

*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:
Е.И. Багрий, 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

Формат 60×84/8, бумага офс.

Компьютерная верстка Л.А. Шевченко

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

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

Синтез мезопористого кислотного оксида ZrO_2-SiO_2

С.В. Прудюс

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел: (044) 452-54-17

Разработан метод синтеза смешанных оксидов ZrO_2-SiO_2 с высокой удельной поверхностью ($300-400 \text{ м}^2/\text{г}$) и развитой пористой структурой. Показано, что такие кислотные оксиды ($H_0 = -11,35$) демонстрируют высокую активность в реакции олигомеризации тетрагидрофурана.

Смешанный оксид ZrO_2-SiO_2 находит широкое применение в кислотном катализе благодаря своим уникальным свойствам, таким, как механическая и химическая стойкость, большая удельная поверхность, развитая пористая структура. По силе кислотных центров он занимает промежуточное положение между цеолитами со значениями функции кислотности $H_0 = -8,2$ и суперкислотными катализаторами с $H_0 = -13,4$. ZrO_2-SiO_2 является промышленным катализатором для производства политетраметилэтиленгликоля [1]. Свойства материалов ZrO_2-SiO_2 в значительной мере зависят от способа их синтеза и соотношения Zr/Si. В многочисленных публикациях предлагаются различные методы синтеза смешанных оксидов ZrO_2-SiO_2 : осаждение силикатов на диоксиде циркония [2], импрегнирование [3], соосаждение [4] и золь-гель синтез [5].

Оптимальная каталитическая активность образцов ZrO_2-SiO_2 , полученных золь-гель методом, в реакции дегидратации изопропанола наблюдается при мольном содержании диоксида циркония в диапазоне 15–50 % [6], хотя активность данного смешанного оксида в кислотном катализе проявляется даже при соотношении Zr:Si = 1:40 [7]. Результаты термопрограммированной десорбции аммиака свидетельствуют о наличии сильных кислотных центров в образцах ZrO_2-SiO_2 с атомным соотношением Zr:Si = 1:2 [8].

В нашей работе предложен метод синтеза мезопористого смешанного оксида ZrO_2-SiO_2 на основе золя кремниевой кислоты с использованием оксихлорида циркония, обладающего высокой кислотностью и удельной поверхностью.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ применяли цирконий оксихлорид октагидрат $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, силикат калия $K_2Si_2O_5$, тетраэтоксисилан (ТЕОС), неионогенное поверхностно-активное вещество Triton CF-10 (Dow Chemical), и карбамид.

Водные растворы олигомеров кремниевой кислоты получали обработкой раствора силиката калия катионообменной смолой КУ-2 (сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола) или гидролизом ТЕОС в водно-спиртовом растворе в присутствии соляной кислоты согласно методикам, приведенным в работах

[9, 10]. При концентрации кремнезема 0,4 моль/л полученные растворы были вполне устойчивыми в течение суток.

Для синтеза смешанного оксида ZrO_2-SiO_2 ($ZrSi$) к 1 л раствора поликремниевых кислот добавляли раствор оксихлорида циркония из расчета Zr:Si = 1:2 (ат.), 48 г карбамида, а после его растворения – 10 г Triton CF-10 и нагревали до температуры кипения.

1. Кипятили полученный раствор в течение 2 ч, что приводило к превращению золя в гель, который высушивали в открытой стеклянной чашке при $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

а) полученный ксерогель (источник поликремниевых кислот – $K_2Si_2O_5$):

– загружали в реактор, через который продували инертный газ и отжигали 2 ч при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $2 \text{ }^\circ/\text{мин}$). Далее в тексте образцы обозначены как ZrSi-1;

– промывали водой до удаления хлорид-ионов и высушивали при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее в тексте – образцы ZrSi-2.

б) полученный твердый опалесцентный прозрачный гель (источник поликремниевых кислот – ТЕОС) промывали водой до удаления хлорид-ионов и высушивали при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее в тексте – образцы ZrSi-3.

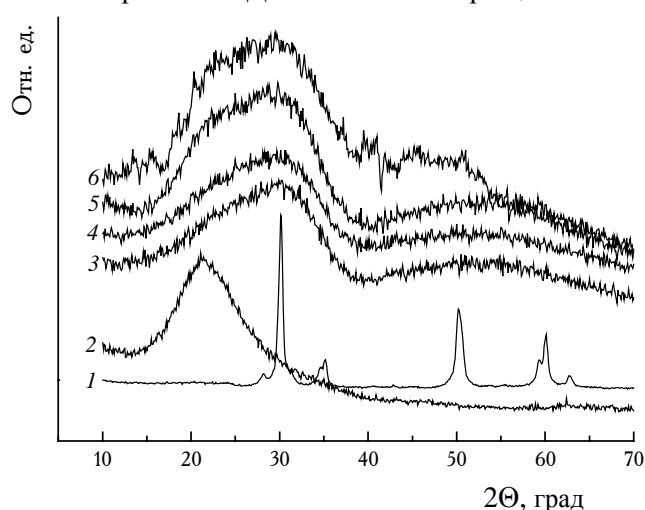


Рис. 1. Дифрактограммы ($CuK\alpha$) образцов ZrO_2 (1), SiO_2 (2) и ZrO_2-SiO_2 , кальцинированных при $700 \text{ }^\circ\text{C}$: 3 – ZrSi-1; 4 – ZrSi-2; 5 – ZrSi-3; 6 – ZrSi-4

