.С., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 21–26.
3. Поп Г.С., *Хім. пром-сть України*, 2006, (5), 22–29.
4. Поп Г.С., *Нафт. і газ. пром-сть України*, 2004, (1), 61–64.
5. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю.. *Пат. на корисну модель № 34191 України МПК (2006), C09K8/00. Опубл. 25.07.2008. Бюл. № 14.*
6. Ладурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурич А.А., *Практические работы по химии природных соединений. Вып. 1. Методы выделения, разделения и идентификации*, Москва, Высш. шк., 1961.
7. Беллами Л., *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул*, Москва, Мир, 1971.

Надійшла до редакції 23.04.2009 р.

## Трансамидирование жирных кислот и триглицеридов масел оксиэтилированными этилендиаминами

*Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачевская, Р.И. Малая*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 559-60-59*

Трансамидированием индивидуальных жирных кислот и непосредственно триглицеридов масел оксиэтилированными этилендиаминами синтезированы поверхностно-активные вещества комплексного действия: эмульгаторы-стабилизаторы инвертных эмульсий и микроэмульсий, гидрофобизаторы дисперсных систем, ингибиторы коррозии и адгезивы. Исследованием свойств синтезированных поверхностно-активных веществ установлено, что дисперсные системы на их основе обладают высокой агрегативно-седиментационной и термической стабильностью, что позволяет рекомендовать их для проведения длительных технологических процессов в осложненных термобарических условиях, в которых известные нефтехимические реагенты малоэффективны.

## Transamidation of fat acids and oil threeglycerides by oxyethyl ethylendiamines

*G.S. Pop, L.Ju. Bodachivska, R.I. Mala*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59*

By means of transamidation of individual fat acids and triglyceride oil as it is by oxyethylized ethylenediamine the surfactants of complex influence has been synthesized: emulsifier-stabilizer of invert emulsions and microemulsions, oil wetting agent of the dispersible systems, inhibitors of corrosion and adhesive. The research of properties of the synthesized surfactant has revealed, that the dispersible systems on their basis possess high aggregative-sedimentation and thermal stability, that allows to recommend them for the protracted technological processes in the complicated thermobaric conditions under which the known petro-chemical reagents are next to ineffective.

## $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , нанесений на SiC, як активний каталізатор окиснення CO

О.В. Іщенко<sup>1</sup>, П.М. Силенко<sup>2</sup>, Т.М. Захарова<sup>1</sup>, А.В. Яцимирський<sup>1</sup>, А.М. Шлапак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 64; тел. 239-33-16

<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
Україна, 03142 Київ, вул. Крижанівського, 3

Вивчено каталітичну активність і поверхневі властивості сформованих на нановолокнах SiC і  $\beta$ -SiC Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів реакції окиснення CO. Показано, що кислотна обробка нановолокон карбіду силіцію сприяє утворенню на поверхні носія кристалічної фази  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , яка є каталітично активною у цій реакції.

Одним із ключових питань екологічного каталізу є реакція окиснення CO. Водночас, ця реакція є модельною для вивчення гетерогенно–каталітичних закономірностей. В світовій практиці окиснення CO найпоширенішими є каталізатори на основі платини, паладію та інших дорогоцінних матеріалів. З урахуванням зростання значущості даної реакції, зокрема, через необхідність окиснення CO у викидних газах автотранспорту, в останнє десятиліття інтенсивно проводять дослідження, спрямовані на розробку дешевших каталізаторів.

У роботі [1] було показано, що синтезований в лабораторії хімічного факультету Київського національного університету ім. Тараса Шевченка Cu–Co–Fe-оксидна композиція складу, мас. частка, %: Cu – 90,25; Co – 4,75; Fe – 5,00 (фазовий склад 85 %  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  і 15 % CuO) є високоефективною системою окиснення CO. При розробці власне каталізатора окиснення CO потрібно визначитись щодо носія активної фази. Особливо це важливо у тих випадках, коли такі системи використовують для окиснення CO, розігрітого до 200–300 °C. В даній роботі в ролі носія використовували нановолокна карбіду силіцію – SiC і  $\beta$ -SiC. Наведено результати дослідження з формування оксидних каталізаторів на необроблених нановолокнах SiC (серія I), на протравлених фтороводновою кислотою (серія II), сумішшю кислот (HF + HNO<sub>3</sub>) (серія III), а також на технічному  $\beta$ -SiC (серія IV). Нановолокна карбіду силіцію було виготовлено в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України методом газофазного хімічного осадження термічним розкладанням метилтрихлорсилану. Синтез нановолокон карбіду силіцію (SiC) проводили за температури 1300 °C з використанням залізного каталізатора [2–4]. Карбід силіцію як носій активної фази було обрано з урахуванням того, що він є тугоплавким (плавиться з розкладанням при 2830 °C), має винятково високу мікротвердість (33400 Мн/м<sup>2</sup>), є стійким щодо окиснення до температури 900–1000 °C й інертним у багатьох агре-

сивних середовищах.

### Експериментальна частина

Зразки серій I і IV готували методом просочування нановолокон SiC і порошку  $\beta$ -SiC розчинами солей металів (використовували нітрати Cu, Co, Fe із заданим співвідношенням металів) з наступними упарюванням і висушуванням при 120 °C протягом 8 год. Нановолокна SiC серії II спочатку обробляли фтороводновою кислотою, після чого здійснювали ті ж самі операції, що й для зразків серії I. Нановолокна SiC серії III спочатку обробляли сумішшю кислот (HF + HNO<sub>3</sub>) упродовж 20 год при 90 °C, а відтак синтез продовжували, як описано для зразків серій I, II і IV. Масова частка активної маси становила 10, 20, 25 та 30 %.

Каталітичну активність вивчали на установці проточного типу за атмосферного тиску з хроматографічним аналізом газової суміші. Реакційна суміш складала 20 % O<sub>2</sub>, 2 % CO, 78 % He. Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення CO в CO<sub>2</sub> ( $t^{100}$ ).

Морфологію вихідних нановолокон SiC і SiC зі сформованою активною фазою досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEM 100 – CX 11.

Фазовий склад каталізаторів визначали за даними рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-4-07 із використанням фільтрованого Co K $\alpha$ -випромінювання.

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчали методом програмованої термодесорбції (ТД) з використанням мас-спектрометра MX 7304A, як детектора часточок, що десорбуються. Значення питомої поверхні визначали за низькотемпературною адсорбцією аргону.

### Результати та їх обговорення

Результати ТЕМ-досліджень синтезованих зразків наведено на рис. 1. Із фотографії вихідних нановолокон SiC (рис. 1, а), видно, що вони характеризуються діаме-



а



б



в

**Рис. 1.** ТЕМ-зображення нановолокон SiC: *а* – вихідні SiC волокна; *б* – нановолокна, оброблені сумішшю кислот (серія III); *в* – SiC-нановолокна серії II зі сформованою активною фазою  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

трами 10–100 нм, довжиною до декількох десятків мікрометрів і мають як прямолінійну, так і криволінійну форми.

На рис. 1, *б* наведено результати ТЕМ-досліджень для нановолокон, оброблених сумішшю кислот (серія III). Видно, що на поверхні нановолокон утворюються заглибини завширшки від 40 до 100 нм. На рис. 1, *в* подано ТЕМ-зображення SiC-нановолокон серії II із сформованою активною фазою  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ . ТЕМ-зображення у темному полі (рис. 1, *в*) засвідчує, що вона має кристалічну будову.

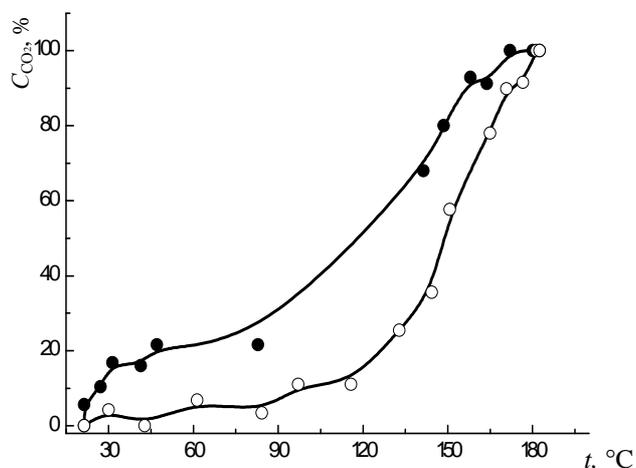
Рентгенофазовим аналізом показано, що при нанесенні Cu–Co–Fe-оксидної системи на необроблені кис-

лотами нановолокна SiC та  $\beta$ -SiC (серії I і IV) на поверхні утворюється високодисперсна фаза CuO (параметри ґратки:  $a = 0,46903$  нм,  $b = 0,51338$  нм,  $c = 0,34316$  нм,  $\gamma = 99,767^\circ$ ), в якій іони Cu частково заміщені іонами Co і Fe.

На поверхні зразків серій II і III після кислотної обробки вихідних SiC-нановолокон утворюються заглибини, завдяки яким і формується активна фаза  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , в якій іони Cu частково заміщені іонами Co і Fe, що підтверджує рентгенофазовий аналіз (параметри ґратки  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ :  $a = 0,56132$  нм,  $b = 0,69560$  нм,  $c = 0,60986$  нм,  $\gamma = 92,350^\circ$ ).

На рис. 2 наведено характерну залежність ступеня перетворення CO в  $\text{CO}_2$  для зразків, синтезованих із нанесенням активної фази на нановолокна SiC серії III. З цих даних видно, що температура 100 %-го перетворення CO в  $\text{CO}_2$  для зразка масовою часткою активної фази 25 % дорівнює  $180^\circ\text{C}$ . Для всіх досліджених зразків на кривих залежності ступеня перетворення від температури спостерігається гістерезис “проти годинникової стрілки”, існування якого можна пояснити наявністю на поверхні слабо хемосорбованих фрагментів, що мають водень у своєму складі. Ці радикали і є ініціаторами окиснення CO в об’ємі газової фази за ланцюговим гетерогенно-гомогенним механізмом [5]. Значення активності для вивчених зразків подано в таблиці.

На рис. 3 наведено термодесорбційні спектри  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  й атомарного кисню з поверхні зразків. Характерною особливістю для всіх зразків є відсутність десорбції молекулярного кисню з поверхневого шару. Спектри ТД зафіксували лише атомарний кисень у невеликих кількостях у всьому дослідженому інтервалі температур для всіх вивчених зразків. Вода десорбується з поверхневого шару необроблених носіїв і катализаторів серії I у великій кількості у всьому дослідженому інтервалі температур від 20 до  $800^\circ\text{C}$  (рис. 3, *а*).



**Рис. 2.** Залежність ступеня перетворення CO в  $\text{CO}_2$  (%), від температури для зразка з масовою часткою активної фази 25 %, нанесеної на нановолокна SiC серії III: ● – підвищення температури; ○ – зниження температури

Таблиця. Температури 100%-го перетворення ( $t^{100}$ ) і температури максимумів десорбційних піків  $\text{CO}_2$  ( $t_m$ ) для  $\text{Cu-Co-Fe}$  оксидних катализаторів, нанесених на карбід силіцію

Кількість активної маси, мас. частка, %	$t^{100}$ , °C	$t_m$ , °C			
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
0	5 % перетв. при 400 °C	–	–	300	510
		Серія I			
10	260	90 м.і.	–	210, і., 280 і.	485 м.і.
20	230	70 м.і.	–	260 і.	370 м.і, 670 м.і.
		Серія II			
25	212	100 м.і.	190 і.	–	620 м.і., 740 м.і.
30	210	100 м.і.	180 і.	–	610 м.і., 750 м.і.
		Серія III			
25	180	–	173 і.	275 і.	446, 540, 600, 664, 750 м.і.
		Серія IV			
5	80 % перетв.	–	–	–	292 м.і.
10	161	–	–	210 і.	300 м.і.
15	206	–	–	210 і.	290 м.і.
20	184	–	–	200 і.	300 м.і.

Примітка: і. – інтенсивний пік, м. і. – мало інтенсивний пік.

Для зразків серій II і III вода десорбується до 250 °C. За даними ТД, з поверхневого шару чистих носіїв до і після роботи в реакційному середовищі CO десорбується при 280 та 500 °C.

Піки  $\text{CO}_2$  на спектрах ТД асиметричні, що спричинено молекулярним характером десорбції. У попередніх роботах показано [5], що процес утворення  $\text{CO}_2$  відбувається за рахунок стадійного механізму з початковою адсорбцією CO на поверхневих атомах кисню, в результаті якої утворюються достатньо стійкі інтермедіати  $\text{CO}_2$ . За значеннями енергії зв'язку їх можна розділити на групи. Розраховані значення енергії активації десорбції ( $E_d$ ) відповідають таким  $\alpha$ -формам  $\text{CO}_2$ :

$\alpha_1$ -форма –  $E_d < 110$  кДж/моль, ( $t_m < 110$  °C);

$\alpha_2$ -форма –  $E_d = 110$ – $150$  кДж/моль, ( $t_m = 110$ – $200$  °C);

$\alpha_3$ -форма –  $E_d = 150$ – $210$  кДж/моль, ( $t_m = 200$ – $300$  °C);  
 $\alpha_4$ -форма –  $E_d > 210$  кДж/моль, ( $t_m > 300$  °C).

Пік з найнижчим значенням  $t_m$ , позначений як  $\alpha_1$ -форма, відповідає фізично адсорбованому  $\text{CO}_2$ . Інші, стійкіші інтермедіати  $\text{CO}_2$ , – хемосорбованим формам ( $E_d > 110$  кДж/моль).

У поверхневому шарі чистих носіїв спостерігають лише  $\alpha_3$ - і  $\alpha_4$ -форми  $\text{CO}_2$ . З даних рис. 3 і таблиці видно, що з поверхневого шару зразків серії I десорбуються  $\alpha_1$ ,  $\alpha_3$  і  $\alpha_4$ -форми  $\text{CO}_2$ . Для зразків серії II зникає  $\alpha_3$ -форма  $\text{CO}_2$  та виникає  $\alpha_2$ -форма, а для зразків серії III  $\text{CO}_2$  десорбується в  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  і  $\alpha_4$ -формах, нарешті, для зразків серії IV десорбція  $\text{CO}_2$  відбувається тільки в  $\alpha_3$  і  $\alpha_4$ -формах.

Як показано раніше [6],  $\alpha_2$ -форма відповідає хемо-

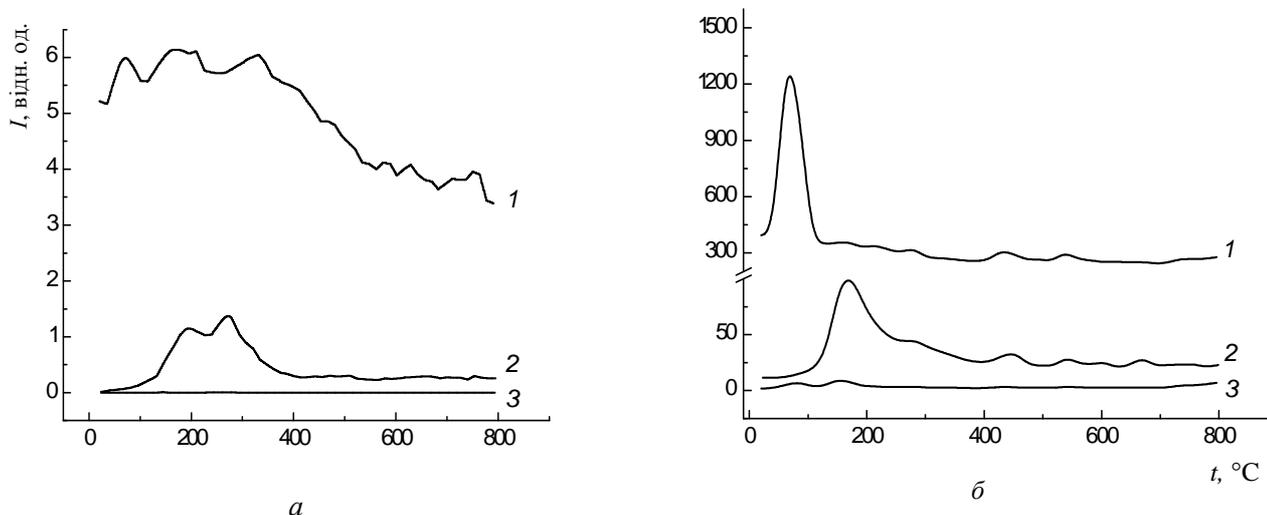


Рис. 3. Спектри ТД  $\text{CO}_2$  з поверхні зразків серій I і III з масовою часткою активної фази 10 % (а) і 25 % (б), відповідно, до роботи в реакції окиснення CO: 1 –  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{CO}_2$ ; 3 – атомарний кисень

сорбованому СО на одному хемосорбованому атомі кисню,  $\alpha_3$ -форма  $\text{CO}_2$  – це СО, хемосорбований на двох атомах кисню з більшою енергією активації десорбції (двоточкова),  $\alpha_4$ -форма виявляється на спектрах ТД сумісно з  $\alpha_3$ -формою за високих температур і, з нашого погляду, не бере участі в каталітичному процесі. Ця форма  $\text{CO}_2$  – хемосорбовані лактонні й карбонільні групи на самому носії.

Потрібно відзначити, що для зразків серій II і III на повному спектрі ТД одночасно маємо термодесорбційні піки  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  й атомарного кисню при 190 °С з однаковими значеннями енергії активації десорбції. Це достатньо важливий момент для каталізу, він спостерігається лише для зразків, що піддавались кислотній обробці. Можна припустити, що утворення в поверхневому шарі зразків, які оброблялись фтороводневою кислотою і сумішшю кислот, кристалічної фази  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , в якій іони Cu частково заміщені іонами Co і Fe, приводить до утворення на поверхні активних центрів, які й сприяють підвищенню каталітичної активності.

#### Висновки

За даними рентгенофазового аналізу, в поверхневому шарі катализатора, сформованого на нановолокнах SiC без їх попередньої обробки кислотами, а також для  $\beta$ -SiC, утворюється фаза CuO, в якій іони Cu частково заміщені на Co і Fe. У результаті цього СО, адсорбуючись на поверхні катализатора, утворює порівняно міцно зв'язані комплекси ( $\alpha_3$ -форма  $\text{CO}_2$ ), які десорбуються за високих температур, що й призводить до зниження каталітичної активності. При попередній обробці нановолокон SiC фтороводневою кислотою і

сумішшю кислот ( $\text{HF} + \text{HNO}_3$ ) поверхневий шар нановолокон частково розчиняється, виникають заглибини, на яких, за даними рентгенофазового аналізу, утворюється фаза  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , де іони Cu частково заміщені іонами Co і Fe. Адсорбуючись на цих активних центрах, СО утворює не так міцно зв'язані з поверхнею комплекси ( $\alpha_2$ -форма  $\text{CO}_2$ ), які десорбуються за нижчих температур, що підвищує каталітичну активність зразків.

Таким чином, кислотна обробка нановолокон карбиду силіцію сприяє утворенню на поверхні носія кристалічної фази  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , в якій іони Cu частково заміщені іонами Co і Fe і яка є каталітично активною в реакції окиснення СО.

1. Яцимирський В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В., *Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь*, ВПЦ "Київський університет", 2003, 27–30.

2. Силенко П.М., Шлапак А.Н., Томила Т.В. и др., *Неорг. матеріали*, 2008, **44** (4), 455–461.

3. Покропивний В.В., Силенко П.М., *Теорет. и експерим. химия*, 2006, **42** (1), 3–13.

4. Силенко П.М., Шлапак А.Н., Окунь И.Ю., *Международ. конф. "Современное материаловедение: достижения и проблемы"*, Тез. докл., 2005, 26–30 сент, Киев, 742–743.

5. Яцимирський В.К., Ищенко Е.В., Гайдай С.В., *Теорет. и експерим. химия*, 2005, **41** (5), 323–327.

6. Ищенко Е.В., Яцимирський В.К., Дяченко А.Г. и др., *Там же*, 2006, **42** (4), 222–226.

Надійшла до редакції 07.04.2009 р.

## $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , нанесенный на SiC, как активный катализатор окисления СО

Е.В. Ищенко<sup>1</sup>, П.М. Силенко<sup>2</sup>, Т.М. Захарова<sup>1</sup>, А.В. Яцимирский<sup>1</sup>, А.Н. Шлапак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 64; тел. 239-33-16

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Украина, 03142 Киев, ул. Кржижановского, 3

Изучены каталитическая активность и поверхностные свойства сформированных на нановолокнах карбида кремния и  $\beta$ -SiC Cu–Co–Fe оксидных катализаторов реакции окисления СО. Показано, что кислотная обработка нановолокон карбида кремния способствует образованию на поверхности носителя кристаллической фазы  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , которая каталитически активна в реакции окисления СО.

## $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , supported on SiC, as active catalyst of the CO oxidation

E.V. Ischenko<sup>1</sup>, P.M. Sylenko<sup>2</sup>, T.M. Zakharova<sup>1</sup>, A.V. Yatsimirsky<sup>1</sup>, A.M. Shlapak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kyiv, Taras Shevchenko National University, 64, Volodimirska Str., Kyiv 01601, Ukraine, Tel. 239-33-16

<sup>2</sup>Frantsevych Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, 3, Krzhizhanovsky Str., Kyiv 03142, Ukraine

Catalyst activity and superficial properties of Cu–Co–Fe oxide catalyst of the CO oxidation reaction, formed on the SiC nanofibers and  $\beta$ -SiC, have been studied. It has been shown, that acidic treatment of the silicon carbide nanofibers promotes the formation of crystalline  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  phase on the supporter surface, which is catalytically active in the reaction of CO oxidation.

## Влияние условий формирования на активность нанесенного на терморасширенный графит оксидного Cu–Co–Fe-катализатора в реакции окисления CO

*Е.В. Ищенко<sup>1</sup>, Л.Ю. Мацуй<sup>2</sup>, С.В. Гайдай<sup>1</sup>, Л.Л. Вовченко<sup>2</sup>, Т.В. Карташова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, химический факультет, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 64; тел. 239-33-16

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет, Украина, 03680 Киев, просп. Глушкова, 2

Синтезированы нанесенные на терморасширенный графит оксидные Cu–Co–Fe-катализаторы. При разработке условий синтеза изменяли способы обработки графита и варьировали количество нанесенной активной фазы. Полученные образцы исследовали на каталитическую активность в реакции окисления CO. Состояние поверхности нанесенных на терморасширенный графит оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов изучали методами термодесорбции и электронной микроскопии. Установлено, что для улучшения свойств оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов, нанесенных на данный графит, необходима дополнительная обработка носителя кислотой. Установлено, что CO<sub>2</sub> десорбируется с поверхности изученных катализаторов в α<sub>2</sub>- и α<sub>3</sub>-формах. Активность образца зависит от количества α<sub>2</sub>-формы, количества нанесенного активного компонента, а также от методики нанесения.

Решению экологических вопросов уделяется большое внимание. Окисление CO в CO<sub>2</sub> — весьма удобная для теоретического объяснения модельная гетерогенно-каталитическая реакция, которая лежит в основе одного из главных экологически значимых процессов.

Достаточно известными катализаторами окисления CO в CO<sub>2</sub> являются оксиды переходных металлов. Значительный интерес представляют смешанные оксидные катализаторы, которые успешно конкурируют с традиционными платиновыми и палладиевыми [1–3].

В последнее время перспективным является синтез нанесенных катализаторов. Во-первых, с самого начала они формируют гетерогенную структуру, во-вторых, позволяют резко увеличить дисперсность, а следовательно, и поверхность, активной фазы.

В настоящей работе в качестве носителя использовали подверженный термической обработке природный графит [4].

Ранее проведенные исследования показали [5], что активным массивным катализатором окисления CO в CO<sub>2</sub> является многокомпонентный образец с содержанием Cu – 90,25; Co – 4,75; Fe – 5,00. Этот катализатор уже при 100 °C полностью превращает CO в CO<sub>2</sub>. Именно такое соотношение металлов было взято за основу для приготовления нанесенных оксидных катализаторов.

### Экспериментальная часть

Нанесенные на терморасширенный графит (ТРГ) оксидные Cu–Co–Fe-образцы синтезировали в несколько этапов:

1. Подготовка поверхности углеродного носителя термохимической обработкой, которую осуществляли

последовательным окислением азотной и серной кислотами пропиткой раствором каждой из них с последующей промывкой водой до pH 5,5 и сушкой при 100–120 °C на протяжении 8 ч.

2. Пропитка окисленного графитового материала водным раствором солей (нитратов Cu, Co, Fe) в соответствующих соотношениях. При пропитке раствор соли диффундирует в поры графита. Определяющими факторами процесса являются температура и время. Продолжительность пропитки составила 6 ч. При пропитке также использовали диспергатор.

3. Сушка пропитанного ТРГ при 80–100 °C в течение 1–4 ч.

4. Термообработка пропитанного ТРГ на воздухе с целью разложения нитратов металлов до оксидов или других сложных соединений.

Состав полученных образцов и условия их приготовления приведены в таблице.

Активность синтезированных образцов в реакции окисления CO молекулярным кислородом изучали в проточном реакторе с хроматографическим контролем состава реакционной смеси (2 % CO, 20 % O<sub>2</sub>, 78 % He) — хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Мерой каталитической активности была температура 100 %-го превращения CO в CO<sub>2</sub> ( $t^{100}$ ).

Исследование морфологии графитовой поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-840 (Japan).

Состояние поверхности образцов изучали термодесорбционным (ТД) методом при линейном нагреве (0,17 К/с) с применением масс-спектрометра МХ7304А для регистрации десорбирующихся частиц. После ис-

## Методики получения и состав образцов. Температуры 100 %-го превращения и максимумов десорбции

№ образца	Метод получения	Массовая доля активной массы, %	$t^{100}$ , °C	Температура максимумов пиков десорбции CO <sub>2</sub> $t_m$ , °C			
				$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
1	ТРГ+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; термоудар (800 °C, 12 с)	47,0	255	–	241	267, 315, 405	–
2	ТРГ+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; термообработка (200 °C, 4 ч)	51,0	210	–	247	315, 410	–
3	ТРГ <sub>д</sub> +Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; пропитка в диспергаторе (4 ч), термообработка (800 °C, 12 с)	48,0	215	–	–	266, 310, 367	–
4	ТРГ <sub>д</sub> +Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; пропитка в диспергаторе (4 ч), термообработка (200 °C, 4 ч)	52,4	195	100	202	270	–
5	ТРГ+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; пропитка (24 ч), промывка водой, сушка ( $t = 80-100$ °C), термообработка (180 °C, 1 ч)	15,0	240	–	167, 203, 240,	280, 365, 405	–
6	ТРГ+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; пропитка (24 ч), промывка водой, сушка ( $t = 80-100$ °C), термообработка (180 °C, 1 ч)	56,0	165	–	225	260, 315	–
7	ТРГ, обработанный H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , термоудар (800 °C, 12 с)+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; пропитка в диспергаторе (4 ч), сушка (100 °C), термообработка (180 °C, 1 ч)	51,0	183	–	230	320, 430	–
8	ТРГ, обработанный HNO <sub>3</sub> , термоудар (800 °C, 12 с)+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; пропитка в диспергаторе (4 ч), сушка (100 °C), термообработка (180 °C, 1 ч)	57,0	130	–	240	330, 420	–
9	ТРГ, обработанный HNO <sub>3</sub> , термоудар (800 °C, 12 с)+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; обычная пропитка (6 ч), сушка ( $t = 80-100$ °C, 1 ч)	10,0	400	100	–	300, 380	–
10	ТРГ, обработанный HNO <sub>3</sub> , термоудар (800 °C, 12 с)+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; обычная пропитка (6 ч), сушка ( $t = 80-100$ °C, 1 ч)	20,0	281	100	–	290, 330	–
11	ТРГ, обработанный HNO <sub>3</sub> , термоудар (800 °C, 12 с)+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; обычная пропитка (6 ч), сушка ( $t = 80-100$ °C, 1 ч)	40,0	206	90	–	230, 300	530
12	ТРГ, обработанный HNO <sub>3</sub> , термоудар (800 °C, 12 с)+Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; обычная пропитка (6 ч), сушка ( $t = 80-100$ °C, 1 ч).	50,0	192	100	190	260, 470	–

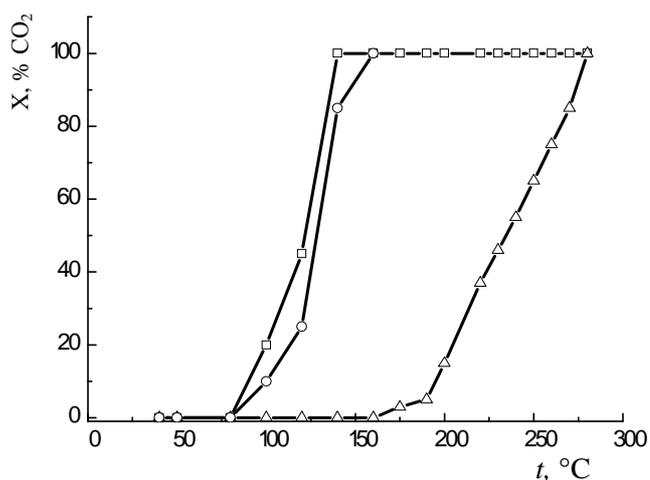
следования каталитической активности образцы переносили в кварцевую кювету, в которой снимали ТД-спектры H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и атомарного кислорода.

Фазовый состав катализаторов определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного Co K <sub>$\alpha$</sub> -излучения.

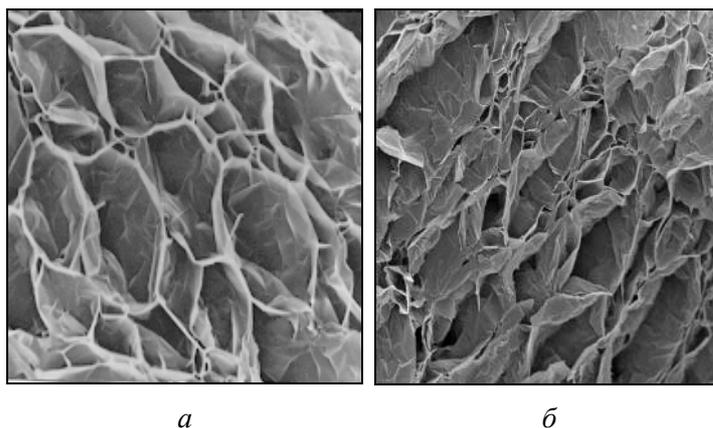
#### Результаты исследования и их обсуждение

Прежде всего следует отметить, что ТРГ проявлял некоторую активность в исследуемой реакции: в интервале температур 270–400 °C наблюдалось медленное увеличение количества CO<sub>2</sub>, а при 400 °C зафиксирована 90 %-я степень превращения. На температурных зависимостях степени превращения CO в CO<sub>2</sub> для всех нанесенных на ТРГ образцов отмечался гистерезис

(рис. 1), причем петля гистерезиса для первого и второго подъемов температуры разная: после приработки катализатора температура 100 %-го превращения CO в CO<sub>2</sub> смещалась в сторону низких температур, т.е. петля гистерезиса уменьшалась, и не изменялась при последующих подъемах температуры. Это свидетельствует о формировании катализаторов в реакционной среде во время первого подъема температуры. Наблюдаемый гистерезис “против часовой стрелки” связан с присутствием в поверхностном слое катализаторов слабо хемосорбированных фрагментов, которые содержат водород. Эти радикалы являются инициаторами выхода реакции в объем и протекания ее по цепному механизму, что соответствует гетерогенно-



**Рис. 1.** Температурные зависимости степени превращения CO в CO<sub>2</sub> для образца 8 (Cu–Co–Fe-оксидная система, нанесенная на ТРГ: Δ – первое повышение температуры; ○ – второе повышение температуры; □ – спуск температуры



**Рис. 2.** Фрагменты поверхности частиц исходного ТРГ (а) и ТРГ, окисленного азотной кислотой с последующей термообработкой при 800 °C (б)

гомогенному механизму окисления CO [6].

Наиболее активными оказались (таблица) образцы 6–8, что можно объяснить присутствием большого (> 50 %) количества активной фазы. Образец 2 содержал такое же количество последней, что и образец 7, но разница в активности этих катализаторов составила свыше 30 °C: в случае образца 7 ТРГ обрабатывали серной кислотой и прокалывали при 900 °C, а потом наносили оксиды. Очевидно, такая предварительная обработка ТРГ положительно повлияла на увеличение каталитической активности.

Самой высокой активностью, т.е. минимальным значением  $t^{100}$ , обладал образец 8. Он содержал самое большее количество 57 % активной фазы и уже при 130 °C полностью превращал CO в CO<sub>2</sub>. При получении образца 8 ТРГ, перед нанесением на него активной фазы, обрабатывали азотной кислотой с последующим прокалыванием при 900 °C. Пропитку проводили в диспергаторе. Температурная зависимость степени превращения CO в CO<sub>2</sub> для данного образца представлена на рис. 1.

Электронно-микроскопическим исследованием исходного ТРГ (рис. 2, а) и ТРГ, обработанного азотной кислотой с последующей термообработкой при 900 °C (рис. 2, б), обнаружены значительные изменения в морфологии графитовой поверхности: термохимическая обработка исходного графита повышала дефектность поверхности, т.е. приводила к образованию выступов, углублений, шероховатости. Возникшие дефекты на поверхности можно рассматривать как активные центры, необходимые для закрепления на ТРГ ионов металла.

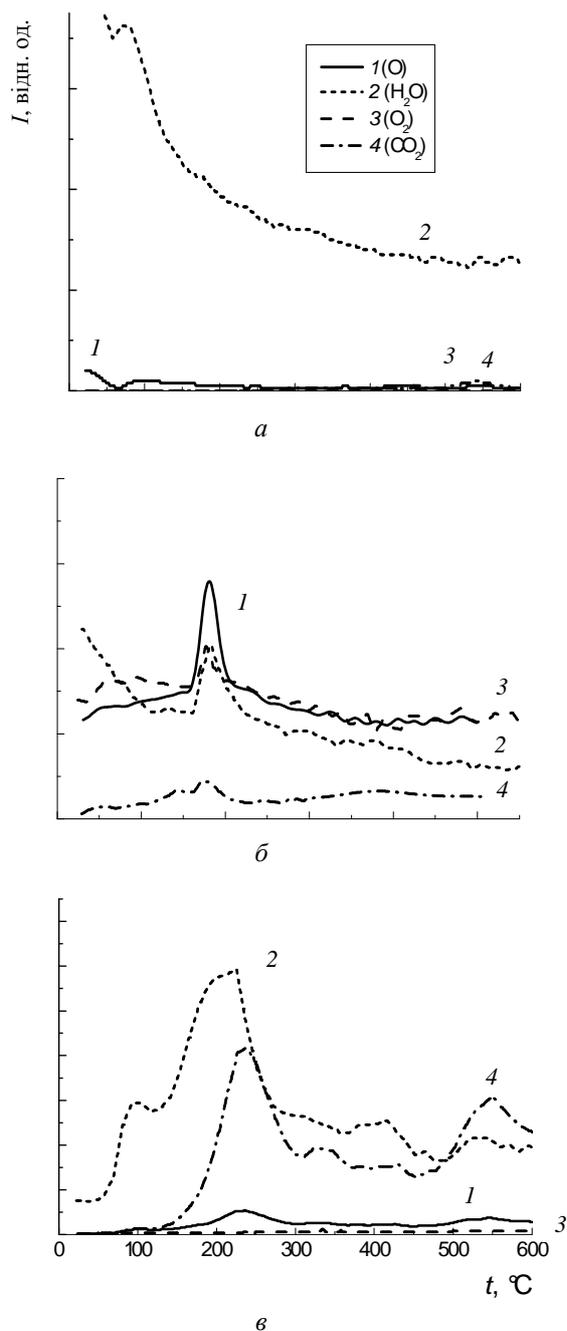
Ввиду того, что образец 8 показал высокую каталитическую активность, были приготовлены дополнительно четыре катализатора с одним и тем же ТРГ, окисленным азотной кислотой, но с разным количеством нанесенной активной фазы: образцы 9 – 12.

Наиболее активным ( $t^{100} = 192$  °C) среди последних оказался образец 12 с массовой долей активного компонента 50 %. Разницу в более 60 °C значений  $t^{100}$  для образцов 8 и 12 при близких количествах активной фазы мы усматриваем в отличиях методик нанесения металлов: пропитка в диспергаторе и обычная пропитка для образцов 8 и 12 соответственно.

У катализаторов с относительно небольшой массовой долей активной фазы, 10 и 20 %, 100 %-е превращение CO<sub>2</sub> происходило при довольно высоких температурах: вероятно, на фоне большой удельной поверхности носителя активная фаза рассеивалась на поверхности ТРГ, не превращаясь в каталитически активную Cu–Co–Fe-систему.

Прежде всего, был снят ТД-спектр чистого ТРГ (рис. 3, а), который показал наличие небольшого количества воды, отсутствие молекулярного кислорода, а пик атомарного кислорода небольшой интенсивности появился при температуре максимума ( $t_m$ ), равной 100 °C. На рис. 3, б приведен ТД-спектр образца 8.

Отмечена интенсивная десорбция воды с поверхности катализаторов до 450 °C. Симметричная форма пиков свидетельствует о диссоциативной десорбции H<sub>2</sub>O [7]. На ТД-спектрах всех образцов вода зафиксирована в большом количестве, поэтому однозначно судить о происхождении атомарного кислорода нельзя. ТД-спектры CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> имели асимметричный вид, что говорит о десорбции этих молекул без диссоциации [6]. В предыдущих исследованиях объемной Cu–Co–Fe-оксидной системы [5] было показано, что условием высокой активности данного образца является большое количество атомарного кислорода на его поверхности при незначительном количестве CO<sub>2</sub>. Далее, сравнивая ТД-спектры объемного оксидного Cu–Co–Fe-катализатора (рис. 3, в) и нанесенной на ТРГ такой же оксидной системы (рис. 3, б), видим, что десорбционные максимумы и интенсивности десорбирующихся



**Рис. 3.** ТД-спектры чистого ТРГ (а), объемного образца, мас. доля, %: Fe = 5,00, Cu = 90,25, Co = 4,75 (б), образца 8: 57 мас. доля, % активной массы, нанесенной на ТРГ, обработанный HNO<sub>3</sub> (в)

частиц нанесенной системы смещены в сторону высоких температур по отношению к объемной.

В таблице приведены значения энергии активации десорбции CO<sub>2</sub> для оксидного Cu–Co–Fe-катализатора, нанесенного на ТРГ.

Пик небольшой интенсивности, отвечающий физически адсорбированному CO<sub>2</sub>, наблюдался при температуре до 100 °C и обозначен как α<sub>1</sub>-форма. По значениям энергии связи с поверхностью на ТД-спектрах можно выделить такие формы CO<sub>2</sub>:

- α<sub>2</sub>-форма,  $E_d = 108\text{--}148$  кДж/моль,  $t_m$  в пределах

110–250 °C;

- α<sub>3</sub>-форма,  $E_d = 150\text{--}222$  кДж/моль,  $t_m = 250\text{--}500$  °C;
- α<sub>4</sub>-форма,  $E_d > 237$  кДж/моль,  $t_m > 500$  °C.

Из данных таблицы видно, что на ТД-спектрах для образцов 2, 3, 9, 10 и 11 α<sub>2</sub>-форма не наблюдалась. Это свидетельствует о прочной хемосорбции CO<sub>2</sub> в поверхностном слое. Как следствие, определялись высокие значения  $t^{100}$ .

Для образцов 1 и 5 наблюдали пики α<sub>2</sub>-формы низкой интенсивности и α<sub>3</sub>-формы высокой, т.е. основная часть CO<sub>2</sub> прочно связана с поверхностью и, соответственно, эти катализаторы проявляли низкую активность в реакции окисления СО.

На ТД-спектрах образцов 4, 6 и 12 можно видеть α<sub>2</sub>- и α<sub>3</sub>-формы CO<sub>2</sub> с равной интенсивностью, поэтому в процессе каталитического окисления принимали участие обе эти формы, что и привело к невысокой активности образцов. Для большинства исследованных оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов, нанесенных на ТРГ, на наш взгляд, α<sub>3</sub>-форма принимала участие в реакции окисления СО. Только для образцов 7 (таблица) и 8 (рис. 3, в) наблюдали интенсивные пики α<sub>2</sub>-формы CO<sub>2</sub>, что увеличивало их каталитическую активность. Можно предположить, что ответственной за каталитическое превращение СО в СО<sub>2</sub> является α<sub>2</sub>-форма, т.е. ее присутствие – признак наиболее активных катализаторов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах 1–5 образовалась фаза CuO (параметры решетки:  $a = 0,46903$  нм,  $b = 0,51338$  нм,  $c = 0,34316$  нм,  $g = 99,767^\circ$ ), в которой ионы Cu частично замещены ионами Co и Fe. В остальных образцах найдена фаза Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, в которой ионы Cu частично замещены ионами Co и Fe (параметры решетки:  $a = 0,56132$  нм,  $b = 0,69560$  нм,  $c = 0,60986$  нм,  $g = 92,350^\circ$ ). Причем у образца 8 этой фазы наблюдалось наибольшее количество по отношению к фазе CuO.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что для улучшения свойств оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов, нанесенных на ТРГ, необходима дополнительная обработка носителя азотной кислотой. Массовая доля активной фазы должна быть приблизительно 50 % и пропитку носителя надо проводить в диспергаторе. Повышению активности образцов способствует образование фазы Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, в которой ионы Cu частично замещены ионами Co и Fe. Установлено, что CO<sub>2</sub> десорбируется с поверхности изученных катализаторов в α<sub>2</sub>- и α<sub>3</sub>-формах, причем увеличение интенсивности α<sub>2</sub>-формы CO<sub>2</sub> повышает активность данных катализаторов.

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

2. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, ИКЦ “Академкнига”, 2004.  
 3. Zhdanov V.P., *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 706.  
 4. Matzui L., Vovchenko L., Zakharenko M. et al., *J. Chem. Phys. Solids*, 2004, **65**, 171–175.  
 5. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В., *Укр. хім. журн.*, 2003, **69** (4), 98–100.

6. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (5), 323–327.  
 7. Робертс М., Макки Ч., *Химия поверхности раздела металл – газ*, Москва, Мир, 1981.

Надійшла до редакції 07.04.2009 р.

## Вплив умов формування на активність нанесеного на терморозширений графіт оксидного Cu–Co–Fe-катализатора в реакції окиснення СО

О.В. Іщенко<sup>1</sup>, Л.Ю. Мацуй<sup>2</sup>, С.В. Гайдай<sup>1</sup>, Л.Л. Вовченко<sup>2</sup>, Т.В. Карташова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський Національний університет ім. Тараса Шевченка, хімічний факультет, Україна, 01033 Київ, вул. Володимирська, 64; тел. 239-33-16

<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет, Україна, 03680 Київ, просп. академіка Глушкова, 2

Синтезовано нанесені на терморозширений графіт оксидні Cu–Co–Fe-катализатори. При розробці умов синтезу змінювали способи обробки графіту і варіювали кількістю нанесеної активної маси. Отримані зразки досліджували на каталітичну активність в реакції окиснення СО. Стан поверхні нанесених на терморозширений графіт оксидних Cu–Co–Fe-катализаторів вивчали методами термодесорбції та електронної мікроскопії. Встановлено, що для поліпшення властивостей оксидних Cu–Co–Fe-катализаторів, нанесених на цей графіт, необхідна додаткова обробка носія кислотою. Встановлено, що СО<sub>2</sub> десорбується з поверхні вивчених катализаторів в  $\alpha_2$ - і  $\alpha_3$ -формах. Активність зразка залежить від кількості  $\alpha_2$ -форми, кількості нанесеного активного компонента, а також від методики нанесення.

## The influence of the conditions of forming on activity supported on thermoexfoliated graphite oxide Cu–Co–Fe-catalyst in CO oxidation

E.V. Ischenko<sup>1</sup>, L.Yu. Matzui<sup>2</sup>, S.V. Gayday<sup>1</sup>, L.L. Vovchenko<sup>2</sup>, T.V. Kartashova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko Kiev National University, Department of Chemistry, 64, Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine, Tel.: 239-33-16

<sup>2</sup>Taras Shevchenko Kiev National University, Department of Physics, 2, Glushkova str., 03680 Kyiv, Ukraine

Oxide Cu–Co–Fe-catalysts supported on thermoexfoliated graphite have been synthesized. Treatment conditions of thermoexfoliated graphite and quantity of deposited active mass in supported catalysts were varied. Their catalyst activity has been studied in CO oxidation. The properties of surface of oxide Cu–Co–Fe-catalysts supported on thermoexfoliated graphite have been investigated by thermo-programmed desorption and electron microscopy. It has been shown that for improvement of catalytic activity of investigated samples additional oxidizing by acid is necessary. Thermo-programmed desorption investigations have shown following forms of adsorbed CO<sub>2</sub>:  $\alpha_2$  and  $\alpha_3$ . Catalytic activity of samples is correlated with quantity of  $\alpha_2$ -form. Activity of samples depends on quantity of deposited active phase and on method of depositing.

## Вязкость как основной управляемый параметр технологических процессов производства присадок к маслам

*А.М. Манойло*

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

Установлена тесная корреляционная связь между показателями качества и вязкостью промежуточных продуктов производства алкилсалицилатных, сульфонатных, сукцинимидных, фенатных и серофосфорсодержащих присадок к маслам. Приведены коэффициенты корреляции и уравнения регрессии. Рекомендованы серийные приборы для автоматического контроля показателей качества процессов получения присадок.

Важную роль в формировании эксплуатационных характеристик смазочных масел играют, как известно, присадки. К ним относятся вещества, улучшающие вязкостно-температурные свойства масел (вязкостные), понижающие температуру их застывания (депрессорные), предохраняющие масла от окисления (антиокислительные), препятствующие образованию на деталях механизмов твердых отложений (детергентно-диспергирующие), антипенные, противозадирные и др.

В настоящее время существуют многотоннажные многостадийные промышленные производства высокоэффективных алкилсалицилатных, сульфонатных и сукцинимидных присадок. В опытно-промышленном масштабе освоено производство серофосфорсодержащих и фенатных присадок. Контроль за качеством продуктов определяющих стадий ведут главным образом в химических лабораториях производств (потенциометрия, хроматография, спектроскопия). В ряде случаев существует значительный разрыв между моментами отбора пробы на установке и получения результата анализа. Это существенно ограничивает возможности оперативного управления процессами, негативно сказывается на качестве производимых присадок.

Попытки адаптировать лабораторные методики для оперативного контроля показателей качества в потоке обернулись неудачей. В настоящее время отсутствуют приборы для автоматического измерения кислотных и щелочных чисел, концентраций амидокислоты, алкилсукцинимидов, алкилсалицилата натрия в процессах производства присадок. В связи с этим выявление параметров, достоверно характеризующих качественный состав продуктов и доступных для автоматического контроля в потоке, является для производств присадок задачей в полной мере актуальной.

Учитывая специфику производства присадок, была рассмотрена возможность использования вискозиметрии [1, 2], дизелькометрии [3] и кондуктометрии [4]. Выбор в пользу этих методов был продиктован не

только хорошо известными сведениями о связи вязкости, диэлектрической проницаемости и электропроводности с важнейшими характеристиками веществ, но и тем обстоятельством, что для их измерения в потоке существуют промышленно выпускаемые приборы. Они имеют стандартизованные выходные сигналы и могут использоваться в автоматизированных системах управления.

В представительных пробах, отобранных на промышленных установках присадок, измеряли вязкость, диэлектрическую проницаемость и электропроводность. Параллельно лабораторными методами определяли показатели качества. Вязкость измеряли ротационным вискозиметром Reotest-2 или вискозиметром ВПЖ, диэлектрическую проницаемость – измерителем добротности Е9-4, электропроводность – кондуктометром ОК-102.

Руководствуясь работой [5], нами вычислены коэффициенты корреляции. Корреляционная связь между показателями качества продуктов и диэлектрической проницаемостью, а также электропроводностью оказалась слабой.

Вместе с тем, связь между показателями качества (гидроксильное число, щелочное число, концентрация активного вещества) и вязкостью характеризуется высокими коэффициентами корреляции (0,8–0,97). Были предложены уравнения регрессии, связывающие показатели качества с текущими значениями вязкости для определяющих стадий производства алкилсалицилатных, сульфонатных, сукцинимидных, фенатных и серофосфорсодержащих присадок (таблица).

Разработаны системы автоматического контроля и управления. В качестве датчиков вязкости использовали промышленные вискозиметры ВМП, изготовленные опытным заводом Санкт-Петербургского СКБ “Нефтехимавтоматика”, и вибрационные низкочастотные вискозиметры ВВН-8 и ВАП-4 Воронежского ОАО “Автоматика”. Проведены также исследования ряда технологических процессов производства смазоч-

Результаты исследования основных управляемых параметров различных стадий технологических процессов производства присадок к маслам

Тип присадки	Стадия	Метод лабораторного определения степени превращения	Вязкость $\eta, \nu^*$	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии	Литературный источник
Алкилсалицилатная присадка на основе $\alpha$ -олефинов	Алкилирование фенола $\alpha$ -олефинами	Потенциометрическое титрование, КЧ, мг КОН/г	мПа·с при 80 °С	0,922	КЧ = 12,32 $\eta_{\text{аф}}$ + 95,97**	[6]
	Получение алкилфенолята натрия:	Потенциометрическое титрование, ЩЧ, мг КОН/г	мПа·с при 80 °С	0,94	ЩЧ = 0,207( $\eta_{\text{афNa}}$ - $\eta_{\text{аф}}$ ) + 54,2	[6, 7]
	а) с использованием твердого NaOH					
	б) с применением водного раствора NaOH		мПа·с при 80 °С	0,82	ЩЧ = 0,543( $\eta_{\text{афNa}}$ - $\eta_{\text{аф}}$ ) + 45,45	
олигомеров этилена	Карбоксилирование алкилфенолята натрия	Потенциометрическое титрование, КЧ, мг КОН/г	$10^{-1}$ мПа·с при 97 °С	0,953	КЧ = 0,0654 $\eta$ + 0,707	[8–10]
	Карбоксилирование алкилфенолята натрия	Потенциометрическое титрование, КЧ, мг КОН/г	Па·с при 97 °С	0,876	КЧ = 100,44 $\eta$ + 85,14	[11]
Фенатная присадка	Алкилирование фенола тримерами пропилена	ЖМХ+ИК-спектрокопия, $C$ активного вещества, %	мм <sup>2</sup> /с при 50 °С	0,89	$C = 1,375\nu + 58,68$	[12]
Сукцинимидная присадка	Аминирование алкенил-янтарного ангидрида	ИК-спектроскопия, $C$ амидокислоты, %	мм <sup>2</sup> /с при 70 °С	0,914	$C = 0,139\nu - 6,4$	[13]
	Имидирование алкенил-амида янтарной кислоты	Потенциометрическое титрование, $C$ алкенил-сукцинимида, мол/л	$10^{-1}$ Па·с при 70 °С	0,949	$C = 0,38644 - 0,000895\eta$	[14–17]

Окончание таблицы

Тип присадки	Стадия	Метод лабораторного определения степени превращения	Вязкость $\eta$ , $\nu^*$	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии	Литературный источник
Алкилсалицилатная присадка на основе технических октилфенолов	Формальдегидная конденсация алкилсалицилата натрия	C алкилсалицилата натрия, %	$10^{-1}$ Па·с при 75 °С	0,952	$C = 0,427\eta + 20,295$	[18]
Серофосфорсодержащая присадка	Хлорсульфидирование изобутилена монохлоридами серы	Йодометрическое титрование, C, %	мм <sup>2</sup> /с при 50 °С	0,93	$C = 0,01 + 0,28\nu - 0,02\nu^2$	[19, 20]
Сульфонатная присадка ПМС	Сульфирование масла ДС-14 серным ангидридом	КЧ, мг КОН/г	$10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с при 50 °С	0,84	КЧ = 0,09v + 1,06	[21]
ПМС	Сульфирование масла ДС-14, разбавленного бензином (I степень)	КЧ, мг КОН/г	$10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с при 50 °С	0,97	КЧ = 1,267v – 6,82	[21]
ПМС	Сульфирование масла ДС-14, разбавленного бензином (II степень)	КЧ, мг КОН/г	$10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с при 50 °С	0,796	КЧ = 0,564v + 8,21	[21]
С-300	Сульфирование масла МСГ-8 серным ангидридом	КЧ, мг КОН/г	$10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с при 50 °С	0,951	КЧ = 0,413v – 16,209	[21]
С-150	Сульфирование масла IV погона западносибирских нефтей серным ангидридом	КЧ, мг КОН/г	$10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с при 100 °С	0,865	КЧ = 1,925v – 8,215	[21, 22]
Сульфонатные присадки	Концентрирование масляного раствора сульфоната аммония	C, %	$10^{-3}$ Па·с при 100 °С	0,96	$C = 0,04\eta + 37,4$	[23]

Примечание. КЧ – кислотное число, ЩЧ – щелочное число, C – концентрация.

\*  $\eta$ : динамическая вязкость, Па·с  
 $\nu$ : кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с

\*\*  $\eta_{\text{аф}}$ : динамическая вязкость алкилфенола  
 $\eta_{\text{афNa}}$ : динамическая вязкость алкилфенолята натрия

но-охлаждающих технологических средств [24, 25] и синтетических жирных кислот [26, 27]. Установлено, что вязкость и для этих процессов может быть использована в качестве основного управляемого параметра.

Оригинальные результаты настоящего исследования внедрены на промышленных установках Новокуйбышевского НПЗ [7, 10], Омского НПЗ [22], Новополоцкого НПЗ [15, 16, 22], Уфимского НПЗ [22] и Рязанского опытного завода нефтепродуктов [20].

1. Курнаков Н.С., *Введение в физико-химический анализ*, Москва, Ленинград, Изд-во АН СССР, 1940.

2. Фиалков Ю.Я., *Двойные жидкие системы*, Киев, Техника, 1969.

3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я., *Основы физико-химического анализа*, Москва, Наука, 1976.

4. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А., *Физическая химия неводных растворов*, Ленинград, Химия, 1973.

5. Брановицька С.А., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я., *Обчислювальна математика та програмування. Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології*, Київ, Політехніка, 2004.

6. Манойло А.М., Криницький С.В., Лапатина Т.П. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1991, (4), 34–35.

7. Манойло А.М., Криницький С.В., Гордаш Ю.Т., *А. с. 679569 СССР, Отубл. 15.08.79, Бюл. 1979, 30.*

8. Манойло А.М., Лехтер Л.Е., Ладиев Р.Я., *Автоматизация и контр.-измерит. приборы*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1976, (7), 15–17.

9. Манойло А.М., Лехтер Л.Е., Ладиев Р.Я. и др., *Совершенствование технологии производства присадок, Материалы симп. стран-членов СЭВ*, Киев, 1976, 98–102.

10. Манойло А.М., Лехтер Л.Е., Гордаш Ю.Т. и др., *А. с. 643505 СССР, Отубл. 25.01.79, Бюл. 1979, 3.*

11. Манойло А.М., Лехтер Л.Е., Гордаш Ю.Т., Михайлов Ю.А., *Хим. пром-сть.*, 1987, (3), 20–21.

12. Манойло А.М., Лехтер Л.Е., Пляскин А.И., *Химия и технология топлив и масел*, 1997, (3), 40–41.

13. Манойло А.М., Абушек В.А. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1982, (23), 22–24.

14. Манойло А.М., Абушек В.А., *Там же*, 1980, (19), 47–49.

15. Манойло А.М., Главати О.Л., Абушек В.А. и др., *А. с. 587157 СССР, Отубл. 25.12.77, Бюл. 1977, 47.*

16. Манойло А.М., Абушек В.А., Ленёв Л.И., Вяльцин Н.И., *А. с. 893984 СССР, Отубл. 30.12.81, Бюл. 1981, 48.*

17. Манойло А.М., Даниленко В.В., Абушек В.А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1979, (17), 39–43.

18. Манойло А.М., Акимова Н.В., Лехтер Л.Е., *Химия и технология топлив и масел*, 1997, (2), 43.

19. Манойло А.М., Лукинчук Д.В., *Хим. технология*, 1984, (2), 58–59.

20. Манойло А.М., Лукинчук Д.В., Чередниченко Г.И. и др., *А. с. 1018933 СССР, Отубл. 23.05.83, Бюл. 1983, 19.*

21. Манойло А.М., Кортуннов Н.П., Лапатина Т.П., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1983, (25), 61–63.

22. Манойло А.М., Кортуннов Н.П., Чернов Н.Г. и др., *А. с. 402524 СССР, Отубл. 19.10.73, Бюл. 1973, 42.*

23. Манойло А.М., Черкасов А.А. *Хим. пром-сть*, 1990, (7), 43–46.

24. Манойло А.М., Барнаев В.А., Рудович И.М., *Хим. технология*, 1992, (2), 51–55.

25. Манойло А.М., Рудович И.М., Барнаев В.А., Бондарчук В.Г., *Химия и технология топлив и масел*, 1992, (12), 6–9.

26. Ладиев Р.Я., Манойло А.М., Лапатина Т.П., Факторова И.Е., *Хим. технология*, 1974, (1), 49–52.

27. Манойло А.М., *А. с. 1168549 СССР, Отубл. 23.07.85, Бюл. 1985, 27.*

*Поступила в редакцию 09.04.2009 г.*

## В'язкість як основний керований параметр технологічних процесів виробництва присадок до олів

*О.М. Манойло*

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

Встановлено тісний кореляційний зв'язок між показниками якості й в'язкості проміжних продуктів виробництва алкілсаліцилатних, сульфонатних, сукцинімідних, фенатних і сіркофосфорвмісних присадок до олів. Наведено коефіцієнти кореляції й рівняння регресії. Рекомендовано серійні прилади для реалізації автоматичного контролю в потоці показників якості процесів отримання присадок.

## Viscosity as a main managed parameter for the technological processes of the oil additives production

*A.M. Manoilo*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya Str, Kyiv 02094, Ukraine, Fax: (044) 558-53-88*

The tight correlations between quality index and viscosity factor of the chemical interaction products of the number of production stages of alkylsalicylate, sulfonate, succinimide, phenate and sulfur-phosphorous-containing additives to oils have been determined by the research. The regression equations and the correlation coefficients have been presented. The industrially fabricated devices for the on-line monitoring of quality parameters of additives production have been recommended.

## Электрокаталитическое окисление природных эндогенных антиоксидантов

Г.С. Шаповал<sup>1</sup>, О.С. Кругляк<sup>1</sup>, Т.Ю. Кузнецова<sup>2</sup>, В.В. Соловьев<sup>2</sup>, Н.В. Нестюк<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Полтавский национальный технический университет им. Ю. Кондратюка,  
Украина, 2436011, Полтава, пр-т Первомайский, тел. (0532) 56-99-16

Методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии исследовано электрокаталитическое окисление глутатиона и мелатонина в одинаковых условиях. Установлено, что глутатион значительно эффективнее, чем мелатонин взаимодействует с гидроксильными радикалами и пероксидом водорода, а также с растворенным кислородом и ионом двухвалентного железа, инициирующим аутоокислительные процессы в организме, тогда как мелатонин с кислородом и с ионом двухвалентного железа практически только образует комплексы. Выказаны предположения относительно механизма антирадикального и антиокислительного действия мелатонина и глутатиона.

Каталитическое окисление природных антиоксидантов, которое происходит под влиянием ферментов и ионов биометаллов переменной валентности, является предметом многочисленных исследований [1–3]. Это обусловлено возможностью использования результатов таких исследований для поддержки антиоксидантной системы организма, нормализации обмена веществ, оздоровления и торможения процессов старения [4–5].

Однако исследование такого каталитического окисления *in vivo* сопряжено с влиянием большого числа разнообразных взаимосвязанных процессов, стабилизация которых в условиях экспериментов на животных и даже на бактериях является весьма проблематичной [6]. Очевидно, поэтому наблюдается непрерывное расширение круга исследований окислительных процессов *in vitro* с использованием различных физико-химических методов [7]. Причем объектами таких исследований являются как экзогенные, синтетические, так и природные, эндогенные антиоксиданты, участвующие в системе защиты организма от “кислородно-гипоксического стресса” [8–11].

Особая роль в антиоксидантной системе защиты организма принадлежит трипептиду глутатиону. С *redox*-реакциями, активностью и содержанием в тканях различных органов этого соединения связывают целый ряд патологий, таких как диабет, болезни Альцгеймера, Паркинсона и другие [11–12]. Причем, согласно многим предположениям, это обусловлено перекисной модификацией, поперечной сшивкой, а также деградацией белковых макромолекул, в состав которых входит глутатион [13–15]. Протекание таких преобразований белка происходит преимущественно благодаря обратимому окислению – восстановлению сульфгидрильной группы глутатиона [15].

В литературе [16, 17] также широко обсуждаются антиоксидантные свойства гормона шишковидной железы мелатонина, активность которого сравнивают с активностью глутатиона, причем не в пользу последнего [16]. Такое заключение, с нашей точки зрения, недостаточно корректно, поскольку в публикациях нет данных сравнительных исследований антиоксидантной активности этих соединений в одинаковых условиях и на молекулярном уровне.

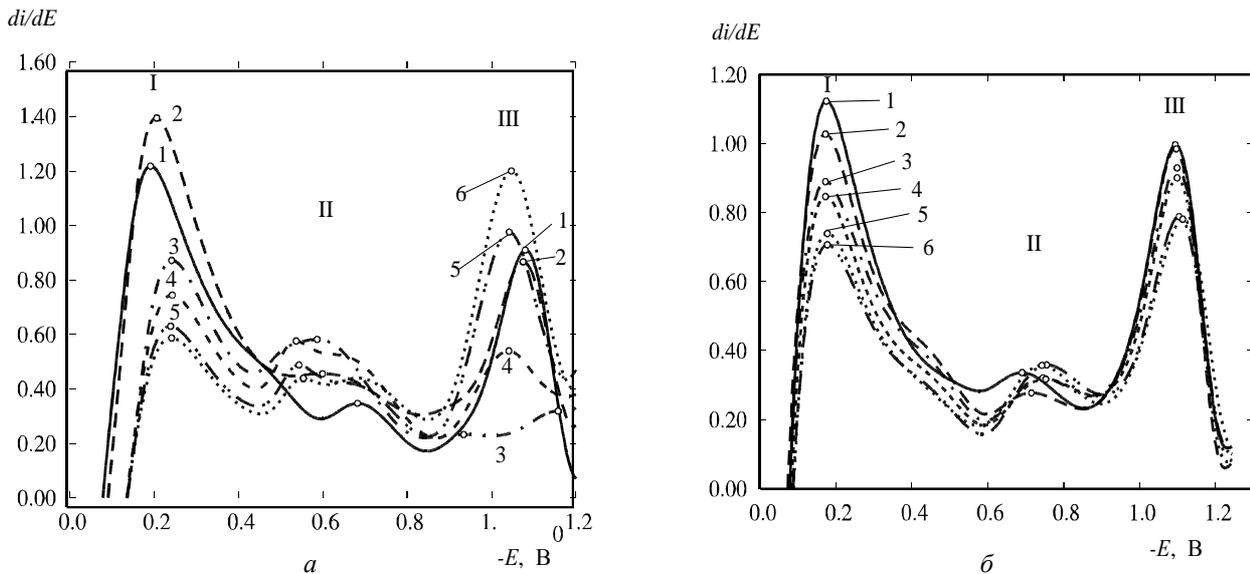
В то же время проведенные в одинаковых условиях с использованием ряда физико-химических методов [18] сравнительные исследования антиоксидантной активности мелатонина и *α*-токоферола, который также многие авторы [19, 20] считают менее эффективным, чем мелатонин, позволили установить обратное (значительно более высокую антиоксидантную активность *α*-токоферола).

Нам представляется, что достаточно корректно о сравнительной антиоксидантной активности глутатиона и мелатонина можно судить на основании изучения реакций каталитического окисления этих соединений кислородом и его активными формами (АФК), при образовании последних *in vitro* в условиях, моделирующих “кислородный стресс” организма.

Возможность такого моделирования была установлена и успешно использована ранее для определения эффективности ряда антиоксидантов [21, 22].

Разработанный метод моделирования состоит в электрохимическом восстановлении кислорода в специальном импульсном режиме, который позволяет одновременно генерировать гидроксильные радикалы и перекись водорода и изучать процесс их взаимодействия с антиоксидантами.

В результате применения указанного метода в сочетании с методом спектрофотометрии в видимой области



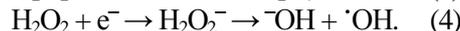
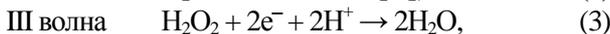
**Рис.1.** Дифференциальные вольтамперограммы восстановления кислорода на медном катоде на фоне 0,1М раствора NaCl в воде (1) в присутствии различных концентраций глутатиона (а): 2 – 0,24; 3 – 0,47; 4 – 0,74; 5 – 0,91; 6 –  $1,1 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>, мелатонина (б): 2 – 0,39; 3 – 0,74; 4 – 1,07; 5 – 1,67; 6 –  $2,18 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>.

ти [7] удалось определить и сопоставить эффективность и механизм антиоксидантного действия глутатиона и мелатонина, а также показать, что на стадии стартовых реакций “кислородного стресса” эффективность глутатиона значительно превышает эффективность мелатонина.

#### Методы исследования и материалы

Методика получения вольтамперных кривых, на которых удается выделить волны восстановления: молекулярного кислорода, пероксида водорода и гидроксильных радикалов, образующихся в процессе одноэлектронного восстановления последнего, описана в работах [1, 2, 21, 22].

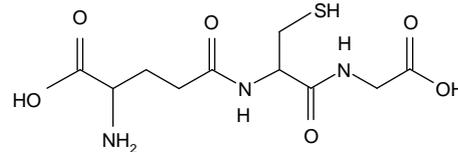
Она состоит в следующем: снимали в специальном импульсном режиме дифференциальные вольтамперные кривые кислорода в 0,1 М растворе NaCl в воде (физиологическом растворе) на медном катоде. В результате наблюдали (рис. 1, а, б), появление трех пиков волн, которые характеризуют реакции (1–4), аналогичные протекающим в биосистемах в процессе дыхания, обмена веществ, кислородного стресса:



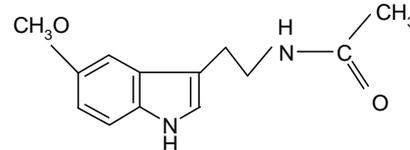
Об эффективности взаимодействия АФК с глутатионом и мелатонином судили по изменениям в морфологии и количественных показателях вольтамперной кривой восстановления кислорода в присутствии мелатонина, а также восстановленной формы глутатиона. Дифференциальные вольтамперные кривые получали с помощью сопряженного с компьютером полярографа ПУ-1. Потенциал медного или платинового рабочего электрода задавали относительно хлор-серебряного электрода сравнения, вспомогательным

электродом служила платиновая спираль.

Для приготовления растворов использовали L-глутатион фирмы SERVA, res. grad.



и мелатонин фирмы Merck (Германия)



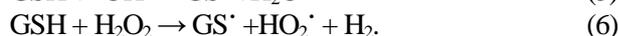
Соединения использовали без дополнительной очистки. Растворы мелатонина и глутатиона в 0,1 М водном растворе NaCl готовили непосредственно перед измерениями. Фоновый электролит – 0,1М раствор NaCl готовили из дважды перекристаллизованного NaCl квалификации “х.ч.” в бидистиллированной воде. Концентрация кислорода в исследуемом растворе соответствовала равновесной при атмосферном давлении и температуре 200 °С. Для удаления кислорода использовали предварительно осушенный аргон высшей степени очистки.

Спектрофотометрические исследования проводили по известной методике [23], которая позволяет судить об антирадикальной активности соединений по их реакции со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Для этого смешивали в эквимольных количествах спиртовые растворы ДФПГ и исследуемых соединений, снимали спектр раствора и по изменению интенсивности характерного для ДФПГ максимума поглощения при 520 нм во времени судили об эффективности этих соединений.

### Результаты и обсуждение

Введение глутатиона в фоновый раствор 0,1М NaCl приводит к увеличению предельного тока волны восстановления кислорода и сдвигу потенциала в сторону положительных значений, при этом снижается предельный ток волны гидроксильных радикалов и пероксида водорода. Этот эффект растет с увеличением концентрации глутатиона (рис. 1, а).

Эти экспериментальные данные позволяют предположить что глутатион, аналогично процессам, протекающим *in vivo*, взаимодействует с гидроксильными радикалами и перекисью водорода, снижая их концентрацию в приэлектродном слое, согласно следующим реакциям:



Далее, очевидно, следует рекомбинация радикалов глутатиона с образованием дисульфидной окисленной формы



и рекомбинация пероксильных радикалов с образованием перекиси и молекулярного кислорода



Изменения, происходящие в присутствии глутатиона с волной кислорода (рис. 1, а), можно объяснить повышением концентрации последнего за счет реакции (8), а также возможности предварительной протонизации за счет комплексообразования глутатиона с кислородом, которое может облегчить процесс его электрохимического восстановления [24].

Изменение предельного тока волн восстановления кислорода при добавках глутатиона свидетельствует о взаимодействии последнего с АФК и с кислородом непосредственно на поверхности катода, что также подтверждается емкостными измерениями (рис. 2).

Следует отметить, что хотя в процессах жизнедеятельности организма задействованы также карбоксильная и другие группы пептидов, антиоксидантная функция глутатиона, с нашей точки зрения, представлена в первую очередь теми реакциями с кислородом и АФК, которые осуществляются с участием сульфгидрильной группы.

Высказанные нами предположения относительно реакций глутатиона с кислородом и АФК согласуются с существующими представлениями о реакциях этого трипептида в биосистемах [12–14], а также с результатами исследований [25], в которых авторы генерировали АФК в воде с помощью терапевтического ультразвукового аппарата.

Характер и степень взаимодействия мелатонина с кислородом и АФК также позволяют оценить изменения в морфологии и количественных показателях вольтамперной кривой при добавлении в фоновый раствор мелатонина. Так, в присутствии последнего на вольтамперной кривой (рис. 1, б), наблюдается существенное снижение предельного тока первой и, в мень-

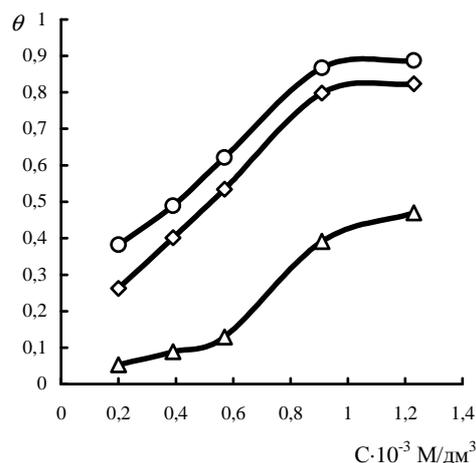


Рис. 2. Изотермы адсорбции глутатиона на медном электроде при потенциалах: ◇ –  $-0,2 \text{ В}$ ; ○ –  $-0,6 \text{ В}$ ; △ –  $-1,1 \text{ В}$  в присутствии кислорода

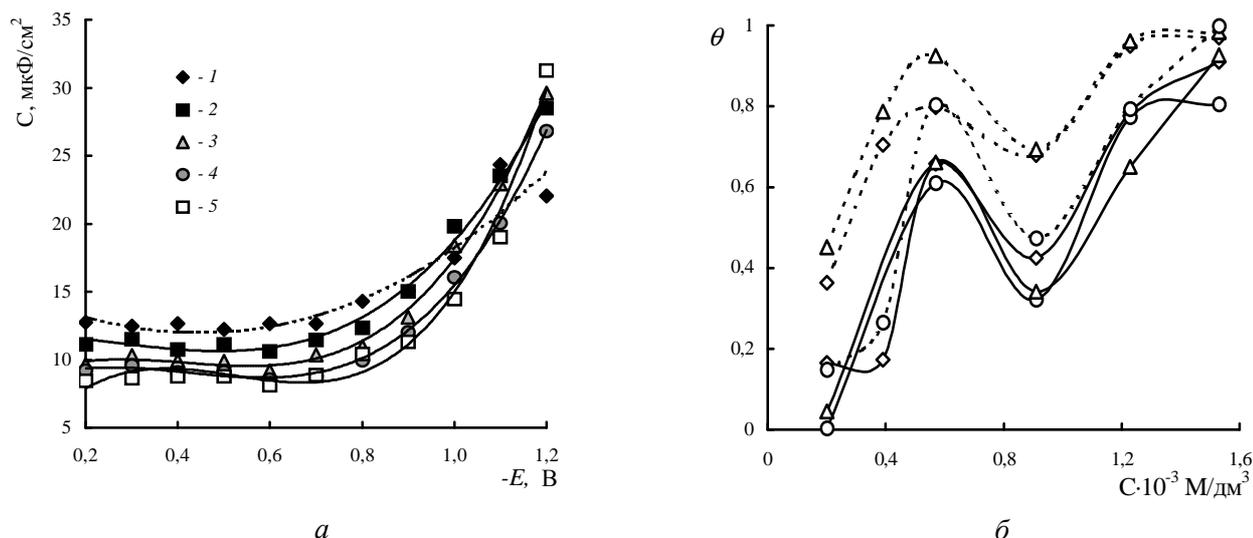
шей степени, третьей волн, что свидетельствует о взаимодействии этого гормона с гидроксильными радикалами и, гораздо менее интенсивно, – с перекисью водорода.

Кроме того, на вольтамперограмме четко прослеживается растущий с концентрацией мелатонина катодный сдвиг потенциала восстановления кислорода, характерный для процесса комплексообразования [26].

Анализ наблюдающихся под влиянием мелатонина изменений вольтамперных кривых позволяет полагать, что мелатонин, как и глутатион, взаимодействует с гидроксильными радикалами и с перекисью водорода непосредственно в процессе их образования на поверхности катода в двойном электрическом слое (ДЭС). Это подтверждается результатами исследования адсорбции мелатонина на поверхности катода в присутствии и в отсутствие кислорода.

Как видно из рис. 3, а, добавление мелатонина в раствор фона, предварительно продутого аргоном, вызывает значительное снижение емкости ДЭС, особенно при потенциале восстановления молекулярного кислорода. Когда мелатонин добавляли в присутствии кислорода, емкость ДЭС почти не изменялась. Очевидно, мелатонин практически не вытесняет с поверхности электрода адсорбированный кислород, а адсорбируется вместе с ним. При этом степень заполнения мелатонином поверхности катода, как свидетельствуют представленные на рис. 3, б изотермы адсорбции, в отсутствие кислорода значительно выше, чем в присутствии последнего. По-видимому, с молекулой мелатонина координируются две или больше молекул кислорода, и образовавшийся на поверхности электрода комплекс имеет не горизонтальную, а вертикальную ориентацию, что приводит к уменьшению площади, занимаемой одной молекулой мелатонина на поверхности электрода.

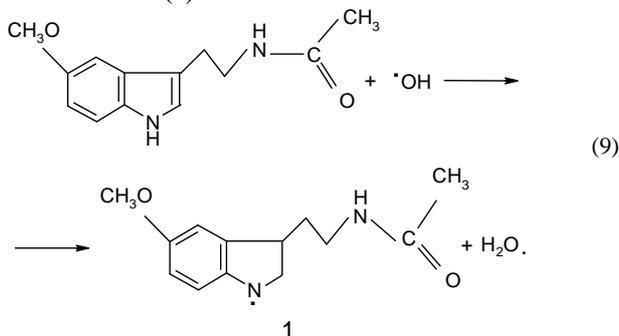
Обнаруженное нами более интенсивное взаимодей-



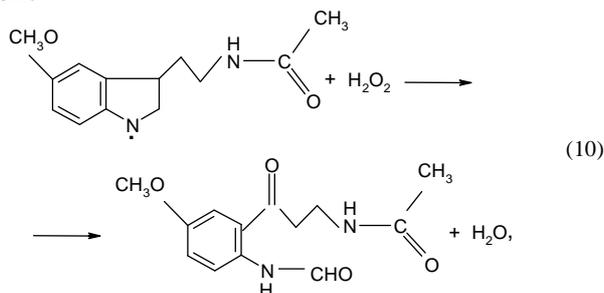
**Рис. 3.** а)  $C-E$  кривые ДЭС медного катода на фоне 0,1 М раствора NaCl в воде (1) в присутствии мелатонина при концентрациях: 2 –  $0,2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $0,39 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $0,57 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $1,53 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>; б) изотермы адсорбции мелатонина при потенциалах –0,2 В (◇); –0,6 В (□); –1,1 В (○) в присутствии (—) и в отсутствие (---) кислорода

ствии мелатонина с гидроксильными радикалами, чем с перекисью водорода, хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов молекулы мелатонина [27].

На основании этих расчетов и анализа вольтамперных кривых можно полагать, что взаимодействие мелатонина с гидроксильными радикалами происходит согласно схеме (9)



Интермедиаг 1, очевидно, подвергается дальнейшему быстрому окислению перекисью, гидроксильным радикалом или супероксид-ионом с образованием нетоксичного соединения N-1-ацетил-N-2-формил-5-метоксикинурамина, легко метаболизируемого в организме:



что согласуется с развиваемыми О.С. Бачуриным представлениями [28].

Поскольку реакции электрокаталитического окис-

ления мелатонина и глутатиона протекают на поверхности катода практически в одинаковых условиях, сопоставление полученных нами экспериментальных данных является правомерным и позволяет сделать некоторые заключения в отношении сходности и различий в механизме и эффективности их антиоксидантного действия.

Если сравнить полученные на медном катоде зависимости относительного снижения предельного тока волн гидроксильных радикалов и перекиси водорода под влиянием мелатонина и глутатиона, можно увидеть, что механизм антирадикального и антиоксидантного действия этих соединений аналогичен. Вполне очевидно, что антирадикальное действие характеризуется реакцией (5) с гидроксильным радикалом для глутатиона и – (9) для мелатонина, а механизм антиоксидантного действия – соответственно реакциями (6) и (10).

Снижение предельного тока указанных выше волн под влиянием глутатиона гораздо интенсивнее, чем под влиянием мелатонина (рис. 1, а и б). И, если эффективность антирадикального и антиокислительного действия этих соединений условно представить в виде относительного изменения высот волн гидроксильных радикалов и перекиси водорода при равной концентрации мелатонина и глутатиона, то, как видно из таблицы 1, эффективность последнего намного превышает эффективность мелатонина.

Аналогичное заключение позволяют сделать полученные нами результаты независимого спектрофотометрического изучения антирадикальной активности исследуемых соединений по их взаимодействию с ДФПГ. Как видно из рис. 4, изменение интенсивности поглощения ДФПГ под влиянием глутатиона значительно больше, чем под влиянием мелатонина.

Тем не менее, чтобы найти достаточно убедитель-

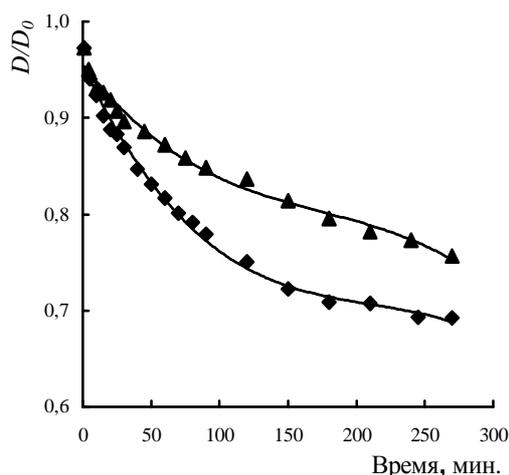
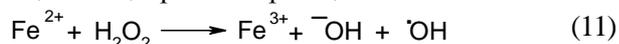


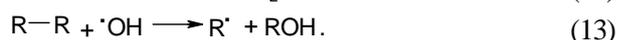
Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности полосы поглощения ДФПГ при 520 нм от времени в присутствии глутатиона (♦) и мелатонина (▲)

ное объяснение тому, что полученные нами данные отличаются от некоторых опубликованных в литературе представлений о значительно более высокой антиоксидантной активности мелатонина, чем глутатиона, необходимо рассмотреть существующие взгляды на механизм действия антиоксидантов в организме.

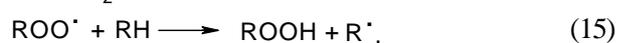
Свободнорадикальное окисление органических молекул начинается со стадии инициирования, причем в качестве инициатора в основном выступает гидроксильный радикал, образующийся под влиянием различных факторов, в частности, благодаря предшествующей инициированию реакции Фентона:



Инициирование:



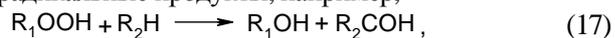
Далее — стадии роста и передачи цепи



которые завершаются стадией обрыва с образованием нерадикальных продуктов, например:



По механизму действия на этот процесс антиоксиданты делятся на цепьобрывающие и превентивные. Последние в свою очередь делятся на два подкласса: первые разрушают гидроперекиси, превращая их в нерадикальные продукты, например,

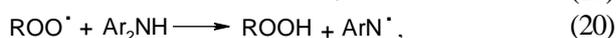


или в менее активные радикалы.

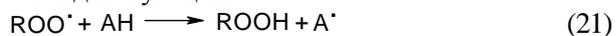
Вторые — дезактиваторы ионов металлов, которые действуют путем хелатирования металлов переменной валентности (железа или меди), приводя к снижению способности иона металла катализировать образование радикала из органического гидропероксида, т. е. к реакции 18:



Успешное действие цепьобрывающих антиоксидантов преимущественно связано с их способностью восстанавливать пероксильные радикалы. Однако часто они бывают недостаточно эффективными, т. к. вынуждены конкурировать с очень быстрой реакцией (14) при избытке кислорода в организме. Наиболее эффективные антиоксиданты — это ловушки пероксильных радикалов, в частности фенолы и диариламины, отличающиеся относительно слабыми связями O—H и N—H соответственно. К ним, с нашей точки зрения, может быть отнесена и S—H связь сульфгидрильной группы глутатиона. В реакциях таких соединений с пероксильными радикалами (19, 20) продуцируются резонансно стабилизированные феноксильный или аминоксильный радикалы, слишком инертные для продолжения цепи аутоокисления путем отрыва водорода от молекулы субстрата или взаимодействия с кислородом с образованием активного пероксильного радикала:



Некоторые соединения типа AH, в частности GSH, могут с высокой скоростью реагировать с высокорационными радикалами, такими как гидроксильный, алкоксильный, трихлорметилпероксильный и отличаются тем, что отдают свой лабильный атом H алкилпероксильным радикалам быстрее, чем  $\text{ROO}^\bullet$  реагирует с субстратом RH, а радикал  $\text{A}^\bullet$  не способен продолжать аутооксидантную цепь:



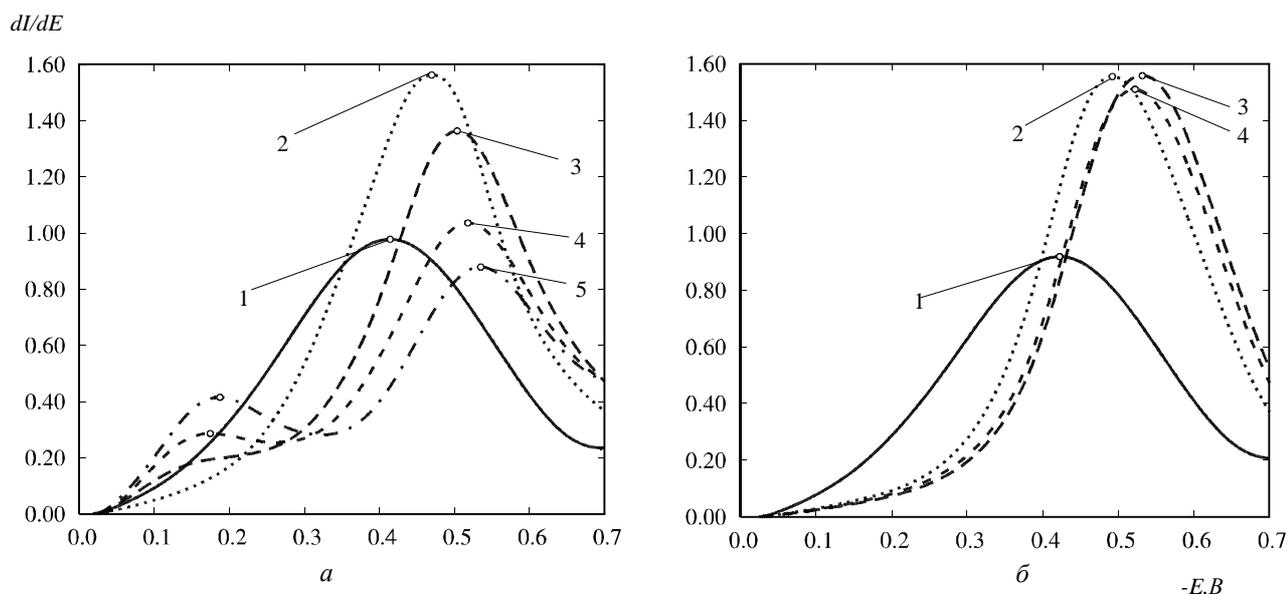
Глутатион в этой ситуации димеризуется с образованием достаточно устойчивой окисленной формы (реакция 7).

Структура мелатонина не похожа ни на структуру сравниваемых с ним  $\alpha$ -токоферола и подобных ему соединений, ни на структуру глутатиона, первые из которых являются цепьобрывающими антиоксидантами, тогда как второй может, с нашей точки зрения, работать и по одному, и по другому механизму.

В определенном смысле мелатонин можно рассматривать как ароматический амин. Однако соединения, которые содержат NH-группу в пятичленном пиррольном кольце, не являются антиоксидантами первого типа, поскольку имеют более прочные NH-связи, чем в NH-группе ароматических аминов [18].

Тем не менее, в обзоре Беленичева и Губского с сотр. [16] высказано мнение о том, что мелатонин не только способен в 5 раз более активно, чем глутатион, и в 2 раза активнее  $\alpha$ -токоферола нейтрализовать гидроксильные радикалы, но может также связывать свободные радикалы, образующиеся в процессе перекисного окисления липидов.

Однако при сравнительном исследовании антиоксидантных свойств мелатонина и  $\alpha$ -токоферола на примере аутоокисления линолевой кислоты было ус-



**Рис. 5.** Дифференциальные вольтамперограммы восстановления кислорода на платиновом катоде на фоне 0,1 М раствора NaCl в воде (1), содержащем ионы  $\text{Fe}^{2+}$  (2),  $C=2,42 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>, при концентрациях глутатиона (а): 3 – 0,19; 4 – 0,29; 5 –  $0,38 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>, мелатонина (б): 3 – 0,74; 4 –  $1,38 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>

тановлено [18], что мелатонин в отличие от  $\alpha$ -токоферола не является ни ловушкой радикалов, ни цепьобрывающим антиоксидантом, т.к. практически не влияет на скорость аутоокисления.

С нашей точки зрения, развиваемые авторами приведенных выше работ представления об эффективности и механизме антиоксидантного действия исследуемых соединений базируются на экспериментах, которые позволяют судить только об общей скорости окислительных процессов в той или иной системе, а не о скорости одной конкретной реакции с участием мелатонина или глутатиона.

В то же время, рассматривая структуру мелатонина, авторы работы [18] предположили, что его антиоксидантная активность более всего может быть связана с его действием как превентивного антиоксиданта в качестве металл-ионного дезактиватора, который за счет взаимодействия с ионом двухвалентного железа ингибирует образование гидроксильного радикала, инициирующего аутоокисление.

Нами были специально проведены опыты по изучению взаимодействия глутатиона и мелатонина с ионами двухвалентного железа, инициирующими образование гидроксильных радикалов в организме, т.е. по изучению действия этих соединений исключительно в качестве превентивных антиоксидантов. Полученная в импульсном режиме на платиновом катоде волна восстановления двухвалентного железа под влиянием глутатиона сдвигается в катодную область потенциалов, а высота ее пика снижается под влиянием глутатиона пропорционально концентрации последнего (рис. 5, а). Кроме того, снижение предельного тока волны двухвалентного железа сопровождается появлением и ростом с увеличением концентрации глутатиона волны трехвалентного железа, неактивного в реакции образо-

вания гидроксильных радикалов, т.е. взаимодействие происходит по механизму переноса электрона.

Мелатонин же в этих условиях вызывает незначительный катодный сдвиг потенциала волны двухвалентного железа (рис. 5, б), связанный, очевидно, практически только с процессом комплексообразования [26].

Полученные нами и приведенные выше результаты электрохимических исследований мелатонина и глутатиона позволяют сделать следующие заключения.

Стартовой реакцией “кислородного стресса” является прежде всего образование наиболее агрессивных из АФК гидроксильных радикалов (реакция 4), которые инициируют как перекисное окисление липидов, так и перекисную модификацию белка [29] (реакция 5). И глутатион, и мелатонин ингибируют эту реакцию за счет взаимодействия с гидроксильными радикалами, причем мелатонин – в значительно меньшей степени. Тем не менее, это позволяет отнести оба эти соединения к классу цепьобрывающих антиоксидантов, что подтверждается и их взаимодействием с ДФПГ. Антиокислительную активность этих соединений характеризует также взаимодействие с перекисью водорода, которое значительно интенсивнее у глутатиона.

Глутатион вступает в реакцию не только с АФК, но и с растворенным кислородом [5], тогда как мелатонин с молекулярным кислородом способен только к образованию комплекса.

Таким образом, на основании анализа всех представленных данных можно сделать вывод о том, что, если глутатион является антиоксидантом, обладающим антирадикальной и антиокислительной активностью, благодаря уникальной способности к взаимодействию с АФК и даже с растворенным кислородом, а также

превентивным агентом, благодаря способности к взаимодействию с двухвалентным железом, т.е. к ингибированию реакции Фентона, то мелатонин является значительно менее эффективным и антиокислительным, и антирадикальным агентом. Превентивное действие, в качестве ингибитора реакции Фентона в данных условиях практически не просматривается.

Интересно отметить, что если в работе [18] высказано предположение о том, что мелатонин является превентивным антиоксидантом за счет ингибирования действия ионов металлов переменной валентности, то в более поздней работе [30] авторы при изучении *in vivo* и *in vitro* антиоксидантной активности мелатонина показали, что как в первом, так и во втором случаях мелатонин проявляет самую низкую активность из следующего ряда родственных соединений, таких как триптамин, индол-3-карбоксиховая кислота, индол-2-карбоксиховая кислота, индометацин.

Таким образом, анализ полученных нами и опубликованных в литературе данных позволяет считать мелатонин значительно менее эффективным антиоксидантом, чем глутатион,  $\alpha$ -токоферол и родственные производные индола. А участие мелатонина в стимулировании иммунной системы организма скорее всего связано с его способностью проникать сквозь биомембраны [28, 30].

#### Выводы

Использован электрохимический метод моделирования “кислородного стресса”, позволяющий быстро и одновременно фиксировать изменения концентрации кислорода и АФК под влиянием глутатиона и мелатонина.

Метод позволил наблюдать *in vitro* влияние глутатиона и мелатонина на стартовые реакции “кислородного, или пероксидантного стресса”.

На основании изучения в одинаковых условиях взаимодействия мелатонина и глутатиона с гидроксильными радикалами и перекисью водорода показано, что глутатион и мелатонин проявляют антирадикальную и антиокислительную активность. При этом глутатион значительно более эффективный антиоксидант, чем мелатонин.

В результате изучения влияния исследованных соединений на ионы двухвалентного железа, участвующие в образовании гидроксильных радикалов, показано, что глутатион, в отличие от мелатонина, действует как активный превентивный антиоксидант.

Сделанные заключения об образовании комплекса мелатонина с кислородом могут служить простым объяснением его участия в транспорте кислорода в организме.

Полученные представления способствуют более глубокому пониманию механизмов процессов протекающих *in vivo* с участием глутатиона и мелатонина.

1. Шаповал Г.С. Миронюк И.Е., Громовая В.Ф., Кругляк О.С., *Катализ и нефтехимия*, 2006, (14), 43–47.
2. Громовая В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., *Журнал общей химии*, 2002, **72** (5), 828–831.
3. Schafer F. Q., Buettner G.R., *Free Radical Biology & Medicine*, 2001, **30** (11), 1191–1212.
4. Армстронг Ф.А. *Электрохимия*, 2002, **38** (1), 58–73.
5. Шаповал Г.С., Громовая В.Ф., Миронюк И.Е., Кругляк О.С., *Журнал общей химии*, 2008, **78** (12), 2040–2044.
6. Левин А.Я. *Русский медицинский журнал*, 2007, (24), 1851–1855.
7. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В., *Химия растительного сырья*, 2004, (3), 63–75.
8. Андреев А.Ю., Кушнарева Ю.Е., Старков А.А., *Биохимия*, 2005, **70** (2), 246–264.
9. Кулинский В.И., Колесниченко Л.С., *Успехи современной биологии*, 1993, **113** (1), 107–122.
10. Кулинский В.И., *Соровский образовательный журнал*, 1999, (1), 2–7.
11. Fontecave M., Pierre J.L., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1991, **128**, 505–520.
12. Кения М.И., Лукаш А.И., Гуськов Е.П., *Успехи современной биологии*, 1993, **113** (4), 456–470.
13. Кулинский В.И., Колесниченко Л.С., *Успехи современной биологии*, 1990, **110** (1), 20–31.
14. Меньшикова Е.Б., Зенков Н.К., *Успехи современной биологии*, 1993, **113** (4), 442–455.
15. Prutz W.A., Butler J., Land E.J., *Biophysical Chemistry*, 1994, **49** (2), 101–111.
16. Беленичев И.Ф., Губский Ю.И., Левицкий Е.Л., *Соврем. проблемы токсикологии*, 2003, (2), 2–16.
17. Левин Я.И., *Русский медицинский журнал*, 2007, (24), 1518–1523.
18. Antunes F., Barclay L. R.C., Ingold K.U. et al., *Free Radical Biology & Medicine*, 1999, **26** (1), 117–128.
19. Pieri C., Marra M., Moroni F. et al., *Life Sci.*, 1994, **19**, 1–6.
20. Pieri C., Marra M., Moroni F. et al., *Arch. Gerontol. Geriatrics*, 1995, **20**, 159–165.
21. Шаповал Г.С. Громовая В.Ф., Тарасюк О.П. и др., *Доповіді НАНУ*, 2003, (6), 152–156.
22. Громовая В.П., Шаповал Г.С., *Фізіологічний журнал*, 2008, (6), 100–112.
23. Починок Т.В., Тараховский В.Ф., Портнягина М.Ф., *Хим.-фарм. журн.*, 1985, **19** (5), 565–569.
24. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А., *Электрохимия органических соединений*, Химия, Ленинградское отделение, 1968, 44–50.
25. Степура И.И., Соколовская С.Н., Солодунов А.А., *Биофизика*, 1995, **40** (6), 1158–1164.
26. Делимарский Ю.К., Грищенко В.Ф., Городынский А.В., *Укр. хим. журн.*, 1963, **29** (5), 497–502.

27. Соловьев В.В., Кузнецова Т.Ю., *Вісник КДІТУ ім. М. Островського*, 2007, (6), 129–131.

28. Бачурин О.С., *Вопросы медицинской химии*, 2001, **47** (2), 155–197.

29. Лушак В.И. *Биохимия*, 2007, **72** (8), 995–1017.

30. Stetinova V., Smetanova L., Grossmann V., Anzenbacher P., *Gen. Physiol. Biophys.*, 2002, **21**, 153–162.

Поступила в редакцію 14.05.2009 г.

## Електрокаталітичне окиснення природних ендогенних антиоксидантів

*Г.С. Шапова<sup>1</sup>, О.С. Кругляк<sup>1</sup>, Т.Ю. Кузнецова<sup>2</sup>, В.В. Соловійов<sup>2</sup>, Н.В. Нестюк<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>*Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка,  
Україна, 2436011, Полтава, просп. Першотравневий, тел. (0532) 56-99-16*

Методом диференційної імпульсної вольтамперометрії досліджено електрокаталітичне окиснення глутатіона та мелатоніна за однакових умов. Встановлено, що глутатіон значно більш ефективно, ніж мелатонін взаємодіє з гідроксильними радикалами і пероксидом водню, а також з розчиненим киснем і йоном двохвалентного заліза, що ініціює аутоокиснення в організмі, тоді як мелатонін з киснем та з йоном двохвалентного заліза утворює практично тільки комплекси. Висловлено припущення щодо механізму антирадикальної та антиокислювальної дії мелатоніна та глутатіона.

## Electrocatalytic oxidation of natural endogenous antioxidants

*G.S. Shapoval<sup>1</sup>, O.S. Kruglyak<sup>1</sup>, T.Yu. Kuznetsova<sup>2</sup>, V.V. Soloviev<sup>2</sup>, N.V. Nestyuk<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>*Poltava National Technical University named after Yuriy Kondratyuk,  
Pervomaiskiy Prosp., Poltava, 2436011, Ukraine, tel. (0532) 56-99-16*

Electrocatalytic oxidation of glutathione and melatonin under identical conditions has been investigated using method of differential pulse voltammetry. It has been found that glutathione interacts with hydroxyl radicals and hydrogen peroxide much more efficiently than melatonin, and interacts with dissolved oxygen and ion of bivalent iron, which initiates autooxidation processes in the organism. At the same time melatonin forms complexes with oxygen and ion of bivalent iron. Assumptions concerning the mechanism of the antiradical and antioxidant action of melatonin and glutathione have been made.

## Нові підходи до селективної дезактивації зовнішньої поверхні кислотних цеолітів

Ю.Г. Волошина, І.А. Репецький, К.І. Патриляк,  
Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко, В.В. Іваненко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел./факс: (044) 559-20-98

Показано, що недоліками запропонованої раніше селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних катализаторів алкілування ізобутану бутенами хлоридом силіцію з використанням хлориду натрію як тампонуєчого агента є надлишковий тиск, висока температура, агресивність реакційного середовища. Від цих недоліків вільна процедура дезактивації водним розчином гексафторсилікату амонію –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  – за наявності *n*-тетрадекану замість хлориду натрію. Наведено спектральні й каталітичні характеристики зразків різних способів синтезу. Різницю отриманих результатів трактовано з позицій відмінності у силі кислотності зразків і механізму перебігу алкілування.

Кислотні цеоліти широко використовують як катализатори існуючих і перспективних процесів нафтопереробки та нафтохімії, в основі яких лежать карбоній-іонні перетворення вуглеводнів. Одним із таких перспективних процесів є алкілування ізопарафінових вуглеводнів олефінами, передусім ізобутану бутенами. Проблема заміни сірчаної і фтористоводневої кислот як катализаторів, що нині використовують у промислових процесах алкілування, твердими кислотами на сьогодні не вирішена, але залишається актуальною, і зусилля в цьому напрямі продовжуються [1–8]. Найперспективнішими твердими катализаторами видаються кислотні широкопористі цеоліти, зокрема полікатион-декатіоновані форми фожазитів [5–7], які характеризуються наявністю центрів Бренстеда (БКЦ) і Льюїса (ЛКЦ).

Основними показниками ефективності цеолітних катализаторів алкілування є повнота конверсії олефіну, концентрація цільових продуктів у катализаті (триметилпентанів – ТМП і диметилгексанів – ДМГ), а також концентрації побічних продуктів, передусім фракції  $\text{C}_{9+}$ . Ці показники визначаються як властивостями катализатора, так і умовами його випробування. Серед останніх найважливішими чинниками є співвідношення ізобутан:бутени (*R*) в реакційній зоні та об'ємна чи вагова швидкість подачі сировини за бутенами (*v*). При порівняльному випробуванні зразків обидва ці чинники підтримують постійними. Дуже добре зарекомендувала себе проточно-циркуляційна реакційна система [9], яка дає змогу забезпечувати величину *R* на високому рівні (1000–5000).

На рис. 1 наведено ІЧ-спектр типового катализатора алкілування  $\text{HLaCaNaX}$  (зразок 1) в області валентних коливань ОН-груп (*a*) [10], а також в області поглинання хемосорбованого піридину (*b*). Перший спектр складено переважно трьома найінтенсивнішими смугами: при 3540, 3610 і 3650  $\text{cm}^{-1}$ . У другому спектрі наявні дві характерні смуги: при 1455 і 1540  $\text{cm}^{-1}$ , які від-

носять до координаційно зв'язаного з ЛКЦ піридину та утворених на БКЦ піридиній-іонів – дві інші смуги не є інформативними щодо природи взаємодії піридину й катализатора.

Показано [11, 12], що сила кислотних центрів зразка з трикомпонентним спектром є дещо надмірною для реакції алкілування: помітно кращі показники отримано на катализаторі, що у спектрі не містить смуги поглинання при 3650  $\text{cm}^{-1}$ , яка, очевидно, характеризує надто сильні для цієї реакції центри. Крім цілеспрямованого вилучення останніх зі структури катализатора багатообіцяючою видається модифікація зразків у напрямі селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів [10] з метою пригнічення зовнішньоповерхневого коксоутворення, що може призводити до повного або часткового закупорювання входів до внутрішньопористої структури цеоліту, а останнє веде до неповноти реалізації активного ресурсу катализатора. Дезактивацію зовнішньої поверхні здійснювали [10] ізоморфним заміщенням зовнішньоповерхневого алюмінію на силіцій обробкою вихідного  $\text{NaX}$  парою  $\text{SiCl}_4$  при 350 °С. Селективність заміщення забезпечували попереднім тампонуванням внутрішньопористого об'єму  $\text{NaX}$  хлоридом натрію.

Ця процедура має, однак, два недоліки. По-перше, внутрішньопориста поверхня зразка зазнає певного небажаного декатіонування хлоридом водню, який утворюється під час контактування надлишкового  $\text{SiCl}_4$  чи утворюваного  $\text{AlCl}_3$  з водою в процесі відмивки модифікованого зразка, а це негативно впливатиме як на результати подальшого наповнення зразка катіонами кальцію і лантану, так і на стабільність готового катализатора. По-друге, цей спосіб є досить складним у технологічному виконанні, оскільки використання  $\text{SiCl}_4$  потребує проведення усіх процедур в автоклаві зі спеціальних матеріалів за високих температур.

Метою роботи було формування й реалізація нових підходів до селективної дезактивації зовнішньої поверх-

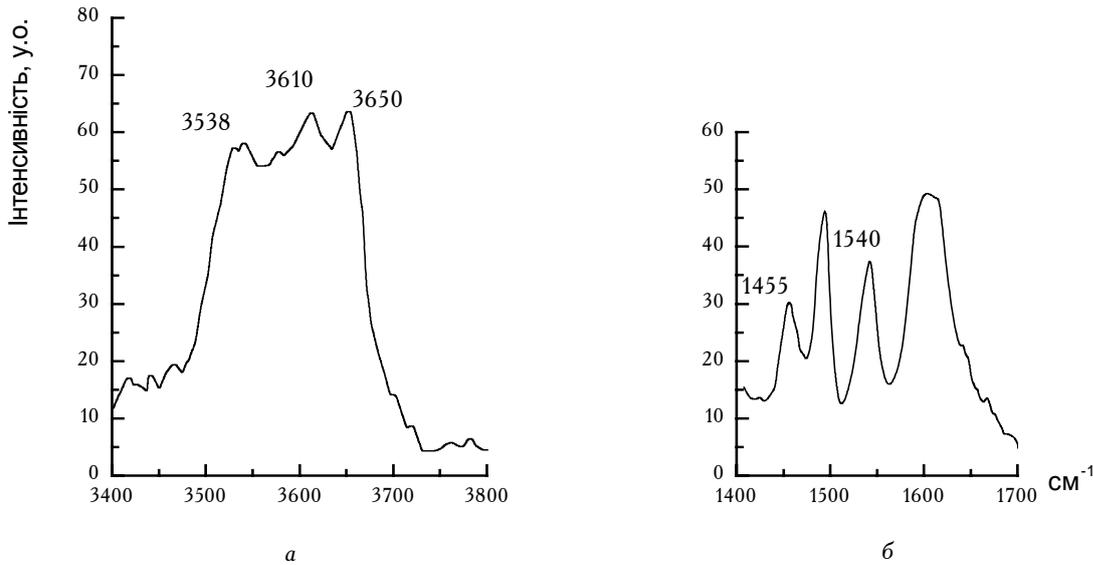


Рис. 1. ІЧ-спектри зразка 1 в областях валентних коливань ОН-груп (а) і хемосорбованого піридину (б)

ні цеолітних кристалів, які були б вільні від зазначених недоліків:

- рекатіонуванням зразка після попереднього деалюмінівання зовнішньої поверхні цеолітних кристалів з використанням  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{NaCl}$ , як це описано у праці [10];

- застосуванням тампонуєчого агента вуглеводневої природи, а також гексафторсилікату амонію –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  – як агента для ізоморфного заміщення алюмінію на силіцій, оскільки  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  дає змогу здійснювати заміщення з водних розчинів за низьких температур (раніше [10]  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  застосовували без тампонування внутрішньопористого об'єму цеоліту).

Рекатіонування модифікованого за допомогою  $\text{SiCl}_4$  цеоліту  $\text{NaX}$  із заблокованими  $\text{NaCl}$  (мас. частка 19,3 %) порами проводили за кімнатної температури. Цеоліт заливали 0,1 М розчином  $\text{NaOH}$  у співвідношенні тверда : рідка фази (Т : Р) 1 : 20, і суспензію періодично перемішували упродовж 24 год. Відтак цеоліт відмивали дистильованою водою до нейтрального рН і піддавали стандартним процедурам іонного обміну на катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  і  $\text{NH}_4^+$ , в результаті отримали зразок 2.

Як тампонуєчий агент у разі модифікування зразка гексафторсилікатом амонію використовували *n*-тетрадекан (ч.). Дегідратовану (380 °С, 2 год)  $\text{LaCaNaX}$ -основу просочували тетрадеканом за вологоємністю, сушили у сушильній шафі при 150 °С (мас. частка  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  становила 14 %) і модифікували гексафторсилікатом амонію з подальшим частковим декатіонуванням [10] (зразок 3). У процесі висушування цей зразок помітно темнішав, що, очевидно, є свідченням певного крекування тетрадекану з утворенням коксу.

Згідно із хімічним складом фільтратів, концентрацію катіонів натрію в яких визначали на полум'яно-іонізаційному спектрофотометрі, а вміст кальцію, лан-

тану, алюмінію – комплексонометричним титруванням, синтезовані каталізатори були близькими за катіонним наповненням: 0,10 $\text{H}_0$ ,67 $\text{La}_0$ ,14 $\text{CaNaX}$  (зразок 2) і 0,15 $\text{H}_0$ ,64 $\text{La}_0$ ,13 $\text{CaNaX}$  (зразок 3).

Ступінь завуглецьованості зразка 3 визначали методом дискретно-послідовного міроокиснення коксу [13]. На підготований продуванням доочищеним від кисню гелієм за температури 500 °С зразок з початковою масою 100 мг (розмір зерна – 0,063–0,1 мм, діаметр шару – 6 мм, товщина –  $5 \pm 1$  мм) послідовно подавали дози (імпульси) по 1  $\text{cm}^3$  кисню з 15-хвилинними інтервалами з уловлюванням ( $-196$  °С) реакційних  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  в U-подібному вловлювачі з нержавіючої сталі й наступним хроматографічним аналізом з використанням катарометра як детектора. Масова частка коксу, знайдена у такий спосіб, становила 2,5 %.

Кислотність зразків 2 і 3 досліджували методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі UR-20 (виробництво фірми "Carl Zeiss", колишня НДР). Таблетку каталізатора розташовували у спеціальній кюветі й вакуумували за кімнатної температури до залишкового тиску  $6,7 \cdot 10^{-5}$  МПа. Відтак температуру кювети зі швидкістю 15–16 град/хв піднімали до 380–400 °С і вакуумували упродовж 2 год до залишкового тиску  $5,33 \cdot 10^{-9}$  МПа. Спектри реєстрували при 50 °С в області валентних коливань ОН-груп і при 150 °С після адсорбції піридину в області поглинання його хемосорбованої форми.

Каталізатори тестували в реакції алкілування ізобутану ізобутеном у проточно-циркуляційній системі [11]. Їх активували у потоці повітря при 380 °С. При цьому зразок 3 візуально залишався незмінним. Температура алкілування становила 60 °С (0,9 МПа), величина  $\nu$  (при  $R = 8$ ) в розрахунку на ізобутен – 0,8 год<sup>-1</sup>. Співвідношення ізобутан:ізобутен на вході у шар каталізатора за рахунок циркуляції ізобутану було на рівні 2000.

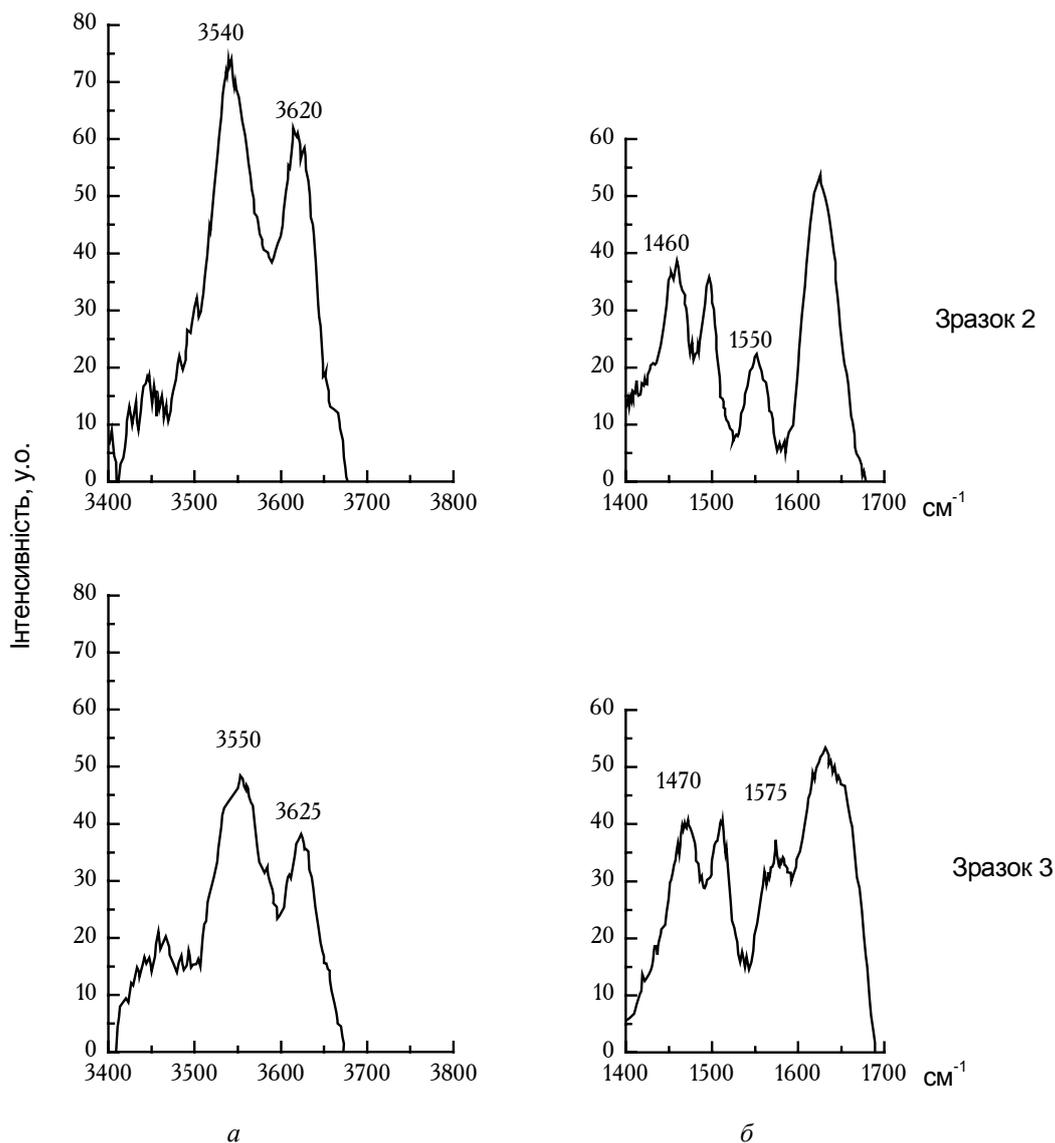


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків 2 і 3 в областях валентних коливань ОН-груп (а) і хемосорбованого піридину (б)

У ході тестування зразків періодично відбирали газові проби з використанням шприца, тоді як рідкі проби отримували конденсацією каталізатору в ловушці ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і наступним випаровуванням із нього газоподібних продуктів, передусім надлишкового ізобутану.

Склад газових проб визначали на хроматографі "Цвет-106" з полум'яно-іонізаційним детектором. Витрати водню й повітря для підтримки роботи детектора дорівнювали 25 і 250  $\text{см}^3/\text{хв}$  відповідно. Газом-носієм слугував азот, витрата якого через колонку за тиску на її вході 0,2 МПа становила 20  $\text{см}^3/\text{хв}$ . Використовували трисекційну (перша секція завдовжки 12 м, дві інших – по 1 м) набивну аналітичну колонку з нержавіючої сталі, внутрішній діаметр – 3 мм. Перших дві секції було заповнено шималітом, третю – хромосорбом W-AW. Зернистість наповнювачів, на які було нанесено  $\text{AgNO}_3$  в бензилціаніді, сквалан і дигліцерин (по мас. частці кожного 25 %), становила 60–80 меш.

Стабілізовані рідкі продукти реакції аналізували на приладі ЛХМ-72 за таких умов: капілярна мідна колонка завдовжки 50 м і внутрішнім діаметром 0,2 мм з нанесеною нерухомою фазою "Твін-60"; температура термостата колонок –  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , випаровувача –  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тиск газу-носія (азот) на вході в колонку – 0,08 МПа, розходи водню та повітря – 25 і 250  $\text{см}^3/\text{хв}$  відповідно. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри зразків 2 і 3. В області валентних коливань ОН-груп (рис. 2, а) обидва каталізатори демонстрували спектри лише з двома основними смугами поглинання – при 3540–3550 і 3620–3625  $\text{см}^{-1}$ . По дві характерні смуги поглинання увійшли також до спектрів цих зразків в області хемосорбованого піридину (рис. 2, б). При цьому обидва спектри зразка 2 були чіткішими.

Разом з тим видно перерозподіл інтенсивності смуг, що характеризують ЛКЦ і БКЦ (рис. 2, б), а отже, й перерозподіл кислотності при переході від зразка 1 до зразків 2 і 3. Так, кількість ЛКЦ у зразках 2 і 3 суттєво

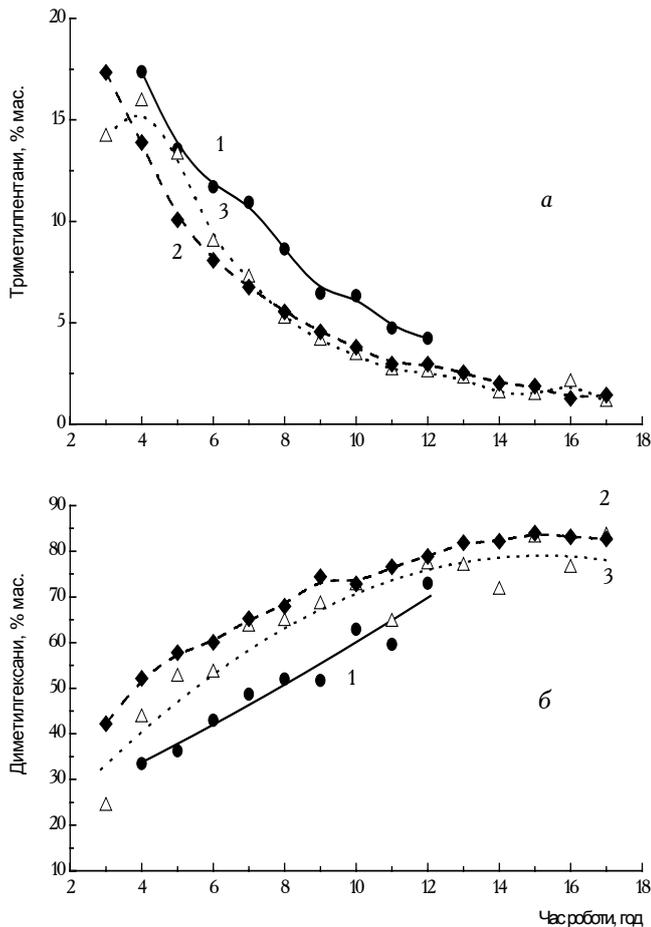


Рис. 3. Зміна вмісту ТМП (а) і ДМГ (б) в рідкій частині каталізаторів зразків 1–3 за час роботи

вища, ніж у зразка 1, причому смуга, що відповідає координаційно зв'язаному піридину – ЛКЦ – дещо зміщується у високочастотну область: 1455, 1460 і 1470  $\text{cm}^{-1}$  для зразків 1–3. Іншу картину маємо для БКЦ: кількість цих центрів, судячи з інтенсивності смуг поглинання при 1540, 1550 і 1575  $\text{cm}^{-1}$ , навпаки, досить різко скорочується, особливо для зразка 3, у спектрі якого ця смуга представлена швидше плечем.