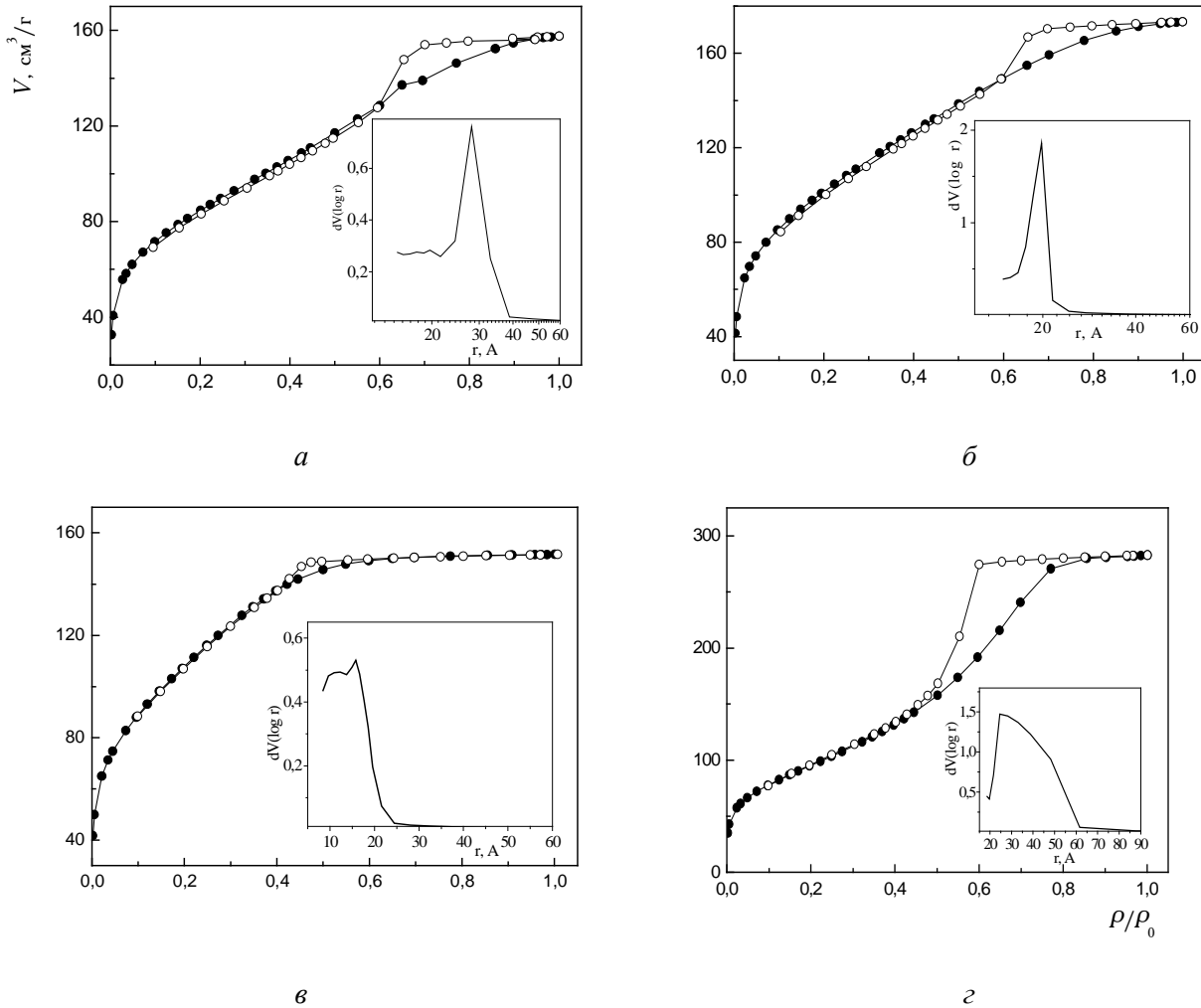


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота и распределения пор по радиусам, рассчитанные по методу ВЈН, для образцов оксида ZrO_2-SiO_2 : а – $ZrSi-1$; б – $ZrSi-2$; в – $ZrSi-3$; г – $ZrSi-4$

2. Полученный раствор (источник поликремниевых кислот – ТЕОС) подвергли гидротермальной обработке. Процедуру проводили в стальных автоклавах под собственным давлением при 120–195 °С в течение 1–3 сут. В процессе обработки формировался твердый опалесцентный прозрачный гель, который промывали водой до удаления хлорид-ионов и высушивали при 120 °С. Далее в тексте – образцы $ZrSi-4$.

Все синтезированные образцы ZrO_2-SiO_2 кальцинировали при 700 °С в течение 2 ч на воздухе.

Дифрактограммы образцов снимали на приборе ДРОН-4-07 (излучение CuK_{α}). Данные об адсорбции азота получены с использованием прибора Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer.

Силу кислотных центров ZrO_2-SiO_2 в терминах функции Гаммета H_0 определяли по стандартной методике с применением 0,1 %-х растворов индикаторов в циклогексане [11]. Для определения общей концентрации кислотных центров использовали метод обратного титрования *n*-бутиламина, адсорбированного на поверхности образца из раствора циклогексана в присутствии индикатора бромтимолового синего.