Помітно менша інтенсивність ІЧ-спектра зразка 3 в області валентних коливань ОН-груп (рис. 2, а) засвідчує, що за кількістю гідроксилів цей зразок поступається зразку 2.

На рис. 3–5 наведено основні результати алкілювання.

В алкілатах усіх трьох зразків переважали ДМГ, а залежності вмісту ТМП і ДМГ у часі були антибатними (рис. 3), тобто ДМГ утворювався за рахунок ТМП. Однак взаємне розташування цих залежностей для зразків 1–3 є різним: найбільше ТМП і найменше ДМГ дає зразок 1 (рис. 3, а, б, залежності 1), на зразках 2 і 3 маємо протилежну картину (рис. 3, а, б, залежності 2 і 3), причому результати для двох останніх зразків близькі.

Іншими є залежності вмісту ізобутену в газоподібних пробах у часі (рис. 4): проскок ізобутену за шар

каталізатора для зразка 1 найвищий, для зразка 3 – найнижчий, тоді як зразок 2 займає проміжне положення, тобто зразки 2 і 3 досить різні за цим показником.

Вельми цікаві закономірності отримано для зміни вмісту продуктів  $\text{C}_{9+}$ , тобто продуктів ущільнення в алкілаті у часі (рис. 5).

По-перше, для всіх трьох зразків ці закономірності є хвилястими. Раніше [14] таке явище інтерпретовано як коливальне конкурентне поверхневе коксоутворення. Отримані результати підтверджують таке трактування.

По-друге, концентрації продуктів ущільнення суттєво зменшуються при переході від зразка 1 до зразків 2 і 3. Продукти ущільнення є прекурсорами коксу. Найбільший проскок ізобутену за шар каталізатора для зразка 1 (рис. 4) можна вважати результатом найінтенсивнішого коксоутворення на не дезактивованій зовнішній поверхні цеолітних кристалів цього зразка: обмеження доступу реагентів усередину цеолітної структури виливається в падіння їх конверсії, передусім ізобутену. Значно менша тенденція до зовнішньоповерхневого утворення коксу для зразків 2 і 3 є однозначним наслідком дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. Однак можна припустити, що дещо вищого ступеня дезактивації досягнуто у випадку рекатіонованого зразка 2.

Отриманий матеріал дає змогу зробити декілька важливих висновків.

По-перше, дезактивація зовнішньої поверхні цеолітних кристалів обома описаними способами позитивно позначається на результатах алкілювання: зростає конверсія ізобутену, зменшується утворення фракції  $\text{C}_{9+}$ .

По-друге, в результаті дезактивації зовнішньої поверхні цеолітів обома способами отримано каталізатори, близькі за ефективністю. А тому однозначно віддати перевагу якомусь з них важко: якщо за повнотою конверсії ізобутену ефективнішим є зразок 3, то за вмістом фракції  $\text{C}_{9+}$  в алкілаті краще видається зразок 2. Що ж до способу селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів, то з отриманих результатів випливає, що нетехнологічна високотемпературна процедура дезактивації з використанням пароподібного  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{NaCl}$  як тампонуєчого агента може бути замінена технологічнішою низькотемпературною процедурою у водних розчинах  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  із застосуванням вуглеводневих тампонуєчих агентів.

По-третє, описане модифікування вихідного зразка  $\text{NaX}$  веде до каталізаторів 2 і 3, які дають алкілати з дещо меншими співвідношеннями ТМП/ДМГ, ніж це має місце у випадку стандартно модифікованого зразка 1. Таку різницю спричинено різницею в кислотності всіх трьох зразків: вища сила кислотності зразка 1 з трикомпонентним ІЧ-спектром ефективніше забезпечує скелетну ізомеризацію прекурсорів ДМГ як проміжних продуктів перетворення у ТМП [15], тоді як

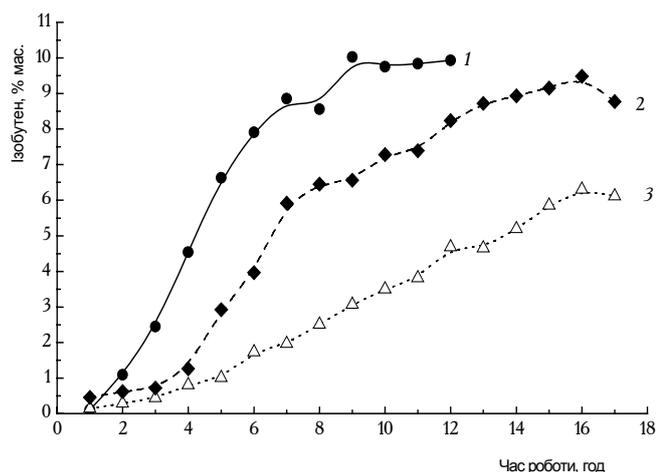


Рис. 4. Зміна вмісту ізобутену в газоподібній частині каталізаторів зразків 1–3 за час роботи

зразки 2 і 3 з меншою силою кислотних центрів поступаються зразкові 1 за ефективністю ізомеризації зазначених прекурсорів, у результаті чого перетворення відбувається в напрямі переважного формування ДМГ. Однак слід зауважити, що причина зміни кислотного спектра не є результатом дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів, вона досягається незалежними процедурами термообробки проміжних форм при модифікуванні зразків [11]. Поєднання дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів з незалежним регулюванням сили кислотних центрів вбачається нам перспективним напрямом подальшого збільшення каталітичної ефективності зразків.

По-четверте, кокс, утворений в доволі великих кількостях у результаті тампонування внутрішньопористого простору цеолітних кристалів тетрадеканом, не лише не погіршує каталітичних властивостей зразка, а, навпаки, суттєво поліпшує таку важливу його характеристику, як конверсія ізобутену (найменший проскок останнього за шар каталізатора – рис. 4, залежність 3). Це можна розглядати як підтвердження позитивної ролі коксу в забезпеченні руху водню в усіх його формах у процесі реалізації проміжних стадій алкілування [16]. При цьому можна припустити, що застосуванням вуглеводнів різної природи як тампонуючих агентів можна впливати на природу утворюваного коксу, а отже, і на каталітичні властивості зразків.

Таким чином, нові підходи до селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів видаються вельми перспективними для отримання ефективних каталізаторів алкілування. Більш того, можна прогнозувати, що значення цих підходів не обмежаться сферою алкілування ізопарафінів олефінами – вони можуть виявитись продуктивними щодо інших цеолітних каталізаторів, на яких реалізуються реакції карбоній-іонного типу.

Автори висловлюють подяку І.А. Манзі за допомогу в проведенні хроматографічних аналізів газоподібних і рідких проб продуктів перетворення.

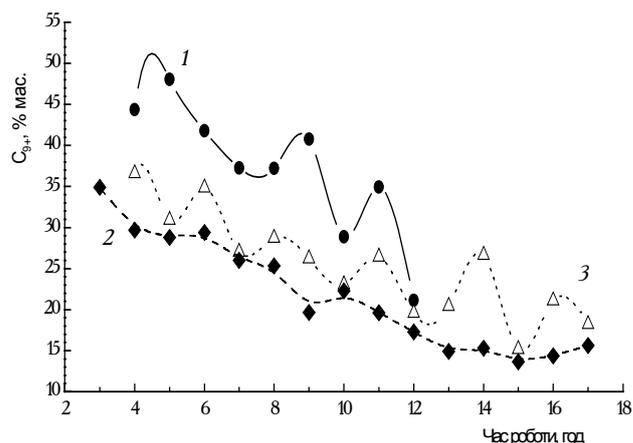


Рис. 5. Зміна вмісту продуктів C<sub>9+</sub> в рідкій частині каталізаторів зразків 1–3 за час роботи

1. Yoo K., Burckle E.C., Smirniotis P.G., *J. Catal.*, 2002, **211** (1), 6–18.
2. Feller A., Zuazo I., Guzman A. et al., *Ibid.*, 2003, **216** (1–2), 313–323.
3. Feller A., Lercher J.A., *Adv. Catal.*, 2004, **48**, 229–295.
4. Feller A., Guzman A., Zuazo I., Lercher J.A., *J. Catal.*, 2004, **224** (1), 80–93.
5. Sievers C., Zuazo I., Guzman A. et al., *Ibid.*, 2007, **246** (2), 315–324.
6. Sievers C., Liebert J.S., Stratmann M.M. et al., *Appl. Catal. A*, 2008, **336** (1–2), 89–100.
7. Salinas A.L.M., Sapaly G., Taarit Y.B. et al., *Ibid.*, A, 2008, **336** (1–2), 61–71.
8. Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Дуплякин В.К., *Катализ в пром-ти*, 2009, (1).
9. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
10. Волошина Ю.Г., Репецкий І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., *Міжвід. збірник наук. праць "Хімія, фізика та технологія поверхні"*, 2008, **14**, 429–436.
11. Патриляк Л.К., Іонин В.А., Волошина Ю.Г., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (3), 180–184.
12. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Ionin V.O. et al., *Pol. J. Chem.*, 2008, **82**, 101–106.
13. Охріменко М.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ., 2005.
14. Патриляк Л.К., Манза І.А., Охріменко М.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (1), 40–44.
15. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Там же*, 2003, **39** (3), 172.
16. Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охріменко М.В. и др., *Там же*, 2009, **45** (3), 185–189.

Надійшла до редакції 30.10.2009 р.

## Новые подходы к селективной дезактивации внешней поверхности кислотных цеолитов

*Ю.Г. Волошина, И.А. Репецкий, К.И. Патрляк,  
Л.К. Патрляк, М.В. Охрименко, В.В. Иваненко*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел./факс: (044) 550-20-98*

Показано, что недостатками предложенной ранее селективной дезактивации внешней поверхности цеолитных катализаторов алкилирования изобутана бутенами хлоридом кремния с использованием хлорида натрия в качестве тампонирующего агента являются избыточное давление, высокая температура, агрессивность реакционной среды. От указанных недостатков свободна процедура дезактивации водным раствором гексафторсиликата аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  – в присутствии *n*-тетрадекана вместо хлорида натрия. Приведены спектральные и каталитические характеристики образцов различных способов синтеза. Отличия полученных результатов интерпретированы с точки зрения различной силы кислотности образцов и механизма алкилирования.

## New approaches towards selective external surface deactivation of acid zeolites

*Yu.G. Voloshyna, I.A. Repetskyi, K.I. Patrylak,  
L.K. Patrylak, M.V. Okhrimenko, V.V. Ivanenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
50, Kharkivske Av., Kyiv 02160, Ukraine, Fax: (044) 559-20-98*

Excessive pressures, high temperatures and aggressivity of the reaction medium were shown to be shortcomings of the selective deactivation of external surface of zeolite isobutane with butenes alkylation catalysts by means of silicon chloride and sodium chloride as a tamponing agent. Deactivation procedure with the aqua solution of ammonium hexafluorosilicate –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  – in the presence of *n*-tetradecane instead of sodium chloride is free of these shortcomings. Spectral and catalytic features of the samples synthesized by diverse ways are displayed. Differences in the results obtained were interpreted in the view of different acid strength of the samples and alkylation mechanism.

## Влияние металлокомплексных присадок на несущую способность дисперсионных сред

В.С. Пилявский, Г.А. Ковтун, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 583-06-15

Исследованы концентрационные зависимости влияния бис(О,О'-диалкилдитиофосфата) цинка на несущую способность дисперсионных сред разной полярности. Выявлен немономонотонный характер этой зависимости. Показано, что максимальное значение и положение максимумов критической нагрузки зависит от полярности среды. Полученные результаты объяснены с позиций структурообразования в жидкости и на контактной поверхности.

Наиболее рациональный путь совершенствования качества моторных топлив и масел заключается в использовании присадок [1]. Широко распространенным классом многофункциональных присадок к жидким смазочным материалам являются металлокомплексные соединения, обладающие антиокислительными, противоизносными, противозадирными, антифрикционными свойствами [2]. Так, большинство моторных масел в настоящее время для улучшения трибологических характеристик содержит диалкилдитиофосфаты цинка (ДТФЦ).

Противозадирное действие этих присадок объясняется обычно [2–6] образованием на поверхностях трения твердых пленок из продуктов химического взаимодействия серу-, фосфор- и кислородсодержащих реакционноспособных функциональных групп присадки с металлом контактной поверхности. В таких пленках с пониженной сдвиговой прочностью локализуется деформация сдвига и за счет этого предотвращаются схватывание и макроразрушение объемных слоев твердых тел при трении.

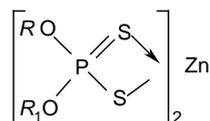
Этот механизм подтверждается регистрацией на поверхностях трения после трибологических испытаний оксидов, сульфидов и различных соединений фосфора с металлом, а также снижением износа в случае предварительного формирования таких пленок на контактных поверхностях. При данном подходе учитывается влияние присадок лишь на режим граничного трения.

Однако в процессах трения со смазкой основное противоизносное действие обеспечивается за счет гидродинамического режима, при котором контактирующие твердые фазы разделены слоем жидкости. Свойство жидкости предотвращать повреждения контактных поверхностей за счет реализации гидродинамического режима характеризуется величиной ее несущей способности.

Цель данной работы – раскрытие влияния металлокомплексных присадок на несущую способность жидких дисперсионных сред разной полярности.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве типичной металлокомплексной присадки использовали бис(О,О'-диалкилдитиофосфат) цинка:



где  $R - C_8$  алкил,  $R_1 - C_4$  алкил.

Соединение было синтезировано по стандартной методике [2] к.х.н. Жуковской Г.Б. (ВНИИ НП, Россия), структура подтверждена результатами элементного анализа на содержание P, S, Zn и ИК-спектроскопии.

Несущую способность выбранных сред оценивали по величине критической нагрузки  $P_k$ . Этот показатель представляет собой максимальную осевую нагрузку, до которой на контактных поверхностях не наблюдается макрповреждений (задира) при трении скольжения в исследуемой жидкости.

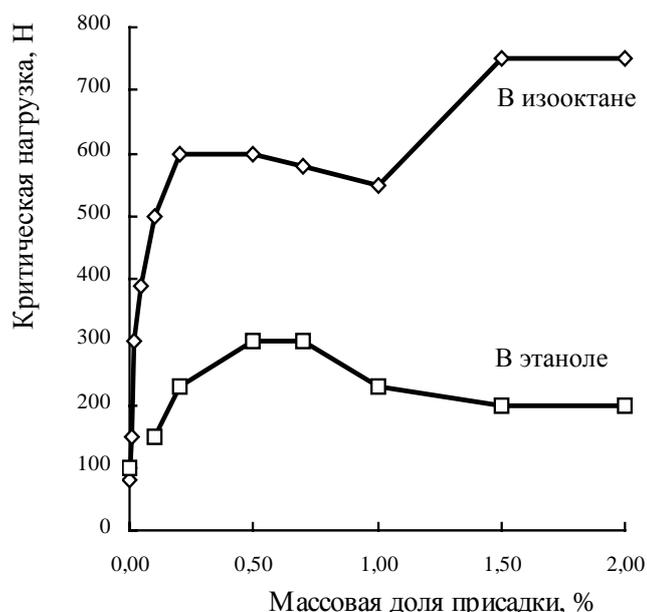
Трибологические испытания проводили по методике ГОСТ 9490-75 на четырехшариковом трибометре при скорости вращения  $1500 \text{ мин}^{-1}$  и температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в двух разнополярных дисперсионных средах:

- изооктане марки “ч.д.а.” (неполярная среда, диэлектрическая постоянная  $\epsilon = 1,96$ ),
- этаноле абсолютизированном 99,6 % (полярная среда, диэлектрическая постоянная  $\epsilon = 24,3$ ).

Для контроля изменения показателя преломления выбранных дисперсионных сред под влиянием присадки применяли рефрактометр ИРФ-22.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости влияния присадки на несущую способность выбранных жидкостей. Для исходных сред значения  $P_k$  были близки по величине: для изооктана – 80 Н, для этанола – 100 Н.

Испытания показали, что в исследованном интервале концентраций присадки можно выделить три области, которые характеризуются различным характе-



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости изменения несущей способности неполярной и полярной жидкостей от содержания присадки ДТФЦ

ром изменения критической нагрузки. В первой области, соответствующей малым значениям концентрации присадки ДТФЦ в растворах, наблюдали резкий рост  $P_k$  с увеличением содержания присадки.

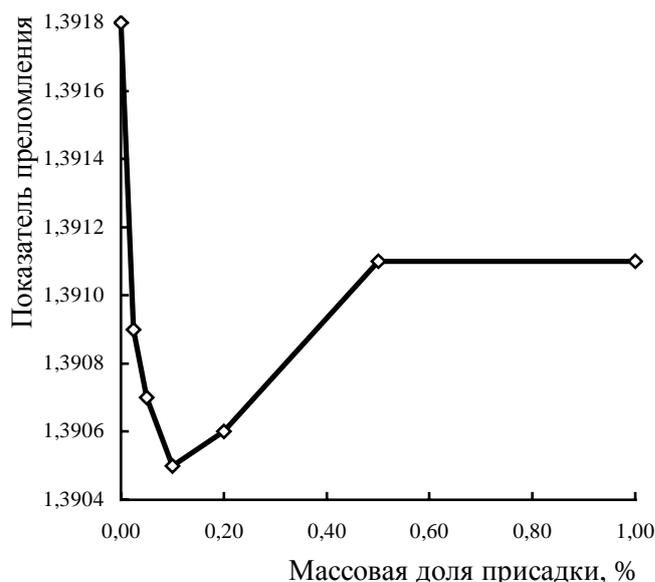
Во второй концентрационной области при дальнейшем увеличении содержания ДТФЦ в исследованных растворах снижалась критическая нагрузки по сравнению с максимальным значением, наблюдавшимся в первой области концентраций.

В третьей области повышенных концентраций присадки характер зависимости определяется полярностью жидкости. В неполярной среде изооктана в этой области происходит вторичное повышение критической нагрузки, в полярной среде этанола значение критической нагрузки стабилизируется и не меняется с ростом концентрации ДТФЦ в исследованном диапазоне.

Важно отметить, что полярность дисперсионной среды влияет как на максимальное значение критической нагрузки, так и на положение максимума  $P_k$  на концентрационной кривой.

В неполярной дисперсионной среде изооктана в первой концентрационной области зафиксировано 8-кратное увеличение критической нагрузки по сравнению со значением данного параметра для исходной жидкости без присадки. При этом максимальное значение  $P_k$ , равное 600 Н, реализуется при массовой доле ДТФЦ примерно 0,2 %.

В полярной среде этанола эффект повышения критической нагрузки под влиянием присадки меньше по величине, чем в неполярной среде изооктана. Максимальное значение этого параметра, равное 300 Н, реализуется в спирте при большей массовой доле ДТФЦ (0,5 %), чем в среде изооктана.



**Рис. 2.** Изменение показателя преломления раствора изооктана в зависимости от концентрации металлокомплексной присадки ДТФЦ

Измеряемая при трибологических испытаниях величина критической нагрузки до задира фрикционного сопряжения в действительности всегда представляет собой интегральную характеристику, отображающую суммарный вклад в противодействие фрикционному разрушению материалов двух составляющих – несущей способности слоя жидкости и несущей способности поверхностных слоев контактирующей пары.

Обнаруженные нами закономерности немонотонного изменения суммарной несущей способности фрикционного контакта при трении в жидких средах от концентрации металлокомплексной присадки, по видимому, обусловлены процессами структурообразования в растворе и на контактной поверхности под действием молекул присадки. При этом изменение концентрации присадки в растворе сопровождается изменением соотношения вкладов во фрикционное взаимодействие гидродинамического и граничного режимов трения.

В области малых концентраций ДТФЦ изменение несущей способности контакта связано с повышением динамической прочности жидкости. Влияние присадки на повышение  $P_k$  в этой области, на наш взгляд, обусловлено образованием сольватных оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг структурообразующих центров – металлокомплексных частиц присадки. Образование таких структур подтверждается, в частности, характерным скачкообразным изменением в этой области концентраций присадки структурочувствительного параметра жидкости – показателя преломления (рис. 2). В отсутствие структурообразования этот параметр должен увеличиваться прямо пропорционально концентрации присадки.

Уменьшение критической нагрузки при concentra-

ции ДТФЦ, большей порогового значения (зависящего от полярности среды) связано с ассоциацией частиц присадки в растворе. Объединение в крупные агрегаты приводит к ослаблению влияния этих присадок на структуру и динамическую прочность дисперсионной среды.

Второй пик  $P_k$  при испытаниях в неполярной дисперсионной среде изооктана (при массовой доле присадки большей 1 %) обусловлен увеличением вклада в противозадирную стойкость контакта граничного режима трения за счет химического модифицирования поверхности.

В полярной среде этанола второго пика повышения  $P_k$  при увеличенной концентрации ДТФЦ не наблюдается. Причиной этому, вероятно, является блокирование контактной поверхности полярными адсорбированными молекулами спирта, препятствующими ад-

сорбции и химическому взаимодействию присадки с металлом.

1. Данилов А.М., *Введение в химмотологию*, Москва, Техника, 2003.
2. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1985.
3. Заславский Ю.С., *Трибология смазочных материалов*, Москва, Химия, 1991.
4. Tung S.C., Gao H., *Wear*, 2003, 255, 1276–1285.
5. Nicholls M.A., Do Th., Norton P.R. et al., *Tribology International*, 2005, 38 (1), 15–39.
6. Equey S., Roos S., Mueller U. et al., *Wear*, 2008, 264, 316–321.

Поступила в редакцию 09.06.2009 г.

## Вплив металокомплексних присадок на несучу здатність дисперсійних середовищ

*В.С. Пилявський, Г.О. Ковтун, Є.В. Полункін, Т.М. Каменєва*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 583-06-15*

Досліджено концентраційні залежності впливу *bis*(O, O'-діалкілдитіофосфату) цинку на несучу здатність різних за полярністю дисперсійних середовищ. Виявлено немонотонний характер цієї залежності. Показано, що максимальне значення та положення максимумів критичного навантаження залежать від полярності середовища. Одержані результати пояснені з позицій структуроутворення в рідині та на контактній поверхні.

## Influence of the metal complex additives on the load-carrying capacity of dispersion mediums

*V.S. Piljavsky, G.A. Kovtun, E.V. Polunkin, T.M. Kameneva*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., 02094, Kyiv, Ukraine, Fax: (044) (044) 583-06-15*

The concentration dependence of influence of zinc *bis*(O, O'-dialkyl dithiophosphate) on the load-carrying capacity of disperses mediums at different polarity has been researched. The non-monotone type of the dependence has been revealed. It has been shown that the extremes and the disposition of critical load maximums depend on polarity of mediums. Obtained results have been explained from the point of the structure formation in the liquid and on the contact surface.

## Дослідження залежності біоцидної активності металохелатів з N-, O- або S-гетероатомами у координаційному вузлі від їх будови

В.В. Суховєєв<sup>1</sup>, О.В. Москаленко<sup>1</sup>, Г.О. Ковтун<sup>2</sup>, О.В. Суховєєв<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ніжинський державний університет ім. Миколи Гоголя, Україна, 16600 Ніжин, вул. Кропив'янського, 2; тел. (8-04631) 7-19-83

<sup>2</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Досліджено металохелати загальної формули  $MeL_n$  (де  $Me$ :  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) з N-, O- або S-гетероатомами у координаційному вузлі проти „гасового гриба” у нафтопродуктах. Встановлено залежність біоцидної дії досліджуваних комплексів від природи металу, електронних і стеричних властивостей замісників в ацидоліганді та природи гетероатома в координаційному вузлі. Показано, що ці металохелати можуть бути ефективними для пошуку нових поліфункціональних присадок до нафтопродуктів, що виявляють не лише антиокиснювальну, протизношувальну, антирадіаційну, а й біоцидну дію.

Здатність мікроорганізмів засвоювати вуглеводні є однією з причини існування проблем у сфері нафтовидобутку, нафтопереробки й нафтохімії [1–3].

Із існуючих у природі більш, ніж 150 тис. видів мікроорганізмів, що руйнують палива, біля 200 є аеробними (окиснюють вуглеводні молекулярним киснем). Найбільш розповсюдженими мікроорганізмами, які здатні до існування у нафтопродуктах, є бактерії родів *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Desulfovibrio* та гриби родів *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladotium*, *Cladosporium*, дріжджі родів *Candida*, *Torula* [3]. Продукти життєдіяльності анаеробних бактерій є корозійноактивними [4], вони також забруднюють шламом фільтри, трубопроводи та інші елементи апаратури [5].

До найактивніших руйнівників палив належать “гасовий” гриб *Cladosporium resinae* і бактерія *Pseudomonas aeruginosa* [3, 6]. Лабораторними дослідженнями однозначно доведено [7], що мікроорганізми можуть розвиватись навіть в обводненому реактивному паливі. Тому при тривалому зберіганні паливно-мастильних матеріалів значно погіршуються їхні експлуатаційні властивості: в'язкість, кислотність, фактичний вміст смол тощо [8] (табл. 1).

Наведені у табл. 1 дані свідчать про те, що *Cladosporium resinae* при контакті з паливами істотно погіршує перелічені важливі експлуатаційні показники.

Отже, вивчення біоцидних властивостей присадок є перспективним напрямом досліджень у нафтохімії, хоча такі дослідження мають скоріше епізодичний характер [1–12].

Для вивчення біоцидної дії металокомплексів синтезували оксигено-, сульфуро- та нітрогеновмісні хелати загальної формули  $MeL_n$  [8] (схема).

### Методика визначення біоцидної дії

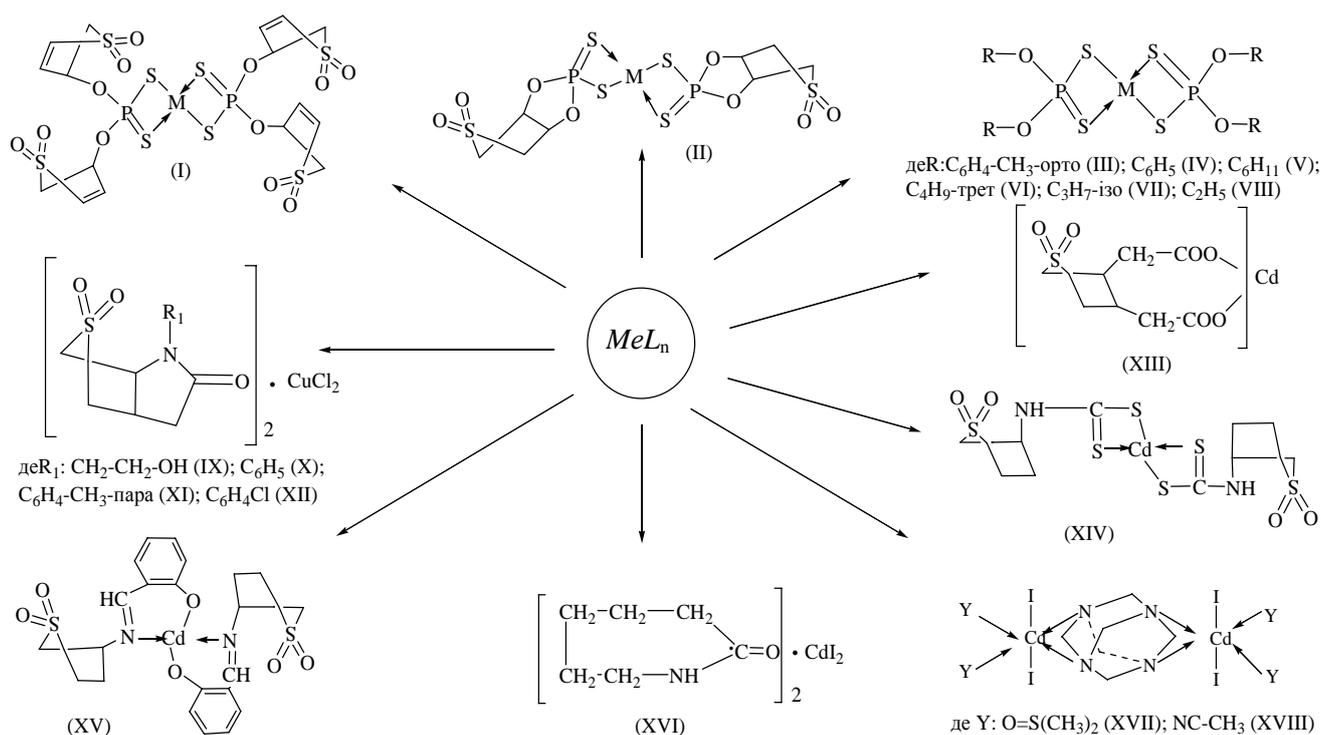
Дослідження біоцидної активності проводили згідно зі спрощеною методикою МЖК-1954 (методика Міжнародної женевської електрохімічної комісії) [13; 14]. Як тест-об'єкт на цей вид активності використано штамп пліснявого гриба *Cladosporium resinae*. Міцелій гриба пророщували на живильному середовищі на основі мінералізованого агару в реактивному паливі ТС-1 (ГОСТ 10227-86) та дизпаливі марки Л-02-40 (ГОСТ 305-82). Експозицію проводили в термостаті за  $t = 29–30$  °С й відносній вологості повітря 95–100%. Контроль результатів здійснювали через кожні 7 діб. Визначальними вважали дані, отримані через 28–35 діб.

Ураженість нафтопродуктів грибом *Cladosporium resinae* оцінювали за 5-бальною шкалою:

- повна відсутність росту на зразку – 0;
- дуже слабкий ріст, окремі осередки – 1;
- слабкий ріст – 2;
- помірний ріст, початок спороношення – 3;
- поверхня зразка повністю вкрита культурою,

Таблиця 1. Вплив гриба *Cladosporium resinae* на фізико-хімічні властивості палив

№	Показник	Реактивне паливо ТС-1		Дизпаливо Л-02-40	
		До ураження	Після ураження	До ураження	Після ураження
1.	В'язкість кінематична при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	1,25	1,46	4,1	5,2
2.	Кислотність, мг КОН/100см <sup>3</sup>	0,35	10,8	1,4	2,3
3.	Вміст фактичних смол, мг/100см <sup>3</sup>	2,4	5,9	18,1	20,4



### Оксигено-, сульфуро- та нітрогеновісні хелати загальної формули $MeL_n$

рясне споронешення – 4;

- повне ураження зразка, зміна кольору – 5.

Консультаційну допомогу в цих дослідженнях отримали від к.х.н. Мейнцера В.О. (Електрогорський інститут нафтопереробки м. Електрогорськ, Росія).

#### Результати досліджень та їх обговорення.

Дослідження стійкості товарних присадок у складі дизельного палива ЛІ-02-40 до дії *Cladosporium resinae* показало [9], що товарні присадки (антиокиснювальні, депресорні, дисперсні) не виявляють біоцидної дії відносно міцелію цього гриба (табл. 2).

Таблиця 2. Біоцидні властивості товарних присадок у складі дизельного палива марки ЛІ-02-40 (ГОСТ 305-82). Масова частка товарної присадки – 0,5 %

Присадка	Уразливість, бал
Антиокиснювальні: “ДФ-11”	4
“ДФ-1”	5
“ВНИИ НП-354”	5
“Борін”	3
Агідол-2 (НГ-2246)	5
Агідол-1 (іонол)	5
Дифеніламін	4
Миючі: “С-300”	(2*) 4
“МАСК”	(3*) 4
Дисперсанти: “С-5А”	4
Протизадирні: “ЛІЗ-23 к”	(0*) 2
“ІХП-14 А”	(1*) 3
Депресорні: АФК	5
“ТМА-Д”	5

\* – за масової частки 3 %

Слабку фунгіцидну дію виявляють лише протизадирні та миючі присадки (ЛІЗ-23 к, ІХП-14А, С-300, “МАСК”). Однак для отримання практично важливого ефекту їх потрібно додавати до дизельного палива в масових частках  $\geq 3\%$ , що з практичного та економічного погляду нераціонально.

Ці дані вказують на необхідність пошуку біоцидних присадок до нафтопродуктів серед металокомплексних сполук.

Аналіз результатів, що характеризують біоцидні властивості металокомплексів  $MeL_n$ , дав змогу виявити вплив природи центрального атома  $Me$  при ізо-лігандному оточенні L; природи координаційного вузла; електронних властивостей замісників у ліганді й просторової будови лігандного оточення щодо міцелію *Cladosporium resinae*. У табл. 3 наведено результати досліджень біоцидних властивостей синтезованих нами органофосфатів металів у складі реактивного палива ТС-1 (ГОСТ 10227-86) за масової частки 0,1 % (товарна присадка для порівняння – 8-оксихінолін [15]).

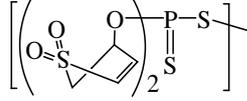
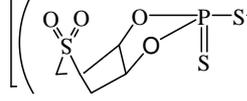
Аналіз отриманих результатів дав змогу виявити чинники, що зумовлюють біоцидну дію синтезованих нами комплексів.

1. Природа центрального атома. Біоцидна ефективність синтезованих нами комплексів змінюється від  $d$ -до  $s$ - елементів:



тобто найвищу біоцидну активність виявляють комплекси перехідних металів (Cu, Cd, Co, Ni), тоді як комплекси неперехідних металів (Ca, Ba) є найменш ефективними.

Таблиця 3. Біоцидні властивості органодитіофосфатів металів загальної формули  $MeL_2$  до міцелію гриба *Cladosporium resinae* (d балах) у складі авіаційного палива ТС-1

№ сполуки	Ліганд	Центральний іон									
		Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
I		5	5	0	3	2-3	2-3	2	4	4	4
II		5	5	1	3	2-3	2-3	2	4	4	4
III	[(орто-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> P(S)S]	5	5	1	4	3	3	3	4	3	4
IV	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(S)S]	5	5	1	3	3	3	3	3	3	4
V	[(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>2</sub> PSS]	5	5	2	3	4	3	2	4	4	4
VI	[(трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(S)S]	5	5	1	4	4	4	2	3	3-4	4
VII	[(і-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P(S)S]	5	5	1	4	3	4	2	3	4	4
VIII	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(S)S]	5	5	1	3	3	3	2	3	3	4

2. Просторова будова замісників у ліганді. Вона, однак, менш суттєво впливає на біоцидну дію комплексів. Так, біоцидна дія органодитіофосфатів зменшується у такому ряду:

(I) > (II) > (IV) > (VIII) > (III) > (VII) > (VI) > (V).

3. Електронна природа замісників у координуваних лігандах. Вплив останньої на біоцидну ефективність розглянуто на прикладі комплексів лактамів (табл. 4).

Згідно з отриманими даними, біоцидна ефективність змінюється зі зменшенням електронодонорних властивостей замісників  $R^2$  у ліганді:

$C_6H_4Cl \geq CH_3C_6H_4-n \geq C_6H_5 > CH_2CH_2OH$ .

Цей ряд добре корелює з рядом зменшення електронодонорних властивостей замісників  $R^2$ .

Для порівняння впливу природи координаційного вузла в  $MeL_n$  ми дослідили комплекси Cd з координаційними вузлами [O,O]; [N,O]; [S,S] та [N,N].

Найефективнішими з позицій біоцидних властивостей виявились ацетати, лактами і дитіокарбамати. Металокомплекси на основі уротропіну й ацетонітрилу неефективні для пошуку нових присадок, що виявляють біоцидну дію (табл. 5).

Відповідно до табл. 5, природа координаційного вузла суттєво впливає на біоцидні властивості металокомплексів. Найефективнішими є металокомплекси з координаційними вузлами [O,O] і [S,S]. Зменшення

Таблиця 4. Залежність біоцидної ефективності сульфолановмісних комплексів купруму від електронної природи замісників  $R_1$  у координуваних лігандах у паливі ТС-1

№ сполуки	Замісник $R_1$ у сполуці	Пригнічення росту міцелію <i>Cladosporium resinae</i> , бал
IX	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	3
X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-3
XI	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -п	2-3
XII	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	2

біоцидної активності в залежності від природи координаційного вузла в комплексах має місце у такій послідовності:

$Me[O,O]_n > Me[S,S]_n > Me[N,O]_n > Me[N,N]_n$ .

Заміна оксигену на нітроген зменшує біоцидну дію на 2-3 бали. Металокомплекси сполуки, що мають координаційний вузол  $Me[N,N]_n$ , майже не виявляють біоцидної дії.

Таким чином, найефективнішими металокомплексами з біоцидними властивостями є ацетати, лактами та дитіокарбамати Cu, Cd, Co й Ni. Металокомплекси на основі гексаметилентетраміну й ацетонітрилу не є ефективними для пошуку нових присадок біоцидної дії.

Отже, встановлено залежність біоцидної дії досліджуваних комплексів від таких чинників як природа металу, електронні та стеричні властивості замісників у ацидоліганді й природа гетероатома у координаційному вузлі. Знайдено, що металохелати з координаційним вузлом [O,O], [S,S] або [N,O] можуть бути ефективними для пошуку нових поліфункціональних присадок до нафтопродуктів.

Таблиця 5. Залежність біоцидної ефективності комплексів кадмію від природи координаційного вузла

№ сполуки	Кординаційний вузол	<i>Cladosporium resinae</i> , бал
XIII	Cd[O,O] <sub>n</sub>	1
I	Cd[S,S] <sub>n</sub>	2
II	Cd[S,S] <sub>n</sub>	2
XIV	Cd[S,S] <sub>n</sub>	2
XV	Cd[N,O] <sub>n</sub>	2-3
XVI	Cd[N,O] <sub>n</sub>	2-3
XVII	Cd[N,O] <sub>n</sub>	2-3
XVIII	Cd[N,N] <sub>n</sub>	4

1. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Крылов И.Ф. и др., *Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистилатов топлива*, Москва: Химия, 1990.
2. Паушкин Я.М., *Жидкие и твердые ракетные топлива*, Москва: Наука, 1978.
3. Егоров Н.Ц., Вишнякова Т.П., Гречушкина Н.Н. и др., *Биологические повреждения*, Москва: Наука, 1979.
4. H. Noegroho Lembaran Publ. Lemigas, 1984, 18 (4), 35–39.
5. Данилов А.М., *Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив*, Москва: Химия, 1996.
6. H. Waller, J.J. Elphick., *Biodeterioration*, New York, 1968.
7. Школьников В.М., *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник*, Москва: Химия, 1989.
8. Суховеев В.В. Дис. ... докт. хим. наук, Київ, 2009.
9. Москаленко О.В. Дис. ... канд. хим. наук, Київ, 2000.
10. Бердичевский Е.Г., *Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки материалов: справочник*, М.: Машиностроение, 1984.
11. Мамедов Ф.Н., *Азерб. химич. журн.*, 1986 (2), 90.
12. Данилов А.М., Энглин Б.А., Селягина А.А., *Оптимизация качества нефтяных топлив присадками и добавками*, Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1988.
13. Бирштехер Э., *Нефтяная микробиология*. Ленинград: Гостоптехиздат, 1957.
14. Литвиненко С.Н., *Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспорте и хранении*, Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1970.
15. J. Fodor, G. Kolimar, Pat. 4431553 USA, Publ. 14.02.84.

Надійшла до редакції 16 червня 2009 р.

## Исследование зависимости биоцидной активности металлохелатов с N-, O- или S-гетероатомами в координационном узле от их строения

В.В. Суховеев<sup>1</sup>, О.В. Москаленко<sup>1</sup>, Г.А. Ковтун<sup>2</sup>, А.В. Суховеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нежинский государственный университет им. Николая Гоголя, Украина, 16600 Нежин, ул. Кропивянского, 2; тел. (8-04631) 7-19-83

<sup>2</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52;

Исследованы металлохелаты общей формулы  $MeL_n$  (де  $Me$ :  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) с N-, O- или S-гетероатомами в координационном узле против „керосинового гриба” в нефтепродуктах. Установлена зависимость биоцидной активности исследованных комплексов от природы металла, электронных и стерических свойств заместителей в ацидолиганде и природы гетероатома в координационном узле. Показано, что эти металлохелаты могут быть эффективными для поиска новых полифункциональных присадок к нефтепродуктам, которые проявляют не только антиокислительное, противозносное, антирадиационное, но и биоцидное действие.

## Investigation of the dependence of biocide action of metal chelates with N-, O- or S- heteroatom in coordination unit on their structure

V.V. Sukhoveev<sup>1</sup>, O.V. Moskalenko<sup>1</sup>, G.O. Kovtun<sup>2</sup>, O.V. Sukhoveev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nikolay Gogol University,  
2, Kropyvnyansky Str., Nizhyn, 16602, Chernigiv Region, Ukraine  
<sup>2</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

Metal chelates of general formula  $MeL_n$  (where  $Me$ :  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ .) with N-, O- or S-heteroatom in coordination site against “kerosene fungi” in petroleum products have been investigated. Dependence of biocide action of the investigated complexes on the nature of metal, electronic and steric properties of substitutes in acydoлиганд and the nature of heteroatom in coordinating node has been determined. It has been shown that these metalohelates can be effective for the search of new polyfunctional additives to petroleum products which reveal not only antioxidant, wear-preventive, antiradiation but also biocide action.

## Трансамідування фосфатидного концентрату високомолекулярними первинними амінами фракції $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$

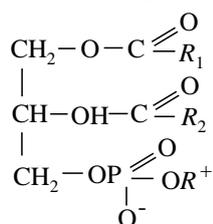
Л.Ю. Бодачівська

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-60-59

Проаналізовано основні причини некваліфікованого використання фосфатидного концентрату та труднощі хімічної модифікації фосфатидів через утворення осаду. Вперше взаємодією фосфатидного концентрату з високомолекулярними амінами фракції  $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$  при уведенні в реакційну масу гідроксиду чи оксиду кальцію, за встановлених оптимальних умов, нерозчинний "баластний" осад переведено в олійнорозчинну поверхнево-активну кальцієву форму, яка підвищує стабільність олеодисперсних систем як внаслідок об'ємного структуроутворення, так і в результаті формування змішаного адсорбційно-сольватного шару з поверхнево-активними алкіламидами.

У процесі очищення і рафінації олій залежно від технології отримання утворюються від 5 до 10 % побічних продуктів – відстійний фуз, гідратаційний осад, соапсток, фосфатидний концентрат (ФК), більшість з яких донині не знаходять кваліфікованого використання [1]. У 80-х роках минулого століття кількість малоліквідного ФК досягла 7 тис. т/рік. Основну його масу використовували для виробництва шроту і відгодівлі тварин, лише невелику кількість – на виробництво лецитину та пошукові роботи з його застосування. З розпадом СРСР і розвалом колгоспної системи виробництво ФК зменшилось до 1,5 тис. т. Проте, починаючи з 2002 р., завдяки похваленню ринку олій і використанню їх країнами Євросоюзу для виробництва екологічно сприятливих паливно-мастильних матеріалів і поверхнево-активних речовин (ПАР) побутового і технічного призначення виробництво ФК зросло до 10 тис. т/рік.

За хімічною будовою фосфатида – це естери гліцерину, в яких два гідроксили естерифіковані вищими жирними кислотами, а третій – фосфорною кислотою, одна з валентностей якої заміщена аміноспиртом, що зображують структурною формулою [2]:



де  $R_1$  і  $R_2$  – вуглеводневі залишки насичених жирних кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$  (пальмітинова, стеаринова, арахінова) і ненасичених кислот з одним  $C_nH_{2n-1}COOH$  (олеїнова, ерукова, гексадеценева) чи кількома подвійними зв'язками у молекулі  $C_nH_{2n-3}^{(5)}COOH$  (лінолева,

арахідонова, ліноленова);  $R^+$  – залишки азотистих основ (коламін, холін, диетаноламін), амінокислот (серин), багатоатомних спиртів (гліцерол, інозитол).

Наявна науково-технічна інформація щодо природи, компонентного складу, структури, властивостей та фазової поведінки фосфатидів і поверхнево-активних систем на їх основі засвідчує потенційні можливості використання фосфоліпідів як ефективних емульгаторів-стабілізаторів, гідрофобізаторів, структуроутворювачів дисперсних систем для різних галузей народного господарства [3–7]. Цьому певною мірою сприяють знайдені залежності практично важливих технологічних характеристик фосфоліпідів від їхніх фізико-хімічних властивостей, самоорганізації у середовищах різної полярності тощо. Проте низька поверхнева активність і, відповідно, незадовільна емульгувальна здатність зумовлюють тривалий час приготування емульсій при витратах реагенту до 32 %, а слабка структурованість утворених систем призводить до розділення фаз, що не дає змоги безпосередньо використовувати ці емульсії у тривалих технологічних процесах, наприклад при глушінні свердловин чи бурінні в умовах нестійких колекторів.

Взаємодією ФК з етаноламінами вперше синтезовано низку ефективних емульгаторів-стабілізаторів інвертних емульсій різного компонентного складу, що поруч з олійнорозчинними етаноламидами та амідоестерами жирних кислот містять водно-олійнорозчинні фосфатидилгліцериди та їх солі, які мають комплексні властивості [8].

У даній роботі, проведеній в рамках виконання цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Біомаса як паливна сировина", продовжено дослідження синтезу ПАР комплексної дії. На противагу відомим підходам з використанням очище-

Таблиця 1. Співвідношення вмісту тригліцеридів і фосфатидів в оліях і ФК

Складники олій і ФК	Соняшникова олія		Ріпакова олія		ФК соняшникової олії	ФК ріпакової олії
	Зразок 1*	Зразок 2	Зразок 3**	Зразок 4	Зразок 5	Зразок 6
Тригліцериди	99,6	97,4	99,8	97,6	52,6	49,0
Фосфоліпіди	0,4	2,6	0,2	2,4	47,4	51,0

\* Соняшникова олія “Олейна”, \*\* Ріпакова олія “Русские семена”

них олій [9–12] акцент зроблено на трансамідуванні малоєфективного ФК – суміші рослинних фосфатидів з майже рівною кількістю залишкової олії, і на неочищених оліях з підвищеним вмістом як фосфатидів, так і олеїнової та ерукової кислот. Рафіновані аналоги – соняшкову олію “Олейна” та ріпакову “Русские семена” – використовували для синтезу порівняльних зразків. Співвідношення тригліцеридів і фосфатидів у дослідних зразках олій і ФК наведено в табл. 1.

Іншим основним реагентом у синтезі алкіламідів була фракція первинних амінів  $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$ , а реагентами-катализаторами слугували  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$  або  $CaO$ .

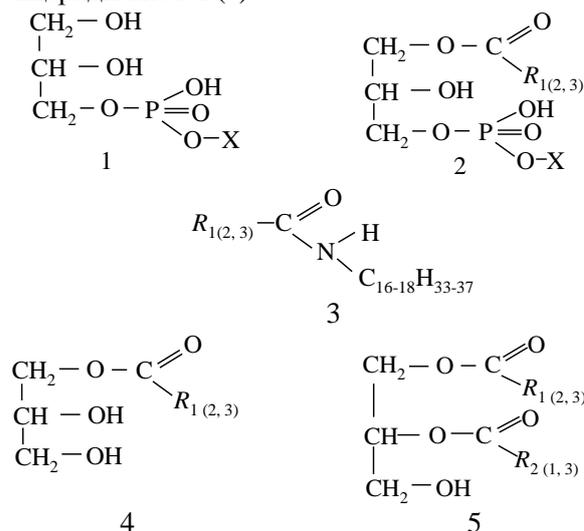
Трансамідування проводили взаємодією розрахованих кількостей олії чи ФК, амінів і реагенту-катализатора у середовищі азоту при постійному перемішуванні. При використанні толуолу як розчинника після гомогенізації реакційної суміші його відганяли. Температуру поступово підвищували до 120–125 °C і витримували реакційну суміш при перемішуванні упродовж 1,5–2,0 год. Перебіг реакції контролювали за зміною концентрації аміну потенціометричним титруванням і величини міжфазового натягу  $s$  на межі 1 %-го розчину утвореного продукту в дизельному паливі з водою. Встановлено, що симбатне зменшення амінного числа і  $\sigma$  емульгатора з одночасним лінійним зростанням електростабільності стабілізованих ним емульсій вказує на перебіг основної реакції з утворенням поверхнево-активних алкілоламідів  $RCONHC_{16-18}H_{33-37}$ . Співвідношення вихідних реагентів, виходи, кислотні числа й деякі фізичні властивості синтезованих ПАР зведено у табл. 2, з якої видно, що вони з однорідними твердими парафіноподібними чи мастилоподібними продуктами кольору від світло-жовтого до темно-коричневого зі специфічним аміним запахом. Основна маса одержаних продуктів добре розчинялась у вуглеводнях і хлороганічних розчинниках. При нагріванні окремі складові дорозчинялись, а при охолодженні за наявності води утворювали гелі.

За результати взаємодії аміну з кислотними залишками олій ми встановили, що реакція проходить вже за температури 80–90 °C. Однак, за таких умов, вихід основного N-алкіламіду кислот становить всього 36 % (табл. 2, приклад 1). Підвищення температури до 160 °C різко збільшує швидкість реакції, стимулюючи одночасно перебіг побічних процесів. Найприйнятнішою експериментально встановленою температурою

трансамідування гліцеридів, за якої проведені всі наступні синтези, виявилась 120–125 °C.

Дотримуючись визначених оптимальних умов проведення реакції, ми показали, що за наявності як лужних так і кислотних катализаторів, рафіновані олії практично кількісно реагують з утворенням N-алкіламідів кислот (табл. 2, приклади 2 і 3). Неочищені олії (приклади 4 і 5), а ще виразніше фосфатидний концентрат (приклади 8 і 9) за цих умов утворювали твердий пластичний продукт темно-коричневого кольору, що за густиною розділявся на дві частини пропорційно до вмісту фосфатидів у вихідному продукті. Верхній шар легко розчинявся у вуглеводнях (гексан, газовий конденсат, дизельне паливо тощо), а нижній, що становив відповідно 12–14 % і 27–30 %, утворював нерозчинний осад.

Як встановлено рідинною хроматографією та ІЧ-спектроскопією, нерозчинний при нагріванні у вуглеводнях продукт являв собою гліцеролфосфатиди (1) і моногліцеридфосфатиди (2) з незначними домішками непрореагованого вихідного аміну  $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$ , тоді як продукт, виділений з гексанового розчину, виявився сумішшю алкіламідів (3) та моно- (4) і дигліцеридів кислот (5):



де  $R_1, R_2, R_3$  – залишки пальмітинової ( $-C_{15}H_{31}$ ), стеаринової ( $-C_{17}H_{35}$ ), олеїнової ( $-C_{17}H_{33}$ ), лінолевої ( $-C_{17}H_{31}$ ), ліноленової ( $-C_{17}H_{29}$ ) кислот; X – холін ( $-CH_2CH_2N(OH)(CH_3)_3$ ), коламін ( $-CH_2CH_2NH_2$ ), серин ( $-CH_2CH(NH_2)COOH$ ), інозит –  $C(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)$ .

Кількісні результати препаративного розділення суміші з використанням системи розчинників і розпо-

Таблиця 2. Умови синтезу, вихід і властивості ПАР на основі рослинних олій і фосфатидів

№ прикладу	Назва – співвідношення реагентів, моль				Умови синтезу і вихід основного продукту			Фізичні властивості ПАР					
	ФК чи олія	C <sub>16-18</sub> NH <sub>2</sub>	Каталізатор-реагент	Розчинник	Температура, °С	Тривалість, год	Вихід, мас. частка, %	Консистенція	Колір, запах	К.ч., мг КОН/г	t <sub>тек.</sub> , °С	Розчинність основного продукту	
												Розчиняється в	Н/р
1	Ріпакова – 1, зразок 3 (табл. 1)	3	КОН – 0,4	–	80–90	4,0	36,3	Мастило-подібний	Коричневий, амінний	–	80	к, дп, глн, бзл, тол, чхл, тгф	ац
2	Ріпакова – 1, зразок 3	3	NaOH – 0,4	–	80 120	2,0 2,0	98,0	Твердий парафін.	Світло-жовтий, амінний	8,96	82	к, дп, бзл, тол, хлф, чхл, тгф, дос	ац
3	Соняшникова-1, зразок 1	3	NaOH – 0,4	Толуол	80 125	2,0 2,0	97,2	Те саме	Те саме	6,32	89	к, дп, глн, бзл, тол, хлф, чхл, дос	ац
4	Ріпакова – 1, зразок 4	3	NaOH – 0,4	–	80 120	2,0 2,0	88,6	” ”	” ”	9,23	88	к, дп, бзл, тол, хлф, чхл, тгф, дос	ац
5	Соняшникова-1, зразок 2	3	NaOH – 0,4	–	80 125	2,0 2,0	86,9	” ”	” ”	8,71	87	к, дп, бзл, тол, хлф, чхл, тгф, дос	ац
6	Ріпакова – 1, зразок 3	3	Ca(OH) <sub>2</sub> – 0,4	–	80 120	0,4 1,5	100	Твердий	Світло-коричневий, амінний	2,36	76	к, дп, бзл, тол, хлф, чхл, тгф, дос	ац
7	Ріпакова – 1, зразок 3	3	CaO – 0,4	–	80 110	0,4 1,5	100	Те саме	Те саме	2,12	78	к, дп, бзл, тол, хлф, чхл, тгф	ац
8	ФК – 1, зразок 5	3	КОН – 0,4	Толуол	80 125	1,0 2,0	70,8	Твердий пластич.	Темно-коричневий, амінний	7,12	66	к, дп, глн, бзл, тол, хлф, чхл, тгф	ац
9	ФК – 1, зразок 5	3	КОН – 0,4	–	80 125	1,0 2,0	72,2	Те саме	Те саме	6,87	67	к, дп, глн, бзл, тол, хлф, чхл, тгф	ац
10	ФК – 1, зразок 5	3	CaO – 0,5	Толуол	80 125	0,4 1,5	100	Твердий	” ”	5,46	64	к, дп, глн, бзл, тол, чхл, тгф	ац
11	ФК – 1, зразок 6	3	CaO – 0,5	–	80 125	0,4 1,5	100	Те саме	” ”	5,31	74	к, дп, глн, бзл, тол, чхл, тгф	ац

Н/р – не розчиняється, дп – дизельне паливо, к – конденсат газовий, гзл – газолін, бзл – бензол, тол – толуол, хлф – хлороформ, чхл – чотирихлористий вуглець, тгф – тетрагідрофуран, дос – 1,4-діоксан, ац – ацетон.

Таблиця 3. Розподіл речовин у складі синтезованих продуктів на базі олій і ФК

№ прикладу в табл. 2	N-Алкиламіди кислот, %	Моно- і дигліцериди кислот, %	Гліцеролфосфати + моногліцеридфосфати, %	Втрати, %
4	62,8	25,8	9,5	1,9
5	62,2	24,7	11,0	2,1
8	50,2	20,6	24,5	4,7
9	53,0	19,2	24,9	2,9

ділу в ній основних продуктів взаємодії алкіламіну з кислотними залишками олій наведено в табл. 3. Будова вказаних складових доведена результатами хімічних аналізів, потенціометричного титрування, ІЧ-спектроскопії та рідинно-хроматографічних досліджень, хроматографічними мітками в яких слугували спеціально синтезовані й очищені аміди відповідних індивідуальних вищих карбонових кислот.

За аналогічних співвідношень вихідних реагентів і умов проведення реакції із гідроксидом чи оксидом кальцію (табл. 2, приклади 6, 7, 10, 11) гліцеролфосфати та моноацилгліцеролфосфати давали гліцеролфосфати кальцію, які разом з алкіламідами являли собою гомогенну масу, що повністю розчинялась у вуглеводнях при нагріванні до 60 °С, а за кімнатної температури утворювала стійку однорідну суспензію білувато-жовтого кольору з розподілом відповідних складових. Їх співвідношення наведено в табл. 4. За результатами рідинної хроматографії та ІЧ-спектроскопії, як і в попередньому випадку, розчинний у вуглеводневих розчинниках за кімнатної температури продукт складений переважно N-алкіламідами кислот (3), а також моногліцеридфосфатами і гліцеролфосфатами кальцію. Компоненти, які розчиняються при нагріванні є гліцеролфосфатами (1). Саме останні після охолодження розчинів утворювали завислу каламутну суспензію білувато-жовтого кольору.

У всіх випадках простежувались загальні закономірності: внаслідок взаємодії гліцеридів з амінами з високими виходами утворюються переважно аміди кислот.

Наведені міркування і розрахунки підтверджуються спектральними дослідженнями. При інтерпретації ІЧ-спектрів основну увагу було зосереджено на виявленні частот валентних коливань ОН, С=О, СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub>-груп у молекулах вихідних тригліцеридів й появи характеристичних частот С–N, N–H-груп в утворених органічних сполуках з амідними групами. Справді, внаслідок

трансмідування тригліцеридів алкіламіном незалежно від природи й складу олій (приклади 2–7) інтенсивна смуга поглинання при 1740 см<sup>-1</sup>, властива гліцеридам, у складі основного продукту зникала. Натомість з'явилися нові смуги валентних коливань С=O-груп (амід I) при 1650 см<sup>-1</sup> і деформаційних коливань груп N–H (амід II) при 1548 см<sup>-1</sup>, що вказують на утворення переважно вторинних амідів [13].

У довгохвильовій ділянці, смуги 3311 і 3313 см<sup>-1</sup> вказують на утворення асоціатів N–H-груп амідів з ОН-групами гліцерину. Вирізняється також смуга поглинання середньої інтенсивності при 3008 і 3010 см<sup>-1</sup>, яка властива групам СН=СН, що входять до складу поліненасичених кислот (олеїнова, лінолева, ліноленова, ерукова).

Встановлено, що синтезовані ПАР завдяки змішаному складу алкіламідів з гліцеролфосфатами, перші з яких мають підвищену поверхневу активність і, відповідно, диспергуючу здатність, а другі – забезпечують стабільність олеодисперсних систем як внаслідок об'ємного структуроутворення, так і в результаті формування змішаного адсорбційно-сольватного шару. Утворені ними системи (емульсії, суспензії та їх суміші) є не лише вискодисперсними і агрегативно стійкими, а й термічно стабільними при забезпеченні антикорозійного захисту металевих обладнання.

### Висновки

1. Встановлено основні причини некваліфікованого використання ФК та труднощі хімічної модифікації фосфатидів через утворення продуктів, які відділяються за питомою вагою від основного продукту і нерозчинні у вуглеводнях.

2. Доведено, що трансмідування неочищених олій і ФК первинними амінами супроводжується утворенням побічного продукту в кількості 12–14 і 27–30 %, відповідно, який являє собою суміш гліцеролфосфатидів та моногліцеридфосфатидів.

3. Встановлені оптимальні умови взаємодії ФК з

Таблиця 4. Розподіл речовин у складі синтезованих продуктів за наявності СаО

№ прикладу в табл. 2	N-Алкиламіди кислот, %	Моногліцерид- і гліцеролфосфати кальцію, %	Нерозчинні гліцеролфосфати, %	Втрати, %
6	71,8	23,4	1,6	3,2
7	72,4	22,7	1,8	3,1
10	63,3	29,8	2,9	4,0
11	67,4	28,4	2,0	2,2

високомолекулярними амінами фракції  $C_{16-18}H_{33-37}$ : мольне співвідношення – 1:3, температура – 120–125 °С, тривалість – 1,9–4,0 год., луги чи CaO – 0,4–0,5 моль.

4. Вперше показано, що уведення в реакційну масу гідроксиду кальцію чи дрібнодисперсного оксиду кальцію прискорює перебіг реакції трансамідування і дозволяє перевести нерозчинний “баластний” осад гліцерол- та моногліцеридфосфатидів у розчинну поверхнево-активну кальцієву форму.

5. Проведено препаративне фракційне розділення синтезованих продуктів із застосуванням системи розчинників. Результатами хімічних аналізів, потенціометричного титрування, ІЧ-спектроскопії й рідинно-хроматографічних досліджень з використанням спеціально синтезованих амідів індивідуальних вищих карбонових кислот як хроматографічних міток встановлено будову ПАР.

6. Показано, що незаперечною перевагою синтезованих речовин перед існуючими є змішаний склад алкіламідів з моно- й дигліцеридами кислот і гліцеролфосфатидами, перші з яких мають підвищену поверхневу активність і, відповідно, диспергуювальну здатність, другі – забезпечують стабільність олеодисперсних систем як внаслідок об’ємного структуроутворення, так і в результаті формування змішаного адсорбційно-сольватного шару.

1. Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Р.Л. Вечерік, М.П. Яцків, *Сотрудничество для решения проблемы отходов*, Тез. докл. междунар. конф., Харьков, 2004, 147–150.

2. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., *Фосфолипиды растительных масел*, Москва, Агропромиздат, 1986.

3. Терещук Л.В., *Проблемы и перспективы здорового питания*, Сб. науч. тр., Кемерово, 2000, 52–53.

4. Малявина В.В., Степанова Э.Ф., *От фундаментальной науки к новым технологиям: Химия и биотехнология биологически активных веществ, пищевых продуктов и добавок. Экологически безопасные технологии*, Тез. докл. междунар. конф. молодых ученых, Москва, Тверь, 2001, 78–79.

5. Мачигин В.С., Григорьева В.Н., Лисицын А.Н., *Масла и жиры*, 2005, (2), 27–29.

6. Троцкий В.П., Зезекало И.Г., *Нафт. и газ. пром-ть*, 1995, (4), 45–47.

7. Marin P.J., Mateos B.F., Mateos A.P., *Grasas y aceites*, France, 2003, Vol. 54, (2), 130–137.

8. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л., *Хім. пром-ть України*, 2008, (3), 39–42.

9. Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Rev*, France, 2007, (107), 2411–2502.

10. Ковальов В.М., Шквареніна С., Кралик М. та ін., *Хім. пром-ть України*, 2007, (3), 10–13.

11. Пунегова Л.Н., Шитова Т.С., Курбанова И.М., Альфонсов В.А., *Химия и технология растительных веществ*, Тез. докл. 2-й Всерос. конф., Казань, 2002, 80–81.

12. Reddy N., Yang Y., *Green Chemistry*, France, 2005, (7), 190–195.

13. Беллами Л., *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул*, Москва, Мир, 1971.

Надійшла до редакції 23.04.2009 р.

## Трансамидирование фосфатидного концентрата высокомолекулярными первичными аминами фракции $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$

Л.Ю. Бодачевская

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел/факс: (044) 559-60-59*

Проанализированы основные причины некачественного использования фосфатидного концентрата и трудности химической модификации фосфатидов из-за образования осадка. Впервые взаимодействием фосфатидного концентрата с высокомолекулярными аминами фракции  $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$  при введении в реакционную массу гидроксида или оксида кальция, при установленных оптимальных условиях, нерастворимый “балластный” осадок переведен в маслорастворимую поверхностно-активную кальциевую форму, которая повышает стабильность олеодисперсных систем как в результате объемного структурообразования, так и вследствие формирования смешанного адсорбционно-сольватного слоя с поверхностно-активными алкиламидами.

## Transamidation of phosphatidic concentrate by high molecular primary amines fraction $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$

*L.Ju. Bodachivska*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Tel/Fax: (044) 559-60-59*

Coming from the analysis of scientific and technical literature reasons for non-qualified use of phosphatides concentrate has been revealed. It has been fixed that difficulties of chemical modification of phosphatides are predefined by formation of glycerolphosphatides and monoglyceridphosphatides, which are separated from the basic product after specific gravity and are insoluble in hydrocarbons. For the first time, co-operating of phosphatides concentrate with the high molecular amines of faction of  $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$  at introduction of hydroxide or oxide of calcium to reactionary mass, at the set optimum conditions, insoluble "ballast" sediment has been transformed into oil-soluble surfactant calcium form, which raises stability of the oil-disperse systems both as a result of volume gelation and mixed adsorption-solvate layer with surfactant alkilamides formation.

## Мас-спектрометрія й ультрафіолетова спектроскопія в дослідженні складу і вмісту поліциклічних ароматичних вуглеводнів у паливах, їх компонентах та газових викидах із двигунів

М.І. Вихрестюк<sup>1</sup>, Ю.Л. Ішук<sup>1</sup>, В.Є. Дідковський<sup>2</sup>, Д.О. Ткаченко<sup>1</sup>, С.М. Лютий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",  
Україна, 03680 Київ 142, просп. академіка Палладіна, 46; тел.: (044) 424-04-84  
<sup>2</sup>Науково-технічний центр НДІ "ВНДХІМПРОЕКТ"

Розглянуто можливості сучасних методів мас-спектрометрії й ультрафіолетової спектроскопії в дослідженні структурно-групового і гомологічного складу вуглеводнів у типових паливах для карбюраторних, реактивних і дизельних двигунів, а також визначення в них вмісту й структури поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Охарактеризовано склад і структуру останніх у газових викидах двигунів, відкладаннях на деталях двигунів у разі застосування неякісного палива.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), структура яких характеризується ущільненням системи із двох і більше бензолних, циклопентанових і циклогексанових циклів, мають мутагенні й канцерогенні властивості. Саме цей факт зумовлює введення обмежень на їх вміст у паливах, а також у газових викидах двигунів внутрішнього згорання.

Водночас наявність в паливах неконтрольованого вмісту поліциклічних ароматичних сполук, особливо здатних до полімеризації з подвійними зв'язками в нафтоєвих циклах (індени, аценафтилені тощо), призводить до відкладань на свічках, впускних колекторах двигунів, що спричинює їх вихід із ладу.

**Бензини автомобільні** за ДСТУ 4063-2001 [1] не повинні містити ПАВ. Однак введення до складу бензинів без надійного аналітичного контролю фракцій піролізу дизельного палива (побічного продукту при отриманні етилену), фракцій продуктів піролізу відпрацьованих шин або інших полімерних матеріалів, а також фракцій продуктів коксохімічного виробництва погіршує якість бензинів і, як наслідок, у газових викидах з'являється значна кількість ПАВ різної структури, утворюються тверді відкладання на деталях двигунів. Згідно із ДСТУ 4063-2001, концентрація фактичних смол (ПАВ) у бензинах не повинна перевищувати на місці виробництва 5, а на місці споживання 10 мг на 100 см<sup>3</sup> бензину.

У зв'язку з тим, що ДСТУ 4063-2001 накладає також обмеження на вміст у бензинах бензолу, ароматичних вуглеводнів в цілому й кисневмісних добавок, розроблена мас-спектральна методика забезпечує визначення повного структурно-групового і гомологічного складу сучасних бензинів.

Для аналізу бензинів, реактивних і дизельних палив застосували мас-спектрометр LKB-2091 (Швеція) з системою введення зразків на аналіз через балон напуску, який нагрівають до 200 і 275 °С при аналізі бензи-

нів і реактивних і дизельних палив відповідно. При цьому як іонне джерело, так і балон напуску термостабілізуються, що за умов глибокого вакууму (10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> мм рт. ст.) сприяє повному випаровуванню фракцій до 360 °С – верхньої межі википання. Ці умови забезпечують стабільне молекулярне натікання з балона напуску парів усіх компонентів палива в іонне джерело через напускну діафрагму діаметром 30 мкм таким чином, що парціальний тиск компонентів в іонному джерелі прямо пропорційний парціальному тиску цих самих компонентів у балоні напуску, а це відповідає вимогам до кількісного мас-спектрального аналізу.

Запропонований метод визначення структурно-групового складу бензинів забезпечує їх повний аналіз і за наявності в них високооктанових добавок метил-трет-бутилового естеру (МТБЕ) і етанолу (ВКД).

При реалізації методу згідно з рекомендаціями роботи [2], з отриманих мас-спектрів визначали вихідні аналітичні параметри – суми інтенсивностей  $I_n$  піків характеристичних осколкових іонів усіх можливих типів сполук з урахуванням накладань в мас-спектрах від МТБЕ і ВКД:

$$\begin{aligned} &\text{– для парафінів } \Sigma 43 = I_{43} + I_{57} + I_{71} + I_{85} - I_{73} \cdot 0,222 - \\ &- I_{73} \cdot 0,276; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{– для нафтенів і моноолефінів } \Sigma 55 = I_{55} + I_{69} + I_{83} - \\ &- I_{73} \cdot 0,42; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{– для дієнів і цикломоноолефінів } \Sigma 67 = I_{67} + I_{68} + I_{81} + \\ &+ I_{82} + I_{95} + I_{96}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{– для алкілбензолів } \Sigma 77 = I_{77} + I_{78} + I_{91} + I_{92} + I_{105} + \\ &+ I_{106} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{– для алкенілбензолів } \Sigma 103 = I_{103} + I_{104} + I_{117} + I_{118} + \\ &+ I_{131} + I_{132}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{– для МТБЕ } \Sigma 73 = I_{73} + I_{73} \cdot 0,222 + I_{73} \cdot 0,276 + \\ &+ I_{73} \cdot 0,042 + I_{73} \cdot 0,022; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{– для ВКД } \Sigma 31 = I_{31} + I_{45} - I_{73} \cdot 0,022, \end{aligned}$$

де індекси при  $I_n$  – масові числа найінтенсивніших піків у мас-спектрах.

Для визначення групового складу бензинів на основі отриманих характеристичних сум використовували наведену нижче модифіковану систему рівнянь [2], яка враховує взаємні накладання в мас-спектрах вуглеводнів кожної групи. Це дає змогу визначити істинні характеристичні суми, що випадають на частку кожного класу сполук, а з урахуванням коефіцієнтів чутливості  $K$  визначити і масову частку (%) кожного типу сполук:

$$\begin{aligned} \text{Парафіни} &= 1,0 \cdot \Sigma 43 - 0,1747 \cdot \Sigma 55 + 0,0203 \cdot \Sigma 67 & : 2,95 \\ \text{Нафтени і} & & \\ \text{моноолефіни} &= -0,0843 \cdot \Sigma 43 + 1,0116 \cdot \Sigma 55 - 0,1403 \cdot \Sigma 67 & : 1,39 \\ \text{Дієни і цикло-} & & \\ \text{моноолефіни} &= 0,0022 \cdot \Sigma 43 - 0,0831 \cdot \Sigma 55 + 0,9969 \cdot \Sigma 67 & : 1,55 \\ \text{Алкілбензоли} &= 1,0142 \cdot \Sigma 77 - 1,4199 \cdot \Sigma 103 & : 3,60 \\ \text{Алкенілбензоли} &= -0,0101 \cdot \Sigma 77 + \Sigma 103 & : 1,18 \\ \text{МТБЕ} &= \Sigma 73 & : 4,00 \\ \text{ВКД} &= \Sigma 31 & : 2,95 \end{aligned}$$

У разі відсутності ненасичених вуглеводнів у досліджуваних зразках, що з'ясовується за відсутності в ІЧ-спектрах характерних смуг поглинання для олефінів при  $910 \text{ см}^{-1}$ , вініліденових структур – при  $890 \text{ см}^{-1}$ , трансалкенів – при  $965 \text{ см}^{-1}$ , цис-алкенів – при  $650\text{--}730$  і  $1650 \text{ см}^{-1}$  [3], система рівнянь спрощується:

$$\begin{aligned} \text{Парафіни} &= 1,0 \cdot \Sigma 43 - 0,1747 \cdot \Sigma 55 & : 2,95 \\ \text{Нафтени} &= -0,8343 \cdot \Sigma 43 + 1,0116 \cdot \Sigma 55 & : 1,42 \\ \text{Алкілбензоли} &= \Sigma 91 & : 3,60 \\ \text{МТБЕ} &= \Sigma 73 & : 4,00 \\ \text{ВКД} &= \Sigma 31 & : 2,95 \end{aligned}$$

Молекулярно-масовий розподіл вуглеводнів кожної групи визначали за методичними матеріалами [2], а вміст низькомолекулярних парафінів – з урахуванням наведених нижче коефіцієнтів чутливості відносно гомолога  $C_6$ , а саме:

	$K$
Пропан	1,95
Бутани	1,59
Пентани	1,25
Гексани	1,00.

Як приклад застосування методики у табл. 1 наведено порівняльний склад типового бензину А-95 виробництва ВАТ “НПК Галичина” і бракованого бензину А-95, відібраного з бака автомобіля, двигун якого вийшов із ладу внаслідок утворення твердих відкладань на впускному колекторі двигуна. Результати, наведені в табл. 1, засвідчують, що у бракованому бензині А-95 на 20 % був меншим вміст ароматичних вуглеводнів, ніж у бензині із заводу. Натомість у бензині з бака автомобіля виявили високий вміст ненасичених вуглеводнів: понад 6 % моноолефінів, 6,5 % дієнів і цикломоноолефінів. Крім того, у зразка бракованого бензину ідентифіковано стирол (2,3 %), індени (1,1 %), що як моно- і діолефіни здатні до полімеризації.

Для виявлення природи відкладань на двигуні вивчили склад залишку (1,1 %) після дистиляційної перегонки зразка бракованого бензину до  $204 \text{ }^\circ\text{C}$  за ГОСТ

Таблиця 1. Структурно-груповий і гомологічний склад бракованого бензину А-95 і бензину А-95 виробництва ВАТ “НПК Галичина”

Тип вуглеводнів	Вміст, мас. частка, %	
	Бензин із бака автомобіля	Бензин виробництва ВАТ “НПК Галичина”
Парафіни	31,2	25,8
пропан	0,7	0,6
бутани	3,7	3,3
пентани	4,4	2,8
гексани	5,2	4,6
гептани	5,5	5,2
октани	3,9	3,0
нонни	3,7	2,6
декани	3,6	1,9
ундекани	1,0	1,4
додекани	0,4	0,5
Нафтени і моноолефіни	13,4	6,6
Дієни і цикломоноолефіни	6,5	0,7
Алкілбензоли	32,2	52,2
бензол	1,0	3,2
толуол	12,0	13,0
ксилоли і етилбензоли	8,7	15,4
ізомери $C_9$	6,7	14,1
ізомери $C_{10}$	2,9	5,5
ізомери $C_{11}$	0,7	0,0
ізомери $C_{12}$	0,1	0,0
Алкенілбензоли	5,2	7,3
стирол	2,3	н.в.
метилстирол та індан	1,2	Те саме
диметилстирол і тетралін	1,0	“ “
метилтетралін	0,7	“ “
Індени	1,7	–
Нафталін	0,7	–
МТБЕ	7,2	–
ВКД	1,2	–

2177 [4], зразка відкладань на впускному колекторі двигуна і фактичних смол, отриманих із бракованого бензину за ГОСТ 8489 [5].

Результати мас-спектрального визначення структурно-групового складу цих зразків, отримані за допомогою [2] із застосуванням системи прямого введення зразка в іонне джерело мас-спектрометра, засвідчують (табл. 2), що до складу як залишку після дистиляційної перегонки зразка бракованого бензину (1,1 %), так і відкладань на впускному колекторі двигуна, а також у стакані для визначення фактичних смол входить значна кількість ПАВ.

Дані, наведені у табл. 2, засвідчують, що до складу відкладань на впускному колекторі двигуна крім визначених у складі бензину (табл. 1) стиролу та індену входять ПАВ: нафталіни (16,9 %), аценафтени (4,4 %), аценафтилені разом із флуоренами (6,1 %), фенатрени (7,5 %), нафтенотенантрени (4,6 %), пірени (4,3 %), хризени (0,7 %) і бензпірени (0,3 %). Усі ці типи ПАВ загальним вмістом 1,1 %, а також здатні полімеризу-

Таблиця 2. Структурно-груповий склад відкладень на впускному колекторі двигуна, осаду в стакані для визначення фактичних смол і в залишку після дистиляції зразка бракованого бензину А-95

Тип сполук	Вміст, % відн.		
	Відкладання на впускному колекторі двигуна	Осад у стакані (фактичні смоли)	Залишок А-95 (1,1 %) після відгонки до 204 °С
Алкілбензоли	36,1	26,3	16,1
Алкенілбензоли, індани і тетраліни	12,0	10,2	7,1
стирол	2,0	2,4	1,4
Індени і динафтенбензоли	7,0	7,9	9,6
інден	2,0	2,1	2,4
Нафталіни	16,9	8,5	21,1
Аценафтени	4,4	6,7	11,4
Аценафтилені і флуорени	6,1	10,2	12,2
аценафтилен	1,4	2,6	2,8
Фенатрени	7,5	10,2	9,3
Нафтенотрифенантрени	4,6	8,8	5,6
Пірени	4,3	9,5	5,3
Хризени	0,7	3,3	1,3
Бензпірени	0,3	1,2	1,0

ватись стирол, метилстирол й інден загальною концентрацією 5,2 % входять і до складу бракованого бензину А-95 (табл. 1), використання якого і призвело до виходу двигуна з ладу.

Таким чином, застосування описаного мас-спектрального метода аналізу бензину забезпечує повну інформацію щодо складу бензинів різного походження, а також надає необхідні дані при вирішенні арбітражних спорів у разі застосування бензинів, що не відповідають технічним умовам на їх виготовлення.

Проте загальний вміст ПАВ у бензинах, що не відповідають ТУ, можна визначити, як показано нижче, і методом ультрафіолетової спектроскопії.

**Палива для реактивних двигунів**, згідно з технологією їх виготовлення, також мають обмеження на вміст у них ароматичних вуглеводнів. Наприклад, у паливі ТС-1 загальний вміст останніх, згідно з ДСТУ 320.00149943. 011-99 [6], не повинен перевищувати 22 %, а вміст нафталінових – 3 %.

Для визначення загального вмісту нафталінових вуглеводнів у паливах для реактивних двигунів, згідно із ГОСТ 17749 [7], застосовують метод ультрафіолетової спектроскопії, оснований на вимірюванні поглинання ультрафіолетового випромінювання на характеристичній хвилі 285 нм.

Детальний структурно-груповий склад палив для реактивних двигунів визначають методом мас-спектрометрії. Так, при вивченні процесів каталітичного гідрування ароматичних вуглеводнів у газових дистиляторах [8], вирішенні засад компаундування палив при їх виробництві, а також при визначенні відповідності застосованого палива в разі аварійних ситуацій і визначенні втрат палив при їх прийманні, зберіганні й експлуатації потрібно знати досконально склад палив, у тому числі наявність в них ПАВ.

Аналізуючи реактивні палива чи їхні компаунди, використовували матрицю  $C_{12}$  (табл. 3) для вивчення складу середніх дистилятів [2], що забезпечує визначення парафінових, моно-, бі- і трициклічних нафтенів, а також бензольних ароматичних вуглеводнів.

Визначаючи за допомогою цієї матриці типи вуглеводнів, використовували такі суми інтенсивностей піків характеристичних осколочних іонів:

- парафіни:  $\Sigma 71 = I_{71} + I_{85} + I_{99} + I_{113}$ ;
- моноциклічні нафтени:  $\Sigma 69 = I_{69} + I_{83} + I_{97} + I_{111} + I_{125} + I_{139}$ ;
- біциклічні нафтени:  $\Sigma 109 = I_{109} + I_{123} + I_{127} + I_{151}$ ;
- трициклічні нафтени:  $\Sigma 149 = I_{149} + I_{163} + I_{177} + I_{191}$ ;
- тетрациклічні нафтени:  $\Sigma 189 = I_{189} + I_{203} + I_{217} + I_{231} + I_{245}$ ;
- ароматичні вуглеводні:  $\Sigma 91 = I_{91} + I_{105} + I_{117} + I_{119} + I_{129} + I_{131} + I_{133} + I_{143} + I_{145} + I_{147} + I_{157} + I_{159} + I_{161}$ .

Рішення матриці  $C_{12}$  забезпечує отримання характеристичних сум, які припадають на частку кожної групи вуглеводнів з урахуванням внеску в мас-спектрах одних груп на інші: парафіни (сумарно нормальної і розгалуженої будови), моно-, бі-, три- і тетрациклічні нафтенів вуглеводні, а також бензольні вуглеводні (сумарно алкілбензоли, індани з тетралінами і динафтенбензоли). Як приклад застосування методу

Таблиця 3. Матриця  $C_{12}$  з перевагою *n*-парафінових вуглеводнів

Вуглеводні	$\Sigma 71$	$\Sigma 69$	$\Sigma 109$	$\Sigma 149$	$\Sigma 91$
Парафінові	0,5601	-0,0125	-0,0042	0,0253	-0,0102
Нафтенів:					
моноциклічні	-0,0446	0,3487	-0,2230	-0,1188	-0,0066
біциклічні	-0,0042	-0,0298	0,9043	-0,7574	-0,0052
трициклічні	0,0000	-0,0005	-0,0945	1,7942	-0,0044
Ароматичні вуглеводні	-0,0006	-0,0038	-0,299	-0,1774	0,3063

Таблиця 4. Структурно-груповий і гомологічний склад палива ТС-1 і його парів при перекачуванні у резервуар нафтобази аеропорту

Типи вуглеводнів	Вміст, мас. частка, %			Концентрація парів	
	Паливо із залізничної цистерни	Паливо з резервуара об'ємом 2000 м <sup>3</sup> під час перекачування	На виході з фільтра КПП-150 під час перекачування	На виході із запірнього люка	На виході з клапана КПП-150
Парафіни	47,90	48,40	39,00	1710	1250
<b>Нафтени:</b>	<b>32,40</b>	<b>31,80</b>	<b>21,80</b>	<b>960</b>	<b>700</b>
моноциклічні	29,20	28,60	20,20	890	650
біциклічні	3,00	3,00	1,40	60	45
трициклічні	0,20	0,20	0,20	10	5
<b>Ароматичні вуглеводні:</b>	<b>19,70</b>	<b>19,80</b>	<b>39,30</b>	<b>1720</b>	<b>1250</b>
– алкілбензоли	<b>17,10</b>	<b>17,20</b>	<b>37,40</b>	<b>1640</b>	<b>1190</b>
толуол	1,04	0,95	5,05	220	160
ксилоли	2,98	3,40	13,10	570	420
ізомери C <sub>9</sub>	5,13	5,02	12,50	550	395
ізомери C <sub>10</sub>	3,71	4,02	4,38	190	140
ізомери C <sub>11</sub>	2,27	2,25	1,42	70	45
ізомери C <sub>12</sub>	1,30	1,30	0,82	35	25
ізомери C <sub>13</sub>	0,45	0,48	0,15	5	5
ізомери C <sub>14</sub>	0,22	0,14	–	–	–
– індани і тетраліни	2,20	2,30	1,50	65	50
– динафтенбензоли	0,40	0,40	0,30	15	10

в табл. 4 наведено результати мас-спектрального аналізу структурно-групового і гомологічного складу (на прикладі алкілбензолів) типового палива і його парів із джерел втрат при розвантаженні залізничної цистерни.

Результати, наведені у табл. 4, засвідчують, що структурно-груповий склад палива в ємності практично відповідає складу палива у цистерні, а концентрація парів на виході із запобіжного клапана КПП-150 становить 3200 мг/м<sup>3</sup>, причому у складі парів переважають парафінові вуглеводні (1250 мг/м<sup>3</sup>) й алкілбензоли (1190 мг/м<sup>3</sup>). Серед алкілбензолів найбільші концентрації припадають на толуол, ксилол та ізомери C<sub>9</sub>.

Конвертація парів на виході з ємності є основним параметром для визначення втрат палива під час його перекачування.

**Дизельні палива** (фракція 160÷360 °С) містять ПАВ, що надходять до його складу в процесі перегонки нафти. На вміст ароматичних вуглеводнів, особливо поліциклічних, у дизельних паливах вводяться обмеження у зв'язку з необхідністю поліпшення їх експлуатаційних і екологічних характеристик, а саме: підвищення значення цетанового числа, зменшення концентрації ПАВ у газових викидах двигунів.

У середніх дистилятах з межами википання 204–343 °С вміст ПАВ визначають мас-спектральним методом за стандартом ASTM D2425 [9], в якому для мас-спектрального аналізу методом рідинної хроматографії за стандартом ASTM D2549 [10] зразок дистиляту розділяють на концентрати парафіно-нафтонових і

ароматичних вуглеводнів.

В Європі для визначення ПАВ у дизельному паливі й середніх дистилятах нафти застосовують стандартний метод EN12916 [11] з використанням високоефективної рідинної хроматографії з детектором показника заломлення. У цьому напрямі в УкрНДІНП “МАСМА” розроблено національний стандарт України “Нафтопродукти. Визначення ароматичних вуглеводнів у середніх дистилятах. Метод високоефективної рідинної хроматографії з детектором показника заломлення (EN12916:2000, IDT)”.

Однак на практиці, незважаючи на наявність стандартних методів, виникає необхідність розробки і застосування нових методів визначення вмісту і структурного складу ПАВ у дизельних паливах і його компонентах. Так, автори [12] для визначення ПАВ у дизельних паливах застосували метод хромато-мас-спектрометрії, для чого попередньо методом рідинної хроматографії виділяли концентрати ароматичних вуглеводнів.

Для визначення ПАВ у дизельних паливах ми модифікували мас-спектральну методику для аналізу середніх нафтових дистилятів [2] з визначенням вмісту ПАВ графічним методом. З метою встановлення структурно-групового складу дизельних палив у запропонованій методиці використали матрицю C<sub>16</sub> (табл. 5) з переважним вмістом парафінів нормальної будови, а також характеристичні суми для визначення вмісту ПАВ (табл. 6).

Таблиця 5. Матриця  $C_{16}$  з перевагою *n*-парафінових вуглеводнів

Вуглеводні	$\Sigma 71$	$\Sigma 69$	$\Sigma 109$	$\Sigma 149$	$\Sigma 189$	$\Sigma 91$
Парафінові	0,5344	-0,0292	-0,0066	0,0215	0,0299	-0,0151
Нафтенів:						
моноциклічні	-0,0610	0,3403	-0,2146	-0,1162	-0,0362	-0,0112
біциклічні	-0,0039	0,0170	0,8491	-0,6968	-0,3420	-0,0048
трициклічні	0,0000	-0,0004	0,1115	1,7220	-1,3545	0,0152
тетрациклічні	0,0001	0,0004	0,0039	-0,0138	3,2594	-0,0485
Ароматичні вуглеводні	0,0007	-0,0029	-0,0237	-0,1566	-0,3494	0,3521

Таблиця 6. Значення мас-пиків характеристичних іонів для визначення ПАВ за графічним методом

Парафіни 71, 85, 99, 113	Нафталіни $\Sigma 127 = I_{127} + I_{141} + I_{155} + I_{169} + I_{183} + I_{197}$
Нафтени моноциклічні 69, 83, 97, 111, 125, 139	Аценафтени $\Sigma 153 = I_{153} + I_{167} + I_{181} + I_{195} + I_{209} + I_{233}$
Нафтени біциклічні 109, 123, 137, 151...	Флуорени $\Sigma 165 = I_{165} + I_{179} + I_{193} + I_{207} + I_{221} + I_{235}$
Нафтени трициклічні 249, 163, 177...	Фенатрени $\Sigma 191 = I_{191} + I_{205} + I_{219} + I_{223} + I_{247}$
Нафтени тетрациклічні 189, 203, 217, 231	Нафтенотенантрени $\Sigma 203 = I_{203} + I_{217} + I_{231} + I_{245} + I_{259}$

Характеристичні суми, що припадають на частку нафталінових (нафталіни, аценафтени, флуорени) і фенантренових (фенатрени, нафтенотенантрени) ароматичних вуглеводнів, визначали графічно з використанням інтенсивності піків їхніх характеристичних осколочних іонів на графіках експоненціальної залежності інтенсивностей піків характеристичних осколочних іонів у мас-спектрах ізобарних їм відповідно парафінових, моно-, бі-, три- і тетрациклічних нафтенів у фрагменті (табл. 6).

Рішення матриці  $C_{16}$  забезпечує отримання характеристичних сум, які припадають на частку кожної групи вуглеводнів з урахуванням внеску в мас-спектрах одних груп на інші: парафіни (сумарно нормальній і розгалуженій будови), моно-, бі-, три- і тетрациклічні нафтенів вуглеводнів (сумарно алкілбензоли, індани з тетралінами і динафтенбензоли).

Із загальної характеристичної суми бензольних вуглеводнів (із розрахунку матриці  $C_{16}$ ) визначали характеристичні суми, що припадають на:

- алкілбензоли:  $\Sigma 91 = I_{91} + I_{105} + I_{119} + I_{133} + I_{147} + I_{161}$ ;
- індани і тетраліни:  $\Sigma 117 = I_{117} + I_{131} + I_{145} + I_{159}$ ;
- динафтенбензоли:  $\Sigma 129 = I_{129} + I_{143} + I_{157}$ .

Характеристичні суми, що припадають на частку нафталінів, визначали графічно з використанням експоненціальної залежності інтенсивностей характеристичних піків осколочних іонів  $C_nH_{2n+1}$  в мас-спектрах парафінових вуглеводнів залежно від кількості атомів вуглецю у фрагменті. У зв'язку з тим що маси характеристичних піків осколочних іонів алкілнафталінів з масами 141, 155, 169, 183 є ізобарними характеристичним пікам парафінів з масами 71, 85, 99, 113 і т. д., то наявність у зразку нафталінів й інтенсивність їх характеристичної суми  $\Sigma 141 = I_{141} + I_{155} + I_{169} + I_{183}$  і т. д. визначали за допомогою графіка. Сумарна інтенсивність піків масами 141, 155, 169 і т. д., що піднімаються над кривою розподілу інтенсивностей піків парафінових

вуглеводнів, і є мірою концентрації алкілнафталінів у зразку.

Аналогічно наявність і кількісний вміст аценафтенів визначали графічно за допомогою кривої розподілу інтенсивностей піків осколочних іонів моноциклічних нафтенів масами 69, 83, 97, 111, 125, 139 і т. д., частку аценафтенів – за характеристичною сумою  $\Sigma 153 = I_{153} + I_{167} + I_{181} + I_{195}$  і т. д., що піднімаються над розподілом піків моноциклічних нафтенів.

Для визначення можливого вмісту флуоренів використовували характеристичну суму піків осколочних іонів  $\Sigma 165 = I_{165} + I_{179} + I_{193} + I_{207}$  і т. д., які піднімаються над молекулярно-масовим розподілом характеристичних піків біциклічних нафтенів масами 109, 123, 137, 165 і т. д.

Таким чином, із використанням закономірностей розподілу інтенсивностей піків осколочних іонів у мас-спектрах насичених і ароматичних вуглеводнів вдалося вирішити проблему структурно-групового аналізу реактивних і дизельних палив без застосування рідинної хроматографії. Визначені у такий спосіб характеристичні суми забезпечують встановлювання вмісту в паливах семи типів ароматичних вуглеводнів.

Отримані за такою методикою результати аналізу типового дизпалива виробництва АТ “Укртатнафта” засвідчують (табл. 7), що до його складу входить 40,6 % парафінових вуглеводнів, 33,5 % нафтенів, у тому числі 17,2 % моно-, 10,6 % бі-, 3,0 % три- і 2,7 % тетрациклічних вуглеводнів. На частку бензольних вуглеводнів припадає 15,2 %, у тому числі алкілбензолів 9,0 %, інданів і тетралінів – 4 %, динафтенбензолів – 2,2 %. До складу нафталінових вуглеводнів загальним вмістом 9,7 % входять нафталіни (4,5 %), аценафтени (2,9 %), флуорени (2,3 %). Вміст фенатренів становить 1,0 % (табл. 7).

Застосування мас-спектрального методу як без розділення зразків, так і в комбінації з препаративною рі-

Таблиця 7. Результати визначення структурно-групового складу зразків дизпалива АТ “Укртатнафта”

Типи вуглеводнів	Вміст у зразках, мас. частка, %				Зразок після очищення вихідного палива
	Вихідне дизпаливо за даними мас-спектрального аналізу		Вихідне дизпаливо за даними рідинно-хроматографічного і мас-спектрального аналізів		
	$t_6 = 250\text{ }^\circ\text{C}$	$t_6 = 275\text{ }^\circ\text{C}$	$t_6 = 250\text{ }^\circ\text{C}$	$t_6 = 275\text{ }^\circ\text{C}$	
Парафіни	40,8	40,6	38,3	38,9	51,7
<u>Нафтени</u>	<u>35,3</u>	<u>33,5</u>	<u>27,8</u>	<u>29,8</u>	<u>40,5</u>
моноциклічні	18,2	17,2	14,5	14,9	19,7
біциклічні	9,6	10,6	9,2	9,0	12,5
трициклічні	4,0	3,0	3,4	3,7	4,9
тетрациклічні	3,5	2,7	0,7	2,2	3,4
<u>Ароматичні вуглеводні</u>	<u>23,9</u>	<u>25,9</u>	<u>25,3</u>	<u>22,9</u>	<u>7,8</u>
– <u>бензольні</u>	<u>12,5</u>	<u>15,2</u>	<u>14,8</u>	<u>12,5</u>	<u>6,0</u>
алкілбензоли	7,4	9,0	8,4	7,4	3,7
індани і тетраліни	2,9	4,0	3,4	3,2	1,4
динафтенбензоли	2,2	2,2	3,0	1,9	0,9
– <u>нафтالیнові</u>	<u>9,9</u>	<u>9,7</u>	<u>9,2</u>	<u>9,0</u>	<u>1,7</u>
нафтالیни	4,9	4,5	5,1	5,0	0,7
аценафтени	3,0	2,9	2,8	2,7	0,8
флуорени	2,0	2,3	1,3	1,3	0,2
– фенантрени	1,5	1,0	1,3	1,4	0,1
Кисневмісні сполуки	Н.в	Н.в	2,9	2,6	Н.в

динною хроматографією забезпечило отримання надійних даних щодо складу типових дизельних палив виробництва заводів України, а також дало змогу відкорегувати коефіцієнти взаємних накладань у системі рівнянь для УФ-спектрального визначення в дизельних паливах трьох типів ароматичних вуглеводнів: моноциклічних (бензольних), біциклічних (нафтالیнових), трициклічних (фенантренових). Методику реалізовано на спектрофотометрі UV VIS Specord M40 (Німеччина) в діапазоні довжини хвиль 200–330 нм.

Необхідні точнісні характеристики методики досягнуто із застосуванням кювети завтовшки 1 мм, шприца типу F-10 Н для отримання наважок зразка в межах 0,0090–0,0120 г, електронних терезів за ISO 9001 з точністю до 0,0001 г і розчинника ізооктану (2,2,4-триметилпентану) “еталонного” за ГОСТ 12433-83.

**УФ-спектральна методика** забезпечує визначення масової частки в дизельному паливі бензольних (алкілбензоли, індани, тетраліни, динафтенбензоли), нафтالیнових (нафтالیни, аценафтени, флуорени) і фенантренових (фенантрени, антрацени, нафтенфенантрени) ароматичних вуглеводнів.

Масову частку ПАВ визначали за сумою нафтالیнових і фенантренових вуглеводнів.

Методика ґрунтується на характеристичному поглинанні в ультрафіолетовій ділянці спектра бензольних вуглеводнів за довжини хвилі 200 нм, нафтالیнових – 222, фенантренових – 255 нм; прозорості насичених вуглеводнів і алкільних радикалів ароматичних вуглеводнів у аналітичній ділянці спектра; лінійній залежності питомих коефіцієнтів  $K_\lambda$  поглинання за довжини хвиль  $\lambda = 200, 222, 255$  нм від концентрації

відповідно  $C_b$ -бензольних,  $C_n$ -нафтالیнових,  $C_f$ -фенантренових вуглеводнів у зразку; адитивності ультрафіолетових спектрів поглинання ароматичних вуглеводнів.

За отриманим спектром вимірювали оптичну густину

$$D_\lambda = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} \quad (1)$$

де  $I_{0\lambda}$  – інтенсивність випромінювання, що падає на зразок;

$I_\lambda$  – інтенсивність випромінювання, що пройшло через зразок.

Відповідно до закону Ламберта–Бера, оптична густина пов’язана з питомим коефіцієнтом поглинання  $K$ , л/(г·см), концентрацією зразка в розчиннику  $C$ , г/л, товщиною шару зразка  $l$ , см, рівнянням

$$D = k \cdot C \cdot l \quad (2)$$

Для визначення концентрацій  $C_b$ ,  $C_n$ ,  $C_f$  вуглеводнів у дизпаливі застосовували такі рівняння:

$$\begin{aligned} C_b &= 0,009 \cdot K_{200} - 0,0632 \cdot K_{222} - 0,0868 \cdot K_{255}; \\ C_n &= -0,0153 \cdot K_{200} + 0,03578 \cdot K_{222} - 0,0235 \cdot K_{255}; \\ C_f &= -0,0013 \cdot K_{200} - 0,0043 \cdot K_{222} + 0,3285 \cdot K_{255}, \end{aligned} \quad (3)$$

де  $K_{200}$ ,  $K_{222}$ ,  $K_{255}$  – коефіцієнти поглинання відповідно бензольних, нафтالیнових і фенантренових вуглеводнів на аналітичних довжинах хвиль, які характеризують поглинальні властивості кожного із типів вуглеводнів, л/(г·см).

Коефіцієнти взаємного накладання в рівнянні (3) для розрахунку концентрацій відкореговано за результатами мас-спектральних і рідинно-хроматографічних

Таблиця 8. Структурно-груповий склад і концентрація вуглеводнів у вихлопних газах карбюраторного двигуна

Вуглеводні	Вміст вуглеводнів, мг/м <sup>3</sup>	
	до введення додатка	після введення додатка
Парафіни	9,50	6,93
Нафтени і моноолефіни	6,00	4,07
Дієни і цикломоноолефіни	4,63	2,08
Алкілбензоли	49,85	22,17
Алкенілбензоли	59,36	30,92
Кисневмісні сполуки	3,77	2,25
<i>m</i> = 102 циклобутилбензол	2,40	1,13
<i>m</i> = 116 інден	13,88	5,80
<i>m</i> = 128 нафталін	5,31	5,20
<i>m</i> = 132 тетралін	10,96	2,60
<i>m</i> = 142 метилнафталін	4,95	3,46
Загальний вміст, мг/м <sup>3</sup>	171,30	86,60

аналізів зразків дизельних палив із різним вмістом ароматичних вуглеводнів.

У дизпаливі, наприклад, виробництва АТ “Укртатнафта” вміст  $C_6 = 14,8\%$ ,  $C_n = 9,29\%$ ,  $C_{\phi} = 1,31\%$ , що добре збігається з результатами мас-спектрального аналізу (табл. 7). Після експериментального очищення на заводі цього зразка дизпалива вміст згаданих ароматичних вуглеводнів зменшився до 7,70; 2,56 і 0,38 % відповідно.

Як мас-, так і УФ-спектральні методики рекомендуються для застосування при дослідженні у процесах деароматизації дизельних палив, а також для атестації природних калібрувальних зразків при використанні методу високоефективної рідинної хроматографії з детектором показника заломлення за EN 12916:2000, IDT.

**Вихлопні гази з карбюраторних і дизельних двигунів** досліджували на вміст ПАВ методом мас-спектральної термічної десорбції [12]. Органічні сполуки вихлопних газів концентрували у спеціальних концентраторах зі скла, заповнених ефективними сорбентами полісорб і тенакс.

Для цього вихлопні гази протягували безпосередньо з вихлопної труби з використанням електроаспіратора зі швидкістю 0,5 л/хв упродовж 7 хв. Для визначення складу і вмісту органічних сполук застосовували методику мас-спектральної термодесорбції, розроблену в УкрНДІПІ “МАСМА” для дослідження природних витрат бензинів і забруднювачів повітря при технологічних процесах [13]. Вона реалізована на мас-спектрометрі LKB-2091 з прямим введенням зразка (сорбента із сконцентрованими речовинами) безпосередньо в іонне джерело. Площа кривої десорбції речовини в межах температур 30 – 200 °C забезпечила

Таблиця 9. Структурно-груповий склад і концентрація вуглеводнів у вихлопних газах дизельного двигуна

Вуглеводні	Вміст вуглеводнів, мг/м <sup>3</sup>	
	до введення додатка	після введення додатка
Парафіни	7,01	3,83
Нафтени і моноолефіни	5,73	2,75
Дієни і цикломоноолефіни	4,30	3,20
Алкілбензоли	1,85	1,84
Алкенілбензоли	4,71	3,72
Кисневмісні сполуки	2,64	1,33
<i>m</i> = 102	3,01	0,87
<i>m</i> = 128 нафталін	0,57	0,20
<i>m</i> = 178 антрацен, фенатрен	0,11	0,02
<i>m</i> = 202 пірен	0,38	0,14
<i>m</i> = 204 1,2-гідропірен	0,38	0,18
<i>m</i> = 232 нафтенотенантрен	1,28	0,18
<i>m</i> = 260 п'ятичленна нафтенотенотенантренна сполука	2,15	0,38
<i>m</i> = 262 п'ятичленна нафтенотенотенантренна сполука	3,58	1,15
Загальний вміст, мг/м <sup>3</sup>	37,70	19,80

визначення загальної концентрації речовин у вихлопних газах, а отримані при цьому мас-спектри використано для визначення структурно-групового і гомологічного складу викидів.

Об'єктом дослідження були вихлопні гази до й після введення в палива для карбюраторних і дизельних двигунів багатофункціонального додатка “Стандарт-1” за ТУ У 30958302001-2000.

У табл. 8 наведено результати визначення концентрацій вуглеводнів у газових викидах під час роботи легкового автомобіля AUDI-80 на бензині А-92. Вони засвідчують, що в газових викидах карбюраторного двигуна в значній кількості знаходились алкіл- (49,85 мг/м<sup>3</sup>) і алкенілбензоли (59,36 мг/м<sup>3</sup>), а також біциклічні ароматичні вуглеводні: циклобутилбензол, інден, нафталін, метилнафталін і тетралін загальною концентрацією 171,3 мг/м<sup>3</sup>. Після введення додатка в паливо і пробігу 140 км загальний вміст цих сполук зменшився до 86,6 мг/м<sup>3</sup>, що засвідчує миночі властивості застосованого додатка.

Результати впливу додатка на склад вихлопних газів під час роботи дизельного двигуна наведено в табл. 9. Як видно, до введення додатка в газових викидах поряд з основними компонентами – вуглеводнями, що не згоріли або утворились в процесі термоокиснювальної деструкції (парафіни, нафтени і моноолефіни, алкіл- і алкенілбензоли), в значній кількості знаходять

ся кисневмісні сполуки (спирти та етери), а також продукти ущільнення ароматичних вуглеводнів: пірен ( $m = 202$ ), нафтофенантрен ( $m = 232$ ), а також п'ятичленні нафтоароматичні вуглеводні масою 260 і 262. Ці сполуки до складу дизпалива не входять, а є компонентами нагарів на деталях двигуна.

Після введення додатка "Стандарт-1" і пробігу 100–140 км вміст цих сполук у вихлопних газах значно зменшився: пірену – у 6–7 разів, нафтофенантренив – у 7 разів, п'ятичленних структур – в 5,6 разів масою 260 і в 3 рази масою 262 відповідно.

Результати досліджень вказують на те, що додаток "Стандарт-1" має мийочі властивості, що забезпечують очищення двигуна від нагарів і поліпшують такий важливий з екологічного погляду показник, як зниження у вихлопних газах канцерогенних сполук, якими є голлодерні поліциклічні вуглеводні.

Отже, розглянуті методики мас- й УФ-спектрально-го аналізу палив, смолистих відкладань на деталях двигунів і ПАВ у газових викидах засвідчують високу інформативність обох методів при вирішенні нестандартних питань виготовлення й застосування автомобільних і дизельних палив.

1. ДСТУ 4063-2001, Бензини автомобільні. Технічні умови.

2. Полякова А.А., Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей, Москва, Недр, 1973.

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

4. ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88), Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава.

5. ГОСТ 8489-85, Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову).

6. ДСТУ 320.00149943.011-99, Паливо ТС-1 для реактивних двигунів.

7. ГОСТ 17749, Топливо для реактивных двигателей. Спектрофотометрический метод определения нафталиновых углеводородов.

8. Журба А.С., Выхрестюк Н.И., Сергиенко С.Р. и др., Изв. АН Туркм. ССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1974, (6), 60.

9. ASTM D 2425-88, Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry.

10. ASTM D 2449-91, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics Oils by Elution Chromatography.

11. EN 12916-2000, Petroleum Products – Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates – High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection.

12. Павлова А., Петров, Михина Р., Иванова Р., Химия и технология топлив и масел, 2004, (4), 49.

13. Выхрестюк М.И., Лютий С.М., Бойченко С.В. та ін., Матеріали IV Міжнар. наук.-техн. конф. "ABIA-2002", Київ, 2002, т. 4, 41–87.

Надійшла до редакції 11.12.2008 р.

## **Масс-спектрометрия и ультрафиолетовая спектроскопия в исследовании состава и содержания полициклических ароматических углеводородов в топливах, их компонентах и газовых выбросах из двигателей**

*Н.И. Выхрестюк<sup>1</sup>, Ю.Л. Ищук<sup>1</sup>, В.Е. Дидковский<sup>2</sup>, Д.А. Ткаченко<sup>1</sup>, С.М. Лютый<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",  
Украина, 03680 Киев 142, просп. Академика Палладина, 46, тел. (044) 424-04-84*

<sup>2</sup>*Научно-технический центр НИИ "ВНИИХИМПРОЕКТ"*

Рассмотрены возможности современных методов масс-спектрометрии и ультрафиолетовой спектроскопии в исследовании структурно-группового и гомологического состава углеводородов в типовых топливах для карбюраторных, реактивных и дизельных двигателей, а также определения в них содержания и структуры полициклических ароматических углеводородов. Охарактеризованы состав и структура последних в газовых выбросах двигателей и в отложениях на деталях двигателей при применении некачественного топлива.

## **Mass-Spectrometry and Ultraviolet Spectroscopy in Research into Composition and Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fuels, their Components and Gaseous Emission from Engines**

*M.I. Vykhrystyuk<sup>1</sup>, Yu.L. Ishchuk<sup>1</sup>, V.E. Didkovskiy<sup>2</sup>, D.A. Tkachenko<sup>1</sup>, S.M. Lyuty<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining Industry, "MASMA",  
46, Acad. Palladin Prosp., 03680, Kyiv 142, MSP, Ukraine, tel. (044) 424-04-84*

<sup>2</sup>*Scientific and Technical Center "VNIICHIMPROEKT"*

Possibilities of modern methods of mass-spectrometry and ultraviolet spectroscopy in the research into structure and group and homologous composition of hydrocarbons in typical fuels for carburetor, jet and diesel engines, as well as possibilities to determine the content and structure of polycyclic aromatic hydrocarbons in the typical fuels have been considered. Composition and structure of polycyclic aromatic hydrocarbons in gaseous emissions of engines and in deposits on parts of engines when using low quality fuel have been characterized.

## Оценка температурного режима экструдера для нанесения адгезива

Л.Н. Шкарапута, Л.Л. Митрохина, И.П. Морозова, В.В. Даниленко

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

Предложен способ оценки распределения температур по зонам экструдера, обеспечивающих заданную температуру нанесения адгезива при экструзии трехслойного изоляционного покрытия.

Среди средств пассивной антикоррозионной защиты трубопроводов лучшими являются экструдированные полиэтиленовые покрытия. Лидирующие позиции в этой области занимают фирмы “Райхем” (США), “Сименс” и “Басф” (Германия), “Сумитомо” (Япония), ЗАТ “Негас” (Россия). Созданные ими изоляционные покрытия наносят на “горячую” (150–220 °С) трубу.

Материалы, разработанные Институтом биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, позволяют радикально снизить температуру изолируемой трубы (до 10–15 °С) и открывают качественно новые возможности энергосберегающего нанесения антикоррозионного покрытия. В лабораторных условиях показано, что предложенное покрытие отвечает, а по ряду показателей (адгезионная прочность, радиус отслаивания покрытия при катодной поляризации и др.) превосходит требования стандартов Украины (ДСТУ 4219), России (ГОСТ Р 51164), Германии (DIN 30670).

Разработанное антикоррозионное экструдированное покрытие включает слои терморезистивной грунтовки, адгезива (клея-расплава) и термосветостабилизированного полиэтилена. Важную роль при нанесении адгезива при изоляции трубы играет распределение температур по зонам экструдера.

Расчет распределения температур при экструдировании полимерных материалов является сложной инженерной задачей [1], требующей учета множества факторов. В этой связи оправдана разработка методов оценки распределения температур по зонам экструдера, позволяющих за счет учета специфики конкретного процесса экструзии упростить его анализ.

Опыт экструзии предложенного адгезива в лабораторных условиях показал практическую неизменность мощности, потребляемой экструдером на холостом ходу и в рабочем режиме. Другими словами, определяющий вклад в формирование теплового режима экструдера оказывают лишь внешние нагреватели. Это позволяет рассматривать движение расплава адгезива как перемещение идеальной жидкости шнеком (архимедовым винтом) по дну корпуса экструдера (рис. 1).

Рассмотрим энергетические соотношения для расплава и шнека.

В элементарный объем сечением  $S$  и длиной  $dl$  в единицу времени поступит:

– с потоком полимера  $Q_1 = Gct_1$  единиц теплоты;

– от корпуса экструдера соответственно  $Q_2 = k_1F(t_k - t)$ .

Из элементарного объема уйдет:

– с потоком полимера  $Q_3 = Gc\left(t_1 + \frac{\partial t}{\partial l} dl\right)$  единиц теплоты;

– на нагрев шнека соответственно  $Q_4 = k_2f(t - t_{ш})$ .

В стационарных условиях  $Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4 = 0$ .

$$Gct_1 + k_1F(t_k - t) - Gc\left(t_1 + \frac{\partial t}{\partial l} dl\right) - k_2f(t - t_{ш}) = 0.$$

После несложных преобразований уравнение энергетического баланса для расплава адгезива примет вид

$$\frac{dt}{dl} = -\left(\frac{k_1F}{Gcl} + \frac{k_2f}{Gcl}\right)t + \frac{k_2f}{Gcl}t_{ш} + \frac{k_1F}{Gcl}t_k. \quad (1)$$

Начальное условие: при  $l = 0$   $t = t_0$ ,

где  $t$  – температура расплава;  $l$  – продольная координата;  $k_1$ ,  $k_2$  и  $F$ ,  $f$  – соответственно коэффициенты теплопередачи и площади теплообмена участков расплава – корпус и шнек – расплав;  $t_k$ ,  $t_{ш}$  – температуры корпуса и шнека соответственно;  $G$  – массовый расход расплава;  $c$  – теплоемкость расплава.

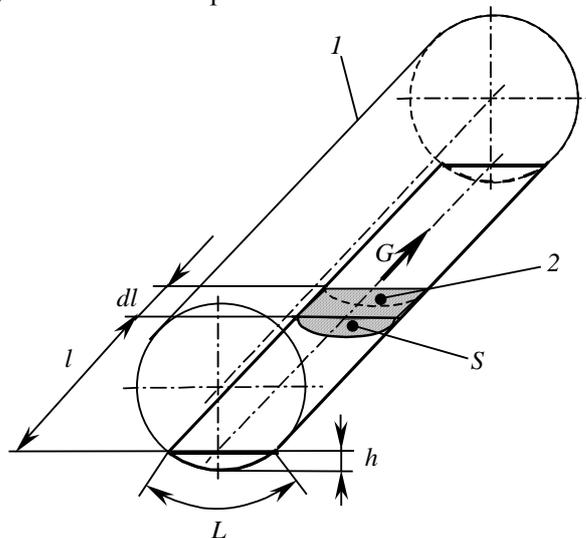


Рис. 1. Расчетная схема движения расплава

От расплава к шнеку на участке  $dl$  за единицу времени перейдет  $k_1 f(t-t_{1u})$  единиц тепла. Оно пойдет на разогрев шнека на участке  $dl$  от температуры  $t_{1u}$  до  $\left(t_{1u} + \frac{\partial t_{1u}}{\partial l} dl\right)$ . Участок  $dl$  расплав преодолит за время  $\Delta\tau$ , которое может быть определено из отношения длины элементарного участка  $dl$  и объемной скорости движения расплава полимера  $W = G/\rho S$ , иначе  $\Delta\tau = \frac{\rho S}{G} dl$ . Теплота, затраченная на разогрев шнека в единицу времени, составит

$$\left[ c_{1u} m_{1u} \left( t_{1u} + \frac{\partial t_{1u}}{\partial l} dl \right) - c_{1u} m_{1u} t_{1u} \right] \frac{G}{\rho S dl} \text{ кДж.}$$

Окончательно энергетический баланс шнека будет

$$\frac{dt_{1u}}{dl} = \frac{\rho S k_2 f}{c_{1u} m_{1u} G} t - \frac{\rho S k_2 f}{c_{1u} m_{1u} G} t_{1u}. \quad (2)$$

Начальное условие: при  $l=0$   $t_{1u} = t_{1u0}$ ,

где  $\rho$  – плотность расплава;  $c_{1u}$  и  $m_{1u}$  – соответственно теплоемкость и масса шнека.

Модель (1), (2) включает величины  $F$  и  $f$ , зависящие от геометрии шнека и производительности экструдера. Значения  $F$  и  $f$  могут быть найдены из следующих соотношений.

Объем расплава между двумя соседними гребнями шнека – это объем материала, выдаваемый экструдером за один оборот шнека. При произвольном числе оборотов  $n$  и расстоянии между гребнями  $(t-e)$  площадь поперечного сечения расплава в экструдере будет

$$S = \frac{G}{\rho n(t-e)}, \quad (3)$$

где  $t$  – шаг нарезки шнека;  $e$  – ширина гребня шнека.

Используя известные соотношения [2], связывающие площадь сегмента  $S$ , его стрелу  $h$ , радиус  $r$  и длину дуги  $L$

$$S = 0,5 [Lr - a(r-h)];$$

$$a = 2\sqrt{2hr - h^2}; \quad L = \sqrt{a^2 + 16h^2}/3, \quad (4)$$

легко найти поверхность теплообмена участка расплава – корпус экструдера на расстоянии одного шага

$$F' = (t-e)L. \quad (5)$$

Очевидно, поверхность теплообмена участка расплава – шнек будет

$$f = 2S. \quad (6)$$

Подача адгезива при изоляции труб осуществляется экструдером с позонным распределением температур. Число зон – 4÷6 штук. Использование процедур Simulink позволяет легко построить блок-схему, практически мгновенно рассчитывающую распределение температур в каждой зоне по уравнениям (1) и (2). Задавшись конечной температурой адгезива на выходе экструдера и температурами нагревателей, легко оценить распределение температур по зонам экструдера, обеспечивающее заданную температуру расплава на

выходе. Ниже приведен пример расчета температур лабораторного экструдера для подачи адгезива.

Лабораторный экструдер имеет две тепловые зоны, шнек диаметром  $28 \cdot 10^{-3}$  м и шагом  $t = 12 \cdot 10^{-3}$  м. Скорость вращения шнека  $n = 0,6 \text{ с}^{-1}$ , производительность экструдера  $G = 33,3 \cdot 10^{-5}$  кг/с. Используя выражение (3), определили  $S = 68 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ . Построив с помощью соотношений (4) (MATLAB:  $h=4:0.01:5$ ;  $a=2 \cdot \sqrt{2 \cdot h \cdot 14 - h^2}$ ;  $b=\sqrt{a^2/4+h^2}$ ;  $l=(8 \cdot b-a)/3$ ;  $s=0.5 \cdot (1 \cdot 14 - a \cdot (14-h))$ ;  $\text{table}=[h;l;s]$ ;  $\text{plot}(h,s)$ ;  $\text{grid on}$ ) зависимость  $S$  от  $h$  (рис. 2), нашли, что площади поперечного сечения расплава  $S = 68 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$  отвечает длина дуги смачивания корпуса экструдера  $L = 23,6 \cdot 10^{-3}$  м и  $h = 4,7 \cdot 10^{-3}$  м.

Из соотношения (6) нашли поверхность теплообмена  $f' = 136 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$  для одного витка шнека ( $l = t$ ). Длина транспортной зоны лабораторного экструдера составляет  $l_m = 0,211$  м, иначе поверхность теплообмена участка расплава – корпус составляет  $F = l_m L = 0,005 \text{ м}^2$ . Транспортная зона включает  $l_m/t = 17,6$  витков. Из этого следует, что поверхность теплообмена участка расплава – шнек равна  $f = 2Sl_m/t = 0,0024 \text{ м}^2$ .