Активность полученных образцов оценивали в тестовой реакции превращения 2-метил-3-бутин-2-ола (МБОН) по методике, описанной в работе [12], а также в реакции олигомеризации тетрагидрофурана [13] (проточный реактор).

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов $ZrSi$, полученных различными методами. Из рисунка видно, что система ZrO_2-SiO_2 рентгеноаморфна. Максимумы широких галло около 30 ° и 51 ° приблизительно соответствуют положению наиболее интенсивных пиков диоксида циркония. Можно предположить, что в системе присутствуют кластеры ZrO_2 очень малого размера или малой степени упорядоченности, которые распределены на поверхности или в объеме матрицы SiO_2 .

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и зависимости распределения пор по радиусам, рассчитанные по методу ВЈН, для синтезированных образцов $ZrSi$, а в табл. 1 – величины удельной поверхности (S), объема пор (V), средних радиусов пор (r_{cp}), найденные из десорбционных ветвей изотерм. Все

Таблица 1. Текстуальные параметры и кислотность образцов ZrSi, синтезированных различными методами

Код образца	S , м ² /г	V , см ³ /г	$r_{\text{ср}}$, нм	$C_{\text{общ}}$, ммоль/г
ZrSi-1	300	0,24	1,6	1,3
ZrSi-2	360	0,27	1,5	2,0
ZrSi-3	340	0,20	1,2	1,7
ZrSi-4	280	0,50	3,5	1,5

изотермы относятся к IV типу классификации [14]. Интересно отметить, что при синтезе образцов ZrSi по варианту выжигания органических веществ и хлористого аммония без промывки ксерогеля водой получают образцы с большим объемом и размером пор (рис. 2, а), чем при термообработке отмытых ксерогелей (рис. 2, б). Возможно, продукты термической полимеризации карбамида и хлорида аммония играют роль темплатов или порообразователей. Роль хлорида аммония как ионогенного порообразователя описана в работах [15, 16], в которых мезопористые образцы диоксидов титана, циркония и гафния получали выжиганием ксерогелей, содержащих хлорид аммония. Для образцов ZrSi-1, ZrSi-2 кривые распределения пор являются симметричными и узкими, что указывает на гомогенное распределение пор, средний диаметр которых находится в интервале 3,0–3,2 нм (рис. 2). Эффективные радиусы пор для образцов ZrSi-1 и ZrSi-2 составляют 2,8 и 2,0 нм соответственно. Образец, полученный гидротермальной обработкой, дает широкую несимметричную кривую распределения пор (рис. 2, в), средний диаметр которых составляет 7 нм. Как видно из табл. 2, наибольшие объем и радиус пор – 0,5 см³/г и 3,5 нм соответственно достигаются при 140 °С и времени гидротермальной обработки 72 ч.

Согласно правилу Танабе [11], смешанный оксид ZrO₂–SiO₂ обладает брэнстедовской кислотностью (главный компонент SiO₂, координационные числа Zr⁴⁺ – 8, O²⁻ – 2). Общая концентрация кислотных центров

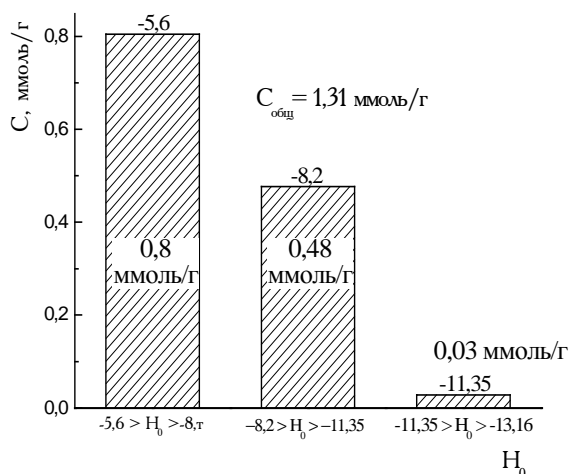


Рис. 3. Распределение кислотных центров на поверхности образца ZrSi-1 по их силе.

Таблица 2. Влияние температуры и времени гидротермальной обработки на текстуальные характеристики образцов ZrSi

t , °С	Время, сут.	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$R_{\text{ср}}$, нм
195	1	430	0,31	1,4
140	1	390	0,32	1,6
140	3	280	0,50	3,5
120	3	400	0,26	1,4

на поверхности образцов ZrSi, синтезированных различными методами, находится в пределах 1,3–2,0 ммоль/г (табл. 1). Результаты распределения кислотных центров по силе на поверхности термоподготовленного ZrSi-d представлены на рис. 3. Было определено, что все образцы ZrSi меняют окраску с белой на слабо-желтую в присутствии индикатора 4-нитротолуола с $H_0 = -11,35$. Как видно из рис. 3, на поверхности образца ZrSi присутствует около 60 % кислотных центров средней силы со значениями функции кислотности $H_0 = -5,6$. Известно [13], что для образца WO₃/ZrO₂ наблюдается широкое распределение кислотных центров, начиная со средних ($-5,6 \geq H_0 \geq -8,2$) и до сильно-кислотных значений $H_0 = -14,5$ (~ 5 %).