В формате Simulink модель (1), (2) имеет вид

$$x' = Ax + BU$$

$$y = Cx + DU,$$

где

$$x' = \begin{bmatrix} \frac{dt}{dl} \\ \frac{dt_{1u}}{dl} \end{bmatrix}; \quad x = \begin{bmatrix} t \\ t_{1u} \end{bmatrix}; \quad A = \begin{bmatrix} \frac{k_1 F + k_2 f}{GC_p l} & \frac{k_2 f}{GC_p l} \\ \frac{\rho S k_2 f}{C_{1u} m_{1u} G} & -\frac{\rho S k_2 f}{C_{1u} m_{1u} G} \end{bmatrix};$$

$$B = \begin{bmatrix} \frac{kFG}{Gcl}; 0 \end{bmatrix},$$

$C = [1 \ 0]$  для индикации  $t$ ;  $C = [0 \ 1]$  для индикации  $t_{1u}$ ;

$D = 0$ ;  $U = t_k$ .

Схема моделирования с использованием процедуры Simulink включает два участка, рис. 3. Верхний связан с моделированием первой тепловой зоны  $0 \leq l < 0,1055$ , нижний – с моделированием второй:  $0,1055 \leq$

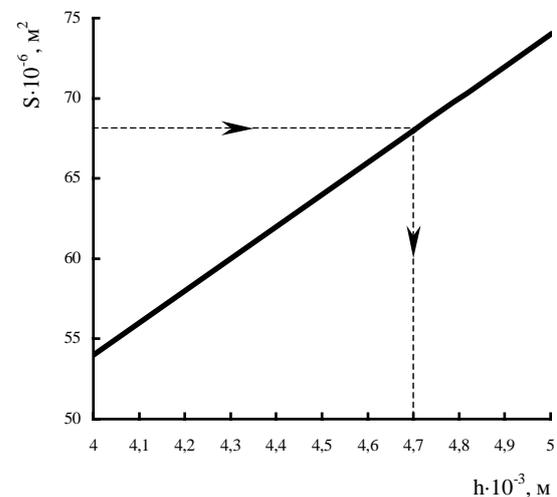


Рис. 2. Зависимость площади поперечного сечения расплава от его максимального уровня

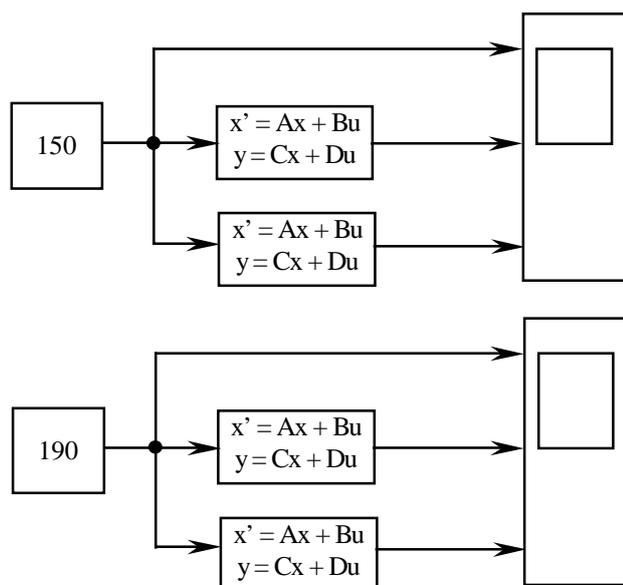


Рис. 3. Блок-схема моделирования температурных режимов экструдера

$\leq l \leq 0,211$ . Матрица  $A$  имеет вид  $[-18,12 \ 0,172; \ 0,0162 \ -0,0162]$ , матрица  $B = [17,95; \ 0]$ . Для первой зоны принято начальное условие  $t_0 = t_{\text{ш}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . При моделировании второй зоны в качестве начальных условий взято температуру конечного участка первой зоны. В результате перебора нескольких значений температур зон нашли распределение температур по длине экструдера (рис. 4) обеспечивающее заданную ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) конечную температуру адгезива. Найденное значение температуры расплава отличается от экспериментально измеренного на  $6 \text{ }^\circ\text{C}$ , погрешность  $\sim 3 \%$ , что свидетельствует о целесообразности использования предложенных соотношений для оценки распределения температур в экструдере при нанесении клея-расплава.

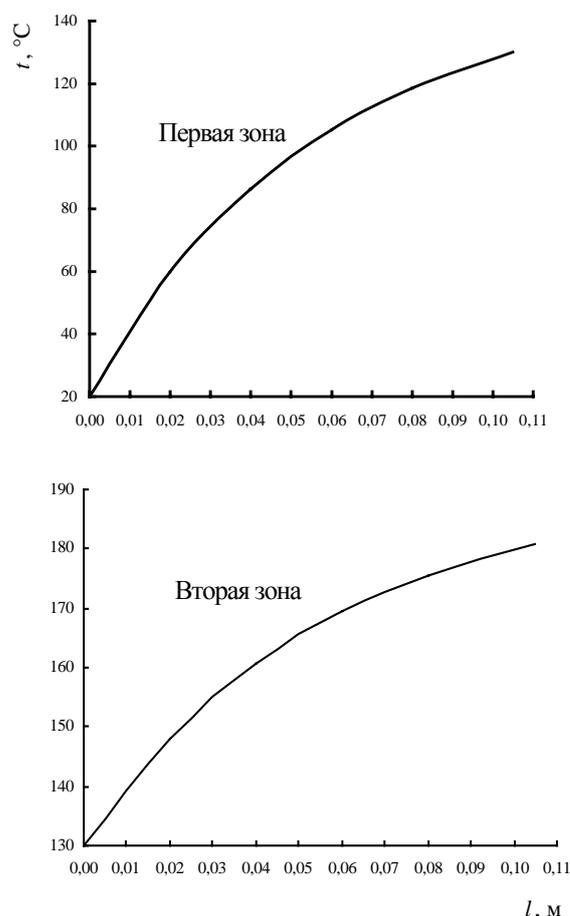


Рис. 4. Распределение температур по зонам экструдера

1. Тадмер З., Гогос К., *Теоретические основы переработки полимеров*, Пер. с англ., Москва, Химия, 1984.
2. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А., *Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов*, Наука, 1981.

Поступила в редакцию 07.10.2009 г.

## Оцінка температурного режиму екструдера для нанесення адгезиву

Л.М. Шкарапута, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова, В.В. Даниленко

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

Запропоновано спосіб оцінки розподілу температур за зонами екструдера, що забезпечують наперед задану температуру нанесення адгезиву тришарового ізоляційного покриття.

## Assessment of extruder temperature condition for coating adhesive

L.N. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina, I.P. Morozova, V.V. Danilenko

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

The assessment method of distribution of temperatures on the extruder's sections that provide the set temperature of adhesive surfacing of the three-layered isolating coating has been offered.

## Газофазно-каталітична конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою

*Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов*

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

Досліджено вплив температури, співвідношення вихідних реагентів і часу контакту на процес конденсації оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі на  $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ -катализаторі. Встановлено оптимальні умови отримання акрилової кислоти.

Акрилову кислоту (АК) використовують як проміжний продукт для синтезу широкої гами полімерних матеріалів [1]. Продукти на основі АК користуються високим попитом у різних галузях, зокрема в медицині, косметології, побуті й багатьох інших. Відомо багато методів синтезу АК, що здійснюються, зокрема, шляхом гетерогенно-каталітичного окиснення алканів і алкенів [2], яке нерідко супроводжується утворенням значної кількості побічних продуктів, а також із застосуванням довготривалих рідинно-фазних методів [3]. Отже, актуальними є дослідження, спрямовані на розроблення нових технологій отримання цієї речовини. Альтернативним методом синтезу АК є її одержання шляхом газофазно-каталітичної конденсації оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА).

Попередньо ми встановили, що  $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ -катализатор є ефективним у процесі газофазної конденсації карбонових кислот. Метою даної роботи є встановлення оптимальних умов процесу газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту.

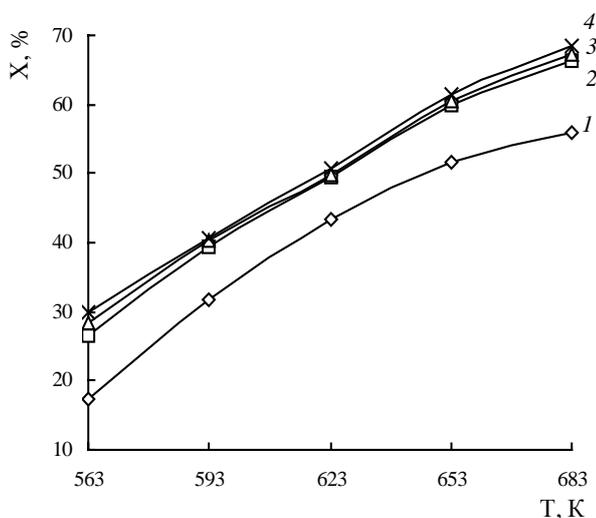
Використовували катализатор на основі суміші оксидів  $V_2O_3$ ,  $P_2O_5$  і  $MoO_3$ , нанесених на силікагель. Ма-

сові частки компонентів катализатора становили 15, 10 і 3 % відповідно. Катализатор приготовано за методикою [4]. Реакцію конденсації здійснювали в імпульсному реакторі зі стаціонарним шаром катализатора. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом.

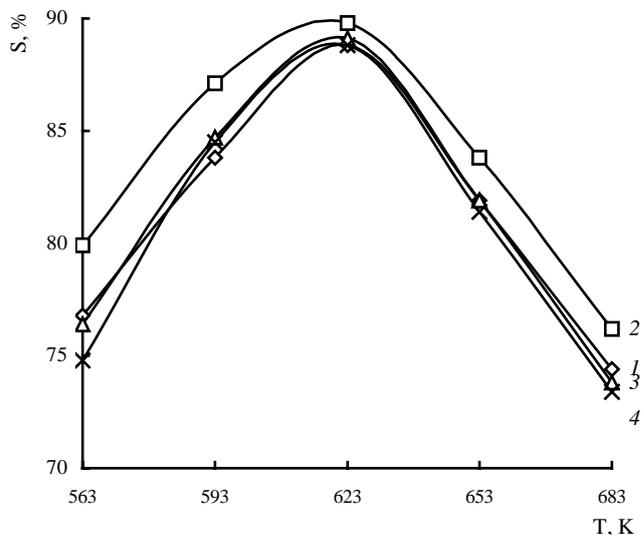
Реакцію конденсації досліджено при зміні часу контакту в межах 7–22 с, температури – 563–683 К за мольного співвідношення ОК:ФА 1:1. При оптимальному часі контакту досліджено вплив співвідношення вихідних реагентів на перебіг конденсації.

З отриманих результатів (рис. 1) видно, що з підвищенням температури конверсія оцтової кислоти різко зростає за будь-якої тривалості контакту і сягає значення 66–68 %. Вплив часу контакту на конверсію є менш значним. Спочатку зростання цього параметра зумовлює помітне збільшення конверсії реагентів, але час контакту понад 12 с він мало впливає на зростання конверсії.

На селективність утворення акрилової кислоти помітно впливає температура (рис. 2). З рис. 2 видно, що оптимальною температурою конденсації є 623 К у всьому діапазоні тривалості контакту. При цьому



**Рис. 1.** Залежність конверсії ( $X$ , %) ОК від температури при різних тривалостях контакту (1 – 7, 2 – 12, 3 – 17, 4 – 22 с). Мольне співвідношення ОК:ФА = 1:1.



**Рис. 2.** Залежність селективності утворення ( $S$ , %) АК від температури при різних тривалостях контакту. Мольне співвідношення ОК:ФА = 1:1.

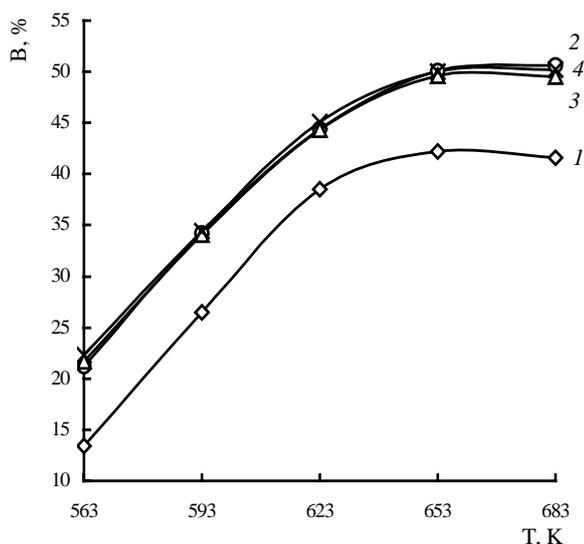


Рис. 3. Залежність виходу АК від температури при різних тривалості контакту. Мольне співвідношення ОК:ФА = 1:1.

максимальна селективність утворення ненасиченої кислоти становить близько 89 %.

Як видно з рис. 3, вихід акрилової кислоти при зростанні температури різко збільшується і досягає значення 50,1 % при 653 К. Проте, незважаючи на подальше підвищення конверсії оцтової кислоти при збільшенні температури, вихід акрилової кислоти зали-

шається на такому самому рівні. Це пов'язано зі зниженням селективності при температурах понад 653 К. Тривалість контакту в межах 12–22 с теж не впливає на вихід акрилової кислоти.

Виконані дослідження показали, що оптимальними умовами здійснення процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту є температура 653 К та час контакту 12 с. За таких параметрів процесу досягається конверсія оцтової кислоти 59,8 %, вихід акрилової кислоти – 50,1 % при селективності утворення ненасиченої кислоти 83,9 %.

1. Коршак В.В., *Технология пластических мас*, изд. 3-е, перераб. и доп. – Москва, Химия, 1985.

2. Dubois J., Desdevises F., Serreau S., et al, *Pat*, 7345198 USA, *Publ.* 03.18.2008.

3. Dicosimo R., Fallon R., Gavagan J., Manzer L., *Pat*, 6670158 USA, *Publ.* 12.30.2003.

4. Шибанов С.В., Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних катализаторах, *Дис....канд. техн. наук*, Львів, 1997.

Надійшла до редакції 27.03.2009 р.

## Газофазно-каталитическая конденсация формальдегида с уксусной кислотой

*Р.В. Небесный, В.В. Ивасив, В.М. Жизневский, С.В. Шибанов*

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

Исследовано влияние температуры, соотношение исходных реагентов и время контакта на процесс конденсации уксусной кислоты с формальдегидом в газовой фазе на  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ -катализаторе. Установлены оптимальные условия получения акриловой кислоты.

## Gas phase catalytic condensation of formaldehyde with acetic acid

*R.V. Nebesnyi, V.V. Ivasyv, V.M. Zhyznevskiy, S.V. Shybanov*

*The National University "Lvivska Polytechnica",  
12, S. Bandery Str., Lviv 79013, Ukraine; Fax: (0322) 74-43-00*

The effect of temperature, initial reagents ratio and contact time on the process of condensation of acetic acid with formaldehyde in gas phase on  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ -catalyst have been investigated. The optimum conditions of acrylic acid obtaining have been found.

## Кінетика окислювального амонілізу пропілену на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-каталізаторі

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький

Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; тел. 258-23-10, 258-27-13,

Досліджено кінетичні закономірності окислювального амонілізу пропілену у кінетичній ділянці перебігу реакцій (диференціальний реактор Г.П. Корнійчука) на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-каталізаторі. Запропоновано кінетичні рівняння швидкостей утворення продуктів, які задовільно узгоджуються з результатами експериментів.

Основною метою досліджень було вивчення кінетики процесу окислювального амонілізу пропілену на Fe–Te–Mo-оксидному каталізаторі (1 : 0,85 : 1) й створення кінетичної моделі, необхідної для оптимізації процесу.

Використано диференціальний реактор повного змішування Г.П. Корнійчука [1]. Межі зміни концентрації реагентів наведено у табл. 1. При побудові кінетичної моделі вважали, що реакція утворення акролеїну (Акр) проходить за окисно-відновним механізмом [2], тому швидкість окиснення пропілену в Акр можна описати рівнянням [3]

$$W_1 = k_1 [C_3H_6] \cdot \theta, \quad (1)$$

де  $\theta$  – ступінь покриття поверхні каталізатора киснем.

З отриманих результатів (табл. 1) видно, що у вивченому інтервалі зміни концентрації реагентів швидкість реакції утворення Акр не залежить від концентрації кисню. Отже, можна вважати, що в досліджених умовах ( $C_{O_2} = (1,6-25,2) \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\theta = 1$ ) за відсутності NH<sub>3</sub>

$$W_1 = k_1 [C_3H_6] \quad (2)$$

З табл. 1 видно, що ця реакція гальмується NH<sub>3</sub>, а реакція утворення акрилонітрилу (АН), навпаки, прискорюється ним. Тому можна вважати, що АН утворюється через той самий комплекс, що і Акр його

Таблиця 1. Кінетика окислювального амонілізу пропілену на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-каталізаторі: 2 г каталізатора; 653 К; безградієнтний реактор Г.П. Корнійчука;  $V_n = 0,83$  см<sup>3</sup>/с;  $S_n = 2$  м<sup>2</sup>/г;  $W_{об} = 0,62$  с<sup>-1</sup>

Номер досліджу	Стационарна концентрація · 10 <sup>3</sup> , моль/дм <sup>3</sup>						W · 10 <sup>8</sup> , моль/м <sup>2</sup> · с			X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	S <sub>Акр</sub> , %	S <sub>АН</sub> , %
	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	NH <sub>3</sub>	Акр	АН	CO <sub>2</sub>	Акр	АН	CO <sub>2</sub>			
1	12,7	8,0	1,8	0,66	0,43	0,14	5,7	5,1	1,7	12	58	38
2	12,7	8,0	4,0	0,40	0,66	0,14	4,8	7,8	1,7	12	36	59
3	12,8	8,1	8,5	0,16	0,74	0,16	1,9	8,8	1,9	10	17	78
4	12,8	8,2	12,9	0,08	0,81	0,16	1,0	9,6	1,9	10	9	86
5	12,8	8,2	16,0	0,06	0,83	0,15	0,8	9,8	1,7	10	7	88
6	12,9	8,3	22,0	0,03	0,85	0,13	0,4	10,0	1,5	10	3	92
7	12,7	21,2	6,8	0,44	1,40	0,28	5,3	17,0	3,3	8	22	73
8	12,7	12,7	8,2	0,22	1,04	0,19	2,6	12,5	2,3	9	16	79
9	12,7	8,0	8,4	0,13	0,78	0,13	1,6	9,3	1,6	10	14	81
10	12,7	4,0	8,7	0,05	0,40	0,08	0,6	4,8	0,9	11	10	84
11	12,7	2,0	8,8	0,03	0,22	0,05	0,4	2,6	0,6	12	12	81
12	25,2	8,0	8,0	0,18	0,79	0,24	2,1	9,4	2,9	12	17	75
13	16,7	8,0	8,0	0,17	0,78	0,17	2,0	9,2	2,0	11	17	77
14	8,5	8,0	8,0	0,17	0,78	0,09	2,0	9,2	1,1	10	17	78
15	4,0	8,0	8,0	0,17	0,79	0,05	2,0	9,4	0,6	10	17	81
16	1,6	8,0	8,0	0,17	0,79	0,03	2,0	9,4	0,3	10	17	82

Примітка. X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> – конверсія пропілену; S<sub>Акр</sub>, S<sub>АН</sub> – селективність за Акр і АН, відповідно.

взаємодією з  $\text{NH}_3$ . Тоді

$$W_1 = \frac{k_1[\text{C}_3\text{H}_6]}{1+b_1[\text{NH}_3]} \quad (3)$$

Швидкість реакції утворення АН складається зі швидкостей утворення проміжного активованого комплексу Акр і його взаємодії з  $\text{NH}_3$ . Тоді швидкість утворення АН ( $W_2$ ) можна описати рівнянням

$$W_2 = k_2[\text{C}_3\text{H}_6] \cdot \theta_{\text{NH}_3}, \quad (4)$$

де

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{k_3[\text{NH}_3]}{k_2[\text{C}_3\text{H}_6] + k_3[\text{NH}_3]} \quad (5)$$

Кінцево

$$W_2 = \frac{k_2[\text{C}_3\text{H}_6] \cdot k_3[\text{NH}_3]}{k_2[\text{C}_3\text{H}_6] + k_3[\text{NH}_3]} \quad (6)$$

Для реакції утворення  $\text{CO}_2$  передбачено, що вона відбувається між хемосорбованим вуглеводнем і киснем газової фази. У цьому випадку її швидкість можна описати рівнянням [4]

$$W_3 = \frac{k_4 b_2 [R][\text{O}_2]}{1 + b_2 [R]} \quad (7)$$

де  $[R]$  – сума концентрацій  $\text{C}_3\text{H}_6$  і  $\text{A}_{\text{кр}}$ .

Отримані рівняння (3), (6) і (7) перетворювали в лінійну форму й брали обернену залежність. Відповідно до (3)

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{W_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{b_1}{k_1} [\text{NH}_3] \quad (8)$$

і будували графічну залежність  $\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{W_1}$  як функцію

$[\text{NH}_3]$  і визначали  $k_1$  і  $b_1$  (рис. 1).

Для рівняння (6) будували графічну залежність

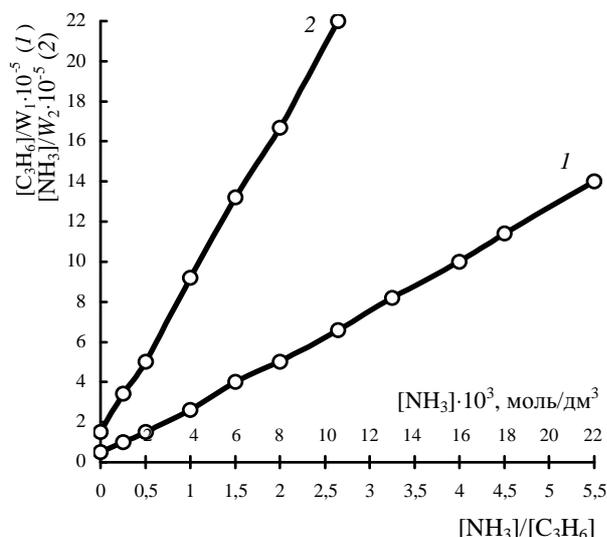


Рис. 1. Залежність  $C_{\text{C}_3\text{H}_6}/W_{\text{Акр}}$  від  $C_{\text{NH}_3}$  (1) та  $C_{\text{NH}_3}/W_{\text{АН}}$  від  $C_{\text{NH}_3}/C_{\text{C}_3\text{H}_6}$  (2) при  $T = 653 \text{ К}$  і  $\tau_{\text{кр}} = 1,6 \text{ с}$ . Умови у табл. 1

$\frac{[\text{NH}_3]}{W_2} = f_1 \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{C}_3\text{H}_6]}$  й визначали  $k_2$  та  $k_3$  (рис. 1).

Для рівняння (7) будували  $\frac{[\text{O}_2]}{W_3} = f_2 \frac{1}{[R]}$  й визначали

$k_4$  і  $b_2$  (рис. 2).

Вплив температури на процес окиснювального амонілізу пропілену наведено у табл. 2. З отриманих результатів видно, що енергії активації реакції утворення Акр, визначені з точністю  $\pm 5 \text{ кДж/моль}$ , становлять для  $k_1$  167 і  $b_1$  29; реакції утворення АН – для  $k_2$  63 і  $k_3$  42; реакції утворення  $\text{CO}_2$  – для  $k_4$  109 і  $b_2$  25. Відповідно до співвідношення знайдених величин енергій активації, зі збільшенням температури селективність за АН має зменшуватись, що й спостерігали за результатами дослідів. Найбільшу енергію активації знайдено для реакції утворення  $\text{A}_{\text{кр}}$ , і селективність за цим продуктом значно зростала з підвищенням температури від 613 до 673 К – відповідно від 6,9 до 32,4 % (табл. 2). Зпівставлення констант стадій відновлення ( $k_2$ ) і реокиснення ( $k_3$ ) активних центрів утворення АН показало, що перша стадія є лімітуючою. Очевидно, у цьому є причина незалежності швидкості вказаної реакції від концентрації кисню (табл. 1, досліди 11–15).

Порівнюючи рівняння швидкості реакції утворення ненасичених альдегідів – Акр, метакролеїн (МА) – при окиснювальному амонілізі пропілену та ізобутилену [5], можна зробити висновок, що друга реакція більшою мірою гальмується  $\text{NH}_3$  і залежить від концентрації кисню. Як показано в роботі В.М. Жизневського [2], швидкість відновлення досліджуваного нами Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализатора ізобутиленом є вищою, ніж пропіленом, і вона перевищує швидкість стадії реокиснення. Лімітуючою стадією при окисненні ізобутилену є реокиснення активних центрів катализатора, а при окисненні пропілену – стадія відновлення – утворення  $\pi$ -алільного радикала [2]. Очевидно, цим можна

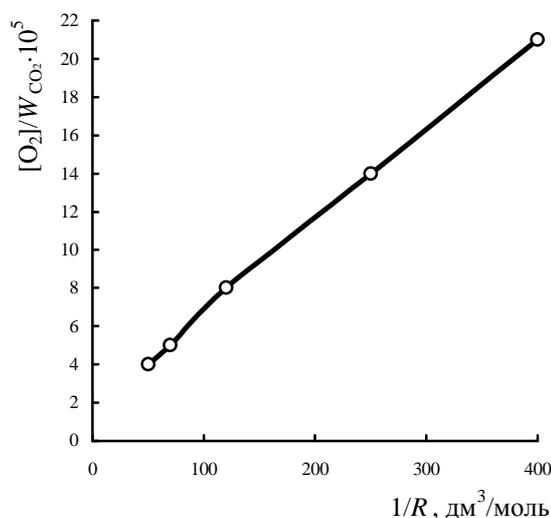


Рис. 2. Залежність  $[\text{O}_2]/W_{\text{CO}_2}$  від  $1/R$  ( $R$  – сума концентрацій пропілену та акролеїну) при  $T = 653 \text{ К}$  і  $\tau_{\text{кр}} = 1,6 \text{ с}$

Таблиця 2. Вплив температури на процес окиснювального амонілізу пропілену на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализаторі: 2 г катализатора; V<sub>п</sub> = 0,83 см<sup>3</sup>/с; S<sub>п</sub> = 2 м<sup>2</sup>/г; W<sub>о<sub>2</sub></sub> = 0,62 с<sup>-1</sup>; концентрації на вході, (моль/дм<sup>3</sup>)10<sup>3</sup>: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – 9,0; NH<sub>3</sub> – 9,0; O<sub>2</sub> – 18,0

T, K	W · 10 <sup>8</sup> , моль/(м <sup>2</sup> ·с); S <sub>i</sub> , %						Константи швидкості: k <sub>i</sub> · 10 <sup>5</sup> , дм <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·с); b <sub>i</sub> , дм <sup>3</sup> /моль					
	Акр		АН		CO <sub>2</sub>		Акр		АН		CO <sub>2</sub>	
	W	S	W	S	W	S	k <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	b <sub>2</sub>
613	0,26	6,9	2,4	63,8	1,1	29,3	0,22	705	0,59	3,8	0,27	14
633	0,8	11,2	4,3	60,6	2,0	28,2	0,64	844	0,88	4,9	0,53	16
653	2,5	19,0	7,3	56,0	3,3	25,0	1,7	1000	1,27	6,25	1,0	19
673	8,5	32,4	12,0	45,8	5,7	21,0	1,96	1172	1,79	7,86	1,8	22

Примітка. W – швидкість реакції, S<sub>i</sub> – селективність за відповідним продуктом, k<sub>i</sub> – константи швидкості, b<sub>i</sub> – адсорбційні коефіцієнти.

пояснити розбіжності у кінетичних рівняннях цих процесів.

Рівняння, отримані для нітрилів – АН, метакрилонітрил (МАН) – також різняться значення констант. Константа стадії взаємодії олефіну з поверхневим киснем приблизно на порядок є вищою для ізобутилену, ніж для пропілену, що можна пояснити наявністю в молекулі ізобутилену двох CH<sub>3</sub>-груп, які знаходяться в α-положенні до подвійного зв'язку та, за літературними джерелами, реагують насамперед з киснем поверхні, утворюючи π-алільний радикал.

Різняться й рівняння для швидкості утворення CO<sub>2</sub> окиснювальним амонізом пропілену та ізобутилену, яка у випадку окиснювального амонізу ізобутилену гальмується NH<sub>3</sub> [5], що можна пояснити різною стабільністю альдегідів – Акр є стабільнішим до окиснення, ніж МА [2].

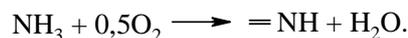
З отриманих нами результатів видно, що Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub> має високу селективність в реакції окиснювального амонізу пропілену. Селективність за Акр залежно від умов може перевищити 90 %, натомість конверсія олефіну є недостатньою за досліджених умов. Збільшити конверсію олефіну можна його рециркуляцією і тривалістю контакту.

У роботі [6] вивчено кінетику окиснювального амонізу пропілену на Sn–Sb–Fe–Cu-оксидному катализаторі в киплячому шарі контакту. На цьому контакті реакція відбувається за значно вищої температури, ніж на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-зразку (733–813 К). Для реакції утворення АН запропоновано рівняння

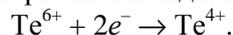
$$W_{\text{АН}} = k_{\text{АН}} [\text{C}_3\text{H}_6]^{0,43} [\text{O}_2]^{0,52} [\text{NH}_3]^{0,47} \quad (9)$$

Отже, на цьому катализаторі швидкість утворення АН залежить від концентрації усіх трьох вихідних реагентів. У нашому випадку (Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализатор) концентрація кисню не впливала на швидкість утворення АН (табл. 1, досліди 11–15), що узгоджується з даними роботи [7] для Ві–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализатора. Селективність за АН, а також швидкість реакції збільшуються з підвищенням концентрації NH<sub>3</sub>, а селективність за Акр пропорційно зменшується. Це засвідчує,

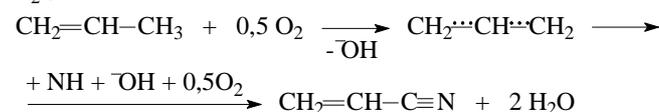
що Акр є проміжним продуктом утворення АН. Очевидно, останній виникає при взаємодії π-алільного радикала, хемосорбованого на активному центрі поверхні катализатора, з хемосорбованою іміногрупою =NH, яка утворюється окисненням NH<sub>3</sub>:



Це відповідає одержаним раніше даним [7] для Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализаторів. Встановлено, що вони високо-ефективні в реакції окиснювального амонізу C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Передбачається [7], що утворення π-алільного радикала відбувається на Te<sup>4+</sup>, і ця стадія є лімітуючою, потім він взаємодіє з =NH і O<sub>2</sub>. Роль телуру полягає у зміні енергії зв'язку кисню Мо<sup>5+</sup>-оксиду. Виходячи з власних даних, ми також вважаємо, що π-алільний радикал утворюється на відновленому атомі телуру:



Пропілен постачає електрони. Відтак радикал відщеплює один атом водню й реагує з іміногрупою =NH, утворюючи АН. Відщеплені від пропілену і NH<sub>3</sub> атоми водню реагують з киснем до H<sub>2</sub>O:



π-Алільний продукт може відщепити ще один атом водню, який з першим утворює H<sub>2</sub>O, а радикал приєднує атом кисню і утворює Акр.

1. Корнейчук Г.П., Катализ и катализаторы, 1968, (4), 151–153.
2. Жизневский В.М., Автореф. дис...д-ра хим. наук, Москва, 1982.
3. Голодец Г.И., Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, Киев, Наук. думка, 1977.
4. Бремер Г., Вендлант К.-П., Введение в гетерогенный катализ, Москва, Мир, 1981.

5. Роксана М.И., *Автореф. дис. канд. хим. наук*, Львов, 1991.

6. Burrington I.D., Kartisek C.T., Grasseli R.K., *J. Catalys*, 1980, (1), 235–254.

7. Burt J.E.J., Giordano N., *Ibid*, 1980, (2), 356–370.

8. Садовский А.Г., Гельбштейн А.И., *Пробл. кинетики и катализа*, 1985, (19), 119–131.

Надійшла до редакції 06.05.2009 р.

## Кинетика окислительного аммонолиза пропилена на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализаторе

*В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий*

*Национальний университет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, ул. С. Бандери, 12; тел.: 258-23-10, 258-27-13*

Исследованы кинетические закономерности окислительного аммонолиза пропилена в кинетической области прохождения реакций (дифференциальный реактор Г.П. Корнейчука) на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-катализаторе. Предложено кинетическое уравнение скоростей образования продуктов, которые удовлетворительно согласовываются с результатами экспериментов.

## Kinetics of propylene oxidative ammonolysis over Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-catalyst

*V.M. Gyznevskiy, V.V. Humenetskiy*

*The National University "Lvivska Polytechnica",  
12, S. Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine; tel.: 258-23-10, 258-27-13*

Kinetic regularities of propylene oxidative ammonolysis in the kinetic reaction area (differential reactor of Korneichuk G.P.) over Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub>-catalyst have been investigated. The kinetic equation of products formation rates which correlate with experimental results has been suggested.

## Дегидрирование пропана на оксиде ванадия, нанесенном на титанаэросил

*А.В. Редькина, К.Н. Хоменко, Н.Д. Коновалова, Е.И. Оранская*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-28*

Показано, что нанесение пентоксида ванадия на титанаэросил, содержащий ионы титана только в виде изоморфного замещения ионов кремния в матрице  $\text{SiO}_2$ , позволяет получить высоко-селективный катализатор окислительного дегидрирования пропана в пропилен, дающий при  $625^\circ\text{C}$  и времени контакта 3–5 с выход пропилена свыше 50 моль. %. Установлено, что такой носитель способствует дополнительной активации пропана с образованием пропилена. Увеличение концентрации  $\text{TiO}_2$  в составе титанаэросила, приводящее к образованию отдельных фаз диоксида титана, уменьшает поверхность носителя, способствует полному окислению пропилену и уменьшает его выход.

Один из важнейших полупродуктов нефтехимической промышленности – пропилен получают путем эндотермических, высокотемпературных, энергоемких процессов пиролиза или каталитического дегидрирования пропана [1]. При протекании обратимой реакции дегидрирования катализатор –  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  коксует и быстро теряет активность, что вызывает необходимость его периодической регенерации. Решить проблему повышения длительности работы катализатора с одновременным переводом реакции в разряд необратимых могло бы дегидрирование в присутствии кислорода – окислительное дегидрирование (ОДГ). Кроме того, экзотермическая реакция взаимодействия кислорода с выделяющимся водородом сделала бы экзотермическим весь суммарный процесс дегидрирования и позволила бы, возможно, исключить стадию регенерации катализатора. Однако, трудность осуществления такого процесса состоит в большой реакционной способности образующегося пропилену, также окисляющегося кислородом.

В качестве наиболее перспективных катализаторов процесса ОДГ пропана в пропилен широко исследуются оксиды ванадия и молибдена на различных носителях. Сами оксиды в чистом виде малоэффективны в этой реакции из-за низкой удельной поверхности. Нанесение их на носители с развитой поверхностью ведет к созданию изолированных активных центров, что предотвращает неизбежное доокисление образующегося пропилену в условиях достаточно высоких температур, необходимых для активации нейтрального пропана. Носители оказывают также существенное влияние на свойства активной фазы [2]. Созданы катализаторы на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{MoO}_3$ , на которых выход пропилену достигает 30–35 % мол. [3,4]. Этого, однако, недостаточно для промышленной реализации процесса [5].

Несмотря на множество опубликованных работ, посвященных исследованию влияния  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$ ,

нанесенного на  $\text{SiO}_2$  или смешанных оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  на каталитические свойства  $\text{V}_2\text{O}_5$  в процессе ОДГ пропана, (например [3, 6, 7]), в литературе отсутствуют данные по влиянию на ОДГ пирогенных титанаэросилов (ТАС), получаемых совместным гидролизом  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  в воздушно-водородном пламени при  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Известно [8], что при таком способе получения  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  образуется высокодисперсная система, в которой ионы титана изоморфно замещают ионы кремния в кислородных тетраэдрах матрицы  $\text{SiO}_2$ , образуя связи  $\text{Ti-O-Si}$ , по которым электронная плотность смещается от титана к кремнию. Замещение происходит не более чем на 2 % мас. содержания  $\text{TiO}_2$ . Образцы с такой концентрацией диоксида титана – рентгеноаморфны, при большем его содержании  $\text{TiO}_2$  образует отдельные фазы анатаза или рутила [8].

Целью настоящей работы является исследование каталитических свойств  $\text{V}_2\text{O}_5$  на титанаэросилах с различным процентным содержанием  $\text{TiO}_2$  в процессе ОДГ пропана и сопоставление их со свойствами образцов, полученных нанесением  $\text{V}_2\text{O}_5$  на аэросил и пирогенный диоксид титана.

### Экспериментальная часть

Катализаторы готовили пропиткой аэросила, пирогенного диоксида титана и титанаэросилов с массовым содержанием  $\text{TiO}_2$  – 1,4; 7 и 72 % масс. (ТАС-1,4; ТАС-7 и ТАС-72) раствором метаванадата аммония с добавлением щавелевой кислоты, последующим выпариванием, сушкой при  $120^\circ\text{C}$  и прокалкой при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Удельная поверхность полученных образцов ( $S_{уд}$ ) измеряли по тепловой десорбции аргона. Их каталитические характеристики (степень превращения пропана –  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ , селективность по пропилену, метану, этилену,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  –  $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ,  $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ,  $S_{\text{CO}}$ ,  $S_{\text{CO}_2}$  и выход пропилену –  $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ) определяли при  $300\text{--}650^\circ\text{C}$  путем постепенного повышения температуры на  $25^\circ\text{C}$  каждые 30 мин., используя установку с проточным квар-

цевым реактором. Хроматографический анализ продуктов реакции проводили с применением колонок, наполненных силикагелем и молекулярными ситами, а также катарометра и пламенноионизационного детектора. Реакционная смесь содержала 5 % об.  $C_3H_8$  в гелий-кислородной смеси с соотношением  $C_3H_8:O_2 = 3:1$ .

Рентгенофазовый анализ катализаторов до и после реакции ОДГ пропана проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 в излучении  $Cu\ K\alpha$  с Ni-фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Брэггу-Брентано.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 (а–д) представлены результаты проведения реакции ОДГ пропана в пустом реакторе и на исследуемых носителях для реакционной смеси указанного выше состава.

В случае пустого реактора до 450 °С не обнаружено каких-либо продуктов реакции. Весьма небольшое превращение пропана зафиксировано лишь при 450 °С. При этом селективность по пропилену выше, чем по продуктам крекинга, но с повышением температуры соотношение величин селективности изменяется на противоположное. Выше 625 °С  $X_{C_3H_6}$  резко повышается, выход пропилена в пустом реакторе увеличивается и к 700 °С достигает 19 % мол. После 650 °С в продуктах реакции появляются  $CO$  и  $CO_2$ .

Известно, что кратковременное нагревание насыщенных углеводородов до высоких температур, как правило, или совсем не приводит к образованию продуктов дегидрирования, или дает возможность получить лишь небольшие их количества [1]. Это связано с тем, что энергия связи  $C-H$  в их молекуле больше, чем связи  $C-C$ . Так, для неразветвленных алканов первая величина превышает вторую на 15–20 ккал/моль, и термическое превращение углеводородов происходит преимущественно в направлении крекинга, т.е. распада на молекулы с меньшим числом атомов углерода. При увеличении времени пребывания алканов в реакторе содержание алкенов в продуктах реакции повышается, так как дегидрирование – это цепной радикальный процесс, основные стадии которого при разложении пропана [1]:

1.  $C_3H_8 \rightarrow C_2H_5^\bullet + CH_3^\bullet$ ;
2.  $CH_3^\bullet + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_3H_7^\bullet$ ;
3.  $C_2H_5^\bullet + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_7^\bullet$ ;
4.  $C_3H_7^\bullet \rightarrow C_2H_4 + CH_3^\bullet$ ;
5.  $C_3H_7^\bullet \rightarrow C_3H_6 + H^\bullet$ ;
6.  $C_2H_6 \rightarrow CH_3^\bullet + CH_3^\bullet$ ;
7.  $C_2H_6 + CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_5^\bullet + CH_4$ ;
8.  $C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$ ;
9.  $CH_3^\bullet + H^\bullet \rightarrow CH_4$ ;
10.  $C_2H_5^\bullet + H^\bullet \rightarrow C_2H_6$ .

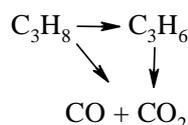
В присутствии кислорода цепной процесс ускоряется за счет добавления более быстрых стадий с участием кислорода. Объединяя схемы, предло-

женные Штерном, Семеновым, Элби и Льюисом [1] для гомогенного окислительного дегидрирования пропана, можно записать следующие стадии:

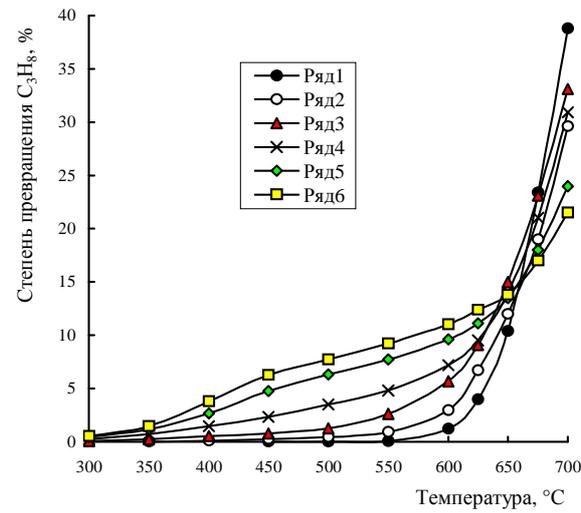
11.  $C_3H_8 + O_2 \rightarrow C_3H_7^\bullet + HO_2^\bullet$ ;
12.  $C_3H_8 + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + C_3H_7^\bullet$ ;
13.  $C_3H_7^\bullet + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2^\bullet$ ;
14.  $C_2H_5^\bullet + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2^\bullet$ ;
15.  $CH_3^\bullet + O_2 \rightarrow CH_2O + OH^\bullet$ ;
16.  $C_3H_8 + OH^\bullet \rightarrow H_2O + C_3H_7^\bullet$ ;
17.  $C_3H_7^\bullet + O_2 \rightarrow C_3H_7O_2^\bullet$ ;
18.  $C_3H_7O_2^\bullet \rightarrow CH_2O + C_2H_4 + OH^\bullet$ ;
19.  $C_3H_7O_2^\bullet \rightarrow CH_2O + C_2H_5O^\bullet$ ;
20.  $C_2H_5O^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CH_2O$ ;
21.  $CH_2O \rightarrow H^\bullet + HCO^\bullet$ ;
22.  $HCO^\bullet \rightarrow H^\bullet + CO$ ;
23.  $HCO^\bullet + O_2 \rightarrow CO_2 + OH^\bullet$ ;
24.  $H_2O_2 \rightarrow 2 OH^\bullet$ ;
25.  $2 H^\bullet \rightarrow H_2$ ;
26.  $C_3H_7^\bullet + H^\bullet \rightarrow C_3H_8$ ;
27.  $2 HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ .

Распад молекулы на алкил-радикалы в присутствии кислорода замедляется и в продуктах реакции увеличивается количество пропилена. Появляются и продукты полного окисления углеводородов, образование которых становится основным направлением процесса при высоких температурах и значительных концентрациях кислорода [1].

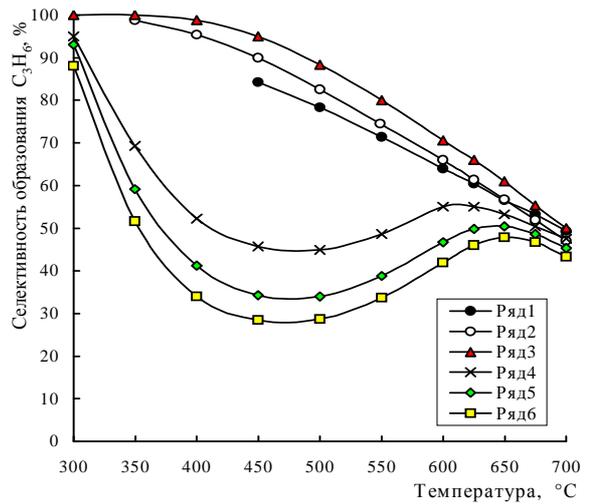
Все исследованные носители в области температур от 300 до 625 °С катализируют процесс ОДГ пропана (рис. 1), увеличивая степень его превращения и выход пропилена по сравнению со значениями, получаемыми в пустом реакторе. Вместе с тем, носители тормозят протекающую цепную радикальную реакцию после 650 °С, приводя к уменьшению величин  $X_{C_3H_6}$  и  $Y_{C_3H_6}$ . Ощутимое количество пропилена на  $SiO_2$  детектируется при 350 °С, на других носителях – уже при 300 °С. Чем выше содержание  $TiO_2$  в носителях, тем выше наблюдаемая конверсия пропана и селективность по продуктам полного окисления и ниже селективность по продуктам крекинга. Величина  $S_{COx}$  для ТАС-7, ТАС-72 и  $TiO_2$  при увеличении температуры реакции проходит через максимум, а  $S_{C_3H_6}$ , соответственно, через минимум. Наличие этих экстремумов можно объяснить участием фазы  $TiO_2$  в образовании продуктов полного окисления пропана по последовательно-параллельной схеме:



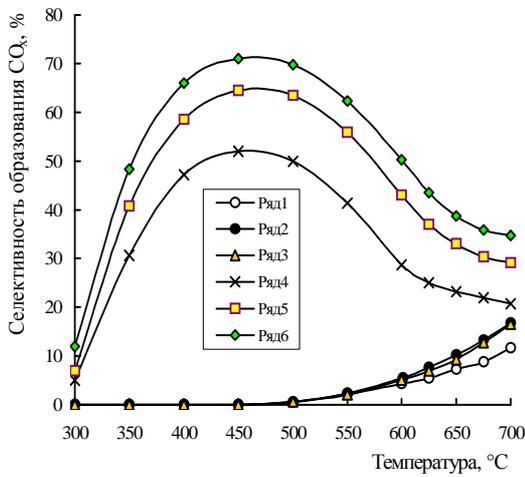
Согласно данным литературы [9], активация пропана происходит на кислотных центрах катализаторов. Ионы  $Ti^{4+}$  в составе фазы  $TiO_2$  проявляют свойства Льюисовских кислот [8]. Начальная активация пропана



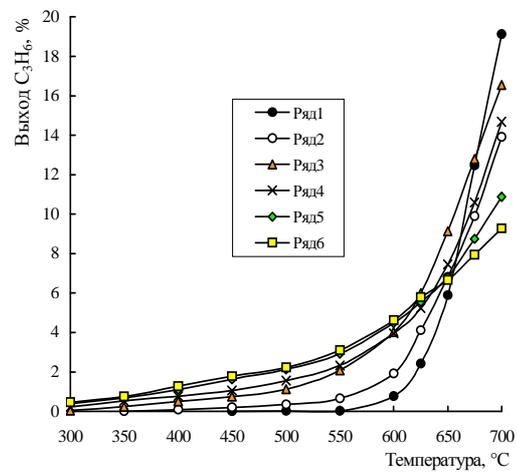
а



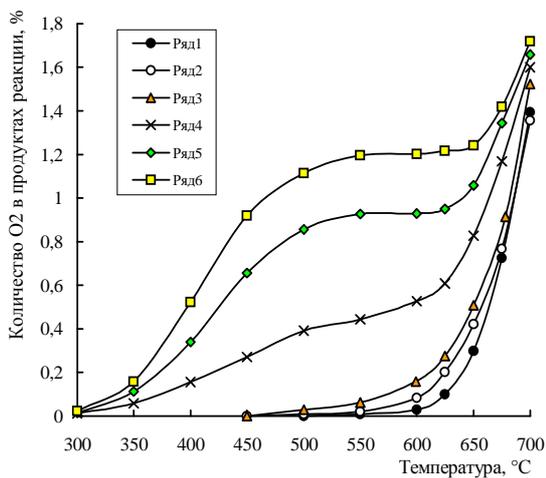
б



в



г



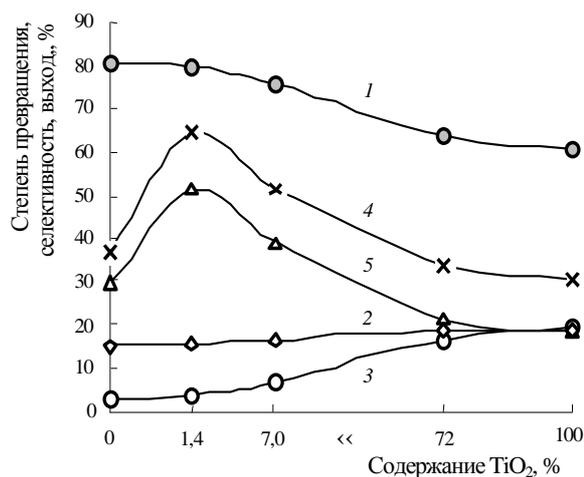
д

**Рис. 1.** Зависимости степени превращения пропана – а, селективности образования пропилена – б, продуктов полного окисления – в, выхода пропилена – г и содержания кислорода в продуктах реакции ОДГ пропана – д от температуры процесса ОДГ пропана в пустом реакторе – ряд 1 и на носителях: SiO<sub>2</sub> – ряд 2, ТАС-1,4 – ряд 3, ТАС-7 – ряд 4, ТАС-72 – ряд 5, TiO<sub>2</sub> – ряд 6. Реакционная смесь – 5 % об. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1,73 % об. в гелии. Скорость потока – 15 мл/мин. Соотношение C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub> = 3:1. Время контакта 4 с.

на центрах  $\text{O}^{\text{IV}}$  с отщеплением гидрид-иона может приводить к восстановлению их до  $\text{Ti}^{3+}$ .

Ионы  $\text{Ti}^{3+}$ , являясь чрезвычайно сильными восстановителями, требуют для своего окисления в присутствии акцептора больше кислорода, чем его нужно для повышения их заряда на единицу и способны поэтому вызывать “сопряженное окисление” [10]. При этом индуктор –  $\text{Ti}^{3+}$ , окисляясь до  $\text{Ti}^{4+}$  передает избыточный элек-

трон актору –  $\text{O}_2$ , переводя его в более активную форму –  $\text{O}_2^-$ , так что тот приобретает способность к индуцированному окислению акцептора, в данном случае –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , при температурах более низких, чем это может происходить самопроизвольно:  $\text{O}_2 \text{ газ} + \bar{e} = \text{O}_2^- \text{ алс}$ ;  $2\text{O}_2^- \text{ алс} + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^- \text{ алс} + \text{HO}_2^\bullet$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^- \text{ алс} + \text{Ti}^{4+} = \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^\bullet + \text{Ti}^{3+}$  [10]. Далее, согласно приведенным выше стадиям 18–23, радикал  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^\bullet$  может дать  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 2.** Влияние содержания диоксида титана в титанаэросиле на каталитические свойства нанесенного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5 %) в процессе ОДГ пропана. Селективности образования: пропилена – 1, продуктов крекинга – C<sub>x</sub>H<sub>x</sub> – 2, продуктов полного окисления – CO<sub>x</sub> – 3, Степень превращения пропана – 4. Выход пропилена – 5. Температура реакции 625 °С. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub> = 3:1. Время контакта 4 с.

При повышении температуры степень расходования кислорода реакционной смеси (рис. 1, д) резко возрастает. Это может быть связано с началом каталитической реакции окисления образующегося пропилена при его адсорбции на поверхности TiO<sub>2</sub>. Фактор индукции – необходимое соотношение количеств актора и индуктора при начале самопроизвольной или каталитической реакции также возрастает [10]. Уменьшение содержания остаточного кислорода в реакционной смеси (рис. 1, д) может поэтому приводить к понижению вклада индуцированной реакции в образование продуктов полного окисления пропана, а также к общему снижению селективности по СО и СО<sub>2</sub> (рис. 1, в).

Наблюдаемое резкое увеличение степени превращения пропана выше 625 °С (рис. 1, а) при его окислительном дегидрировании как в пустом реакторе, так и на системах TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, связанное, вероятно, с началом интенсивного протекания гомогенной радикально-цепной реакции дегидрирования, сопровождается таким же резким ростом степени использования кислорода реакционной смеси (рис. 1, д). Однако при достижении этих температур остаточное содержание O<sub>2</sub> в смеси, проходящей через ТАС-7, ТАС-72 или TiO<sub>2</sub>, становится много меньше, чем в смеси, контактирующей с ТАС-1,4 и SiO<sub>2</sub> или выходящей из пустого реактора, поэтому, возможно, X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> и, соответственно, Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>, достигаемые на носителях, содержащих отдельные фазы TiO<sub>2</sub>, при температурах 625–700 °С ниже, чем на ТАС-1,4 и SiO<sub>2</sub> или в пустом реакторе (рис. 1, а, з).

Заметно (рис. 1, б), что на аэросиле при низких температурах, а на ТАС-1,4 практически во всем температурном диапазоне измерения пропилен образуется с большей селективностью, чем в пустом реакторе. При

этом S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>, получаемая на чистом SiO<sub>2</sub>, ниже, чем на ТАС-1,4. Такой титанаэросил также в меньшей степени, чем другие носители, тормозит цепную радикальную реакцию, протекающую при высокой температуре.

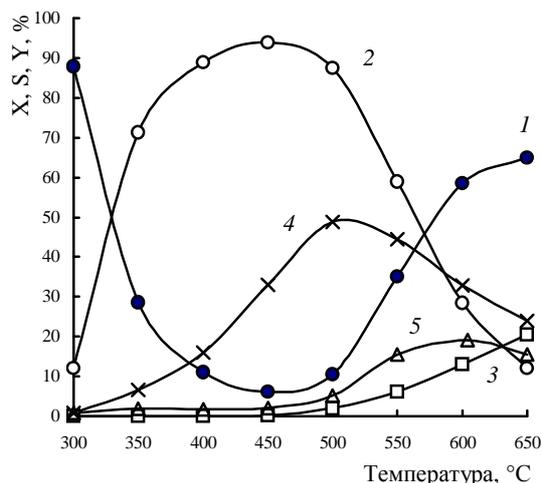
В работе [11] методом программированной термодесорбции аммиака показано, что, по сравнению с аэросилом или пироженным TiO<sub>2</sub>, в титанаэросилах повышается общая концентрация кислотных центров за счет роста количества кислородсодержащих центров прочной хемосорбции NH<sub>3</sub>, что объяснено повышением электрофильности кислорода системы TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> при смещении электронной плотности от титана к кремнию по образованным связям Ti-O-Si. Дополнительной активацией пропана на таких кислотных центрах электрофильного кислорода с отщеплением атома водорода и возникновением пропильных радикалов, приводящих к образованию пропилена, возможно объяснить наблюдаемое повышение селективности по пропилену на ТАС-1,4.

В той же работе [11] показано, что кислотные центры фазы TiO<sub>2</sub> на поверхности титанаэросилов энергетически близки к центрам прочной хемосорбции аммиака. Поэтому низкую селективность по C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и высокую по CO<sub>x</sub> на ТАС-7 и ТАС-72, содержащих фазу TiO<sub>2</sub>, можно также объяснить доокислением образующихся пропильных радикалов на фазе TiO<sub>2</sub>.

При приготовлении нанесенных оксидных ванадиевых катализаторов для процесса ОДГ пропана, с целью формирования изолированных активных центров, на поверхность носителя осаждают обычно не более 20 % мас. активной фазы. Лучшие каталитические показатели в процессе ОДГ пропана, полученные нами при нанесении 5 % мас. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на исследуемые носители в зависимости от содержания в них TiO<sub>2</sub>, приведены на рис. 2.

Видно, что на катализаторе, полученном нанесением 5 % мас. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на аэросил, при 600 °С и времени контакта 4 с пропилен образуется с 80 %-ной селективностью, а его выход составляет 30 % при степени превращения пропана около 40 % моль. Нанесение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на ТАС-1,4, представляющий из себя аэросил, в котором часть ионов кремния изоморфно замещена на ионы титана, приводит к повышению степени превращения пропана – выход пропилена повышается до 50 % мол. Но с увеличением содержания TiO<sub>2</sub> и возникновением его отдельных фаз в составе ТАС величины S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>, X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> и Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> снижаются, а селективности по продуктам полного окисления возрастают.

Наблюдаемый характер зависимости каталитических свойств образцов от содержания диоксида титана в носителях можно объяснить различной величиной поверхности катализаторов и, следовательно, различной степенью ее покрытия пентоксидом ванадия, взятым в количестве 5 % мас. Величины S<sub>уд</sub> SiO<sub>2</sub>, ТАС-1,4; ТАС-7, ТАС-72 и TiO<sub>2</sub> равны 221,1; 173,2; 98,3; 50,4 и 45,5 м<sup>2</sup>/г соответственно.



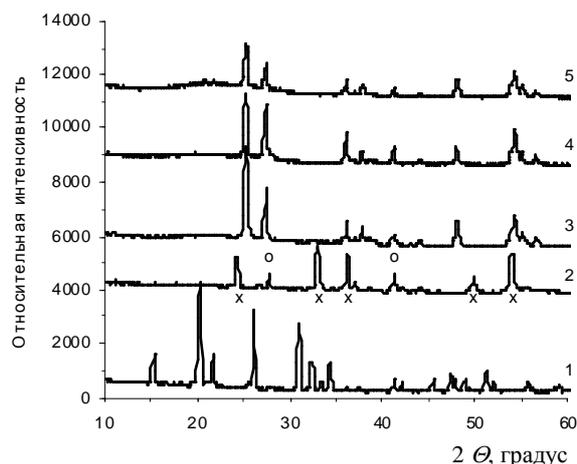
**Рис. 3.** Зависимость селективностей образования пропилена – 1, продуктов полного окисления – 2, продуктов крекинга – 3, степени превращения пропана – 4, и выхода пропилена – 5 от температуры процесса окислительного дегидрирования пропана на массивном  $V_2O_5$ . Реакционная смесь 5 об. %  $C_3H_8$ , 1,73 об. %  $O_2$  в гелии. Время контакта 4 с.

Удельная поверхность полученных нанесенных катализаторов – 155,3; 108,2; 64,3; 33,4 и 25,2  $m^2/g$ . Вычисленная степень монослойного покрытия поверхности носителей атомами ванадия (из расчета, что на 1  $m^2$  поверхности располагается  $10^{19}$  атомов V [12]) равна 0,212; 0,304; 0,512; 0,986 и 1,307 монослоя, соответственно. Таким образом, поверхность ТАС-72 почти, а  $TiO_2$  полностью занята  $V_2O_5$ .

Из данных литературы известно, что в процессе ОДГ пропана в пропилен наиболее селективны ванадий-содержащие контакты с изолированными группами  $(VO_4)^{3-}$  в тетраэдрической координации, образующимися при небольшом количестве  $V_2O_5$  на поверхностях контакта [13]. При увеличении содержания пентоксида ванадия изолированность активных центров нарушается, между ними образуются цепочки связей V–O–V, количество пропилена в продуктах реакции ОДГ пропана снижается, а суммарная концентрация продуктов полного окисления возрастает. Это и видно из приведенных на рис. 2 каталитических тестов.

На рис. 3 приведены результаты определения активности массивной  $V_2O_5$ , полученные во всем температурном диапазоне измерения ОДГ пропана. Видно, что селективность образования продуктов полного окисления на  $V_2O_5$  с ростом температуры реакции проходит почти через 100 %-ный максимум, соответствующий минимуму  $S_{C_3H_6}$ . При уменьшении  $S_{CO_x}$  селективность по пропилену возрастает, но начинает снижаться конверсия пропана, поэтому получаемый стационарный выход пропилена с приближением к 600 °C достигает лишь 19 % мол. Это значение  $Y_{C_3H_6}$  практически равно величине, полученной при аналогичных условиях на  $V_2O_5$ , нанесенном на ТАС-72 и  $TiO_2$ .

Ход кривых изменения величин селективности по продуктам реакции ОДГ пропана на  $V_2O_5$  связан наи-



**Рис. 4.** Сравнение дифрактограмм: 1 –  $V_2O_5$  исходный; 2 –  $V_2O_5$  после работы; 3 –  $TiO_2$  исходный; 4 – 5 %  $V_2O_5/TiO_2$  до работы; 5 – 5 %  $V_2O_5/TiO_2$  после работы. На спектре 2 помечено: x –  $V_2O_3$ ; o –  $V_2O_4$

более вероятно с происходящим восстановлением поверхности оксида. На рис. 4 приведены данные рентгенофазового анализа  $V_2O_5$  до и после проведения реакции. Видно, что исходный образец представляет собой оксид ванадия (V)  $V_2O_5$  (JCPDS 41-1426), а после участия в реакции он состоит из смеси оксидов (IV)  $VO_2$  тетрагональной модификации (JCPDS 73-2362) и (III)  $V_2O_3$  ромбоэдрической модификации (JCPDS 71-280) с преобладанием последнего.

Как показано в работе [14], образующаяся при восстановлении пентоксида ванадия фаза  $V_2O_3$  более селективна, но менее активна в процессе ОДГ пропана в пропилен, чем исходная  $V_2O_5$ . Кроме того, известно также [10, 15], что  $V_2O_3$  является превосходным катализатором гидрирования углеводородов. Поэтому снижением активности катализатора или началом обратной реакции гидрирования пропилена, образующегося при дегидрировании пропана, можно объяснить падение степени превращения пропана на  $V_2O_5$  при увеличении температуры.

Рентгеновские спектры ТАС-72 и  $TiO_2$  идентичны. На рис. 4 приведены дифрактограммы катализатора 5 %  $V_2O_5/TiO_2$  до и после реакции ОДГ пропана. Они сопоставлены с аналогичными дифрактограммами фаз  $TiO_2$  и  $V_2O_5$ . Видно, что спектры РФА нанесенного катализатора, относятся лишь к фазе  $TiO_2$  и не содержат дифракционных пиков какого-либо из оксидов ванадия. То есть, в данной системе оксид ванадия не образует выраженной кристаллической фазы. Это согласуется с данными работы [16], в которой методом Раммовской электронной спектроскопии и РФА показано, что на поверхности 1–5 %  $V_2O_5/TiO_2$  присутствуют высокодисперсные изолированные монованадаты (V=O) и поливанадатные структуры (V=O, V–O–V) и нет кристаллических фаз  $V_2O_5$ .

Проверка влияния количества нанесенной активной фазы на свойства наиболее эффективного катализатора

$V_2O_5$ /ТАС-1,4 (рис. 5) показала, что увеличение содержания оксида ванадия на поверхности носителя от 1 до 5 % мас. приводит к повышению степени превращения пропана и селективности образования пропилена и, соответственно, росту выхода пропилена. При большем содержании оксида ванадия показатели процесса практически не изменяются.

В работе [17] исследовано влияние нанесения различных количеств оксида ванадия на поверхность  $SiO_2$ . Показано, что при содержании  $V_2O_5$  менее 5 % мас. на поверхности носителя образуются мелкие кристаллиты оксида. При большем количестве активной фазы эти кристаллиты укрупняются, а при концентрации  $V_2O_5$  свыше 15 % мас. между ними образуются связи V–O–V и оксид полностью покрывает поверхность носителя.

Результаты этой работы подтверждаются полученными данными. Удельная поверхность носителя при количестве 1, 2, 5 и 10 % мас.  $V_2O_5$  уменьшается от исходной величины 173,2 м<sup>2</sup>/г до 160,1; 145,3; 108,2 и 90,5 м<sup>2</sup>/г соответственно, а рассчитанное покрытие ее атомами составляет 0,041; 0,089; 0,29 и 0,662 монослоя ванадия. Мелкие кристаллы оксида, образовавшиеся на поверхности ТАС-1,4 при нанесении 5 % мас.  $V_2O_5$ , вероятно, лишь укрупняются при возрастании количества  $V_2O_5$  до 10 % мас., и это не сказывается на каталитической активности образца.

Изменение количества активной фазы от 5 до 10 и 15 % мас. на аэросиле также мало сказывается на изменении величины его удельной поверхности – она уменьшается от 155,3 до 140,9 и 130,1 м<sup>2</sup>/г, и хотя рассчитанное количество нанесенных монослоев ванадия увеличивается от 0,202 до 0,425 и 0,661, степень превращения пропана при его окислительном дегидрировании при 600 °С возрастает лишь незначительно.

Для повышения чувствительности метода РФА состояние оксида ванадия на поверхности  $V_2O_5$ /ТАС-1,4 до и после работы измерено на образце 10 % мас.  $V_2O_5$ /ТАС-1,4. Для сравнения с этим дифрактограммы  $V_2O_5$ /SiO<sub>2</sub> сняты для образца с близкой расчетной величиной покрытия поверхности атомами ванадия – 15 % мас.  $V_2O_5$ /SiO<sub>2</sub>. Данные представлены на рис. 6, а и б.

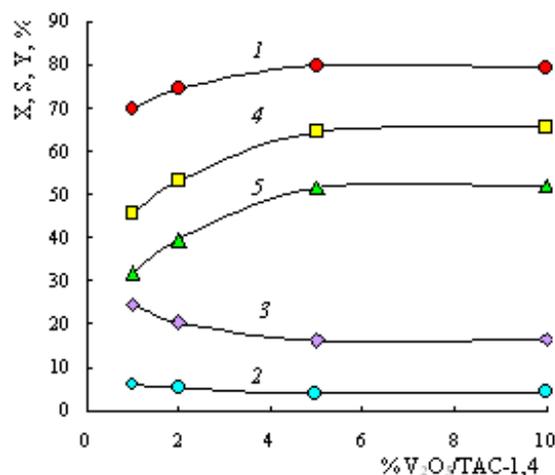
Видно, что дифрактограммы образцов характеризуются наличием ряда дифракционных пиков на фоне аморфного гало. Их анализ показывает, что согласно базе данных JCPDS-JCCD состояние оксида ванадия в обеих исходных системах соответствует  $V_2O_5$  (JCPDS 41-1426). После реакции пентоксид в 10 %  $V_2O_5$ /ТАС-1,4 полностью восстанавливается до  $VO_2$  в тетрагональной модификации (JCPDS 73-2362). Проведение реакции на образце 15 %  $V_2O_5$ /SiO<sub>2</sub> приводит к полному переходу  $V_2O_5$  в ромбоэдрический оксид ванадия  $V_2O_3$  (JCPDS 71-280).

Следует отметить, что дифракционные пики  $VO_x$  при близкой его концентрации более интенсивны и более отчетливы на аэросиле, чем на титанаэросиле.

Это объяснимо, как из данных [17], так и из работы [16], в которой показано, что на поверхности  $SiO_2$  оксид ванадия не образует поливанадатов, а присутствует только в виде монованадатов и низкодисперсных кластеров фазы  $V_2O_5$ . Вероятно, введение в аэросил диоксида титана, демонстрирующего, как описано выше, способность к образованию при нанесении оксида ванадия высокодисперсных изолированных монованадатов, способствует тем самым уменьшению дисперсности фазы  $V_2O_5$ , нанесенной на такой титанаэросил.

Монованадатные структуры более селективны, но менее активны в ОДГ пропана, чем поливанадатные [16], и сформированная в процессе реакции на  $V_2O_5$ /SiO<sub>2</sub> фаза  $V_2O_3$ , как показано в [14], также менее активна при ОДГ пропана, чем исходная  $V_2O_5$ . Этим можно объяснить наблюдаемую низкую степень превращения пропана на  $V_2O_5$ /SiO<sub>2</sub> (рис. 2).

Согласно данным [8], особенностью ТАС-1,4 является изоморфное включение ионов титана в кислородные тетраэдры матрицы  $SiO_2$ , что сопровождается уменьшением координационного числа  $Ti^{4+}$  с 6 до 4. Координационно ненасыщенный, встроенный ион титана может, вероятно, образовывать связь V–O–Ti при нанесении оксида ванадия на поверхность ТАС. Авторами работы [16] показано, что активный центр  $V^{+5}$  в связях V–O–Ti труднее восстанавливается, чем в связях V=O или V–O–V. Это, вероятно, приводит к тому, что в процессе ОДГ пропана  $V_2O_5$ , нанесенный на поверхность ТАС-1,4, восстанавливается не более чем до  $V_2O_4$  (рис.6). Можно также предположить, что изоморфно замещенный  $Ti^{+4}$  способствует дополнительной активации пропана и, восстанавливаясь при этом, вызывает “сопряженное” окисление нанесенного иона ванадия или благоприятствует активации пропана на



**Рис. 5.** Влияние количества  $V_2O_5$ , нанесенного на ТАС-1,4, на каталитические показатели реакции ОДГ пропана. Селективности образования: пропилен – 1, продуктов полного окисления – 2, продуктов крекинга – 3. Степень превращения пропана – 4. Выход пропилена – 5. Температура реакции 600 °С. Реакционная смесь 5 об. %  $C_3H_8$  в He- $O_2$  смеси.  $C_3H_8 : O_2 = 3 : 1$ . Время контакта – 4 с.

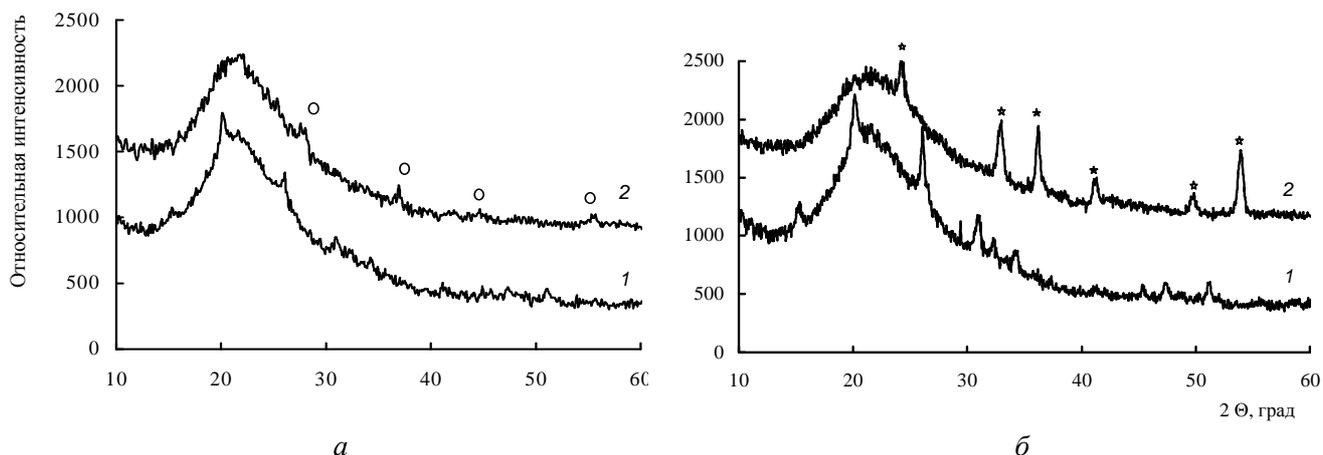


Рис. 6. Дифрактограммы 10 %  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$  – а и 15 %  $V_2O_5/SiO_2$  – б в исходном состоянии – 1 и после – 2 участия в реакции ОДГ пропана при 650 °С. (○)  $VO_2$ , (ψ)  $V_2O_3$ .

электрофильном кислороде связей Ti-O-Si с возникновением пропильных радикалов, приводящих к дополнительному образованию пропилена.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что при использовании пирогенного титанаэросила с низким содержанием титана в качестве носителя активной фазы  $V_2O_5$ , можно получить эффективный катализатор процесса дегидрирования пропана в пропилен.

1. Скарченко В.В., *Дегидрирование углеводородов*. Киев, Наук. думка, 1981.

2. Parmaliana A., Sokolovskii V., Miceli D. and Giordano N., *Appl. Catal. A.*, 1996, 135, L1.

3. Watson B.R., Umit S., Ozkan U. S., *Studies in Surface and Catalysis*, 2000, 130, 1883.

4. Cavani F., Trifiro F., *Catal. Today*, 1997, 36, 431.

5. Matra G., Arena F., Coluccia S., Frusteri F., Parmaliana A., *Catal. Today*, 2000, 63, 197.

6. Grabowski R., Sloczynski J., Grzesik N. M., *Appl. Catal., A: Gen.*, 2003, 242, 297.

7. Comite A., Sorrentino A., Capannelli G., et al., *J. Mol. Catalysis*, 2003, A: Chem., 198, 151.

8. Брей В.В., Микалайчук В.В., Чернявская Т., *Химия, физика и технология поверхности*, 1997, 2, 27.

9. Buyevskaya O.V., Ваер М., *Catal. Today*, 1998, 42, 315.

10. Реми Г. *Курс неорганической химии*, Москва, Мир, 1966, т.1, 2.

11. Руднева А.В., Хоменко К.М., Коновалова Н.Д., Зажигалов В.А. *Вісник НАУ*, 2005, 3, 197.

12. Гельбштейн А.И., Мищенко Ю.А., Гольдштейн Н.Д., *ДАН СССР*, 1972, 206 (2), 374.

13. Pantazidis A., Auroux A., Herrmann J.-M., Mirodatos C., *Catal. Today*, 1996, 32, 81.

14. Ballarini N., Battisti A., Cavani F., et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, 307, 148.

15. Ройтер В.А. *Каталитические свойства веществ*. Киев, Наук. думка, 1968.

16. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T. et al., *J. Catalysis*, 1999, 181, 205.

17. Inumaru K., Okuhara T., Misono M., *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88 (4), 625.

Поступила в редакцию 02.07.2009 г.

## Дегідрування пропану на оксиді ванадію, нанесеному на титанаеросил

*А.В. Редькіна, К.М. Хоменко, Н.Д. Коновалова, К.І. Оранська*

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-28*

Показано, що нанесення пентоксиду ванадію на титанаеросил, що містить іони титану тільки у вигляді ізоморфного заміщення іонів кремнію в матриці  $\text{SiO}_2$ , дозволяє одержати високоселективний каталізатор окислювального дегідрування пропану в пропилен, що дає при  $625^\circ\text{C}$  і часу контакту в 3–5 с. вихід пропілену понад 50 моль. %. Встановлено, що такий носій сприяє додатковій активації пропану з утворенням пропілену. Збільшення концентрації  $\text{TiO}_2$  у складі титанаеросилу, що призводить до утворення окремих фаз діоксиду титану, зменшує поверхню носія, сприяє повному окислюванню пропілену і зменшує його вихід.

## Dehydrogenation of propane over vanadium oxide supported on titanoaerosil

*A.V. Redkina, K.N. Khomenko, N.D. Konvalova, E.I. Oranskaya*

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 452-93-28*

It has been shown that the supporting of vanadium pentoxide on titanoaerosil that contains ions of the titan only in the form of isomorphic replacement of ions of silicon in matrix  $\text{SiO}_2$ , allows to obtain highly selective catalyst of oxidative dehydrogenation of propane into propene which yields over 50 mol. % of propene at temperature  $625^\circ\text{C}$  and contacting time of 3–5 s. It has been shown that such support promotes the additional activation of propane with propene generation. The formation of separate phases of titanium dioxide with increase of concentration of  $\text{TiO}_2$  in structure of titanoaerosil decreases the surface of support and promotes complete oxidation of propene and decreases its yield.

## Улучшение смазывающих свойств этанольных моторных топлив

В.С. Пилявский, Г.А. Ковтун, Е.В. Полункин, О.А. Гайдай

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 583-06-15

Исследовано влияние этанольного моторного топлива на противозадирную стойкость фрикционных сопряжений. Показано, что такие топлива имеют в 6 раз меньшую несущую способность, чем типовые бензины. Установлена корреляция между несущей способностью и плотностью ряда спиртов. Предложено использование добавок 2-фурилкарбинола для улучшения смазывающих свойств этанольных моторных топлив.

Для повышения экологической и энергетической безопасности для Украины актуальна проблема перевода эксплуатации автотранспортных средств на использование этанольного и биодизельного моторных топлив из собственного возобновляемого сырья [1, 2].

Однако альтернативные моторные топлива из биосырья имеют ряд недостатков. В частности, из-за низких смазывающих свойств этанольных топлив уменьшается ресурс автомобильных двигателей [3].

Влияние жидких смазочных материалов на износ фрикционных узлов определяется двумя свойствами:

- способностью предотвращать повреждения контактных поверхностей за счет реализации гидродинамического режима трения;
- способностью минимизировать повреждения при граничном режиме трения.

Для оценки этих свойств смазочного материала используют разные характеристики. Способность смазочного материала обеспечивать гидродинамический режим характеризуется несущей способностью, а уменьшение повреждений поверхности в условиях граничного трения оценивается показателем индекса задира [4].

Для прецизионных узлов трения, в частности топливной аппаратуры автомобильных двигателей, любые изменения геометрических и физико-химических характеристик поверхностного слоя в принципе недопустимы, поэтому несущая способность моторного топлива является наиболее важной характеристикой смазывающих свойств последнего.

Цель данной работы – определение влияния этанольных моторных топлив на гидродинамическую составляющую трения и возможности повышения их несущей способности с использованием добавок.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве исследуемых сред использовали типовой бензин А-80 (производства Кременчугского НПЗ); абсолютизированный этанол (мас. доля 99,6 %); этанольное моторное топливо Е80 с содержанием 80 %

этанолола и 20 % легких фракций бензина А-80 (получено нами по ТУ У 24.6-14289688-001:2009).

Несущую способность топлив оценивали с помощью четырехшарикового трибометра по величине критической нагрузки (ГОСТ 9490-75). Этот показатель представляет максимальное значение осевой нагрузки, до которой не возникает задиров стандартизированных металлических шариков из стали ШХ15 при трении скольжения в исследуемой жидкости.

Испытания проводили при различных нагрузках, частоте вращения 1500 мин<sup>-1</sup>, температуре 20 °С и продолжительности 10 с. Для каждой нагрузки опыт повторяли не менее трех раз.

На рис. 1 представлены полученные значения несущей способности этанола (1) и смесового этанольного топлива Е80 (2) по сравнению с соответствующим параметром для бензина (3). В качестве контрольной точки приведены значения этого параметра для условий трения в штатном моторном масле (4).

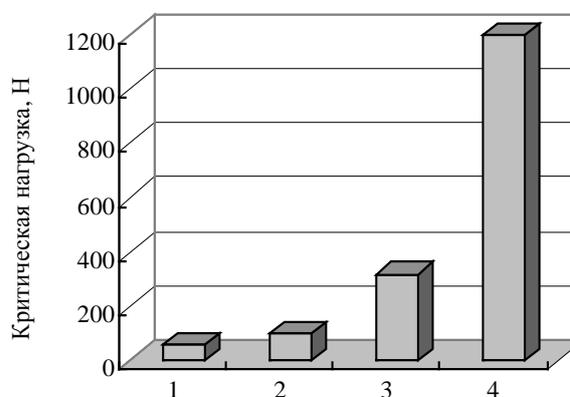
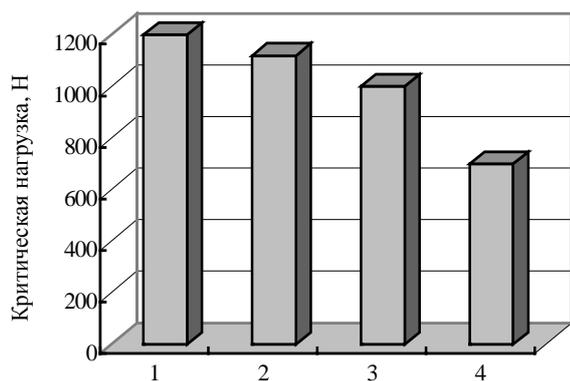


Рис. 1. Несущая способность: 1 – этанола, 2 – смесового этанольного топлива Е80, 3 – бензина А-80, 4 – моторного масла ELF SAE 5W40



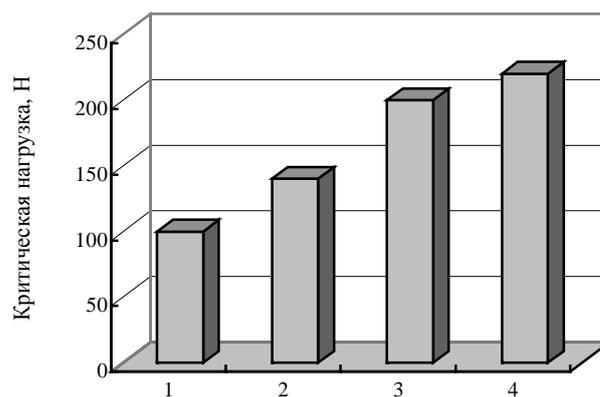
**Рис. 2.** Ухудшение противозадирных свойств синтетического моторного масла ELF SAE 5W40, содержащего примеси воды и топлив: 1 – исходное масло; 2 – масло + 3 % воды; 3 – масло + 3 % бензина А-80; 4 – масло + 3 % этанола

При трении в среде этанола катастрофическое повреждение контактирующих поверхностей (задир) реализуется при нагрузке в 6 раз меньшей, чем при трении в бензине А-80 и в 20 раз меньшей, чем в моторном масле.

Помимо снижения ресурса топливной аппаратуры применение этанольного топлива может негативно сказываться и на ресурсе цилиндропоршневой группы двигателя. Действительно, как следует из данных, представленных на рис. 2, из всех жидкостей, которые могут попадать в моторное масло при эксплуатации двигателя, этанол наиболее существенно ухудшает противозадирную стойкость пар трения: при одинаковом содержании в масле воды, бензина и этанола (мас. доля 3 %) критическая нагрузка до задира снижается в 1,1, в 1,2 и почти в 2 раза соответственно.

Улучшить смазывающие свойства биоэтанольного моторного топлива можно добавлением других соединений, в частности – спиртов.

В таблице приведены справочные [5, 6] физико-химические характеристики ряда спиртов и измеренная нами их несущая способность. Как видно из сопоставления этих данных, корреляции между несущей способностью исследованных спиртов и такими характеристиками как вязкость и температура кипения не наблюдается. В то же время обнаружена корреляция между



**Рис. 3.** Влияние добавки 2-фурилкарбинола на несущую способность смесового биоэтанольного моторного топлива Е80: 1 – топливо Е80, 2 – топливо Е80 + 5 % добавки, 3 – топливо Е80 + 10 % 2-фурилкарбинола, 4 – топливо Е80 + 20 % 2-фурилкарбинола

несущей способностью и плотностью жидкости – чем больше плотность спирта, тем выше его несущая способность. Наиболее высокая несущая способность в ряду исследованных спиртов была выявлена у глицерина. Однако использовать его в качестве добавки к моторным топливам для бензиновых двигателей нельзя. Согласно техническим требованиям температура кипения компонентов этих топлив не должна превышать 215 °С. У глицерина же температура кипения, как видно из таблицы, 290 °С.

С учетом полученных результатов, анализа физико-химических показателей, а также доступности в качестве противозадирной добавки в биоэтанольное моторное топливо рационально использовать 2-фурилкарбинол.

На рис. 3 показано влияние 2-фурилкарбинола на несущую способность смесового биоэтанольного топлива в зависимости от концентрации добавки.

Таким образом, введение в состав смесового биоэтанольного моторного топлива добавки 2-фурилкарбинола массовой долей 5–20 % позволяет существенно (до 2 раз) повысить противозадирные свойства топлива. А это, соответственно, позволит увеличить ресурс двигателей при использовании таких топлив.

#### Физико-химические характеристики и несущая способность спиртов

Спирт	Вязкость динамическая, Па·с	Температура кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Критическая нагрузка, Н
Изопропанол	0,024	82,4	0,78	50
Этанол	0,012	78,4	0,79	50
Фенилкарбинол	0,050	205,8	1,05	300
2-фурилкарбинол	0,046	171,0	1,13	500
Глицерин	9,45	290,0	1,29	940

1. Кухар В. П., *Каталіз и нефтехимія*, 2007, (15), 1–14.
2. Ковтун Г.О., *Вісник НАН України*, 2005, (2), 19–27.
3. Данилов А.М., *Введение в химмотологию*, Москва, Техника, 2003.
4. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочное издание, Под ред. В.М. Школьников, Москва, Химия, 1989.
5. Химический энциклопедический словарь, Гл. ред. И.Л. Кнунянц, Москва, Советская энциклопедия, 1983.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я., *Краткий химический справочник*, Ленинград, Химия, 1978.

Поступила в редакцию 09.06.2009 г.

## Покращення мастильних властивостей етанольних моторних палив

*В.С. Пилявський, Г.О. Ковтун, Є.В. Полункін, О.О. Гайдай*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 583-06-15*

Досліджено вплив етанольного моторного палива на протизадирну стійкість фрикційних спржень. Показано, що такі палива мають у 6 разів нижчу несучу здатність, ніж типові бензини. Виявлено кореляцію між несучою здатністю та густиною ряду спиртів. Запропоновано використання добавок 2-фурилкарбінолу для поліпшення мастильних властивостей етанольних моторних палив.

## Improvement of the lubricating behaviors of ethanol fuel for car engines

*V.S. Piljavsky, G.A. Kovtun, E.V. Polunkin, O.A. Gaidaj*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 583-06-15*

The influence of ethanol fuel for car engines on antiwearing stableness of frictional coupling has been examined. It has been established that the load-bearing capacity of ethanol fuel is 6 times less than the load-bearing capacity of benzine. The correlation between the load-bearing capacity and density of alcohol has been discovered. The admixtures of 2-furilcarbinol have been suggested for improvement of the lubricating behaviors of ethanol fuel for car engines.

## Переестерифікація тригліцеридів жирних кислот на твердих катализаторах

Ю.Г. Волошина, Л.К. Патриляк, К.І. Патриляк

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

Розглянуто сучасний стан використання твердих катализаторів у переестерифікації нижчими спиртами тригліцеридів жирних кислот як основи олій і тваринних жирів до відповідних моноестерів, тобто біодизельного палива (біодизелю). Показано, що основну увагу приділено метанолу як агенту переестерифікації. Заміна метанолу етанолом значно ускладнює ситуацію по причині як сповільнення перетворення, так і несхильності реакційної маси до самочинного розшарування. Перспективними виглядають тверді основні катализатори, базовані на мікропористих титаносилікатах ETS-10, а також гідротальцитах. Реалізація проточного режиму роботи реакційної системи можлива за умови суттєвого підвищення активності твердих катализаторів.

В основі технологій виробництва біодизельного палива (біодизелю) покладено метанольну гомогенно-каталітичну переестерифікацію олій різної природи і тваринних жирів. Найпоширенішими катализаторами реакції є основи: метилати натрію чи калію, гідроксиди натрію, калію, кальцію [1, 2]. Перетворення швидко завершується за помірних (20–50 °С) температур, а реакційна суміш самочинно розшарується на цільовий продукт (метилові естери відповідних жирних кислот, тобто біодизель) і гліцериновий шар – все це робить метанольну переестерифікацію дуже простою в реалізації.

Переестерифікацію ведуть також кислоти [3], однак останні за активністю поступаються основам на 2–3 порядки [4, 5]. Крім того, в разі використання кислот виникає проблема корозії обладнання [6, 7]. Тим не менш кислоти, переважно мінеральні, знаходять застосування в біодизельних технологіях для попередньої естерифікації вільних жирних кислот (ВЖК), які наявні в оліях у кількостях від 3 до 40 % [8, 9].

При всіх своїх достоїнствах гомогенно-каталітична метанольна переестерифікація олій не позбавлена недоліків:

- висока токсичність метанолу і його біологічна невідновлювальність;
- проблема відділення катализатора від реакційної суміші;
- необхідність очищення стічних вод;
- періодичність технологічних стадій.

У зв'язку з цим привабливо виглядає заміна метанолу як агента переестерифікації етанолом, а рідких або розчинних катализаторів – твердофазними [10–20] з відповідним переходом від періодичних технологій до безперервних. Однак основною перешкодою на шляху до такого переходу є низька активність твердих катализаторів. Крім того, останні складніші у приготуванні, а при застосуванні їх лужних різновидностей актуальною залишається також згадана проблема перетворен-

ня ВЖК в оліях і жирах. Тому дослідження з використання твердих катализаторів зосереджено не лише на переестерифікації тригліцеридів жирних кислот, а й на естерифікації жирних кислот як таких.

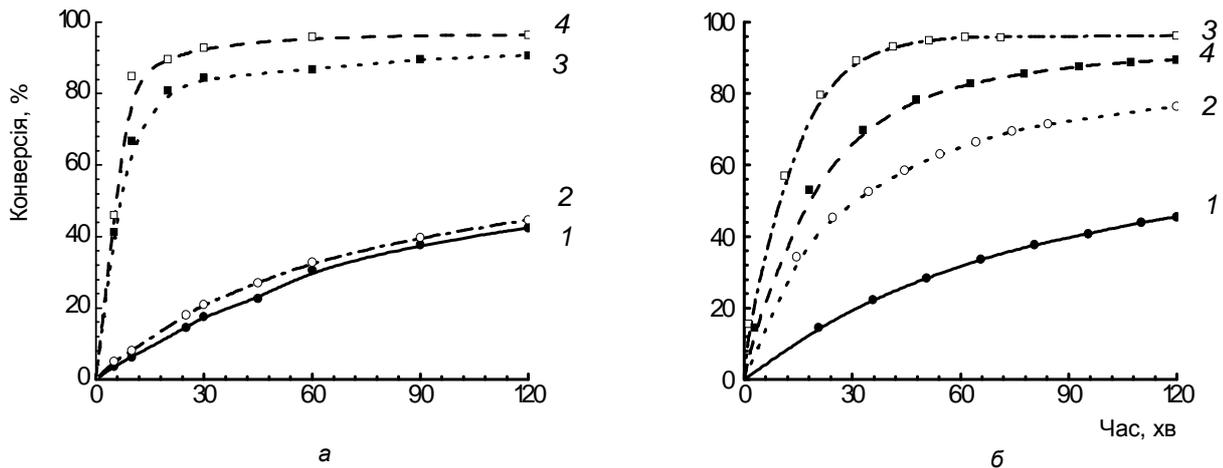
Метою даної роботи є узагальнення відомих нині даних щодо використання твердих катализаторів у реакціях переестерифікації тригліцеридів жирних кислот низькомолекулярними спиртами.

### Естерифікація вільних жирних кислот

Твердими катализаторами естерифікації є зазвичай кислотні іонообмінні смоли, сульфатовані оксиди олова й цирконію, водневі форми цеолітів. Для останніх значну негативну роль відіграють стеричні чинники [21]: естерифікація навіть порівняно невеликої за розміром молекули оцтової кислоти бутанолом зазнає сильних обмежень не лише у середньопористому ZSM-5 з системою каналних пор, що взаємно перетинаються, а й у паралельних широких каналах морденіту (MOR).

Встановлено також [21], що залежність каталітичної активності твердих катализаторів від їх кислотності не є симбатною. Зокрема, незважаючи на зменшення числа кислотних центрів зі збільшенням співвідношення Si/Al, максимальна активність водневої форми ультрастабільного цеоліту типу Y має місце при Si/Al = 20, що засвідчує наявність для цього зразка оптимуму за силою кислотності. Водночас, максимальна активність сульфатованого оксиду цирконію спостерігається за оптимальної температури прожарювання, хоча число й сила кислотних центрів з подальшим підвищенням температури продовжують монотонно зростати.

Важливим чинником є гідрофобність цеолітної поверхні з огляду на наявність у системі води як побічного продукту естерифікації. Так, автори роботи [22] при естерифікації оцтової кислоти *n*-бутанолом спостерігали близькі конверсії на зразках мезопористого Al-MCM-41 з величинами Si/Al, рівними 114 і 33, й пояснюють це різною гідрофобністю зразків.



**Рис. 1.** Естерифікація додеканової кислоти 2-етилгексанолом при 130 °С (а) без каталізатора (1) і з використанням цеолітів H-ZSM-5, Y,  $\beta$  (2), іонообмінної органічної смоли Amberlyst-15 (3) і сірчаної кислоти (4); реакції при 150 °С (б) без каталізатора (1) і за наявності іонообмінних органічних смол Nafion-NR50 (2) і Amberlyst-15 (3), а також сульфатованого оксиду цирконію (4). Співвідношення спирт:кислота = 1:1, мас. частка твердого каталізатора – 3 %, сірчаної кислоти – 1 % [24]

Отже, маніпулювання алюмосилікатним складом каркасу цеоліту є резервом можливого підвищення ефективності каталізаторів.

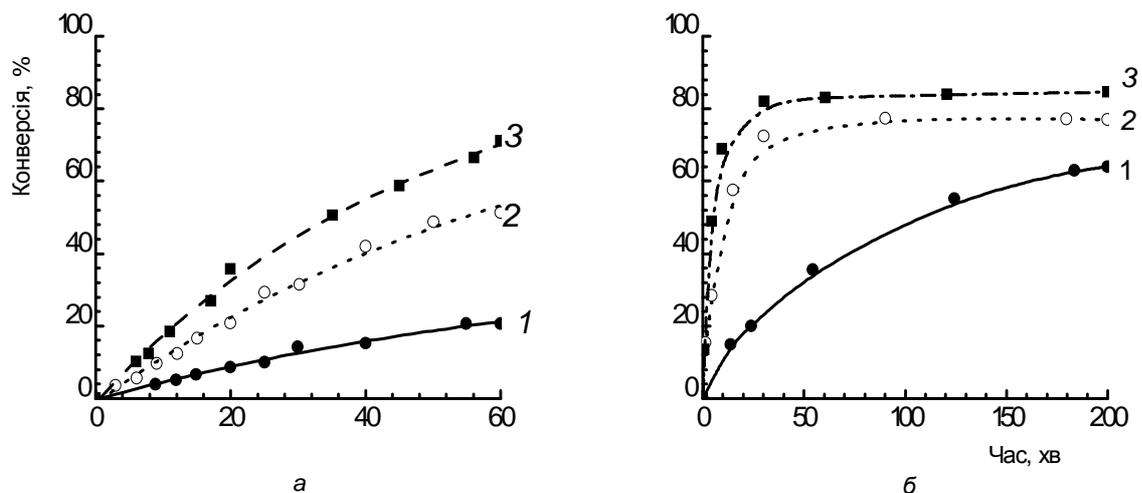
Різні типи цеолітів як каталізаторів вилучення ВЖК з олій естерифікацією розглянуто в роботі [23]. Вивчено вплив кислотних властивостей і пористої структури ZSM-5, MOR, фожазиту й цеоліту бета з різним співвідношенням Si/Al в естерифікації метанолом відпрацьованої олії. Найвищої конверсії ВЖК (близько 80 %) при 60 °С досягнуто на HZSM-5 і HMOR з найменшими значеннями Si/Al – 25 і 10 відповідно. На думку авторів статті, високу конверсію ВЖК спричинюють сильні кислотні центри, причому вузькі вхідні отвори до пор і викривлення самих пор ZSM-5, сприяючи крекінгові молекул жирних кислот як на входах, так і усередині пор, є додатковим чин-

ником видалення ВЖК із сировини.

Роботу [24] присвячено естерифікації додеканової (лауринової) кислоти 2-етилгексанолом, пропанолом-1 і метанолом на різних твердих кислотах: цеолітах, іонообмінних смолах, суперкислотних каталізаторах. За ефективністю їх зіставлено з сірчаною кислотою.

Серед цеолітів випробувано HZSM-5, Y і бета. При використанні 2-етилгексанолу як агента естерифікації (рис. 1, а) усі зразки продемонстрували лише незначне (на 1–4 %) зростання конверсії порівняно з результатами некаталітичного проведення реакції, що свідчить про перебіг реакції лише на зовнішній поверхні цеолітних кристалів.

На відміну від цеолітів, високу початкову активність показали (рис. 1, б) іонообмінні органічні смоли Amberlyst-15 і Nafion-NR50, однак перша дезактивува-



**Рис. 2.** Естерифікація додеканової кислоти пропанолом-1 (а) за співвідношення спирт:кислота 5:1 і метанолом (б) за співвідношення спирт:кислота 3:1 при 140 °С без каталізатора (1) й за наявності масової частки 1 % (2) і 3 % (3) сульфатованого оксиду цирконію [24]

лась вже після 2 год, а друга – після 4,5 год роботи. На низьку стабільність цих катализаторів вказано також у роботах [25–27].

Порівняно непогані результати для цих самих сировинних компонентів отримано на сульфатованому оксиді цирконію (рис. 1, б). У зв'язку з цим даний катализатор випробувано в реакції лауринової кислоти з пропанолом-1 і метанолом при 120–160 °С (рис. 2). При цьому швидкість реакції зросла, що пов'язують зі зменшенням розміру молекул спирту. Отже, сульфатований оксид цирконію за ефективністю естерифікації виглядає найбільш обнадійливо серед випробуваних твердих катализаторів. Однак висловлено й сумніви [28] щодо перспективності цього катализатора у зв'язку з високими енергозатратами на його активацію і регенерацію.

### Переестерифікація модельних тригліцеридів

Значну кількість робіт присвячено переестерифікації модельних тригліцеридів, наприклад триацетату гліцерину (триацетину), безводним метанолом при 60 °С на ряді твердих кислотних і основних катализаторів [29], зокрема на згаданих смолах Amberlyst-15 і Nafion-NR50, фосфорній кислоті, нанесеній на SiO<sub>2</sub> (SPA), сульфатованому оксиді цирконію (SZ), вольфраматі цирконію (WZ), цеоліті H $\beta$ , мікропористому титаносилікату ETS-10 у водневій і катіонній формах, чистому MgO (мас. частка катализатора – 2 %\*). Як катализатор порівняння використовували H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (мас. частка – 0,25 %\*) і NaOH (мас. частка – 0,025 %\*). Молярне співвідношення метанолу й триацетину становило 6:1.

З-поміж вивчених основних зразків позитивно виділяється титаносилікат ETS-10 (Na, K) з властивостями молекулярного сита: за 8 год роботи конверсія триацетину на ньому досягає 99 %. З'єднані між собою ланцюжки октаедричного титану (TiO<sub>6</sub>)<sup>8+</sup>, оточеного тетраедричним силіцієм (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>, утворюють тривимір-

ний каркас (рис. 3) зі складом елементарної комірки (Na,K)<sub>2</sub>TiSi<sub>5</sub>O<sub>13</sub>. Завдяки високому негативному заряду кристалічної ґратки, спричиненому октаедричним титаном, ETS-10 характеризується сильною основністю і дуже високою іонообмінною ємністю, що у поєднанні з унікальною пористою структурою [30–32] визначає достоїнства цього цеоліту.

Випробувані кислотні катализатори за активністю розміщуються в такому порядку: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99 %) > Amberlyst-15 (79 %) > SZ (57 %) > Nafion-NR50 (33 %) > WZ (10 %) > SPA (<10 %) > цеоліт H $\beta$  (<10 %) > ETS-10 (H) (<1 %) (у дужках наведено конверсію триацетину впродовж 8 год роботи катализатора). Низька активність H $\beta$ , який характеризується доволі сильними кислотними центрами, може бути спричинена обмеженнями, пов'язаними з розмірами мікропор (0,55 × 0,55 нм) [33]. Тому навіть триацетин швидше за все конвертує лише на кислотних центрах зовнішньої поверхні кристалів H $\beta$ . Можна припустити, що при переестерифікації субстратів зі значно більшими молекулами мікропористість і внутрішньопориста кислотність відіграватимуть мізерно малу роль у сумарній активності катализатора.

Як бачимо, активність основних катализаторів загалом вища, однак реальні олії піддаються переестерифікації значно важче, ніж найпростіша рідкофазна система триацетин–метанол, яка не вміщує ні води, ні ВЖК [34–36]. Ми уявляємо, що крім останніх двох чинників значну позитивну роль відіграє вельми низька молекулярна маса, а отже, висока рухливість молекул триацетину порівняно з молекулярною масою і рухливістю молекул реальних олій.

Разом з тим лужна форма ETS-10 зберігає високу активність при переході до реальної сировини – соєвої олії [10, 37], а тому дещо несподіваним є напрочуд низька активність кислотної форми цього молекулярного сита [29].

Можна припустити, що невелику (18 %) конверсію триацетину на MgO спричинено малою площею поверхні зразка (~ 0,45 м<sup>2</sup>/г), оскільки в реакціях метанолізу [38] і гліцеролізу [39] ріпакової олії MgO з великою площею поверхні показав високу активність.

На рис. 4 наведено еволюцію реакційної системи метанол–триацетин для зразка ETS-10 (Na, K) протягом 80 хв: приблизно такі самі закономірності мають місце й для інших катализаторів. Спочатку (з максимумом на 20–25 хв) утворюється дигліцерид (діацетин). Далі виникає моногліцерид (моноацетин), і останнім формується гліцерин як побічний продукт сумарного перетворення.

Для метанолізу соняшникової олії утворення дигліцеридів було визначено [34] як лімітуючу стадію конверсії тригліцеридів у цілому. Однак автори роботи [29] виявили метилацетат з самого початку, а за-

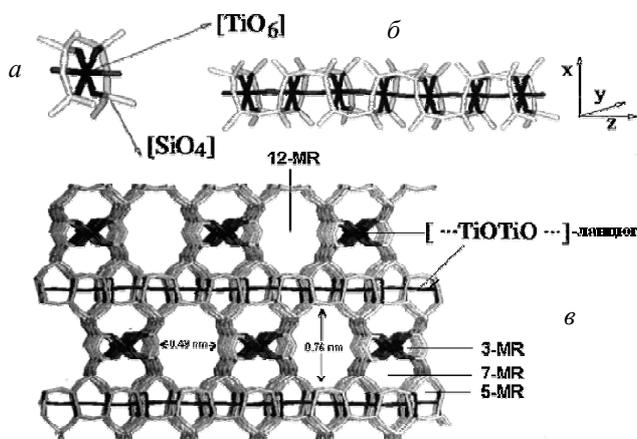


Рис. 3. Структура каркасу ETS-10: одиничний елемент ланцюга (а), ланцюг TiO<sub>6</sub> (б), тривимірний вигляд (в) (*n*-MR – *n*-членні кільця) [30]

\* Вміст катализатора на реакційну суміш.

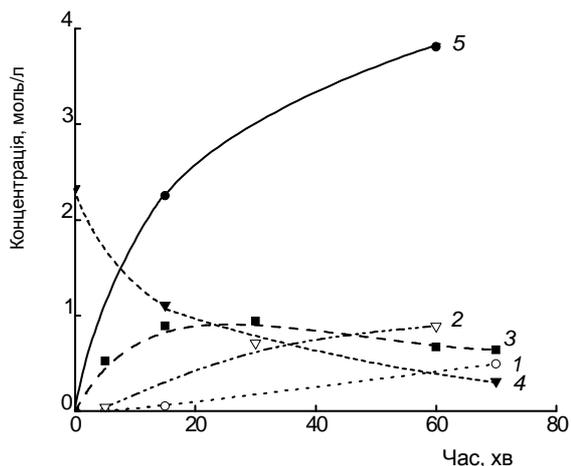


Рис. 4. Динаміка зміни концентрації компонентів реакційної системи на катализаторі ETS-10 (Na, K) за початкового співвідношення метанол:триацетин 6:1 і температури 60 °C: 1 – гліцерин, 2 – моноацетин, 3 – діацетин, 4 – триацетин, 5 – метилацетат [29]

фіксована у роботі [34] низька швидкість виникнення дигліцеридових інтермедіатів спричинена, на їх думку, нерозчинністю метанольної та олійної фаз у випадку тригліцеридів більшої ніж триацетину молекулярної маси. Це припущення підтверджується іншими дослідженнями [40].

Найвищу селективність за гліцерином мають не велими активні Amberlyst-15 і Nafion-NR50, тоді як селективність найактивніших катализаторів – NaOH, ETS-10 (Na, K) і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – є найнижчою (табл. 1). Очевидно, триваліший контакт реакційних систем з низькоактивними катализаторами сприяє перетворенню проміжних ді- й моноацетину до гліцерину і метилацетату, тоді як час контакту цих систем з найактивнішими катализаторами недостатній для перетворення цих інтермедіатів у кінцевий продукт.

Окремі роботи присвячено заміні метанолу як агента переестерифікації етанолом. Наприклад, здійснено спробу [41] переестерифікації триолеїну етанолом з використанням катіоно- та аніонообмінних смол. Показано, що в першому випадку утворення кінцевого продукту – етилолеату – незначне, аніонообмінні ж смоли успішно катализують реакцію з високими ступенями конверсії.

Першою стадією перетворення на катіонообмінних смолах S(H<sup>+</sup>) є адсорбція тригліцериду T [41] з подальшим приєднанням спирту A (стадія 2) і розщепленням утвореного комплексу до естеру жирної кислоти E і дигліцериду D з відновленням кислотного центру катализатора (стадія 3):



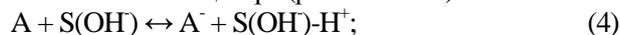
Аналогічно рівнянням (1) – (3), утворений дигліце-

Таблиця 1. Селективність за діацетином, моноацетином і гліцерином при 50 %-й конверсії триацетину (60 °C) [29]

Катализатор	Час, хв	Конверсія триацетину, %	Селективність, мол. частка, %		
			Діацетин	Моноацетин	Гліцерин
Кислота					
Amberlyst-15	150	50	27,0	26,0	47,0
Nafion-NR50	538	50	31,2	17,2	51,6
SZ	330	50	55,1	31,2	13,8
WZ	2047	50	44,8	28,9	26,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	50	53,8	37,8	8,4
Основа					
ETS-10(Na, K)	14	50	59,6	37,8	2,6
NaOH	0,6	50	49,3	44,0	6,7

рид поступово конвертує до моногліцериду, а моногліцерид – до гліцерину.

Зовсім інший механізм реалізується на аніонообмінних смолах S(OH): спочатку відбувається адсорбція спирту, який виступає в ролі кислоти, відтак алколят-аніон взаємодіє з молекулою тригліцериду з утворенням відповідного комплексу, який дисоціює на естер жирної кислоти і негативно заряджений прекурсор дигліцериду, а останній відриває протон від катализатора і переходить до нейтрального продукту з відновленням активного центра (рівняння 4–7):



У подальшому дигліцерид конвертує до моногліцериду, а той – до гліцерину з утворенням на кожній стадії молекули естеру жирної кислоти.

За силою адсорбції на аніонообмінних смолах спирт значно перевершує тригліцерид [42] (у нашому випадку – триолеїн), що є причиною вищої активності аніонообмінних смол.

Досліджені катализатори на основі аніонообмінних смол можуть бути регенеровані й повторно використані без втрати початкової активності.

Вельми цікавими твердими катализаторами переестерифікації виявились гідротальцити загальної формули  $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A_{x/n})^{n-}yH_2O$ , кислотно-основні властивості яких легко варіюються зміною складу [43]. В основі структури гідротальцитів лежать шаруваті подвійні гідроксиди з бруцитоподібними (Mg(OH)<sub>2</sub>) гідроксидними шарами, що вміщують октаедрично координовані катіони M<sup>2+</sup> і M<sup>3+</sup>, тоді як A<sup>n-</sup> є аніоном, розташованим поміж шарами гідроксидів. Аніон компенсує позитивний заряд, що виникає внаслідок ізоморфного заміщення катіонів M<sup>2+</sup> катіонами M<sup>3+</sup> (рис. 5). Зміною вмісту алюмінію (x) регулюють основні властивості цього мінералу, причому величина x може змінюватись у межах 0,25 < x < 0,44.

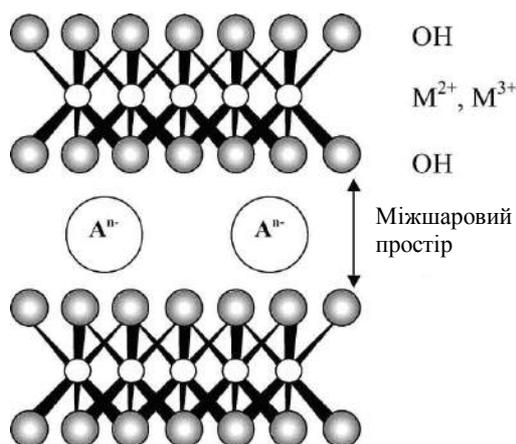


Рис. 5. Структура гідротальциту [11]

Mg-Al-гідротальцити з різним вмістом Mg вивчали в переестерифікації трибутирату гліцерину метанолом при 60 °C [11]. Подібно до того як це має місце для переестерифікації триацетину (рис. 4), конверсія цього тригліцериду до метилового естеру – метилбутирату – проходить без індукційного періоду з одночасним утворенням дигліцериду. Швидкість конверсії трибутирату і пов'язані з нею швидкості утворення метилбутирату й дигліцериду на початковій стадії реакції (<20 хв) мають перший порядок. У подальшому реакційна кінетика відхиляється від першого порядку, оскільки дигліцерид піддається переестерифікації з утворенням метилбутирату й моногліцериду.

Величини кінцевої конверсії трибутирату гліцерину після 3-ї години перебігу реакції збільшуються зі зростанням вмісту Mg у серії зразків гідротальциту (табл. 2). Чистий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є зовсім неактивним, а зразок з найбільшим вмістом магнію зрівнюється за активністю з успішно випробуваним раніше у цій самій реакції твердим основним каталізатором – Li-допованим CaO [44] (зауважимо, що доповані літєм інші оксиди (ZnO, ZrO<sub>2</sub>) також виявились ефективними каталізаторами отримання біодизелю [45]). Чистий MgO менш активний і селективний, що пов'язано [11] зі зменшенням числа доступних основних центрів по причині нижчої, ніж у гідротальциту, пористості. Каталітична активність цієї серії зразків (табл. 2) переконливо корелює з величиною внутрішньшарової електронної щільності, а отже, з основністю цих матеріалів.

### Переестерифікація реальних олій

У разі переходу до реальної сировини для досягнення конверсії >90 % у межах розумного часу перетворення необхідно підвищувати температуру до 220–260 °C і /або співвідношення спирт:олія більш ніж на порядок [37, 46, 47]. Увагу дослідників зосереджено на розробці таких твердих каталізаторів, які дали б змогу одночасно здійснювати естерифікацію ВЖК і переестерифікацію тригліцеридів, що уможливило б здешевити виробництво біодизелю заміною чистих олій відпрацьованими з високим вмістом ВЖК [48–50].

Таблиця 2. Конверсія трибутирату гліцерину після 3 год переестерифікації при 60 °C на гідротальцитах з різним вмістом Mg [11]

Мас. частка Mg, %	Конверсія трибутирату гліцерину, %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0
13,4	42,4
17,9	49,2
20,5	55,3
24,0	74,8
MgO	11,0

У метанолізі соєвої олії при 200–300 °C та атмосферному тиску випробувано суперкислотні каталізатори, базовані на сульфатованих оксидах олова й цирконію, а також на вольфраміваному оксиді цирконію [18]. Вольфрамований ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WZA) показав вищу активність, ніж сульфатований ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SZA), при цьому конверсія досягнула 90 %. Зазначимо також, що таку саму конверсію отримано на ньому і в реакції естерифікації *n*-каприлової кислоти метанолом при 175–200 °C.

На прикладі соєвої олії показано [51], що вельми активним є аморфний сульфатований ZrO<sub>2</sub>, синтезований без розчинника (S-ZrO<sub>2</sub>). Конверсія в алкохолізі, каталізованому S-ZrO<sub>2</sub> за оптимальних умов (120 °C, 1 год, мас. частка каталізатора 5 %), при мольному співвідношенні спирт:олія 20:1 становила 98,6 % для метанолізу і 92 % для етанолізу. Сульфатований ZrO<sub>2</sub> стандартного приготування (SZ) виявив низьку активність у метанолізі соєвої олії (конверсія – 8,5 %), а нессульфатований ZrO<sub>2</sub> взагалі виявився неактивним за умов, оптимальних для S-ZrO<sub>2</sub>. Різниця в активності досліджених каталізаторів, на думку авторів роботи, може бути спричинена не лише більшою площею поверхні S-ZrO<sub>2</sub>, а й значно більшим числом кислотних центрів Бренстеда на ньому, ніж на SZ, про що повідомлялось раніше [52]. Зразок S-ZrO<sub>2</sub>, будучи активним у переестерифікації тригліцеридів, виявив також високу активність в естерифікації ВЖК із загальним виходом 98 % у послідовних реакціях естерифікації олеїнової кислоти й метанолізі соєвої олії.

Однак висока активність S-ZrO<sub>2</sub> нівелюється надто швидкою його дезактивацією, яку спричинено втратою сірчистих сполук, зумовленою наявністю води в реакційній суміші [24], навіть у невеликих кількостях [51]. Не виключено, що цей процес не єдиний, відповідальний за дезактивацію S-ZrO<sub>2</sub>.

Нещодавно запропоновано стратегію приготування вуглецевмісних твердих кислот [14, 53–55] сульфуванням неповністю карбонізованої D-глюкози, що веде до утворення твердого вуглецевого матеріалу, складеного невеликими поліциклічними ароматичними вуглецевими шарами у тривимірній sp<sup>3</sup>-зв'язаній структурі. Сульфування такого матеріалу дає високостабільну тверду речовину з високою щільністю стійких активних SO<sub>3</sub>H-центрів, які зберігаються при її використанні.

Таблиця 3. Метаноліз очищеної (мас. частка ВЖК ~ 2,6 %) соєвої олії при 120 °С; час реакції становить 24 год, співвідношення спирт : олія – 6 : 1

Каталізатор	Вихід метилових естерів, мас. частка, %	
	без попереднього прожарювання	прожарювання 500 °С, 4 год
Без каталізатора	0,13	
CaCO <sub>3</sub>	1,7	
Чавун	3,1	
Нержавіюча сталь	3,9	
ZnCO <sub>3</sub>	9,3	
Паладій	29	
Нікель	53	
ZnO	80	
NaX		15,4
CsX	8	18,7
(Cs,K)X	9	20,9
KX	11	22,7
ETS-10		94,6
(K)ETS-10	11,5	93,5
(Cs)ETS-10	18,2	85,5
(Cs,K)ETS-10	15	83,9
NaO <sub>x</sub> /NaX		94

ні. Отриманий матеріал успішно застосовано для одержання біодизелю з відходів олій естерифікацією ВЖК [56].

Активність вуглецевих каталізаторів вивчено як в естерифікації, так і в переестерифікації відпрацьованих харчових олій з мас. часткою ВЖК 27,8 % [28]. Детально розглянуто каталітичні й текстурні властивості каталізаторів, синтезованих з D-глюкози, цукрози, целюлози й крохмалю. Знайдено, що крохмальпохідні каталізатори демонструють найкращу каталітичну дію. Взагалі каталізатори вуглеводного походження виявили значно вищу каталітичну активність у реакціях як естерифікації, так і переестерифікації порівняно з сульфатованим оксидом цирконію і ніобієвою кислотою, показуючи значно вищий вихід метилових естерів у конверсії відпрацьованої харчової олії. Крім того, за оптимальних умов реакції крохмальпохідні каталізатори працювали з високою стабільністю: їх активність після 50 циклів використання становила близько 93 % від початкової. Зроблено висновок, що вивчені каталізатори є високоефективними, здатними до регенерації, екологічно прийнятними твердими кислотними каталізаторами отримання біодизелю з відходів харчових олій, які містять велику кількість ВЖК.

У зв'язку з використанням етанолу як агента переестерифікації незаперечний інтерес становить робота [57], присвячена етанолізу ріпакової олії на суперкислотних вольфрам-цирконійових оксидах WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> при 200–260 °С і за атмосферного тиску. Залежно від температури і тривалості контакту (0,2–0,8 год), досягнуто конверсії олії 38–100 % при селективності за етиловими естерами жир-

них кислот 72–95 %. Цікаво, що автори роботи не виявили гліцерину в продуктах реакції, що пояснюють його дегідратацією до акролеїну з подальшою конденсацією останнього.

Серед основних каталізаторів становлять інтерес цеоліти, модифіковані катіонами лужних металів або/їх оксидами [58–61]. Сила основності таких цеолітів зростає з підвищенням електропозитивності обмінного катіона. Додаткова ж оклюзія у цеолітних порожнинах оксидів лужних металів у вигляді кластерів має наслідком подальше збільшення основності цих матеріалів.