Сила кислотных центров образцов ZrSi коррелирует с их активностью в тестовой реакции преобразования 2-метил-3-бутин-2-ола (МБОН, $m/e = 83$) (рис. 4). На слабых кислотных центрах МБОН дегидрирует с образованием 3-метил-3-бутен-1-ина (Мбуне, $m/e = 66$), а сильные кислотные центры необходимы для изомеризации молекулы этого спирта в альдегид 3-метил-2-бутен-1-аль (Prenal, $m/e = 84$) [12]. Так, пики образования Мбуне и Prenal для образца ZrSi наблюдаются при температурах 70 и 220 °С соответственно, а для суперкислотного WO₃/ZrO₂ эти пики сдвигаются в область более низких температур – 50 и 130 °С соответственно.

Синтезированные ZrO₂–SiO₂ образцы демонстрируют высокую активность в реакции олигомеризации тетрагидрофурана (ТГФ) [13]. Найдено, что при нагрузках 1,5–2,0 ммоль ТГФ/(г_{кат}·ч) активность катализатора ZrSi-4 совпадает с активностью WO₃/ZrO₂. При этом образуются макромолекулы с приемлемой среднечисловой молекулярной массой $M_n = 600$ –880 и узкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1,7$ –1,9).

Катализаторы ZrO₂–SiO₂ тестировали также в реакции получения разветвленных высокооктановых углеводородов C₈ трансформацией смеси изобутана с изобутанолом [17]. Показано, что выход алкилата зависит как от силы кислотных центров, так и от текстурных параметров катализаторов. Так, при температуре 200 °С, давлении 0,7–0,9 МПа и нагрузке 2 ммоль/(г_{кат}·ч) выход алкилата C₈ на катализаторе ZrSi-4 составляет 25 % затраченного спирта, тогда как для катализатора WO₃/ZrO₂ – 76 %.

Таким образом, разработанный гидротермальный метод синтеза позволяет получать мезопористые окси-

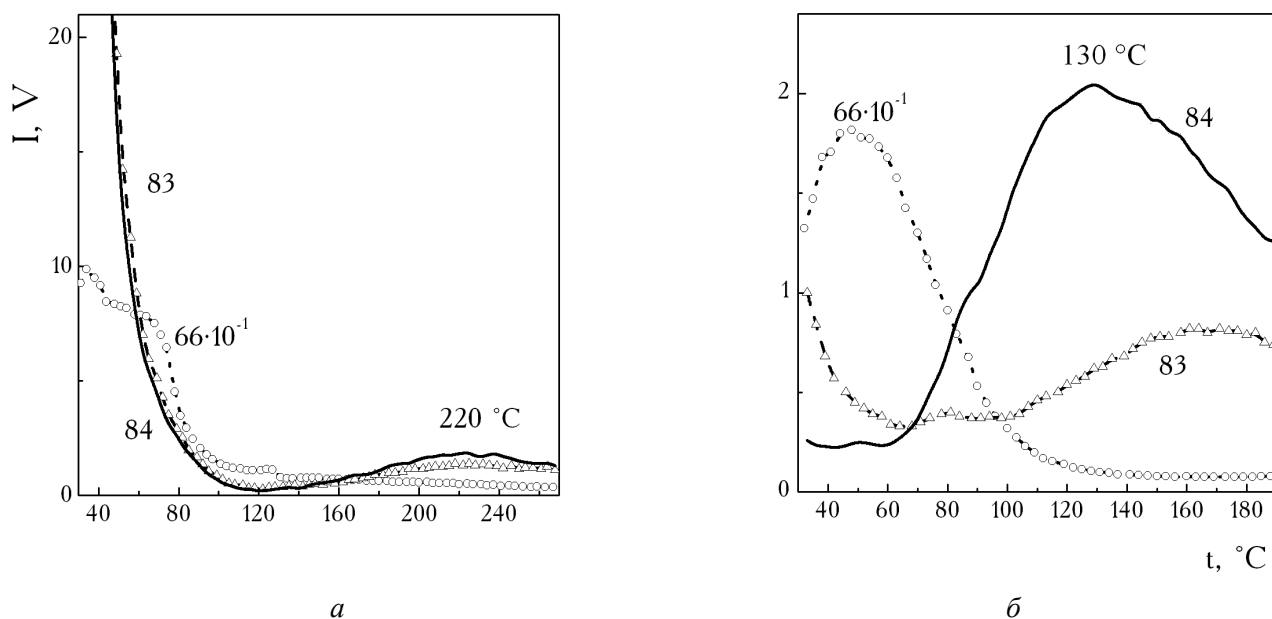


Рис. 4. Спектры термопрограммированной десорбции 2-метил-3-бутин-2-ола (а) и продуктов его преобразования (б) на кислотных центрах для образцов ZrSi и WO₃/ZrO₂

ды ZrO₂-SiO₂ ($d_{\text{пор}} = 7$ нм) с высокой удельной поверхностью (300–400 м²/г). Сила кислотных центров полученных оксидов в терминах функции Гаммета H_0 составляет до -11,35, и они могут быть использованы как катализаторы в реакции олигомеризации тетрагидрофурана.