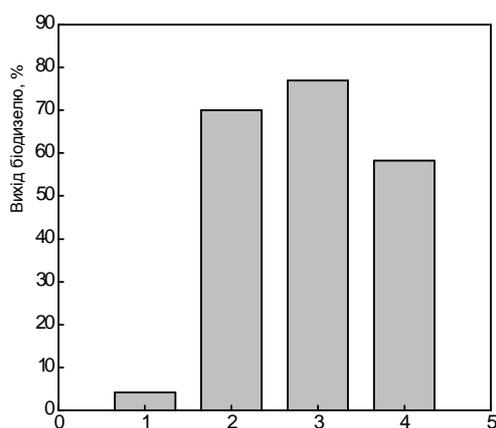
Такі каталізатори на основі цеоліту X і титаносилікату ETS-10 використано в алкохолізі соєвої олії метанолом [10]. Основність NaX і ETS-10 збільшували іонним обміном натрію на більш електропозитивні катіони K і Cs. З метою подальшого підвищення основності в цеолітні порожнини фозазиту оклюдували кластери оксиду натрію розкладанням попередньо імпрегнованих ацетату натрію або азиду натрію з використанням техніки, запропонованої в роботі [62].

Як каталізатори випробовували також порошкоподібні нікель, паладій, чавун, нержавіючу сталь, карбонати кальцію і цинку, а також оксид цинку [10]. Дані цих авторів зведено в табл. 3. Особливо високу активність виявив високодисперсний нікель. Ефективними були також оксид і карбонат цинку. Однак вони схильні до переходу в розчинений стан, що зменшує потенціал цих каталізаторів.

Ефективність цеолітних зразків без попередньої підготовки виявилась невисокою. Прожарювання при 500 °С упродовж 4 год суттєво поліпшує їх каталітичні властивості завдяки видаленню води й CO<sub>2</sub>.

Зроблено висновок [10], що ETS-10 і NaX з оклюдованим оксидом натрію характеризуються найвищою серед усіх відомих із літератури твердих каталізаторів активністю. Тверді каталізатори ще вищої активності [46] швидше за все беруть участь у реакції за гомогенним механізмом. Наприклад, гідроксид барію добре розчиняється у воді й полімерних оливах, а тому має помітно розчинитись у кислотах і оліях. Справді, краші з таких каталізаторів показують конверсію на рівні наведених вище (табл. 3) зразків за температур, нижчих на 50 °С. Однак високий вміст ВЖК у вихідних тригліцеридах негативно впливає на дію каталізаторів. Так, при вмісті ВЖК 27 % активність ETS-10 суттєво пригнічується: конверсія після 4 год роботи залишається нижче 13,7 %. Помітне падіння активності NaO<sub>x</sub>/NaX у разі повторного використання також засвідчує поступове вимивання натрію із цеолітної структури.

Здійснено спробу переестерифікації соєвої олії метанолом з використанням твердого основного каталізатора 10 % KOH/NaX, в якому KOH рівномірно розподілений на поверхні цеоліту [63]. Наслідком є збільшення основності NaX з відповідним зростанням конверсії олії на ньому до 85,6 % упродовж 8 год при



**Рис. 6.** Вплив сили основності на вихід біодизелю в переестерифікації соєвої олії метанолом при 60 °С і співвідношенні метанол:олія 6:1 (час реакції – 2 год): 1 –  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Na}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 –  $\text{NaOH}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12]

65 °С, співвідношенні метанол:олія 10:1 і мас. частки каталізатора 3 %. При повторному використанні зразок втрачав активність майже удвічі.

Обнадійливі результати [64, 65] отримано при застосуванні  $\text{Mg-Al}$ -гідротальцитів за масової частки 1–7,5 % у переестерифікації соєвої олії за високих співвідношень метанол:олія. Значних конверсій досягнуто при 180–200 °С, причому невелика (до 1 %) масова частка води не впливала на каталітичну дію гідротальцитів. Наявність 27 % ВЖК знижувала конверсію тригліцеридів до 44 % [66].

На вирішення проблеми використання твердих каталізаторів не лише в переестерифікації очищених олій, а й в утилізації дешевших матеріалів, які зазвичай вважаються відходами – відпрацьованих або низькоякісних кислих олій чи жирів з високим вмістом води – спрямовано роботу [67], в якій вивчали метаноліз бавовняної олії різної якості на  $\text{Mg-Al-CO}_3$  гідротальциті НТ2 (мас. частка 1 %) за співвідношення спирт:олія 6:1. Основною перевагою цього каталізатора є відсутність впливу на його активність наявних в олії ВЖК, як це має місце для ETS-10 [10]. Навпаки, ВЖК підвищують швидкість реакції, формуючи кислотну гомогенно-каталітичну систему, яка діє паралельно з гетерогенно-каталітичною. Упродовж 9 год роботи каталізатора досягнуто виходу метилових естерів 84 %. Видалення гліцерину з реакційної суміші у процесі перетворення дало змогу підвищити вихід естерів до 96,16 % при 200 °С і до 98,31 % при 180 °С, що пояснюється переважним утворенням естерів за нижчих температур. Стабільність дослідженого каталізатора виявилась задовільною: помірна дезактивація, яка відбулась за рахунок термічного впливу під час реакції, не відбилась на тривалості досягнення повної конверсії тригліцеридів. Таким чином, гідротальцит НТ2 показав себе багатообіцяючим каталізатором в реакціях як переестерифікації, так і естерифікації.

Для отримання біодизелю випробувано каталізатори з ряду оксидів типу А-В-О, де А – лужний, лужноземельний або рідкісноземельний метал (кальцій, магній, барій, лантан), В – перехідний метал [68]. Савмісні каталізатори ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaZrO}_3$  і  $\text{CaO-CeO}_2$ ) виявились найбільш основними і, відповідно, найактивнішими в переестерифікації олії метанолом: при 60 °С і співвідношенні спирт:олія 6:1 за 10 год роботи досягнуто виходу метилових естерів 79–92 %. Останні два каталізатори забезпечували вихід естерів >80 % після 5- і 7-разового використання відповідно.

Певний інтерес становить робота [12], в якій вивчено каталітичні системи на основі  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Зразки характеризуються різною силою основності, яка виникає внаслідок утворення алюмінату натрію при нанесенні  $\text{NaOH}$  на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  і через іонізацію натрію. Найактивнішим у переестерифікації соєвої олії метанолом при 60 °С виявився каталізатор  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  з найвищою силою основності (рис. 6).

Порівняння динаміки зміни виходу біодизелю для рідкого і найефективнішого серед твердих каталізаторів у часі показало, що основна маса продукту утворюється упродовж 1 год для обох каталізаторів, але за виходом біодизелю гомогенно-каталітична система приблизно на 20 % ефективніша, ніж гетерогенно-каталітична. Тим не менш оптимізацією умов проведення реакції і вмісту каталізатора у системі, збільшенням молярного співвідношення метанолу й олії до 9:1 вихід біодизелю на твердому каталізаторі вдалось зрівняти з виходом у гомогенному варіанті проведення реакції. Недоліками твердого каталізатора, однак, є складність його отримання. Можна прогнозувати також, що каталізатор втрачатиме натрій у процесі роботи.

Просочуванням мезопористого оксиду алюмінію типу MSU водними розчинами фторидів лужних елементів отримували  $\text{KF}/$ ,  $\text{LiF}/$  і  $\text{CsF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  зі ступенем фторування від 1 до 20 % [69]. Після термоактивації при 400 °С утворювались фторалюмінатні й алюмінатні сполуки. Фтор у цих структурах виявився менш основним, ніж у вихідних фторидах, натомість зросла основність кисню. Автори роботи розглядають активні центри синтезованих каталізаторів як результат спільної дії фтору й кисню. Каталізатори виявились дуже активними й ефективними в метанолізі соєвої, ріпаккової, соняшникової олій за низьких (75 °С) температур і близьких до стехіометричного (4:1) співвідношеннях спирт:олія. Найактивнішим є Cs-вмісний каталізатор. Час досягнення максимальної конверсії суттєво знижувався із застосуванням мікрохвильового опромінення. При повторному використанні каталізатори працювали стабільно упродовж декількох циклів без жодної регенераційної процедури. Високу активність каталізаторів на основі мезопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  автори пояснюють більшою, ніж у звичайного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

площею поверхні останнього, завдяки чому досягається вищий ступінь "завантаження"  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -основи фторидами лужних металів.

Проведення реакції за умов мікрохвильового опромінення виявилось ефективнішим, ніж застосування ультразвуку, який теж значно прискорює перебіг переестерифікації [70–73].

#### Висновки

1. Переестерифікація реалізується на твердих катализаторах як кислотної, так і основної природи. Як і у випадку гомогенних систем, основні катализатори є ефективнішими. Серед них перспективними виглядають катализатори на основі мікропористих титаносилікатів ETS-10, а також гідротальцитів. Катализатори, модифіковані оксидом або гідроксидом натрію, а тим більше металевим натрієм ( $\text{NaO}_x/\text{NaX}$  чи  $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), будуть нестабільними у роботі в результаті розчинення цих компонентів тим чи іншим спиртом. Внаслідок вимивання гідроксидів, які входять до складу катализаторів такого типу, не можна виключати часткової дії гомогенної складової переестерифікації, що, в свою чергу, буде викликати необхідність відділення луку від цільового продукту.

2. У переважній більшості розглянутих робіт агентом переестерифікації є метанол, який бере участь у реакції алкоголізу тригліцеридів найлегше, а подальше оперування з продуктами перетворення є найпростішим у силу їх самочинного розшарування на естерову і гліциринову фази. Заміна ж метанолу на етанол значно ускладнює ситуацію по причині як сповільнення перетворення, так і неохочності реакційної маси до самочинного розшарування.

3. Практично в усіх роботах тверді катализатори вивчали у періодичному режимі роботи реакційної системи, коли катализатор подібно до рідких або розчинених лугів і кислот перемішували з сировинними компонентами упродовж часу, що загалом значно перевищує тривалість перемішування системи за наявності рідких і розчинених лугів чи кислот. Такий режим реалізації переестерифікації, що включає стадію відділення твердої фази від рідкої реакційної суміші, спричинений низькою у цілому активністю катализаторів. Реалізація проточного режиму можлива за умови суттєвого підвищення активності каталітичних систем на основі твердих компонентів. Значний інтерес становить можливе використання ультразвукових й надвисокочастотних полів на тих чи інших стадіях реалізації переестерифікації олій і жирів.

1. Li H., Xie W., *Catal. Lett.*, 2006, **107** (1–2), 25–30.
2. Reddy C., Reddy V., Reed O., Verkade J.G., *Energy Fuels*, 2006, **20**, 1310–1314.
3. Huber G.W., Iborra S., Corma A., *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4044–4098.
4. Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., *J. Amer.*

*Oil Chem. Soc.*, 1986, **63**, 1375.

5. Mittelbach M., Silberholz A., Koncar M., *Proc. of the 21st World Congr. of the Int. Society for Fats Research*, The Hague, 1996, 497.
6. Lotero E., Liu Y.J., Lopez D.E. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5353–5363.
7. Canakci M., Van Gerpen J., *Transactions of the ASAE*, 2003, **46**, 945–954.
8. Srivastava A., Prasad R., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2000, **4**, 111–133.
9. Ma F., Hanna M.A., *Bioresour. Technol.*, 1999, **70** (1), 1–15.
10. Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J. et al., *Appl. Catal.*, A, 2004, **257**, 213–223.
11. Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., *Ibid.*, 2005, **287** (2), 183–190.
12. Kim H.-J., Kang B.-S., Kim M.-J. et al., *Catal. Today*, 2004, **93-95**, 315–320.
13. Liu Y., Lotero E., Goodwin, Jr. J.G., Lu C., *J. Catal.*, 2007, **246**, 428–433.
14. Takagaki A., Toda M., Okamura M. et al., *Catal. Today*, 2006, **116**, 157–161.
15. Abreu F.R., Alves M.B., Macedo C.C.S. et al., *J. Mol. Catal.*, 2005, **227**, 263–267.
16. Tesser R., Di Serio M., Nastasi M., Santacesaria E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 7978–7982.
17. Jitputty J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P. et al., *Chem. Eng. J.*, 2006, **116**, 61–66.
18. Furuta S., Matsushashi H., Arata K., *Catal. Commun.*, 2004, **5**, 721–723.
19. Karmee S.K., Chadha A., *Bioresour. Technol.*, 2005, **96**, 1425–1429.
20. Mbaraka I.K., Radu D.R., Lin V.S.-Y., Shanks B.H., *J. Catal.*, 2003, **219**, 329–336.
21. Peters Th.A., Benes N.E., Holmen A., Keurentjes J.T.F., *Appl. Catal.*, A, 2006, **297**, 182–188.
22. Jermy B.R., Pandurangan A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **237**, 146–154.
23. Chung K.-H., Chang D.-R., Park B.-G., *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 7438–7443.
24. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75–81.
25. Harmer M.A., Sun Q., *Appl. Catal.*, A, 2001, **221**, 45–62.
26. Harmer M.A., Sun Q., Vega A.J. et al., *Green Chemistry*, 2000, **2**, 7–14.
27. Kulkarni M.G., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K., *Ibid.*, 2006, **8**, 1056–1062.
28. Lou W.-Yo., Zong M.-H., Duan Zh.-Q., *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 8752–8758.
29. Lopez D.E., Goodwin, Jr. J.G., Bruce D.A., Lotero E., *Appl. Catal.*, A, 2005, **295**, 97–105.
30. Turta N.A., De Luca P., Bilba N. et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **112**, 425–431.
31. Anderson M.W., Terasaki O., Ohsuna T. et al., *Philos. Mag.*, 1995, **B 71**, 813.

32. Lamberti C., *Microporous. Mesoporous. Mater.*, 1999, **30**, 155.
33. Ghobarkar H., Schaf O., Guth U., *Progr. Solid State Chem.*, 1999, **27**, 29.
34. Vicente G., Martínez M., Aracil J., *Bioresour. Technol.*, 2004, **92** (3), 297–305.
35. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61** (10), 1638–1643.
36. Noureddini H., Zhu D., *Ibid.*, 1997, **74** (11), 1457–1463.
37. Bayense C.R., Hinnekens H., Martens J. *Pat.* 5508457 USA, Publ. 16.04.96.
38. Gryglewicz S., *Bioresour. Technol.*, 1999, **70**, 249.
39. Corma A., Iborra S., Miquel S., Primo J., *J. Catal.*, 1998, **173** (2), 315–321.
40. Mao V., Konar S.K., Boocock D.G.B., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2004, **81** (8), 803–808.
41. Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H. et al., *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 416–421.
42. Mazzotti M., Neri B., Gelosa D. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 3–10.
43. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A., *Catal. Today*, 1991, **11** (2), 173–301.
44. Watkins R.S., Lee A.F., Wilson K., *Green Chem.*, 2004, **6**, 335.
45. Xie W., Yang Z., Chun H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 7942.
46. Leclercq E., Finiels A., Moreau C., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78** (11), 1161–1165.
47. Suppes G.J., Bockwinkel K., Lucas S. et al., *Ibid.*, 2001, **78** (2), 139–145.
48. Watanabe Y., Pinsirodom P., Nagao T. et al., *Ibid.*, 2005, **82**, 825–831.
49. Zafirooulos N.A., Ngo H.L., Foglia T.A. et al., *Chem. Commun.*, 2007, 3670–3672.
50. Canakci M., *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 183–190.
51. Garcia C.M., Teixeira S., Marciniuk L.L., Schuchardt U., *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 6608–6613.
52. Sun Y., Ma S., Du Y. et al., *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2567–2572.
53. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al., *Angew. Chem. Int. Edition*, 2004, **43**, 2955–2958.
54. Okamura M., Takagaki A., Toda M. et al., *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3039–3045.
55. Toda M., Takagaki A., Okamura M. et al., *Nature*, 2005, **438**, 178.
56. Zong M.H., Duan Z.Q., Lou W.Y. et al., *Green Chemistry*, 2007, **9**, 434–437.
57. Брей В.В., Мележик А.В., Шистка Д.В., *Каталіз і нефтехімія*, 2008, (16), 8–13.
58. Philippou A., Anderson M.W., *J. Catal.*, 2000, **189** (2), 395–400.
59. Philippou A., Rocha J., Anderson M.W., *Catal. Lett.*, 1999, **57** (3), 151–153.
60. Davis R.J., Doskocil E.J., Bordawekar Sh., *Catal. Today*, 2000, **62** (2/3), 241–247.
61. Hattori H., *Chem. Rev.*, 1995, **95** (3), 537–558.
62. Doskocil E.J., Mankidy P., *Appl. Catal., A*, 2003, **252** (1), 119–132.
63. Xie W., Huang X., Li H., *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 936–939.
64. Wenlei X., Hong P., Ligong Ch., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **246**, 24–32.
65. Di Serio M., Ledda M., Cozzolino M. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 3009–3014.
66. Siano D., Nastasi M., Santacesaria E. et al., *Int. Pat. Appl. No.* WO 2006/050925, 2006.
67. Barakos N., Pasiyas S., Papayannakos N., *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 5037–5042.
68. Kawashima A., Matsubara K., Honda K., *Ibid.*, 2008, **99**, 3439–3443.
69. Verziu M., Florea M., Simon S. et al., *J. Catal.*, 2009, **263** (1), 56–66.
70. Singh A.K., Fernando S.D., Hernandez R., *Energy Fuels*, 2007, **21**, 1161.
71. Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Tegou E. et al., *Energy Fuels*, 2007, **21**, 3023.
72. Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J. et al., *Ibid.*, 2008, **22**, 2110.
73. Georgogianni K.G., Katsoulidis A.P., Pomonis P.J., Kontominas M.G., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90** (5), 671–676.

## Перезэтерификация триглицеридов жирных кислот на твердых катализаторах

*Ю.Г. Волошина, Л.К. Патрыляк, К.И. Патрыляк*

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

Рассмотрены возможности использования твердых катализаторов в перезэтерификации низшими спиртами триглицеридов жирных кислот как основы растительных масел и животных жиров до соответствующих сложных моноэфиров, т.е. биодизельного топлива (биодизеля). Показано, что основное внимание уделяется метанолу как агенту перезэтерификации. Замена метанола этанолом значительно осложняет ситуацию по причине как замедления превращения, так и не склонности реакционной массы к самопроизвольному расслоению. Перспективными выглядят твердые основные катализаторы на базе микропористых титаносиликатов ETS-10, а также гидротальцитов. Реализация проточного режима работы реакционной системы возможна при условии существенного повышения активности твердых катализаторов.

## Triglycerides of fatty acids transesterification on the solid catalysts

*Yu.G. Voloshyna, L.K. Patrylak, K.I. Patrylak*

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

The possibilities of solid catalysts usage for the low alcohols transesterification of fatty acid triglycerides as the basis for vegetable oils and animal fats up to corresponding monoesters, i.e. biodiesel fuel (biodiesel) have been reviewed. The main attention is shown to focus on the methanol as transesterification agent. Its replacement by the ethanol leads to the noticeable loss of simplicity of the process because of both slowing down the reaction and not layering the reacting system. Solid base catalysts on the basis of micro porous titanosilicate ETS-10 and hydrotalcites look promising. The flow regime of transesterification is possible provided considerable improvement of solid catalysts activity.

## Каталитическое окисление метана на оксидах $V_2O_5$ , $Nb_2O_5$ и $Ta_2O_5$ , сформированных при восстановлении в водороде в присутствии Pt (Pd)

В.В. Лесняк, В.К. Яцимирский, Т.Д. Киндер, О.Ю. Болдырева

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Украина, 01033 Киев, ул. Владимирская, 60; факс: (044) 258-12-41

Показано, что введение Pt (Pd) в  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  значительно повышает удельную поверхность и каталитическую активность оксидов в реакции глубокого окисления метана. Полученные образцы проявляют более высокую активность, чем традиционные катализаторы Pt(Pd)/ $Al_2O_3$ . Установлено, что формирование активной поверхности происходит за счет частичного восстановления оксидов. Предполагается, что реакция протекает на границе раздела фаз Pt(Pd)/ $H_xMe_2O_5$  и/или  $MeO_x$ , содержащих металлы в степени окисления  $< +5$ .

Ранее нами показано [1–4], что оксиды Mo, W, восстановленные водородом в присутствии небольшого количества Pt(Pd), проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления малых молекул ( $H_2$ , CO,  $CH_4$ ) вследствие образования в приповерхностном слое и в объеме фаз водородсодержащих оксидных бронз  $H_xMeO_3$  и частично восстановленных оксидов  $MeO_x$  ( $Me = Mo, W$ ). Образование  $H_xMeO_3$  и  $MeO_x$  в ходе процесса восстановления водородом происходит вследствие спилловера водорода с платинового металла на соответствующий оксид [5]. Известно, что кислородные вакансии, содержащиеся в оксидах  $MeO_x$ , обуславливают высокую скорость диффузии кислорода в их приповерхностных слоях, что способствует ускорению адсорбционных и каталитических процессов на поверхности [6] и делает подобные системы каталитически перспективными.

Целью данной работы было изучение влияния добавок Pt и Pd на фазовый состав оксидов ванадия, ниобия и тантала, сформированных при восстановлении водородом, и их каталитическую активность в реакции окисления метана.

### Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовили пропиткой растворами  $H_2PtCl_6$  и  $PdCl_2$  соответствующих пентаоксидов из расчета 0,5 % массовой доли металла в составе образца. Полученные образцы высушивали при 393 К (1 ч) и восстанавливали водородом (объемная доля  $H_2$  в Ar 10 %) в течение 1 ч при 673 К. Традиционные катализаторы на инертном носителе ( $Al_2O_3$ ) – массовых долей Pt(Pd) в  $Al_2O_3$  0,5 % – готовили аналогичным способом. Удельную поверхность образцов ( $S_{уд}$ ) определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона. Каталитическую активность образцов исследовали на установке проточного типа при атмосферном давлении в реакционных смесях, содержащих объемные доли  $CH_4$  1 % +  $O_2$  20 % + He 79 %. Скорость потока реакционной смеси составляла 0,1 л/мин, навеска катализатора – 0,5 г. Компоненты реакции ( $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) анализировали хроматографическим методом (хрома-

тограф “Цвет-100” с детектором по теплопроводности). Характеристикой каталитической активности образцов служила температура достижения определенной степени превращения  $CH_4$  в  $CO_2$ . Фазовый состав образцов после реакции определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (дифрактометр “STOE STADIPG”, MoK $\alpha$ -излучение), используя базу дифракционных данных [7].

### Результаты исследований и их обсуждение

Методом РФА установлено, что в состав всех платина(палладиевых) катализаторов, сформированных при восстановлении водородом, по данным РФА, входят следующие кристаллические фазы: металлическая Pt (Пр. гр.  $Fm \bar{3}m$ ,  $a = 0,3965(2)$  нм) или металлический Pd (Пр. гр.  $Fm \bar{3}m$ ,  $a = 0,3891(2)$  нм).

Катализаторы Pt(Pd)/ $Nb_2O_5$  массовой долей 0,5 % содержали исходный пентаоксид  $Nb_2O_5$  (Пр. гр.  $Pbam$ ,  $a = 0,617(1)$  нм,  $b = 2,917(4)$  нм,  $c = 3,93(1)$  нм), оксиды:  $NbO_{2,46}$  (Пр. гр.  $A_12/a_1$ ,  $a = 3,132(5)$  нм,  $b = 0,383(3)$  нм,  $c = 2,072(4)$  нм,  $\beta = 112,91(7)^\circ$ ) и  $NbO_{2,42}$  (Пр. гр.  $P$ ,  $a = 5,773(1)$  нм,  $b = 0,382(2)$  нм,  $c = 2,118(3)$  нм,  $\beta = 105,32(7)^\circ$ ). Согласно данным РФА, соотношение кристаллических оксидов  $NbO_{2,46} : NbO_{2,42}$  составило 88–85 : 12–15 % и 82–80 : 18–20 % в Pt- и Pd-катализаторах соответственно. Содержание фаз  $NbO_{2,46} : NbO_{2,42}$  по отношению к  $Nb_2O_5$  не превышало 20 %. Основной кристаллической фазой в составе образца  $Nb_2O_5$ , не содержащего Pt(Pd) и исследованного до и после катализа, по данным РФА, являлся исходный оксид. Таким образом, после восстановления водородом в катализаторах с добавками платинового металла формировались кристаллические фазы – кислород-дефицитные оксиды ниобия (+4, +5).

В составе катализаторов Pt(Pd)/ $Ta_2O_5$  регистрировали частично восстановленный пентаоксид тантала, содержащий дефекты по кислороду (Пр. гр.  $C 2mm$ ,  $a = 0,620(3)$  нм,  $b = 0,366(2)$  нм,  $c = 0,389(2)$  нм).

В составе катализаторов Pt(Pd)/ $V_2O_5$  обнаружены следующие фазы:  $\alpha$ - $H_xV_2O_5$  (Пр. гр.  $Pnma$ ,  $a = 1,210(2)$  нм,  $b = 0,5122(2)$  нм,  $c = 0,3763(1)$  нм),  $V_2O_5$  (Пр. гр.

Величины удельной поверхности полученных образцов ( $S_{уд}$ ) после восстановления водородом

Номер образца	Образец	$S_{уд}, м^2/г$
1	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6
2	Pt/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,3
3	Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,8
4	Pt-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,3
5	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6
6	Pd/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,5
7	Pd/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,7
8	Pd-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,6
9	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,3
10	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,4
11	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,8

$Pmm$ ,  $a = 1,1510(2)$  нм,  $b = 0,4269(2)$  нм,  $c = 0,3563(1)$  нм) и оксиды  $MeO_x$ : VO<sub>2</sub> (Пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 0,5743(1)$  нм,  $b = 0,4517(1)$  нм,  $c = 0,5375(2)$  нм,  $\beta = 121,61(2)^\circ$ ), V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (Пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $a = 1,1963(2)$  нм,  $b = 0,3708(2)$  нм,  $c = 1,0065(1)$  нм,  $\beta = 100,96(4)^\circ$ ). По данным РФА массовая доля фаз VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> в составе образцов не превышала 10 %, массовая доля фазы H<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, составила ~ 32–35 %.

Значения удельной поверхности полученных образцов ( $S_{уд}$ ) представлены в таблице. Из приведенных в ней данных видно, что при введении Pt или Pd в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и формировании катализаторов восстановлением в водороде увеличивается удельная поверхность образцов по сравнению с чистыми оксидами. Добавки Pt или Pd, нанесенные на инертный носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не изменяют величину его удельной поверхности.

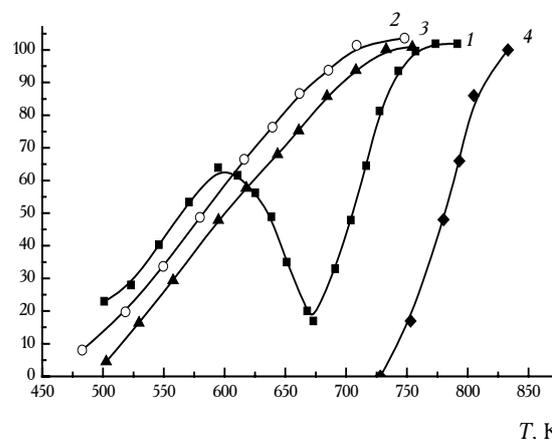
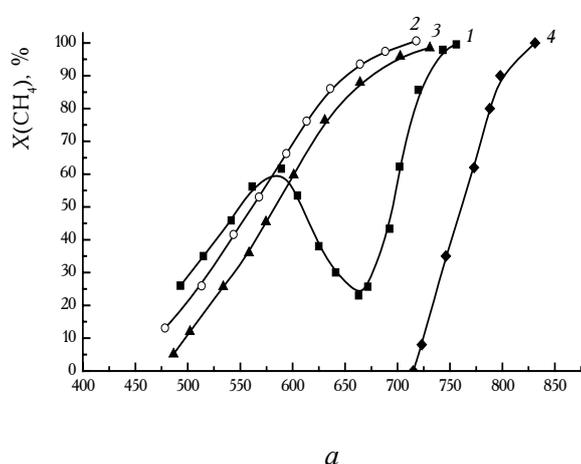
На рисунке представлены зависимости конверсии метана от температуры для полученных катализаторов. Согласно приведенным данным, образцы, приготовленные на основе оксидов ванадия, ниобия и тантала, проявляли каталитическую активность при достаточно

низкой температуре: при 490–500 К превращение метана ( $X(CH_4)$ ) составило ~ 5–13 %, в то время как аналогичные значения на Pd(Pt)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдали в области температур на 200–250 К выше. Исследование реакции глубокого окисления метана на оксидах, не содержащих Pt или Pd, показало, что ниже 773 К эти оксиды неактивны.

Зависимость степени превращения метана от температуры на оксидах ниобия и тантала с добавками Pt(Pd) в области температур 450–740 К имела вид кривых с насыщением и при температуре 700–725 К наблюдалось полное превращение метана. Зависимость конверсии метана от температуры на образцах Pt/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в области температур 550–650 К имела экстремальный характер с максимумом ( $X(CH_4)$  ~ 60 %) при температуре ~ 575–600 К. В области более высоких температур ~ 725–850 К зависимость принимала экспоненциальный характер подобно наблюдаемому для Pt или Pd, нанесенных на инертный носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок).

Для выяснения причин существования такого характера зависимостей конверсии метана от температуры на Pt(Pd)-катализаторах на основе оксидов ванадия исследован фазовый состав образцов 2 и 6 (таблица), выдержанных в реакционной смеси, содержащей избыток кислорода, при температурах 650 и 750 К в течение 1 ч. По данным РФА, в состав этих образцов, обработанных при 650 К, помимо V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> входят фазы  $MeO_x$ : VO<sub>2</sub> и V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, а соединение H<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отсутствует. Образцы, выдержанные в реакционной смеси 1 ч при 770 К, содержали лишь пентаоксид ванадия.

Таким образом, наблюдаемая при 500–600 К значительная конверсия метана (восходящая ветвь экстремальной зависимости) на образцах, полученных восстановлением пентаоксида ванадия с добавками Pt или Pd, определялась влиянием фаз H<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> и V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, стабильных при температуре < 700 К. Уменьшение активности при температуре > 600 К (нисходящая ветвь экстремальной зависимости), по-видимому, связано с термическим разложением оксидных бронз



Зависимость степени превращения метана ( $X(CH_4)$ ) от температуры на катализаторах, с массовой долей металлов Pt(Pd) 0,5 %, а: 1 – Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 – Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3 – Pd-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4 – Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б: 1 – Pt/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 – Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3 – Pt-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4 – Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$H_xV_2O_5$  и окислением фаз  $VO_2$  и  $V_6O_{13}$  в условиях каталитической реакции. Пентаоксид ванадия, полученный при полном окислении частично восстановленных фаз  $MeO_x$ , проявляет свойства инертного носителя платиновых катализаторов, подобно  $Al_2O_3$ .

Фазовый анализ образцов  $Pt(Pd)/Nb_2O_5$  и  $Pt(Pd)/Ta_2O_5$ , изученных после проведения каталитической реакции, показал, что их фазовый состав идентичен исходному. Прогрев образцов в реакционной смеси, содержащей избыток кислорода, при 850 К снижал их каталитическую активность:  $X(CH_4)$  при температуре 750 К составил 50–60 %. Согласно данным РФА, эти образцы содержали лишь исходные пентаоксиды.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что введение  $Pt(Pd)$  в оксиды значительно увеличивает их удельную поверхность и каталитическую активность в области относительно низких температур (500–750 К для ниобиевых и танталовых и 500–600 К для ванадиевых катализаторов) вследствие образования частично восстановленных оксидов, содержащих кислородные вакансии, и/или водородсодержащих оксидных бронз. Наличие двух типов кривых для зависимости конверсии метана от температуры на образцах  $Pt(Pd)/V_2O_5$  обусловлено изменением химического состава катализаторов при протекании реакции окисления метана, а именно, разложением фаз-активаторов: ( $H_xV_2O_5$ ) при температуре > 500 К.

Механизм процесса окисления метана можно представить следующим образом. Известно, что активация метана в присутствии нанесенных платиновых (палла-

диевых) катализаторов происходит с разрывом C–H связи и постепенной дегидрогенизацией метана с образованием промежуточных хемосорбированных частиц:  $[CH_2]$ ,  $[CH_2O]$  и  $[CH_2O_2]$  [8]. По-видимому, реакция протекает на границе раздела фаз металлической платины или палладия, активирующих  $CH_4$ , и соединений  $H_xMe_2O_5$  и/или  $MeO_x$ , содержащих металлы в степени окисления < +5, активирующих кислород.

1. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Гут И.Н., Болдырева О.Ю., *Журн. физ. хим.*, 2008, **82** (9), 1638–1641.
2. Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (2), 126–129.
3. Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю., *Там же*, 2005, **41** (4), 257–260.
4. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Гут И.Н., Болдырева О.Ю., *Там же*, 2008, **44** (2), 126–129.
5. Розанов В.В., Крылов О.В., *Успехи химии*, 1997, **66** (2), 117–130.
6. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, ИКЦ Академкнига, 2004.
7. Berndt M., *Inorganic crystal structure database ICSD/RETRIEVE 2.01*, Karlsruhe, Gmelin Institute, 1997.
8. Голодец Г.И., *Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ*, Киев, Наук. думка, 1978.

Поступила в редакцию 31.07.2009 г.

## Каталітичне окиснення метану на оксидах $V_2O_5$ , $Nb_2O_5$ і $Ta_2O_5$ , сформованих при відновленні у водні в присутності $Pt$ ( $Pd$ )

В.В. Лісняк, В.К. Яцимирській, Т.Д. Киндер, О.Ю. Болдырева

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
Україна, 01033 Київ, вул. Володимирська, 64; факс: (044) 258-12-41

Показано, що введення  $Pt$  ( $Pd$ ) в  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  і  $Ta_2O_5$  значно підвищує питому поверхню й каталітичну активність оксидів у реакції глибокого окиснення метану. Отримані зразки виявляють вищу активність, ніж традиційні катализатори  $Pt(Pd)/Al_2O_3$ . Встановлено, що формування активної поверхні відбувається за рахунок часткового відновлення оксидів. Передбачається, що реакція протікає на межі розділу фаз  $Pt(Pd)/H_xMe_2O_5$  та/або  $MeO_x$ , що містять метали в ступені окиснення < +5.

## Catalytic oxidation of methane over the oxides of $V_2O_5$ , $Nb_2O_5$ and $Ta_2O_5$ , formed at reduction with hydrogen in presence of $Pt$ ( $Pd$ )

V.V. Lisnyak, V.K. Yatsimirsky, T.D. Kinder, O.Yu. Boldyrieva

Kyiv Taras Shevchenko National University,  
64, Volodimirska Str., Kyiv 01033, Ukraine, Fax: (044) 258-12-41

It has been shown that additions of  $Pt(Pd)$  to  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  and  $Ta_2O_5$  considerably increase a specific surface and catalytic activity of oxides in the reaction of deep methane oxidation. The synthesized samples demonstrate higher activity, than that of traditional catalysts of  $Pt(Pd)/Al_2O_3$ . It has been determined that forming of active surface takes place due to partial reduction of oxides. It has been assumed that reaction proceeds on the phase separation border of  $Pt(Pd)/H_xMe_2O_5$  and/or  $MeO_x$ , that contain metals at the oxidation degree below +5.

## Особливості формування поруватого простору наноструктурованих вуглецевих матеріалів у процесі темплатного синтезу

*І.В. Тичинін, В.А. Поважний, О.В. Мельничук, Л.В. Головка*

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

Вивчено вплив деяких параметрів темплатного синтезу наноструктурованих вуглецевих матеріалів на формування структури їх поруватого простору. Показано, що оптимізація параметрів висушування водних суспензій синтезованих вуглецевих матеріалів дає змогу підвищити ступінь монопорватості готових матеріалів й істотно зменшити вміст мікропор в їхній структурі. Це відкриває перспективу практичного використання цих матеріалів як носіїв каталізаторів і мембран.

Вуглецеві матеріали мають унікальні фізико-хімічні, електричні, електрофізичні та структурні властивості, характеризуються високою стабільністю в агресивних середовищах. Останніми роками нанорозмірні та наноструктуровані матеріали з великим успіхом використовують в різноманітних новітніх напрямках сучасних техніки і технології. Зокрема, ці матеріали застосовують в паливних комірках як електрокаталізатори, носії каталітично активних металів, біполярні пластини і газодифузійні шари, мембрани тощо [1], а також як нелінійно-оптичні [2] й термочутливі [3] матеріали, газодифузійні електроди [4], мембрани [5], нанорозмірні плівки і покриття [6, 7], носії каталізаторів [8, 9], нетоксичні інгібітори корозії [10], люмінофори [11], біологічно активні речовини [12], електрохімічні суперконденсатори [13–15], для зберігання водню, метану та CO<sub>2</sub> [16, 17], гетерогенних каталізаторів [18] тощо. Нові галузі застосування вуглецевих матеріалів потребують розширення їх асортименту та надання високоспецифічних властивостей.

У цій роботі наведено результати вивчення впливу деяких параметрів синтезу наноструктурованих вуглецевих матеріалів (НВМ) на формування структури їх поруватого простору.

### Матеріали і методи досліджень

Нанопоруватий вуглецевий матеріал отримували методом темплатного синтезу. Як шаблон використовували силікагель “Silica gel 60” (Fluka, cat.N 60752). Його дисперсний склад знаходився в межах 230–400 mesh ASTM (0,04–0,063 мм). Силікагель попередньо прожарювали на повітрі 3 год за температури 825 К. Після цього насипна щільність силікагелю–шаблону становила 0,52 г/см<sup>3</sup>, а питома поверхня, що була визначена за низькотемпературної десорбції азоту, дорівнювала 360 м<sup>2</sup>/г.

Наважку прожареного силікагелю вносили у вакуумний реактор і додавали заздалегідь перегнаний фурфуріловий спирт. Насичення ним пор силікагелю про-

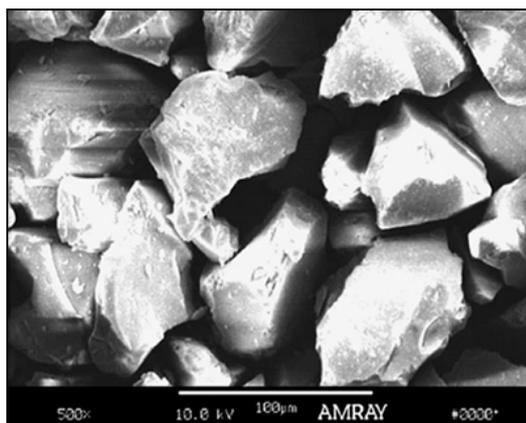
водили при 293 К у вакуумі. Отриманий продукт фільтрували і промивали свіжоперегнаним мезитиленом. Промитий і насичений фурфуріловим спиртом силікагель знову вносили у вакуумний реактор. Зразок спочатку прогрівали у вакуумі при 353 К протягом 8 год для забезпечення полімеризації фурфурілового спирту в порах силікагелю. Потім температуру в печі підіймали до 423 К і витримували знову впродовж 8 год для забезпечення надійного зшивання полімеру всередині пор силікагелю–шаблону. Далі композит силікагелю з полімером переносили у кварцову піч, яку продували аргоном, температуру підвищували зі швидкістю 5 град/хв до 973–1023 К з метою карбонізації органічного полімерного матеріалу. З отриманого силікатно–вуглецевого нанокompозиту видаляли силікатну складову обробкою водним розчином фтористоводневої кислоти на струшувальному апараті з наступною промивкою продукту дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод.

Вміст функціональних груп в отриманих нанопоруватих матеріалах визначали за методикою Боема [19]. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні досліджуваних зразків робили з використанням сканувального мікроскопа SUPERPROBE-733 (JEOL, Японія). Термодесорбцію сполук з вуглецевої поверхні досліджували на мас-спектрометрі МІ 1201 (Україна) за швидкості нагрівання зразка 20 град/хв.

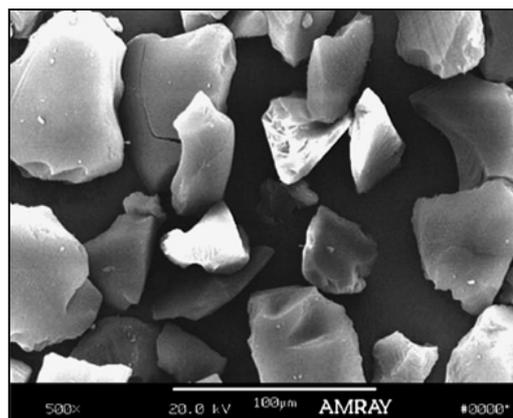
Структурно-адсорбційні характеристики досліджуваних матеріалів визначали методом адсорбції пари азоту за температури рідкого азоту на автоматичному сорбтометрі Sorbtometer KELVIN 1042 (Costech Microanalytical). Розподіл пор за розмірами визначали методом ВДН [20].

### Результати досліджень та їх обговорення

У результаті темплатного синтезу отримували наноструктурований вуглецевий адсорбент з насипною щільністю 0,21–0,23 г/см<sup>3</sup> і питомою поверхнею в інтервалі 1100–1500 м<sup>2</sup>/г залежно від умов отримання



а



б

Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки силікагелю SG-60 (а, шаблон) і НВМ (б, репліки)

зразків. Кількість груп кислотного характеру на його поверхні становила 0,80 ммоль/г, що відповідає їх концентрації приблизно 0,5–0,6 мкмоль/м<sup>2</sup>. У спектрах термодесорбції з поверхні вуглецевого адсорбенту слідів десорбції сполук фтору мас-спектрометричним методом не зафіксовано. Це доводить, що групи кислотного характеру належать виключно до вуглецевої поверхні сорбенту.

Аналіз мікрофотографій, отриманих на електронному сканувальному мікроскопі (рис. 1), показав, що форма і розміри часточок репліки і шаблону практично ідентичні. Тобто в процесі отримання вуглецевих наноматеріалів не відбувається руйнування або злиття їхніх часточок, а також формування чужорідних утворень, не властивих шаблону. Таким чином, метод темплатного синтезу в цьому випадку забезпечує отримання високоякісних вуглецевих “зліпків” з частинок матеріалів – шаблонів.

З метою цілеспрямованого формування кінцевої поруватої структури отриманих зразків НВМ проведено окреме дослідження умов його висушування кількома різними методами. Варіювали способи висушування зразків НВМ таким чином:

- водну суспензію зразка висушували за м'яких умов на повітрі при 293 К (НВМ 1);
- зразок висушували попереднім вакуумним фільтруванням з подальшим його досушуванням на повітрі при 293 К (НВМ 2);
- зразок висушували попереднім вакуумним фільтруванням і подальшим його досушуванням у сушильній шафі при 378 К (НВМ 3);
- водну суспензію зразка висушували при нагріванні у сушильній шафі при 378 К (НВМ 4).

Зразки брали з однієї синтезованої партії, розділеної на 4 частини (приблизно по 0,5 г), кожну з яких сушили одним з вищенаведених методів. Далі було визна-

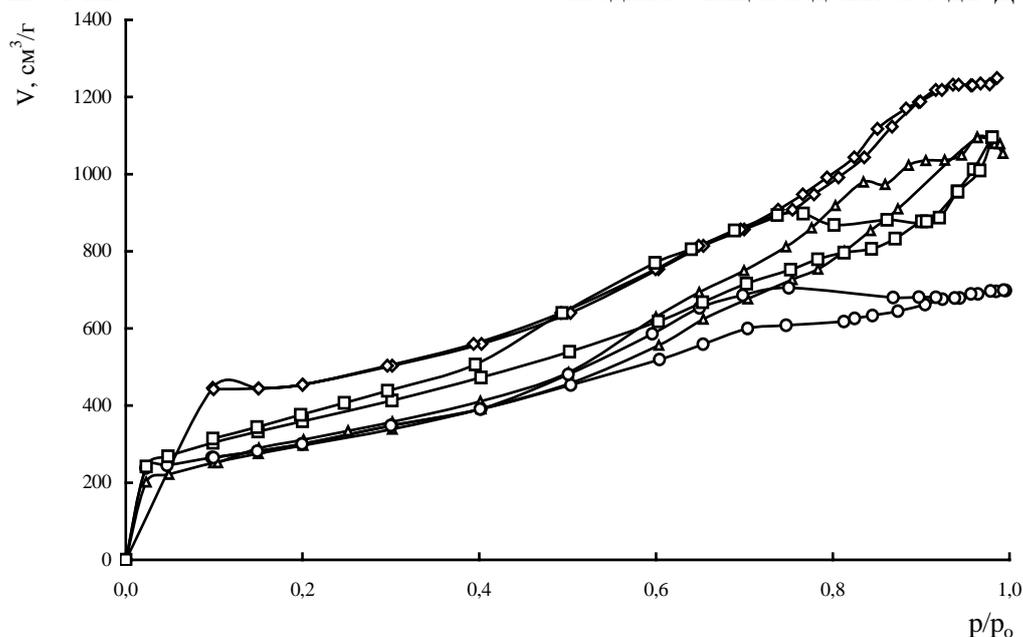


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту. Тут і на рис. 3:  $\diamond$  – НВМ1 – зразок НВМ, висушений в м'яких умовах на повітрі за температури 293 К;  $\square$  – НВМ2 – зразок НВМ, висушений попереднім фільтруванням з подальшим досушуванням на повітрі за температури 293 К;  $(-\circ-)$  НВМ3 – зразок НВМ, висушений попереднім фільтруванням з подальшим досушуванням у сушильній шафі при 378 К;  $(-\triangle-)$  НВМ4 – зразок НВМ, висушений у сушильній шафі за температури 378 К

**Параметри поруватої структури НВМ, отриманих різними методами сушки**

Зразок	Загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Об'єм мікропор, см <sup>3</sup> /г	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
НВМ 1	1,93	0,33	1480
НВМ 2	1,7	0,01	1290
НВМ 3	1,1	0,1	1070
НВМ 4	1,7	0,01	1060

чено структурно-адсорбційні характеристики висушених різними методами матеріалів методом адсорбції пари азоту за температури рідкого азоту. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту наведено на рис. 2.

Параметри поруватої структури НВМ, висушеного різними способами, наведено у таблиці, розподіл пор за розмірами, розрахований методом ВЛН з відповідних ізотерм адсорбції (рис. 2), – на рис. 3.

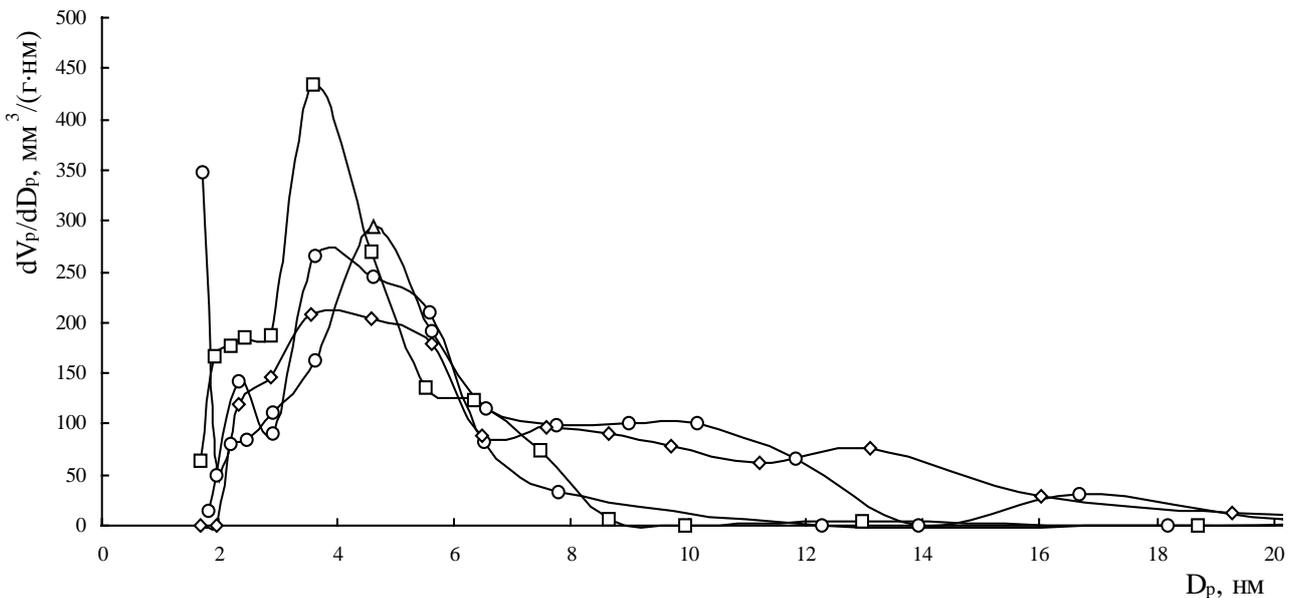
Як видно з таблиці, НВМ 1 – НВМ, який було висушено за м'яких умов на повітрі при 293 К, має найбільші загальний об'єм пор 1,93 см<sup>3</sup>/г і питому поверхню 1480 м<sup>2</sup>/г, велику кількість мікропор 0,33 см<sup>3</sup>/г. З розподілу пор за радіусами видно (рис. 3), що НВМ 1 має максимум розподілу пор за діаметрами приблизно при 3,6 нм і характеризується наявністю ширших пор в діапазоні 6–16 нм.

Із зразка НВМ 2 вологу було видалено попереднім фільтруванням з подальшим досушуванням на повітрі за кімнатної температури, він мав трохи менший загальний об'єм пор 1,7 см<sup>3</sup>/г і фактично не мав мікропор (0,01 см<sup>3</sup>/г), однак характеризується значною питомою поверхнею – 1290 м<sup>2</sup>/г. Крива розподілу пор за діаметрами для цього зразка характеризувалась доволі високою монопоруватістю, тобто мала чітко виражений пік з максимумом приблизно 3,6 нм.

Третій дослідний зразок НВМ 3, який сушили фільтруванням, а потім досушували у сушильній шафі при 378 К, поступався НВМ 2 за загальним об'ємом пор (1,1 см<sup>3</sup>/г) і питомою поверхнею (1070 м<sup>2</sup>/г). Наявність мікропор в його структурі незначна – 0,1 см<sup>3</sup>/г. Крива розподілу пор за діаметрами для цього зразка, як і в попередньому випадку, характеризувалась доволі високою монопоруватістю, тобто мала достатньо чітко виражений пік з максимумом приблизно 3,6 нм і найбільш чітко окреслене плече в ділянці 2,0–2,5 нм серед усіх наведених на рис. 3 кривих.

НВМ 4 висушували у сушильній шафі при 378 К. Цей зразок мав досить великий загальний об'єм пор – 1,7 см<sup>3</sup>/г, незначний об'єм мікропор – 0,01 см<sup>3</sup>/г і відносно низьку питому поверхню – 1060 м<sup>2</sup>/г. Як і у випадку НВМ 1, характеризувався наявністю ширших пор у діапазоні 6–18 нм, причому і основний пік розподілу пор за діаметрами (приблизно 4,6 нм) зміщений в ділянку ширших пор.

Таким чином, як видно з таблиці і рис. 2 і 3, вакуумне фільтрування і висушування у сушильній шафі при 378 К деякою мірою стискає структуру отриманих матеріалів, зменшуючи загальний об'єм поруватого простору НВМ і суттєво зменшує об'єм мікропор. Причому вакуумне фільтрування водної суспензії цих зразків (НВМ 2 і НВМ 3) збільшувало ступінь їх монопоруватості. У зразків НВМ 2 і НВМ 3 (рис. 3) були відсутні максимуми на кривих розподілу пор за діаметрами в ділянці розмірів понад 6 нм, а також спостерігався низький вміст мікропор (таблиця). З нашого погляду, ці матеріали найбільш цікаві для практичного використання, зокрема як носії катализаторів і мембран. Незначна кількість мікропор у носіях катализаторів дає змогу суттєво зменшити витрати цінних матеріалів під час формування каталітично активних шарів усередині пор вуглецевого матеріалу найбільш простим і поширеним



**Рис. 3.** Криві розподілу об'єму пор за діаметрами

у промисловості методом – просочуванням. Ступінь монопоруватості матеріалів є однією з найважливіших вимог у процесі формування мембран різного призначення.

#### Висновки

Метод темплатного синтезу з використанням як шаблону силікагелю “Silica gel 60” забезпечує отримання високоякісних НВМ з питомою поверхнею 1000 – 1500 м<sup>2</sup>/г, загальним об’ємом пор 1,1 – 1,9 см<sup>3</sup>/г і насипною щільністю 0,21 – 0,23 г/см<sup>3</sup>.

Оптимізація параметрів висушування водних суспензій синтезованих НВМ підвищує ступінь монопоруватості готових НВМ й істотно зменшує вміст мікропор у їхній структурі. Отримані матеріали перспективні для практичного використання, зокрема як носії каталізаторів і мембран.

1. О.А. Шилова, В.В. Шилов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 2003, **1** (1), 9.
2. Han. W.-T., *J. Non-Cryst. Solids.*, 1999, **259**, 107.
3. Imai Y., Yoshida N., Naka K., Chujo Y., *Polymer. J.*, 1999, **31**, 258.
4. Rabinovich L., Glezer V., Wu Z. and Lev. O., *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **504**, 146.
5. Santos L.R.B., Belin S., Brios V. et al., *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 2003, **26**, 171.
6. Nam C.W., Woo S.I., *Thin Solid Films*, 1994, **237**, 314.
7. Haas D.E., Quijada J.N., Picone S.J., Birnie D.P., III., (Eds V.B. Dunn, E. Pope, H.K. Schmidt, M. Yamane), *Sol-Gel Optics, SPIE Proc.*, 2000, **3943**, 280.
8. Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K., *Appl. Catalysis A.: General*, 2001, **220**, 79.
9. Biazotto J.C., Vidoto E.A., Nascimento O.R. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **304**, 101.
10. Osborne J.H., Blohowiak K.Y., Taylor S.R. et al., *Progr. Org. Coatings*, 2001, **41**, 217.
11. Yang P., Lu M., Song C. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **304**, 70.
12. Czuryzkiewicz T., Ahvenlammi J., Korteso P. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **311**, 99.
13. Pietrzak R., Jurewicz K., Nowicki P. et al., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **86**, 1086.
14. Zondlo W., Velez M. R., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **87**, 1656.
15. Bleda-Martínez M.J., Lozano-Castelló D., Morallón E. et al., *Carbon*, 2006, **44** (13), 2642–2651.
16. Celzard A., Perrin A., Albinia A. et al., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **86**, 28.
17. Maroto-Valer M. M., Tang Z., Zhang Y., *Fuel Proc. Technol.*, 2005, **86** (14), 1487.
18. Lyubchik S.B., Tikhonova L.P., Tarasenko Yu.A. et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(17), 6084.
19. Boehm H. P., *Adv. Catal. and Relat. Subj.*, 1966, **16**, 179.
20. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373–380.

Надійшла до редакції 07.10.2009 з.

## **Особенности формирования пористого пространства наноструктурированных углеродных материалов в процессе темплатного синтеза**

*И.В. Тычинин, В.А. Поважный, А.В. Мельничук, Л.В. Головка*

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

Изучено влияние некоторых параметров темплатного синтеза наноструктурированных углеродных материалов на формирование структуры их пористого пространства. Показано, что оптимизация параметров высушивания водных суспензий синтезированных углеродных материалов позволяет повысить степень монопористости готовых материалов и существенно уменьшить содержание микропор в их структуре. Это открывает перспективу практического использования этих материалов в качестве носителей катализаторов и мембран.

## **Peculiarities of pore structure formation of nanostructured carbon materials in template synthesis process**

*I.V. Tychinin, V.A. Povazhny, O.V. Melnichuk, L.V. Golovko*

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

Impact of some template synthesis parameters of nanostructured carbon materials on pore structure formation has been studied. It has been revealed that optimization of aqueous suspension drying parameters of synthesized carbon materials increases mono porosity grade of product and essentially decreases microporosity of their pore structure. It creates good prospects for practical application of these materials as catalysts and membranes supports.



## Каталітична деструкція органічних забруднень

***В.І. Кашиковський, Ю.В. Безуглий, В.П. Кисельов***

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ органічного та нафтохімічного синтезу (№ 8)*

Через непомірне техногенне навантаження на екосистему проблема доступу до чистих джерел водопостачання набула глобального масштабу. Існуючі методи біологічного очищення водних об'єктів у багатьох випадках неспроможні забезпечити належний результат, а інші вимагають або великих капітальних чи експлуатаційних витрат, або приводять до непередбачуваного вторинного забруднення. У зв'язку з цим викликають інтерес каталітично-деструктивні методи. З їх використанням нами розпочаті дослідження по очищенню як водних, так і неводних систем від органічних забруднень різної природи. Показано, що система перекис водню-глинистий матеріал дозволяє протягом 1 години очистити стічну воду від фенолу на 97,6–99,8 % без утворення вторинних забруднень. Застосування солей двох- або трьохвалентного заліза з перекисом водню або останнього з глинистим матеріалом забезпечує 4-5-кратне зменшення величини хімічного споживання кисню (ХСК) при очищенні стічних вод свиноккомплексу, що суттєво знижує навантаження на комплекс біологічного очищення. За подібною схемою проведено очищення фільтраційних вод звалища твердих побутових відходів. Знайдено оптимальні співвідношення солі заліза і перекису водню і порядок їх введення при яких величина ХСК зменшується майже на порядок при зниженні величини сухого залишку більш як в 15 разів. Визначено, що умови очищення суттєво впливають на кількість органічних сполук в очищеній воді. Показано, що каталітична система на основі природного цеоліту і нітрату заліза дозволяє очищати дизельне паливо від сірки до прийнятих сучасних європейських нормативів.

УДК 504.06

## Технологія комплексного очищення фільтраційних вод звалищ твердих побутових відходів

***В.І. Кашиковський***

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ органічного та нафтохімічного синтезу (№ 8)*

Створена технологія, яка передбачає не тільки повне очищення одного із найпроблемніших стоків – фільтрату звалищ твердих побутових відходів (ТБО), але й вирішує проблему концентрованого залишку, одержаного на різних стадіях процесу. Розроблений підхід включає стадії попереднього глибокого каталітично-окиснювального очищення фільтрату, його доочищення системою зворотнього осмосу і скид одержаної води через біоставок в довкілля. Технологія включає елементи найновіших наукових досягнень, її оформлення базовано на вітчизняному обладнанні, а технологічна схема адаптована до умов київського полігону ТБО № 5 з максимальним використанням його інфраструктури. Технологія комплексної переробки фільтрату пройшла санітарно-епідеміологічну експертизу в Інституті гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзеєва АМН України. Цим же Інститутом погоджено розроблене на основі вищезгаданої технології техніко-економічне обґрунтування “Впровадження модернізації технологічного комплексу підготовки, переробки та знешкодження фільтраційних вод полігону ТПВ № 5 в с. Підгірці”. Як результат – одержано Висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи від 14.08.2008 р. за № 05.03.02-07/52262. Для утилізації концентрованого залишку розроблено декілька способів, які в свою чергу пройшли відповідну експертизу і можуть бути застосовані в єдиному виробничому циклі.