1. Setoyama T., Kobayashi M., Kabata Y. et al., *Catal. Today*, 2002, **73**, 29–37.
2. Sato S., Takahashi R., Sodesawa T. et al., *J. Catal.*, 2000, **196** (1), 190–194.
3. Dang Z., Anderson B.G., Amenomiya Y., Morrow B.A., *J. Phys. Chem. B*, 1995, **99**, 14437–14439.
4. Odenbrand C.I., Andersson S., Andersson L. et al., *J. Catal.*, 1990, **125**, 541–545.
5. Aguilar D.H., Torres-Gonzalez L.C., Torres-Martinez L.M. et al., *J. Solid State Chem.*, 2001, **158** (2), 349–357.
6. Zhuang Q., Miller J.M., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **209** (1–2), 1–6.
7. Barreca D., Copley M.P., Graham A.E. et al., *Ibid.*, 2006, **304**, 14–20.

8. Tarafdar A., Panda A.B., Pramanik P., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, **84**, 223–228.

9. Айлер Р., *Химия кремнезема*, Москва, Мир, 1982, Ч. 1.

10. Han Y.-S., Yamanaka S., *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**, 1146–1153.

11. Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, **44** (16), 310–314.

12. Грег С., Синг К., *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Москва, Мир, 1970.

13. Torardi C., *Pat.* 20060110314 USA, Publ. 25.05.06.

14. Torardi C., *Pat.* 20060110315 USA, Publ. 25.05.06.

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

16. Brei V.V., Melezhyk A.V., Prudius S.V. et al., *Ann. Univer. Maria Curie-Skłodowska Lublin*, 2009, **64** (AA), 86–95.

17. Криль А.А., Прудюс С.В., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2009, **17**, 1–3.

Поступила в редакцию 02.04.2010 г.

Синтез мезопористого кислотного оксиду ZrO_2-SiO_2

С.В. Прудіус

*Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17*

Розроблено метод синтезу змішаних оксидів ZrO_2-SiO_2 з високою питомою поверхнею (300–400 м²/г) та розвиненою поруватою структурою. Показано, що такі кислотні оксиди ($H_0 = -11,35$) демонструють високу активність в реакції олігомеризації тетрагідрофурану.

Synthesis of mezoporous acid oxides ZrO_2-SiO_2

S.V. Prudius

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-54-17*

The method of synthesis of mixed oxides ZrO_2-SiO_2 with high specific surface (300–400 м²/g) and developed pore structure has been proposed. It has been shown that these acidic oxides ($H_0 = -11,35$) demonstrate high activity in the reaction of tetrahydrofuran oligomerization.

Кислотність цеолітних каталізаторів алкілування ізобутану бутенами із селективно дезактивованою зовнішньою поверхнею

Ю.Г. Волошина, В.К. Меркотун, С.В. Коновалов,
І.А. Манза, К.І. Патриляк

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

Синтезовано зразки каталізаторів алкілування ізобутану бутенами з дезактивованою водним розчином гексафторсилікату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ зовнішньою поверхнею цеолітних мікрочастин. Кислотність каталізаторів досліджено методами інфрачервоної спектроскопії і термопрограмованої десорбції аміаку. Показано, що каталізатор, синтезований з використанням тампонуєчого агента (*n*-тетрадекану), характеризується незруйнованою кристалічною структурою і демонструє оптимальні для реакції алкілування кислотні характеристики.

Розробка цеолітних каталізаторів алкілування ізопарафінів олефінами нерозривно пов'язана з удосконаленням їх кислотних характеристик [1–7].

Як було показано раніше [6, 7], каталізатори стандартного способу приготування (іонний обмін) мають у своєму складі кислотні центри надмірної сили. В області валентних коливань ОН-груп ці центри поглинають при 3650 см^{-1} . Ефективність роботи каталізаторів значно зростає за рахунок видалення цих надмірно сильних центрів термообробкою у певному режимі. ІЧ-спектр таких зразків перетворюється із трикомпонентного на двокомпонентний. Але, разом з тим, каталізатори, для яких характерні дві смуги поглинання в ІЧ-спектрі, показують нижчу селективність алкілування за цільовими компонентами – триметилпентанами [8], а тому можна припустити, що поруч з найсильнішими кислотними центрами вилучаються і супутні їм, менш сильні й потрібні в алкілуванні центри.

З іншого боку, на тривалість роботи каталізатора позитивно впливає модифікування зовнішньої цеолітної поверхні, спрямоване на упередження утворення на ній кислотних центрів [8, 9]: адже саме на легкодоступних для молекул реагентів кислотних центрах зовнішньої поверхні мікрочастин цеолітного каталізатора відбувається інтенсивне коксоутворення з блокуванням сформованими коксовими фрагментами доступу до значної частини активних центрів внутрішньокристалічного простору цеоліту. Але достоїнства такого модифікування розкрито не до кінця. Його перевагою перед термообробкою може бути помірніше вилучення кислотних центрів із цеолітної структури. А тому вплив способів зовнішньоповерхневої дезактивації цеолітних кристалів на кислотні характеристики каталізаторів вимагає подальшого вивчення.

Метою даної роботи є синтез каталізаторів алкілування ізобутану ізобутеном оптимального кислотного спектру з використанням гексафторсилікату амонію

для ізоморфного заміщення зовнішньоповерхневого алюмінію на кремній.

Нативні катіони натрію цеоліту типу X (фракція 1–2 мм) послідовно обмінювали на катіони Ca^{2+} (5 обмінів, 85°C) і La^{3+} (2 обміни, 150°C) за стандартними процедурами із 0,5М розчинів відповідних нітратів за співвідношення твердої та рідкої фаз (Т:Р) 1:2,5. Після кожного обміну цеоліт промивали дистильованою водою до відсутності нітрат-аніонів. Одержану LaCaNaX -основу ділили на дві порції. Мікропори однієї з них після дегідратування (380°C , 2 год) заповнювали *n*-тетрадеканом ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$). За розрахунками, кількість його складала 20 % мас.

На наступному етапі обидва зразки – як із заблокованим, так і з вільним внутрішньокристалічним простором – модифікували гексафторсилікатом амонію у скляних колбах, для чого цеоліти заливали дистильованою водою при Т:Р=1:10 і в утворені суспензії при перемішуванні по краплях додавали 0,1М розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ у розрахунок 0,5 ммоль/г цеоліту. Колби розташовували у струшувачі з водяною банею, температуру бані доводили до 85°C і витримували суспензії за цієї температури 3 год. По закінченні обробки зразки ретельно відмивали і сушили в сушильній шафі при 150°C , намагаючись уникнути коксування цеоліту залишками тетрадекану.

Відтак одержаний матеріал частково декатіонували 3 М розчином нітрату амонію (Т:Р = 1:2,5) впродовж 20 хв при 85°C з подальшою відмивкою дистильованою водою і сушкою.

Катіонний склад синтезованих каталізаторів, визначений за хімічним аналізом розчинів (на вміст кальцію, лантану і алюмінію – комплексонометричним титруванням, натрію – спектрофотометрично), був близьким: $\text{H}_{0,13}\text{La}_{0,83}\text{Ca}_{0,03}\text{NaX}$ (зразок 1, деалюмініований без застосування тампонуєчого агента) і $\text{H}_{0,15}\text{La}_{0,81}\text{Ca}_{0,04}\text{NaX}$ (зразок 2, деалюмініований з там-

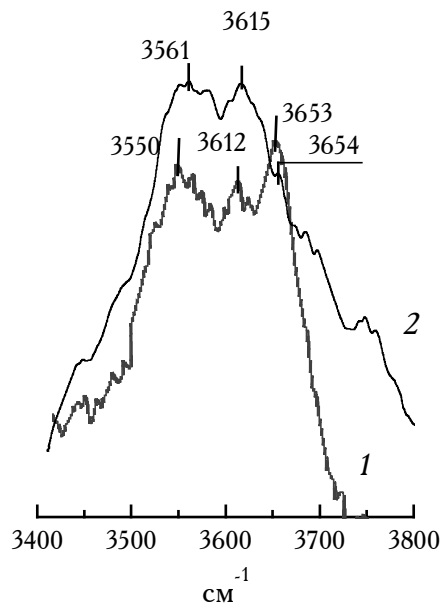


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків 1 і 2 в області валентних коливань ОН-груп

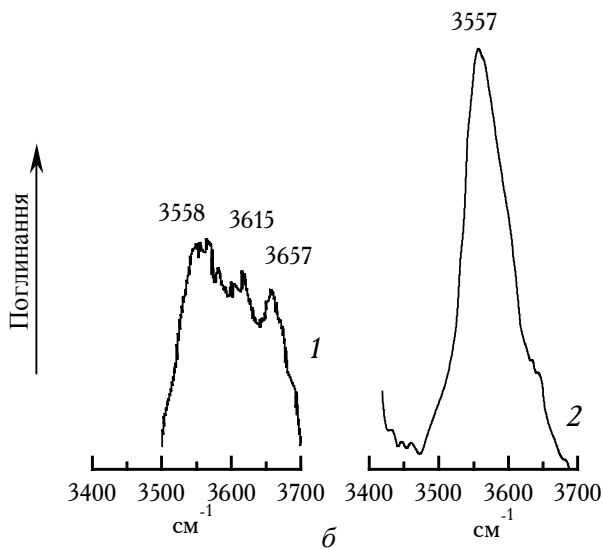
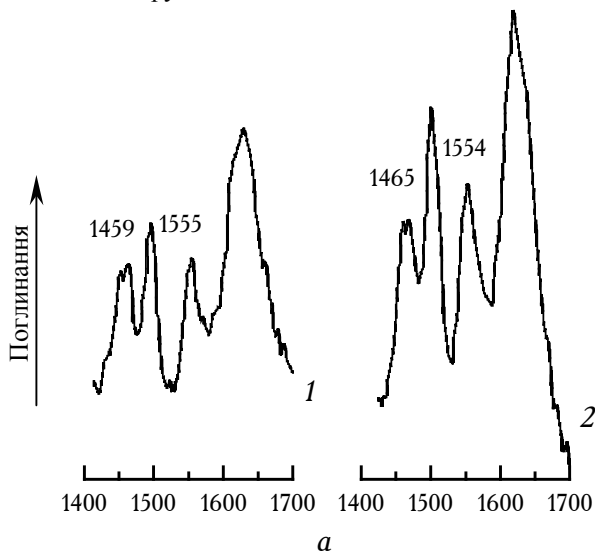


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків 1 і 2 в області поглинання хемосорбованої форми піридину (а) і в області валентних коливань ОН-груп після адсорбції піридину (б)

понуванням мікропор *n*-тетрадеканом).