## Введення в культуру *in vitro* та отримання калусної та суспензійної культури барвінку малого *Vinca minor L.*

*О.В. Булко, Л.Г. Льошина, А.П. Галкін*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ біоінженерії (№ 7)*

Отримання фармацевтичних препаратів з лікарських рослин можливе не лише з нативних рослин, а й з культури клітин *in vitro*. Перевагою такого процесу є нарощування біомаси рослини незалежно від природних умов, екологічна чистота і стерильність одержаних препаратів.

Протягом останніх років у нашому відділі було отримано ряд культур *in vitro* і калусів лікарських рослин, серед яких і барвінок малий (*Vinca minor L.*), що є продуцентом ряду важливих для фармацевтичної промисловості речовин, таких, як алкалоїди, флавоноїди, сапоніни, рутини, каротин, органічні кислоти та ін. Перспективною є розробка промислової біотехнології отримання вторинних метаболітів *Vinca minor L.*

В результаті проведеної роботи нами було введено в культуру *in vitro* і підібрані умови культивування барвінку малого, отримано калусну і суспензійну культуру й оптимізовані умови їх субкультивування. Аналіз ростових і цитоморфологічних параметрів суспензійної культури барвінку малого свідчить про її життєздатність і стабільність.

За допомогою ТШХ проведена порівняльна характеристика накопичення алкалоїда вінкаміна в нативній рослині і отриманій культурі клітин. Результати показали значне зниження синтезу вінкаміна при переході клітин до дедиференціації.

Надалі ми плануємо провести роботу з одержання культури клітин барвінку з підвищеним рівнем продуктивності вінкаміну.

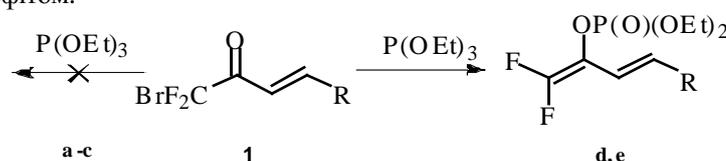
УДК 547.466.3

## Взаємодія $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів з фосфітами

*К.В. Тарасенко, І.І. Герус*

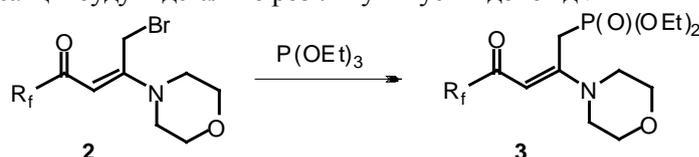
*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ тонкого органічного синтезу (№ 1)*

Раніше нами була вивчена взаємодія хлоридифлуорометилівмісних енонів з триетилфосфітом. Продовжуючи наші дослідження, були вивчені реакційна здатність та напрямок реакції дифлуоробромометил  $\beta$ -аміновінілкетонів з триетилфосфітом.



	a	b	c	d	e
R					

Також нами були вивчені реакційна здатність та напрямок реакції флуоровмісних  $\gamma$ -бромо- $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів 2 в реакціях з фосфітами. Було отримано ряд флуороалкіловмісних фосфонатів 3 які є прихованими 1,3-дикарбонільними сполуками та вивчені межі їх застосування в реакціях гетероциклізації з бінуклеофілами. Особливості протікання реакцій будуть детально розглянуті в усній доповіді.



## Підвищення ефективності сучасних каталізаторів шляхом селективної дезактивації їх зовнішньої поверхні

*Ю.Г. Волошина, Л.К. Патриляк*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ каталітичного синтезу (№ 10)*

Каталізаторами таких провідних процесів нафтопереробки та нафтохімії як крекінг нафтових фракцій, алкілювання бензолу олефінами, ізомеризація *n*-парафінів, *para*-диспропорціонування моноароматичних вуглеводнів є кислотні цеоліти. Їх використання базується на великій (до 1000 м<sup>2</sup>/г цеоліту), переважно внутрішньопористій, активній поверхні, можливості широкого варіювання кислотних характеристик і регулярності пористої структури, що забезпечує форм-селективність перетворень.

Однак існує фактор, який може нівелювати всі достоїнства цеолітних каталізаторів. Це – активність зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. Так, зовнішньоповерхнєве коксоутворення матиме своїм наслідком блокування доступу реагуючих молекул всередину цеолітних пор, в результаті чого значна частина внутрішньопористої поверхні каталізатора залишатиметься невикористаною. Крім того, зовнішньоповерхнєва активність може призводити до небажаних перетворень цільових продуктів, селективно сформованих всередині цеолітних пор.

Авторами запропоновано спосіб підвищення селективності цеолітних каталізаторів шляхом цілеспрямованої селективної дезактивації їх зовнішньої поверхні. Ефективність даного прийому продемонстровано на прикладі реакцій алкілювання ізобутану бутенами, а також диспропорціонування толуолу до бензолу та *para*-ксилолу. Зроблено висновок, що запропонований підхід має загальне значення для цеолітних каталізаторів інших карбоній-іонних процесів.

УДК 665.64.097.3: 542.973.8: 541.128.5

## Особливості динаміки дискретно-послідовного мікроокиснення коксу в дезактивованих цеолітних каталізаторах

*В.В. Іваненко, М.В. Охріменко, Ю.Г. Волошина, Л.К. Патриляк*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ каталітичного синтезу (№ 10)*

Коксоутворення є побічною реакцією, яка супроводжує перетворення вуглеводнів на кислотних формах цеолітів. Для досягнення належної повноти використання активного ресурсу каталізатора бажано запобігати утворенню коксу на зовнішній поверхні цеолітних кристалів, оскільки такий кокс, блокуючи входи до цеолітних пор, позбавляє участі в каталітичних перетвореннях обширні внутрішньопористі активні ділянки каталізаторів. З цих позицій важливо диференціювати кокс на зовнішньо- і внутрішньоповерхневий. Існуючі методи не дозволяють цього зробити.

Методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу вивчено динаміку його випалювання в координатах “маса випаленого коксу” – “число імпульсів кисню”, а також динаміку зміни співвідношення Н/С залежно від числа імпульсів кисню в процесі випалювання. На обох типах закономірностей виявлено екстремальні точки або ділянки, які дозволяють диференціювати кокс не лише на зовнішньоповерхневий і внутрішньопористий, але й визначити його локалізацію по окремих елементах цеолітної структури.

Інформація щодо локалізації коксу в мікрочастинках цеолітів є необхідною для здійснення модифікації цеолітних структур в напрямі селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних мікрочастин з метою мінімізації зовнішньоповерхневого коксоутворення, недопущення цим самим блокування коксом входів до цеолітних пор і забезпечення максимального використання внутрішньопористих активних центрів.

## Исследование влияния протонного потока на процесс гидрогенизации гетероциклических соединений

*Д.С. Каменских, В.А. Бортнишевский, В.О. Евдокименко,  
С.Л. Мельникова, Ю.В. Киселев*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
лаборатория цеолитных катализаторов и сорбентов (№ 26)*

Для проведения исследований был создан высокотемпературный протонный генератор, позволяющий обеспечивать различную интенсивность потока протонов в конденсированных средах. Генератор является неотъемлемой частью каталитической установки, на которой исследованы процессы гидрогенизации фурфурола, тиофена и хинолина как модельного сырья. Исследование проводили при температуре 270 °С, давлении 4,0 МПа и массовой скорости подачи сырья 3 час<sup>-1</sup>.

Установлено, что поток протонов существенно повышает интенсивность протекающих процесса. Наиболее ощутимый эффект достигнут при исследовании конверсии тиофена в ациклические углеводороды. В частности, при температуре 270 °С и давлении 4,0 МПа в присутствии протонного тока получены результаты, идентичные тем, которые достигаются при температуре 350 – 360 °С в безтоковом режиме. Изменение силы протонного тока от 0 до 100 мА позволяет повысить степень обессеривания тиофена в 6 раз.

Результаты проведенной работы показали, что с помощью протонного тока можно регулировать концентрацию атомарного водорода на поверхности катализатора и тем самым влиять на эффективность процессов гидрогенизации гетероциклических соединений.

УДК 544.773.2.023.2:66.095.53

## Спосіб хлорування ненасичених сполук в тонких плівках

*В.П. Коношенко*

*Институт біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
лабораторія антикорозійних покриттів (№ 20)*

Характерною особливістю асиметричних молекул органічних речовин в поверхневих адсорбційних шарах є орієнтація відносно межі поділу фаз та підвищена концентрація. Властивості адсорбційних шарів на межі поділу фаз використовуються практично в реакціях міжфазної поліконденсації. Реакції, як правило, проходять швидко, з високою селективністю. В даній роботі зроблена спроба застосування властивостей поверхневих адсорбційних шарів в органічному синтезі.

В якості об'єкту дослідження, обрано відомі реакції спряженого хлорування 3-сульфолену, алілтриметиламоній-перхлорату та стиролу в протонних розчинниках. Реакції, згідно даному способу, проводять в тонких плівках високократної піни, яка містить в якості дисперсного середовища – розчин ненасиченої сполуки в воді, а в якості дисперсної фази – хлор або суміш хлору з повітрям. Реакцію проводять в пінному реакторі, який забезпечує кратність піни до 1500. Товщина плівок високократної піни коливається в межах від кількох десятків до кількох сотень нанометрів.

Встановлено, що при хлоруванні ненасичених сполук в тонких плівках високократної піни, утвореної водними розчинами ненасичених сполук, внаслідок підвищення концентрації реагентів вихід хлоргідрину підвищується на 15–20 %; вихід побічного продукту – діхлориду зменшується в 10–15 разів; зменшується кількість забруднених хлористим воднем стічних вод. Запропонований спосіб спряженого хлорування ненасичених сполук в тонких плівках є прикладом практичного застосування властивостей поверхневих адсорбційних шарів в органічному синтезі. Спосіб може бути застосований для синтезу інших практично важливих продуктів в хімічній та біотехнологічній промисловості.

## Ліпоксигеназна активність з проростків кукурудзи в умовах осмотичного стресу

*В.М. Коніч, О.В. Харченко*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
відділ молекулярних механізмів регуляції метаболізму клітини (№ 5)*

Досліджено активність ліпоксигеназ (ЛО) в мезокотилі проростків кукурудзи гібриду Говерла МВ в умовах осмотичного стресу (ОС). Активність ЛО – L1 та L2 визначали в реакції окиснення лінолевої кислоти (ЛК) відповідно в безміцелярній (20 мкМ ЛК, рН = 7) та міцелярній системах (0,02 % Lubrol PX, 100 мкМ ЛК, рН = 6).

Встановлено, що в умовах ОС (0,2 М NaCl) активність L1 в перші 2–4 години зменшувалась на 16–18 %. Максимум активності L1 спостерігався на 6 годину – 110 % від контролю, після чого активність знову різко знижувалась на 37 та 59 %, на 8 та 24 годину відповідно. Натомість активність L2 становила по відношенню до контролю 93; 64; 76; 83 та 91 % відповідно на 2, 4, 6, 8 та 24 годину.

Таким чином, зміни активностей L1 та L2 в умовах ОС мали різнонаправлений характер, що може бути наслідком інтенсифікації різних ЛО шляхів, в тому числі шляху утворення жасмонової кислоти, та впливу біологічно-активних сполук, які входять до складу мембран, зокрема, фосфатидної кислоти, яка у концентрації 5–50 мкМ впливала на перебіг реакції окиснення ЛК в присутності L1 та L2, що свідчить про її можливу участь в підтриманні певного рівня ліпоксигеназних метаболітів при адаптації рослинної клітини до несприятливих умов зовнішнього середовища, в тому числі до ОС.

УДК 547.241

## Фосфонові кислоти з фрагментом ізоіндолін-1-ону

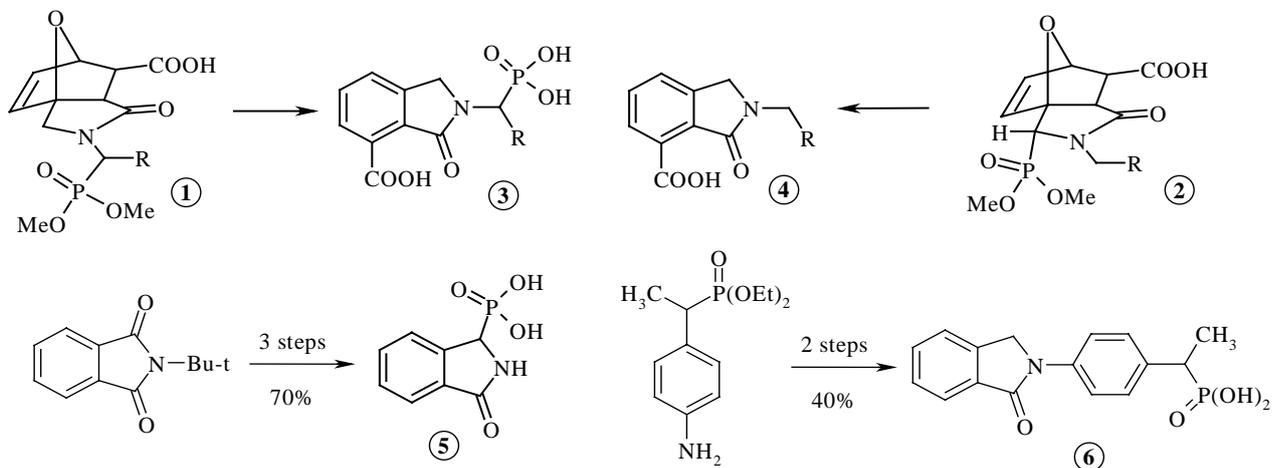
*Г.О. Качковський, О.І. Колодяжний*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ синтезу фізіологічно-активних сполук (№ 18)*

За реакцією тандемного ацилювання-[4+2]-циклоприєднання нами було синтезовано ізомерні епоксидіоліфосфонати 1 і 2. Вивчено їхню стереохімію. Ароматизацією фосфонатів 1 було одержано фосфонові кислоти з фрагментом ізоіндолін-1-ону 3. Спроба провести ароматизацію фосфонатів 2 привела до дефосфорилування і одержання сполук 4. Запропоновано механізм дефосфорилування.

Тристадійним синтезом із загальним виходом 70 % вперше одержано найпростіший представник ряду ізоіндолін-1-он вмісних фосфонових кислот – ізоіндолін-1-он-3-іл-фосфонову кислоту 5, яка є структурним аналогом бензо[с]піроглютамової кислоти.

Синтезовано фосфоновий аналог нестероїдного протизапального препарату індопрофену – фосфоноіндопрофен 6. Синтез реалізовано у дві стадії із загальним виходом 40 %.



## Полімеризація аніліну і поліанілін-полікарбонатні композити

*Ю.В. Носков, О.А. Пуд*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ електрохімії органічних сполук (№ 16)*

Одним з найбільш перспективних і досліджуваних електропровідних полімерів вважається поліанілін. Пов'язано це з його високими електропровідністю, стабільністю, сенсорними та іншими властивостями. Однак цей полімер дуже важко переробляється через жорстку структуру.

Покращити перероблюваність та механічні характеристики поліаніліну можна різними методами, наприклад: допуванням поліаніліну протонними кислотами з пластифікуючими властивостями або створенням композитів на його основі з промисловими полімерами. Ми поєднали обидва підходи на основі полімеризації аніліну в дисперсійному середовищі. Зокрема, встановили кінетичні параметри цього процесу і вплив на нього зовнішніх факторів, наприклад, кислотності реакційного середовища. Методами спектрофотометрії та потенціометрії досліджено особливості полімеризації аніліну в присутності неорганічної дисперсії карбиду кремнію. Доведено, що присутність дисперсії, як і збільшення кислотності реакційного середовища, скорочує індукційний період реакції полімеризації та збільшує її швидкість. Вивчено також процес формування поліаніліну в присутності полікарбонатної дисперсії та вплив на нього різних умов оточуючого середовища, зокрема ініціатору (окисника), допанту (кислоти) та температури. Отримано серії поліанілін-полікарбонатних композитів при різних умовах та проведено їх комплексне дослідження. Встановлено умови, які необхідні для формування даних композитів з найкращим поєднанням їх електрофізичних характеристик.

УДК541.65

## Сенсорний відгук поліанілін-поліетилентерефталатних композитів до аналітів різного походження

*Є.П. Дуборіз, О.А. Пуд*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ електрохімії органічних сполук (№ 16)*

Використанню поліаніліну (ПАНІ) як сенсору на різноманітні речовини присвячена велика кількість фундаментальних й прикладних досліджень. Це пов'язано з тим, що ПАНІ як в сольовій, так і в основній формі, здатен швидко взаємодіяти з основними та кислотними сполуками, відповідно змінюючи свої спектральні характеристики та електропровідність. Такі взаємодії можуть перебігати за двома механізмами: кислотно-основним та електронних взаємодій, що обумовлює можливість застосування його композитів в якості чутливого матеріалу до речовин з різним функціональним складом та властивостями. Але широкому промислому застосуванню ПАНІ в якості чутливого матеріалу для сенсорних систем перешкоджають його погані механічні властивості. Цю проблему можна вирішити створюючи композиційні матеріали ПАНІ з промисловими полімерами.

Нами створено такий сенсорний композиційний матеріал на основі поліаніліну – поліанілін-поліетилентерефталатний композит з розгалуженою поверхнею. Перевірено його чутливість до дії речовин неорганічної та органічної природи (аміак, органічних кислот, галогеновані аліфатичні алкани, та деякі ароматичні сполуки) у газовій фазі та отримано калібровочні залежності для них. Визначено вплив стану ПАНІ (допований/дедований) та аніону допанту на сенсорні властивості композиту. Показано кореляцію сенсорного відгуку композиту до аміаку в наступному ряду кислот-допантів: соляна < сірчана < фосфорна.

## Біодизельне паливо з повністю відновлювальної сировини

*М.В. Охріменко, В.В. Іваненко, І.А. Репецький, Л.К. Патриляк, К.І. Патриляк*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ каталітичного синтезу (№ 10)*

Сучасний високий рівень споживання традиційних енергоресурсів і пов'язані з цим економічні й екологічні проблеми спонукають до інтенсивних пошуків альтернативних джерел енергії. У випадку моторних палив заміником палива нафтового походження для дизельних двигунів значною мірою може стати біодизель – моноалкілестери жирних кислот.

У світовій практиці одержання біодизеля реалізовано на основі гомолітичної переестерифікації олій і жирів метиловим спиртом у присутності лужного каталізатора. Один з напрямків вдосконалення процесу полягає в заміні метанолу етанолом. Це дозволить зробити виробництво екологічно безпечним, а сировинну базу перевести в ряд повністю відновлювальної. Проте головною перешкодою є відсутність у реакційній суміші етанольної переестерифікації тенденції до самочинного розшарування на естерову та гліцеринову фази.

Нами запропоновано технологію, яка дозволяє використовувати етиловий спирт як агент переестерифікації. Технологія включає стадію підготовки спирту та власне стадію переестерифікації за певних умов. Вперше одержано представницьку партію біодизельного палива етанольно-олійної основи, характеристики якої оцінено за українським і європейським стандартами для метанольного біодизеля. За всіма основними показниками етилові естери жирних кислот придатні для приготування стандартної суміші В20 з нафтовим дизельним паливом. Застосування В20 не вимагає спеціальної адаптації дизельного двигуна.

УДК 549.67: 665.652.4

## Вплив кислотних характеристик цеолітних каталізаторів на їх активність в алкілуванні ізобутану бутенами

*І.А. Репецький, Ю.Г. Волошина, К.І. Патриляк*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ каталітичного синтезу (№ 10)*

Параметри пористої структури та кислотні властивості цеолітів є тими основними характеристиками, які визначають їх вибір для застосування в ролі каталізаторів тих чи інших карбоній-іонних перетворень. Для алкілування ізобутану бутенами внутрішньопориста і зовнішньоповерхнева складові цеолітної кислотності по-різному важливі через особливості перебігу основної та побічних реакцій на активних центрах внутрішньої і зовнішньої поверхонь.

Ми вивчали вплив як внутрішньопористої, так і зовнішньоповерхневої кислотності зразків полікатион-декатіонованого цеоліту типу X на їх ефективність в алкілуванні ізобутану ізобутеном. Кількість активних центрів зовнішньої поверхні варіювали селективним ізоморфним заміщенням Al на Si з використанням тетрахлориду кремнію та гексафторсилікату амонію. Силу кислотних центрів змінювали термообробкою полікатионної форми цеоліту. Кислотність зразків оцінювали за ІЧ-спектрами і кривими термопрограмованої десорбції аміаку, а їх ефективність – за тривалістю роботи в реакції алкілування.

Найефективнішим виявився каталізатор селективного зовнішньоповерхневого знекислотнення, з кислотного спектру якого, крім того, вилучено центри надмірної сили, що характеризуються ІЧ-смугою поглинання при 3650 см<sup>-1</sup>. На такому зразку реакція вимушено переходить у внутрішньопористий простір, іде селективніше, а тривалість роботи каталізатора суттєво зростає.

## Влияние растворенных газов на взаимодействия катионных феназинов с нуклеиновыми кислотами

*Ю.В. Пивоваренко, А.М. Ляхов*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
лаборатория химии нуклеиновых кислот (№ 32)*

Показано, что взаимодействия между нуклеиновыми кислотами (НК) и катионными феназинами происходят в растворах, насыщенных водородом и в дегазированных, и не наблюдаются в растворах, насыщенных кислородом. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что с катионными феназинами взаимодействуют восстановленные НК и не взаимодействуют окисленные НК; было предложено классифицировать изучаемые взаимодействия как окислительно-восстановительные реакции между окислителями – катионными феназинами, и восстановителями – НК.

Гипо- и батохромные сдвиги видимых участков спектров поглощения катионных феназинов, наблюдаемые после добавления солей ДНК и РНК к их водным растворам, согласно теории цветности, свидетельствуют о химической модификации красителей.

Полученные результаты противоречат модели интеркаляции, традиционно используемой для описания таких взаимодействий, которая не учитывает результаты исследований, согласно которым пространство между плоскостями комплементарных оснований ДНК заполнено структурированной водой.

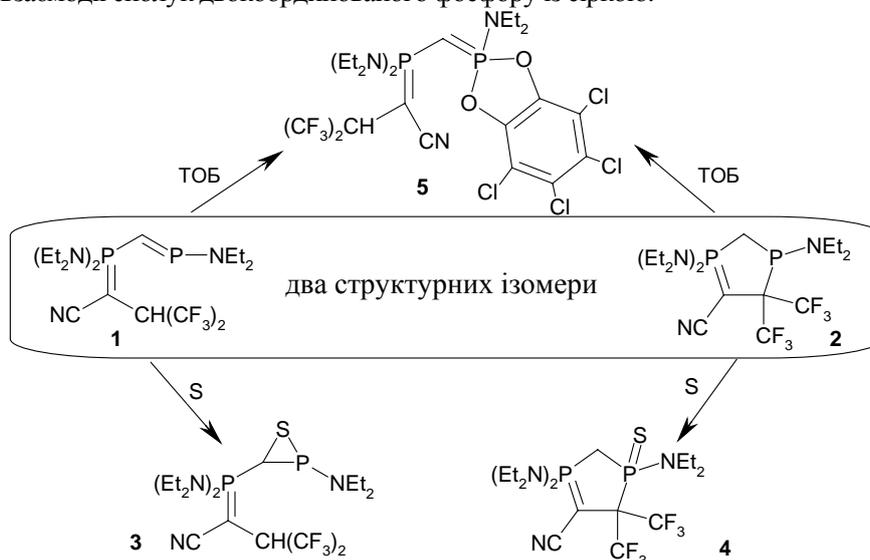
УДК 547.23

## Вивчення властивостей сполук, що містять P–C–P структурний фрагмент з різнокоординуваними атомами фосфору

*К.В. Турченко, В.Н. Андрушко, І.В. Шевченко*

*Институт біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ тонкого органічного синтезу (№ 1)*

Присутність різнокоординуваних атомів фосфору у сполуках, що містять P–C–P структурний фрагмент, іноді приводить до появи неочікуваних хімічних властивостей. Ми синтезували два структурних ізомери, фосфоалкен 1 та діазофосфол 2, які не зазнають конверсії один в одного. Ці сполуки можуть проявляти як подібні так і різні хімічні властивості. Наприклад, окиснення тетрахлоорортобензохіноном (ТОБ) веде до спільного продукту 5. Проте, їх сульфування призводить до утворення двох нових структурних ізомерів 3 та 4. Утворення тіафосфірану 3 є незвичайним прикладом взаємодії сполук двокоординованого фосфору із сіркою.



## Эффективность противозадирных присадок в различных дисперсионных средах

В.С. Пилявский, Г.А. Ковтун, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
отдел гомогенного катализа и присадок к нефтепродуктам (№ 14)*

Использование моторных топлив на основе этанола в бензиновых автомобильных двигателях позволит улучшить экологическую ситуацию и повысить экономическую безопасность Украины. Однако из-за низких трибологических характеристик этанола при работе на таком топливе существенно уменьшается ресурс двигателей.

Исследованы противозадирные свойства этанола в сравнении с бензином по методике ASTM D2783. Испытания проводили на четырехшариковом трибометре при скорости вращения 1500 мин<sup>-1</sup> и температуре 20 °С. Несущую способность топлив оценивали по величине критической нагрузки, до которой не наблюдалось задиров на инденторах. Показано, что несущая способность этанола в 6 раз меньше, чем у бензинов. Рассмотрены возможности повышения несущей способности этанольных топлив применением добавок и присадок. Исследована зависимость критической нагрузки ряда спиртов от их физико-химических показателей. Корреляции между вязкостью и несущей способностью низковязких спиртов не обнаружено. Выявлена корреляция между несущей способностью и плотностью исследованных соединений. Исследованы концентрационные зависимости влияния стандартной противозадирной металлокомплексной присадки бис(О,О'-диалкилдитиофосфат) цинка на несущую способность изооктана, *n*-октана и этанола. Во всех исследованных дисперсионных средах наблюдается одинаковый немонотонный характер данной зависимости. Положение максимума и максимальное значение несущей способности зависят от полярности дисперсионной среды. В неполярных средах максимальная несущая способность реализуется при меньшей концентрации присадки (0,2 % масс.), чем в полярной среде этанола (0,6 % масс.). При увеличении концентраций присадки выше указанных значений наблюдается снижение несущей способности исследованных сред.

Полученные результаты объяснены образованием надмолекулярных структур в дисперсионных средах, где структурообразующими центрами являются наноразмерные частицы присадки. Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии”.

УДК 541.515:547.56:541.128

## Антиокислювальні властивості нанорозмірних часток

Г.А. Ковтун, Е.В. Полункін, Т.М. Каменєва, Р.С. Жила, В.С. Пилявський,

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів (№ 14)*

Ефективність дії інгібіторів та їх антиокислювальні властивості оцінювалися за розробленою кінетичною моделлю тестування антиоксидантів методом волюмометрії. Нами встановлено, що досліджені антиоксиданти (феноли, аміни, хінони) працюють як реагенти стехіометричної (одноразової) дії. Пошук антиоксидантів багаторазової дії – інгібіторів каталітичної дії – привів до вивчення комплексних сполук, поліядерних кластерів та наночасток металів. Виявлена висока каталітична активність наночасток, а також значна роль лігандного оточення в ефективності каталітичної дії кластерів (лігандами можуть виступати молекули субстрату окиснення – “ефект матричної ізоляції”).

Вперше доведено катализ диспропорціонування різних за будовою пероксильних радикалів ROO• гігантським кластером паладію та поліядерними комплексами металів. Запропонована схема механізму диспропорціонування за рахунок координації пероксильного радикалу нанокластером, де кластер металу виконує роль “електронного медіатора” між двома радикалами. Обрив ланцюгів окиснення бензилового спирту на поліядерних комплексах металів протікає за участю тільки пероксильних радикалів.

Досліджено антиоксидантну ефективність нанокарбонових кластерів вільного фулерену C<sub>60</sub> та екзомодифікованих фулеренів. Вперше виявлено підвищення інгібуючої дії у нанокластерів фулерену C<sub>60</sub> за рахунок екзомодифікації.

Роботу виконано в рамках Комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології”.

## Вплив 24-епібрассиноліду та абсцизової кислоти на фосфорилування і біосинтез білків рослинної клітини при низькотемпературному та осмотичному стресі

*Т.Д. Скатерна, О.В. Харченко, С.В. Кретинін,  
\*Н.М. Чащина, \*Р.П. Літвіновська, \*В.О. Хрінач, В.С. Кравець*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ молекулярних механізмів регуляції метаболізму клітини (№ 5)  
\*Інститут біоорганічної хімії НАН Білорусі, вул. Купрєвіча, 5/2, Мінськ, Білорусь, 220141*

Фітогормони абсцизова кислота (АБК) та брассиностероїди (БР) підвищують стійкість рослин до осмотичного (ОС) та низькотемпературного стресу (НТС). Зміни у фосфорилуванні та біосинтезі білків у проростках кукурудзи відслідковували методом електрофоретичного розділення за денатуруючих умов. При інкубації проростків кукурудзи у присутності  $^{33}\text{P}$ -ортофосфату та АБК або за дії ОС (манітол-індукованого) виявлено зростання включення  $^{33}\text{P}$  у поліпептидах 25, 23, 15 кДа та зменшення у 100, 90, 73, 30, 20 кДа. Обробка проростків кукурудзи АБК за дії НТС викликає зростання фосфорилування поліпептидів (ФП) та індукує появу білків 52, 38, 36 кДа. В умовах НТС змінювався спектр ФП – зменшувалась кількість поліпептидів з включеним  $^{33}\text{P}$ , хоча індукувалось включення  $^{33}\text{P}$  у ряд білків (164, 132, 57, 52, 40, 38, 36 кДа).  $10^{-7}$  М 24-епібрассинолід на фоні НТС (10 °С, 5 годин) викликав перерозподіл  $^{33}\text{P}$  та значне фосфорилування низькомолекулярних пептидів. Дослідження біосинтезу білку при інкубації проростків кукурудзи із сумішшю  $\text{C}^{14}$ -амінокислот за умов НТС та 24-епіБР показало, що 24-епіБР стимулював біосинтез білків на 18 та 36 год. при 24 °С, а за умов НТС (36 годин) спостерігалось індукція поліпептидів 144, 100, 90 та 55 кДа. Зроблено висновок, що АБК та 24-епіБР обумовлюють адаптацію рослин до дії стресових чинників шляхом змін у фосфорилуванні та біосинтезі білків.

Робота підтримана грантом ФФД України № Ф14/247-2007.

УДК 541.49:541

## Хроматографічне дослідження комплексоутворення каліксаренів з екологічно небезпечними та біологічно активними сполуками

*О.І. Кальченко, С.О. Черенок\*, Р.В. Родік\*, В.І. Бойко \*,  
С.І. Мірошніченко\*, А.Б. Драпайло\*, В.І. Кальченко\**

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
\*відділ молекулярних механізмів регуляції метаболізму клітини,  
відділ біоінженерії*

Каліксарени широко використовуються як молекулярна платформа при розробці штучних рецепторів для селективного зв'язування катіонів, аніонів та органічних молекул. Різноманітність властивостей цих сполук потребує застосування різноманітних фізико-хімічних методів їх дослідження, одним з яких є високоефективна рідинна хроматографія. У даній роботі проведено систематичне дослідження хроматографічної поведінки ряду калікс[*n*]аренів ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) [1] та їх комплексоутворюючих властивостей [2–4] по відношенню до екологічно небезпечних та біологічно активних органічних сполук. Визначені константи стійкості комплексів, встановлено зв'язок між структурою каліксаренів та їх рецепторними властивостями.

1. Lipkowski J., Kalchenko O.I., Slowikowska J., Kalchenko V.I., Lukin O.V., Markovsky L.N., Nowakowski R. *J. Phys. Org. Chem.*, **11** (1998), 426.
2. O.I. Kalchenko, F. Perret and A.W. Coleman. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2001) 258–263.
3. O.I. Kalchenko, E. Da Silva and A.W. Coleman. *J. Incl. Phenom.*, **43**, (2002) 305–310.
4. R. Baudry, O. Kalchenko, I. Dumazet-Bonnamour, F. Vocanson, R. Lamartine. *J. Chrom. Sci.*, **41**, (2003) 157–163.

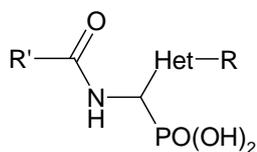
## *In silico* дослідження потенційних інгібіторів протеїнтирозинфосфатаз

Танін В.О.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
відділ механізмів біоорганічних реакцій

Протеїнтирозинфосфатази (РТР) є важливими регуляторами клітинних функцій і визнаними фармакологічними мішенями для дослідження біоактивних сполук та потенційних лікарських засобів. Метою цієї роботи була оцінка методами комп'ютерного моделювання нових похідних  $\alpha$ -гетерил- $\beta$ -амінофосфонових кислот як нових інгібіторів РТР-1В і РТР- $\beta$ .

Дослідження проводили за допомогою програми QXP/FLO+ з використанням рядів енантімерних сполук, які відрізнялися природою гетерильних залишків і замісників R та R'.



Аналіз розрахункових даних показав, що оптимальна модель стереоселективної взаємодії інгібітора з активним центром ферменту включає вимоги до природи фрагменту, біоізостеричного стосовно тирозинфосфатної ділянки природного білкового субстрату, а також до структурних особливостей замісника, що розташовується разом з гетериламінофосфонатною „платформою” поза межами каталітичної „кишені”. На основі аналізу структури і прогнозованої біоактивності запропоновано напрями можливої функціоналізації  $\alpha$ -гетерил- $\beta$ -амінофосфонових кислот з метою синтезу ефективних і селективних інгібіторів РТР-1В і РТР- $\beta$ .

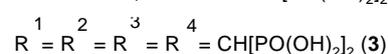
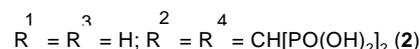
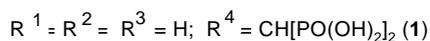
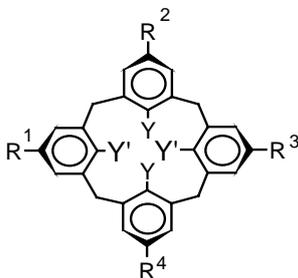
Робота виконана у співпраці з В.Ю. Танчуком, В.С. Броварцем та А.І. Вовком.

## Макроциклічні інгібітори фосфатаз

Кононець Л.А.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ механізмів біоорганічних реакцій

Протеїнтирозинфосфатази є перспективними мішенями для синтетичних фосфонових кислот як потенційних біорегуляторів. В даній роботі демонструється новий підхід до конструювання інгібіторів протеїнтирозинфосфатаз, що включає використання макроциклічної платформи, на верхньому ободі якої закріплено біоізостеричний фосфонатний фрагмент. В цьому зв'язку було вивчено інгібуючу дію калікс[4]аренметиленбісфосфонових кислот **1-3** на активність протеїнтирозинфосфатази из *Yersinia enterocolitica*.



Ефективність інгібування ферменту зростає при переході від 4-гідроксифеніл-метиленбісфосфонату до каліксаренметиленбісфосфонових кислот в ряду:  $3 < 1 < 2$ . Аналіз кінетичних даних показав, що калікс[4]аренфосфонати **1** і **2** інгібують протеїнтирозинфосфатазу за конкурентним типом зі значеннями констант в мікро-молярному діапазоні.

На основі результатів комп'ютерних розрахунків (програма QXP/FLO+) вивчено можливі способи зв'язування та запропоновано механізми утворення комплексів макроциклічних інгібіторів з ферментом.

Робота виконана за фінансової підтримки УНТЦ (проект 3558) та у співпраці з В.Ю. Танчуком, А.І. Вовком, В.П. Кухарем (ІОНХ НАН України), а також В.І. Кальченком та С.О. Черенком (ІОХ НАН України).

## Дослідження протонної провідності високотемпературних мембран на основі дегідрохлорованого полівінілхлориду

*І.І. Полтавцев\**, *Д.С. Каменських*, *В.О. Євдокименко*, *В.А. Бортишевський*

*\*Національний університет “Києво-Могиллянська академія”  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України*

З розвитком паливних елементів як альтернативних джерел енергії зростає необхідність створення нових високотемпературних протонопровідних матеріалів, які б дозволяли використовувати в комірниці недорогі анодні каталізатори окиснення, а в якості палива – не лише водень, а й інші гідрогеновмісні сполуки. Наявні протонопровідні мембрани термостійкі лише до температур 160–180 °С.

У поданій роботі проведені дослідження протонної провідності на композиційній мембрані в діапазоні температур 200–400 °С. Мембрана була виготовлена на основі термостійкої еластичної пористої тканини “Кевлар”. Протонопровідний матеріал, виготовлений шляхом дегідрохлорування полівінілхлориду за температур 400–430 °С протягом 6 годин в струмені водню, припресовувався до обох боків основи під тиском 250 атм.

Вимірювання протонної провідності продукту дегідрохлорування полівінілхлориду здійснювали у водневому середовищі при постійному струмі. Досліджувану мембрану розміщали між двома електродами, у якості яких використовували нанесений алюмонікельмолібденовий каталізатор. Утворені на катоді внаслідок розщеплення молекулярного водню до атомарного та іонізації останнього протони інжектували крізь мембрану до анода, де відновлювались електронами з зовнішнього ланцюга. Протонний струм крізь мембрану фіксувався електрометром В7-4Е. Протонна провідність мембрани зростала з температурою і за температури 400 °С складала  $2,5 \cdot 10^{-5}$  См/см.

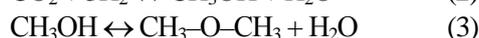
УДК 542.057

## Вплив води на процес синтезу ДМЕ

*Н.Ю. Хімач*, *В.О. Євдокименко*, *Д.С. Каменських*, *В.А. Бортишевський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
вул. Харківське шосе, 50, 02160, Київ, Україна, e-mail: kam04@mail.ru*

В основі синтезу диметилового етеру (ДМЕ) лежить взаємодія оксидів вуглецю (СО та СО<sub>2</sub>) і водню за реакціями:



Крім того, має місце також рівноважна реакція водяного газу :



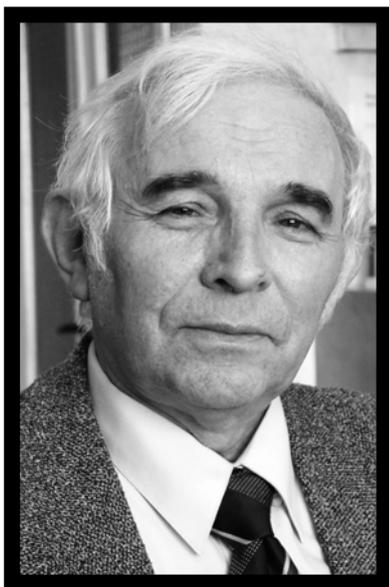
Термодинамічна рівновага реакції (4) залежить від рівноважної реакції (1) і (2). Простий аналіз вищенаведених реакцій вказує на негативну роль утворюваної води як при синтезі метанолу, диметилового етеру, так і при перетворенні монооксиду вуглецю у менш активний двооксид вуглецю за реакцією (4). Реакція (4) цікава ще тим, що дозволяє задіяти двооксид вуглецю у процес отримання метанолу та ДМЕ. Останній процес цікавий тим, що одержати та очистити СО<sub>2</sub> значно простіше ніж СО.

Подана робота присвячена дослідженню перебігу реакції (4) на мідно-цинково-алюмінієвих оксидних каталізаторах при низьких ступенях конверсії сумішей Н<sub>2</sub>/СО<sub>2</sub> = 2,66 та Н<sub>2</sub>/СО = 1,6 в діапазоні температур 200–240 °С, при тиску 4,0 МПа та об’ємній швидкості  $v = 500$  год<sup>-1</sup>.

Отримані залежності вказують на те, що на каталізаторі протікає реакція (4) і вміст та шлях накопичення води при збільшенні температури дуже незначно змінюється в залежності від складу вихідної суміші. Концентрація води в продуктах реакції дещо вища (на 0,014 %) у випадку використання суміші Н<sub>2</sub>/СО у порівнянні з Н<sub>2</sub>/СО<sub>2</sub>, де концентрація її була на рівні 0,023 % при 240 °С.

Проведення дослідження протягом 6 годин показало відсутність отруйного ефекту СО<sub>2</sub> в синтезі метанолу та ДМЕ, який був раніше показаний різними авторами. Робота каталізатора була стабільною протягом більше, ніж 40 годин. Дослідження протікання реакції на чистій суміші Н<sub>2</sub>/СО також показали, що немає необхідності вводити додатковий СО<sub>2</sub> як активатор активних центрів, оскільки СО<sub>2</sub> утворюється за реакцією (4).

В роботі показано, що вода у процесі конверсії “синтез-газ” в ДМЕ відіграє одну із ключових ролей у складному ланцюгу перетворень.



## Пам'яті професора Драча Б.С.

26.02.1938 – 02.07.2009

2 липня 2009 р. після тяжкої хвороби на 72 році пішов з життя Борис Сергійович Драч – визначний вчений, який вніс вагомий вклад у розвиток сучасної органічної хімії.

Народився 26 лютого 1938 р. в с. Попівка Карлівського району на Полтавщині. В 1954 р. вступив до Львівського державного університету, у якому після закінчення працював до 1961 р. на кафедрі органічної хімії. В 1961–1964 рр. навчався в аспірантурі Інституту органічної хімії (ІОХ) АН УРСР, в 1965 р. захистив кандидатську дисертацію “Взаємодія алифатичних амінів та  $\alpha$ -амінокислот з п'ятихлористим фосфором”. Впродовж 1967–1969 рр. працював старшим викладачем кафедри мономерів і полімерів Київського державного університету імені Тараса Шевченка, а відтак повернувся в ІОХ АН УРСР на посаду старшого наукового співробітника відділу фосфорорганічних сполук.

Докторською дисертацією Б.С. Драча “N- $\alpha$ -хлоралкіламіди та їх похідні” (1979 р.) було закладено основи нового наукового напрямку – хімії поліфункціональних азотовмісних реагентів. Цей напрям протягом 30 років успішно розвивався Борисом Сергійовичем і його численними учнями, а досягнуті результати суттєво розширили можливості тонкого органічного синтезу.

З 1986 р. Борис Сергійович очолював відділ хімії піримідинових основ Відділення біоорганічної хімії ІОХ АН УРСР, який у 1989 р. реорганізовано у відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

Б.С. Драч був визнаним фахівцем у галузі органічної та біоорганічної хімії, а також хімії елементоорганічних сполук. Він уперше розробив зручні й доступні, в тому числі препаративні методи одержання функціональних похідних різноманітних гетероциклічних систем: нових азото-, фосфоро- та сірковмісних реагентів, які виявились незамінними в синтезах невідомих раніше гетероциклів з високою біологічною активністю. Ним сформульовано концепцію гетероциклічних фосфонієвих синтезів.

Борисові Сергійовичу були притаманні широта наукових інтересів, глибока ерудиція, вміння знаходити оригінальні напрями досліджень і нові методологічні підходи. Він першим в Україні розпочав систематичне вивчення амідолікуючих засобів і запропонував оригінальні методи їх використання в тонкому органічному синтезі. Ці методи високо оцінено науковцями Росії, Великобританії, Німеччини, США.

Під керівництвом вченого розроблено технології одержання низки практично важливих речовин – замінників цукру для хворих на діабет, кардіопрепаратів нового покоління, регуляторів росту злакових культур. Серед синтезованих Б.С. Драчем і його учнями сполук виявлено високоактивні інсектициди, бактеріциди, фунгіциди.

Проф. Б.С. Драчем створено школу органіків і біоорганіків, результати діяльності якої збагатили хімічну науку. Це понад 350 статей, 3 монографії, 14 патентів. Міжнародна спільнота широко обізнана з науковим доробком Бориса Сергійовича. Його ідеї реалізуються в ряді проектів і розробок, у тому числі й тих, які фінансуються Українськими та міжнародними науковими фондами.

Фундаментальні дослідження Борис Сергійович органічно поєднував з педагогічною і науково-організаційною діяльністю. До нього тяглась талановита молодь, яку він дбайливо виховував. Серед учнів Бориса Сергійовича 4 доктори і понад 20 кандидатів наук. З вдячністю згадують його жорстку, але доброзичливу вимогливість дисертанти, роботи яких він опонував. У 2008 р. Б.С. Драча відзначено нагородою НАН України “За підготовку наукової зміни”.

Б.С. Драч брав участь у роботі численних учених і експертних рад, редколегій наукових видань, термінологічної комісії НАН України з хімії.

Борис Сергійович був глибоким знавцем і популяризатором поезії, народної пісні, тонким цінителем природи й мистецтва. Ним укладено й видано збірки пісень Трускавецького хору, які пішли в народ, і зібрані в них перлини набувають всеукраїнського звучання. Завдяки йому побачила світ чудова поезія І. Зінченка. Ним створено унікальні фотопейзажі, які нагадують колегам і друзям про свого творця.

Борис Сергійович прожив недовге, але надзвичайно насичене життя. Світла пам'ять про нього – талановитого вченого, організатора науки, вчителя, чуйної, доброї та принципової людини – назавжди збережеться в серцях його учнів, колег і друзів.

## 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. ВИНТИ № 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

<b>Криль А.А., Прудюс С.В., Брей В.В.</b> Изучение конверсии изобутан-изобутанольной смеси в углеводороды $i-C_8$ на кислотных катализаторах.....	1
<b>Старух Г.Н., Левицкая С.И., Мутовкин П.О., Брей В.В.</b> Глицеролиз рапсового масла на MgO-содержащих катализаторах.....	4
<b>Волошина Ю.Г., Патриляк К.И., Охрименко М.В., Репецкий И.А., Патриляк Л.К., Манза И.А., Иваненко В.В.</b> Этаноллиз рапсового масла на цеолитных катализаторах широкого спектра кислотности .....	8
<b>Поп Г.С., Бодачевская Л.Ю., Малая Р.И.</b> Трансамидирование жирных кислот и триглицеридов масел оксиэтилированными этилендиаминами.....	12
<b>Ищенко Е.В., Силенко П.М., Захарова Т.М., Яцимирский А.В., Шлапак А.Н.</b> $Cu_2(OH)_3NO_3$ , нанесенный на SiC, как активный катализатор окисления CO .....	18
<b>Ищенко Е.В., Мацуц Л.Ю., Гайдай С.В., Вовченко Л.Л., Карташова Т.В.</b> Влияние условий формирования оксидного Cu-Co-Fe катализатора, нанесенного на ТРГ, на его активность в реакции окисления CO.....	22
<b>Манойло А.М.</b> Вязкость как основной управляемый параметр технологических процессов производства присадок к маслам.....	27
<b>Шаповал Г.С., Кругляк О.С., Кузнецова Т.Ю., Соловьев В.В., Нестюк Н.В.</b> Электрокаталитическое окисление природных эндогенных антиоксидантов .....	31
<b>Волошина Ю.Г., Репецкий И.А., Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Охрименко М.В., Иваненко В.В.</b> Новые подходы к селективной дезактивации внешней поверхности кислотных цеолитов .....	39
<b>Пилявский В.С., Ковтун Г.А., Полункин Е.В., Каменева Т.М.</b> Влияние металлокомплексных присадок на несущую способность дисперсионных сред.....	45
<b>Суховеев В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.А., Суховеев А.В.</b> Исследование зависимости биоцидной активности металлохелатов с N-, O- или S-гетероатомами в координационном узле от их строения .....	48
<b>Бодачевская Л.Ю.</b> Трансамидирование фосфатидного концентрата высокомолекулярными первичными аминами фракции $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$ .....	52
<b>Выхрестюк Н.И., Ищук Ю.Л., Дидковский В.Е., Ткаченко Д.А., Лютый С.М.</b> Масс-спектрометрия и ультрафиолетовая спектроскопия в исследовании состава и содержания полициклических ароматических углеводородов в топливах, их компонентах и газовых выбросах из двигателей.....	58
<b>Шкарапуга Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П., Даниленко В.В.</b> Оценка температурного режима экструдера для нанесения адгезива .....	67
<b>Небесный Р.В., Ивасив В.В., Жизневский В.М., Шибанов С.В.</b> Газофазно-каталитическая конденсация формальдегида с уксусной кислотой.....	70
<b>Жизневский В.М., Гуменецкий В.В.</b> Кинетика окислительного аммонолиза пропилена на Fe-Te-Mo-O <sub>x</sub> -катализаторе .....	72
<b>Редькина А.В., Хоменко К.Н., Коновалова Н.Д., Оранская Е.И.</b> Дегидрирование пропана на оксиде ванадия, нанесенном на титанаэросил .....	76
<b>Пилявский В.С., Ковтун Г.А., Полункин Е.В., Гайдай О.А.</b> Улучшение смазывающих свойств этанольных моторных топлив.....	84
<b>Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К., Патриляк К.И.</b> Переэтерификация триглицеридов жирных кислот на твердых катализаторах .....	87
<b>Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю.</b> Каталитическое окисление метана на оксидах $V_2O_5$ , $Nb_2O_5$ и $Ta_2O_5$ , сформированных при восстановлении в водороде в присутствии Pt(Pd) .....	97
<b>Тычинин И.В., Поважный В.А., Мельничук А.В., Головки Л.В.</b> Особенности формирования пористого пространства наноструктурированных углеродных материалов в процессе темплатного синтеза .....	100
XXIV научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии (тезисы) .....	105
Памяти профессора Драча Б.С. ....	118
Правила для авторов.....	119

## Зміст

<b>Криль А.А., Прудіус С.В., Брей В.В.</b> Вивчення конверсії ізобутан-ізобутанольної суміші у вуглеводні $i-C_8$ на кислотних катализаторах.....	1
<b>Старух Г.М., Левицька С.І., Мутовкін П.О., Брей В.В.</b> Гліцероліз рапсової олії на MgO-вмісних катализаторах .....	4
<b>Волошина Ю.Г., Патриляк К.І., Охріменко М.В., Репецький І.А., Патриляк Л.К., Манза І.А., Іваненко В.В.</b> Етаноліз ріпакової олії на цеолітних катализаторах широкого спектру кислотності.....	8
<b>Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Мала Р.І.</b> Трансамідування жирних кислот і тригліцеридів олій оксіетилованими етилендіамінами .....	12
<b>Ищенко О.В., Силенко П.М., Захарова Т.М., Яцимирський А.В., Шлапак А.М.</b> $Cu_2(OH)_3NO_3$ , нанесений на SiC, як активний катализатор окиснення CO .....	18
<b>Ищенко Е.В., Мацуї Л.Ю., Гайдай С.В., Вовченко Л.Л., Карташова Т.В.</b> Вплив умов формування оксидного Cu-Co-Fe катализатора, нанесеного на ТРГ, на його активність в реакції окиснення CO.....	22
<b>Манойло О.М.</b> В'язкість як основний керований параметр технологічних процесів виробництва присадок до олів .....	27
<b>Шаповал Г.С., Кругляк О.С., Кузнєцова Т.Ю., Соловійов В.В., Нестюк Н.В.</b> Електрокаталітичне окиснення природних ендогенних антиоксидантів .....	31
<b>Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Іваненко В.В.</b> Нові підходи до селективної дезактивації зовнішньої поверхні кислотних цеолітів .....	39
<b>Пилявський В.С., Ковтун Г.О., Полункін Є.В., Каменєва Т.М.</b> Вплив металокомплексних присадок на несучу здатність дисперсійних середовищ.....	45
<b>Суховєєв В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., Суховєєв О.В.</b> Дослідження залежності біоцидної активності металохелатів з N-, O- або S-гетероатомами у координаційному вузлі від їх будови .....	48
<b>Бодачівська Л.Ю.</b> Трансамідування фосфатидного концентрату високомолекулярними первинними амінами фракції $C_{16-18}H_{33-37}NH_2$ .....	52
<b>Вихрестюк М.І., Іщук Ю.Л., Дідковський В.Є., Ткаченко Д.О., Лютий С.М.</b> Мас-спектрометрія і ультрафіолетова спектроскопія в дослідженні складу та вмісту поліциклічних ароматичних вуглеводнів в паливах, їх компонентах та газових викидах із двигунів.....	58
<b>Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П., Даниленко В.В.</b> Оцінка температурного режиму екструдера для нанесення адгезиву .....	67
<b>Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В.</b> Газофазно-каталітична конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою.....	70
<b>Жизневський В.М., Гуменецький В.В.</b> Кінетика окислювального амонілізу пропілену на Fe-Te-Mo-O <sub>x</sub> -катализаторі .....	72
<b>Редькіна А.В., Хоменко К.М., Коновалова Н.Д., Оранська К.І.</b> Дегідрування пропану на оксиді ванадію, нанесеному на титанаеросил .....	76
<b>Пилявський В.С., Ковтун Г.О., Полункін Є.В., Гайдай О.О.</b> Покращення мастильних властивостей етанольних моторних палив .....	84
<b>Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К., Патриляк К.І.</b> Переестерифікація тригліцеридів жирних кислот на твердих катализаторах .....	87
<b>Лісняк В.В., Яцимирській В.К., Киндер Т.Д., Болдирєва О.Ю.</b> Каталітичне окиснення метану на оксидах $V_2O_5$ , $Nb_2O_5$ та $Ta_2O_5$ , сформованих при відновленні у водні в присутності Pt(Pd) .....	97
<b>Тичинін І.В., Поважний В.А., Мельничук О.В., Головка Л.В.</b> Особливості формування поруватого простору наноструктурованих вуглецевих матеріалів в процесі темплатного синтезу .....	100
XXIV наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії (тези) .....	105
Пам'яті професора Драча Б.С.....	118
Правила для авторів.....	119

## Contents

<i>Kril A.A., Prudius S.V., Brei V.V.</i> Study of conversion of isobutane-isobutanol mixture into hydrocarbons <i>i-C<sub>8</sub></i> over acid catalysts.....	1
<i>Starukh G.M., Levitska S.I., Mutovkin P.O., Brei V.V.</i> Glycerolysis of rapeseed oil on MgO-containing catalysts.....	4
<i>Voloshyna Yu.G., Patrylak K.I., Okhrymenko M.V., Repetskyi I.A., Patrylak L.K., Manza I.A., Ivanenko V.V.</i> Ethanolysis of rapeseed oil on the zeolite catalysts of wide acidity spectrum.....	8
<i>Pop G.S., Bodachivska L.Ju., Mala R.I.</i> Transamidation of fat acids and oil threeglycerides by oxyethyl ethylendiamines.....	12
<i>Ischenko E.V., Sylenko P.M., Zakharova T.M., Yatsimirsky A.V., Shlapak A.M.</i> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> , supported on SiC, as active catalyst of the CO oxidation.....	18
<i>Ischenko E.V., Matzui L.Yu., Gayday S.V., Vovchenko L.L., Kartashova T.V.</i> The influence of the conditions of forming Cu-Co-Fe oxide catalyst supported by thermoexfoliated graphite on its activity in CO oxidation.....	22
<i>Manoilo A.M.</i> Viscosity as a main managed parameter for the technological processes of the oil additives production.....	27
<i>Shapoval G.S., Kruglyak O.S., Kuznetsova T.Yu., Soloviev V.V., Nestyuk N.V.</i> Electrocatalytic oxidation of natural endogenous antioxidants.....	31
<i>Voloshyna Yu.G., Repetskyi I.A., Patrylak K.I., Patrylak L.K., Okhrymenko M.V., Ivanenko V.V.</i> New approaches towards selective external surface deactivation of acid zeolites.....	39
<i>Piljavsky V.S., Kovtun G.A., Polunkin E.V., Kameneva T.M.</i> Influence of the metal complex additives on the load-carrying capacity of disperses mediums.....	45
<i>Sukhoveev V.V., Moskalenko O.V., Kovtun G.O., Sukhoveev O.V.</i> Investigation of the dependence of biocide action of metalohelats with N-, O- or S- heteroatom in coordination unit according to their structure.....	48
<i>Bodachivska L.Ju.</i> Transamidation of phosphatidic concentrate by high molecular primary amines fraction C <sub>16-18</sub> H <sub>33-37</sub> NH <sub>2</sub> .....	52
<i>Vykhrystyuk M.I., Ishchuk Yu.L., Didkovskiy V.E., Tkachenko D.A., Lyuty S.M.</i> Mass-Spectrometry and Ultraviolet Spectroscopy in Research into Composition and Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fuels, their Components and Gaseous Emission from Engines.....	58
<i>Shkaraputa L.N., Mitrokhina L.L., Morozova I.P., Danilenko V.V.</i> Assessment of extruder temperature condition for coating adhesive.....	67
<i>Nebesnyi R.V., Ivasyv V.V., Zhyznevskiy V.M., Shybanov S.V.</i> Gas phase catalytic condensation of formaldehyde with acetic acid.....	70
<i>Gyznevskiy V.M., Humenetskiy V.V.</i> Kinetics of propylene oxidative ammonolysis over Fe-Te-Mo-O <sub>x</sub> -catalyst.....	72
<i>Redkina A.V., Khomenko K.N., Konovalova N.D., Oranskaya E.I.</i> Dehydrogenation of propane over vanadium oxide supported on titanoaerosil.....	76
<i>Piljavsky V.S., Kovtun G.A., Polunkin E.V., Gaidaj O.A.</i> Improvement of the lubricating behaviors of ethanol fuel for car engines.....	84
<i>Voloshyna Yu.G., Patrylak L.K., Patrylak K.I.</i> Triglycerides of fatty acids transesterification on the solid catalysts.....	87
<i>Lisnyak V.V., Yatsimirsky V.K., Kinder T.D., Boldyrieva O.Yu.</i> Catalytic oxidation of methane over the oxides of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , formed at reduction with hydrogen in presence of Pt(Pd).....	97
<i>Tychinin I.V., Povazhny V.A., Melnichuk O.V., Golovko L.V.</i> Peculiarities of pore structure formation of nanostructured carbon materials in template synthesis process.....	100
The XXIV scientific conference at bioorganic chemistry and petrochemistry (theses).....	105
In commemoration of professor <b>Drach B.S.</b> .....	118
Regulations for authors.....	119