ІЧ-спектри каталізаторів записували на спектрофотометрі UR-20 (виробництво фірми "Carl Zeiss", колишня НДР). Для спектральних досліджень зразки формували у вигляді тонких ІЧ-прозорих пластинок напиленням на поверхню полірованого плоскопаралельного пуансону високодисперсного порошку каталізатора й наступного пресування при ~ 45 МПа. Цей тиск відповідає зусиллю на пуансон на рівні 40 тонн, що дозволяє одержувати ІЧ-прозорі пластинки без використання в'язучих речовин. "Товщина" пластинок складала $7-10$ мг/см². Пластинку каталізатора розташовували у спеціальній кюветі й вакуумували до залишкового тиску $6,7 \cdot 10^{-5}$ МПа за кімнатної температури. Відтак температуру кювети піднімали до $380-400$ °С зі швидкістю $15-16$ град/хв й продовжували вакуумувати ще впродовж 2 год до залишкового тиску $5,33 \cdot 10^{-9}$ МПа. Спектри реєстрували в області валентних коливань ОН-груп ($3400-3800$ см⁻¹) при 50 °С до і після адсорбції піридину і в області поглинання хемосорбованого піридину ($1400-1700$ см⁻¹) при 150 °С. Піридин використовували в ролі молекули-зонду для оцінки льюїсової й бренстедової кислотності. Зразок експонували дії піридину при 150 °С і тиску парів $1,33 \cdot 10^{-4}$ МПа впродовж 30 хв з наступним $30^{\text{ти}}$ -хвилинним вакуумуванням фізично адсорбованого піридину.

Кислотність зразків вивчали також методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку. Каталізатор масою $0,1$ г завантажували у спеціальний мікрореактор із нержавіючої сталі, дегідрували в потоці гелію при 380 °С, охолоджували до 200 °С, при цій температурі сорбували аміак, який подавали з балона у потік газуносія гелію відповідними порціями через спеціальний кран з дозуючими петлями різного об'єму до проскоку. Відтак подачу аміаку припиняли, а температуру програмовано (10 °С/хв) піднімали до 600 °С, фіксуючи кількість десорбованого аміаку за зміною сигналу детектора.

ІЧ-спектр зразка 1 в області валентних коливань ОН-груп (рис. 1) складається з трьох смуг, типових для даного виду спектру: при 3550 , 3612 і 3653 см⁻¹. Остання смуга, яка відповідає найсильнішим кислотним центрам [6, 7], переважає у спектрі цього зразка. Дві інші смуги мають приблизно однакову інтенсивність. У спектрі зразка 2 (рис. 1) ці інші смуги також однакові за інтенсивністю при значно вищій загальній інтенсивності обох порівняно з відповідними смугами зразка 1, що свідчить про більший вміст кислотних центрів у каталізаторі 2. Третю смугу при 3654 см⁻¹ у спектрі цього каталізатора представлено плечем, отже відносний вміст найсильніших кислотних центрів у ньому є меншим порівняно з їх числом у зразку 1, але вони, все ж, присутні, на відміну від каталізаторів з чисто двокомпонентним спектром, які піддавали термомодифікуванню [6, 7].

В області коливань хемосорбованої форми піриди-

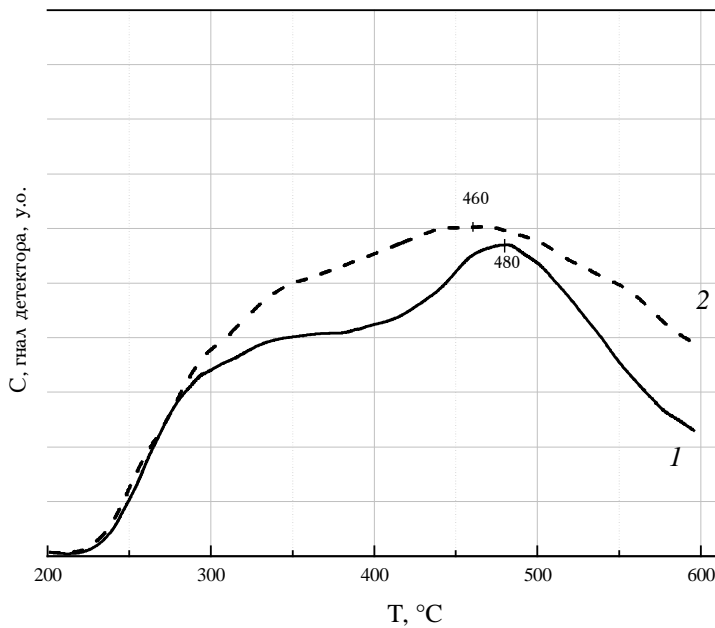


Рис. 3. Профілі термодесорбції аміаку зразків 1 і 2

ну спектри зразків 1 і 2 (рис. 2, а) демонструють смуги поглинання, характерні для кислотних центрів як Льюїса, так і Бренстеда – близько 1460 і 1555 см^{-1} відповідно. Співвідношення інтенсивностей цих смуг свідчить про приблизно рівну кількість центрів обох типів у зразку 1 і про незначне переважання центрів Бренстеда у зразку 2, спектр якого загалом відрізняється більшою чіткістю й інтенсивністю смуг як у цій області, так і в області $3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2, б). Враховуючи той факт, що катализатор 2 синтезували з використанням тампонуєчого агента, останнє вказує, в тому числі, на стабілізуючу для структури цеоліту роль цього агента при модифікуванні зразка гексафторсилікатом амонію.

В області валентних коливань ОН-груп після адсорбції піридину (рис. 2, б) на відміну від спектра зразка 2, який містить лише одну смугу при 3557 см^{-1} , у спектрі зразка 1 наявні всі три смуги поглинання – при 3558 , 3615 і 3657 см^{-1} . Таким чином, кислотні центри, що характеризуються даними смугами, у зразку 1 є недоступними для піридину. Деяке руйнування структури цього катализатора в процесі ізоморфного заміщення алюмінію кремнієм, про яке говорилось вище, може пояснити таку картину, якщо при цьому аморфізовані частки цеоліту закупорюють мікропори і утруднюють доступ молекул піридину до відповідних кислотних центрів.

Характеристику кислотності катализаторів доповнюють профілі термодесорбції аміаку зі зразків 1 і 2 (рис. 3). Профіль термодесорбції для зразка 1 має два максимуми – низькотемпературний близько 300 °C і високотемпературний при 480 °C , причому площа під останнім є більшою. Сила кислотних центрів зразка 1

знаходиться на рівні кислотності катализатора стандартного способу приготування [6]. Максимуми на профілі для зразка 2 дещо розмиті (що може бути пояснено

наявністю у цьому зразку залишкового тетрадекану, продукти деструкції якого десорбуються разом із сорбованим аміаком, і крива їх термодесорбції накладається на криву термодесорбції аміаку), але, як і в зразку 1, площа під низькотемпературним піком є меншою. При цьому високотемпературний максимум кривої 2 – 460 °C (рис. 3) – на 20 градусів зсунутий у бік нижчих температур, що свідчить, як і ІЧ-спектри зразків, про нижчу силу кислотних центрів катализатора 2.

Таким чином, синтезовано зразки катализаторів, на зовнішній поверхні мікрочастин яких відсутні (або майже відсутні) активні центри, причому ці катализатори різняться за силою кислотності. Катализатор 2, синтезований з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в ролі деалюмініуючого агента з тампонуванням мікропор *n*-тетрадеканом, відповідає поставленим вимогам щодо сили кислотних центрів, їх загальної кількості та співвідношення числа центрів Бренстеда і Льюїса, а тому можна прогнозувати вищу його ефективність в алкілюванні ізобутану бутенами.

1. Gil B., Mierzynska K., Szczerbinska M., Datka J., *Micropor. Mesopor. Materials*, 2007, **99**, 328-333.
2. Salinas A.L.M., Sapaly G., Taarit Y.B., Vedrine J.C., Essayem N., *Appl. Catal.*, A, 2008, **336** (1-2), 61-71.
3. Sievers C., Liebert J.S., Stratmann M.M., Olindo R., Syska H., Lercher J.A., *Appl. Catal.*, A, 2008, **336** (1-2), 89-100.
4. Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Дуплякин В.К., *Катализ в промышленности*, 2009, (1), 28-38.
5. Nayak S.V., Ramachandran P.A., Dudukovic M.P., *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65**, 335-342.
6. Патриляк Л.К., Ионин В.А., Волошина Ю.Г., *Теор. эксп. хим.*, 2005, **41** (3), 180-184.
7. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Ionin V.O., Voloshyna Yu.G., Skubiszewska-Zieba J., Repetskyi I.A., *Polish J. Chem.*, 2008, **82**, 101-106.
8. Волошина Ю.Г., Репецкий І.А., Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Іваненко В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 39-44.
9. Волошина Ю.Г., Репецкий І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., *Міжвідомчий збірник наукових праць "Хімія, фізика та технологія поверхні"*, 2008, **14**, 429-436.

Надійшла до редакції 02.12.2010 р.

Кислотность цеолитных катализаторов алкилирования изобутана бутенами с селективно дезактивированной внешней поверхностью

*Ю.Г. Волошина, В.К. Меркотун, С.В. Коновалов,
И.А. Манза, К.И. Патриляк*

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

Синтезированы образцы катализаторов алкилирования изобутана бутенами с дезактивированной водным раствором гексафторсиликата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ внешней поверхностью цеолитных микрокристаллов. Кислотность катализаторов исследована методами инфракрасной спектроскопии и термопрограммированной десорбции аммиака. Показано, что катализатор, синтезированный с использованием тампонирующего агента (*n*-тетрадекана), характеризуется неразрушенной кристаллической структурой и демонстрирует оптимальные для реакции алкилирования кислотные характеристики.

Acidity of the zeolite catalysts of alkylation isobutane by butenes with selective deactivated external surface

*Yu.G. Voloshyna, V.K. Merkotoon, S.V. Konovalov,
I.A. Manza, K.I. Patrylak*

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

The samples of isobutane with butenes alkylation catalysts were synthesized, which own the deactivated with the aqua solution of ammonium hexafluorosilicate $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ external surface of zeolite micro crystals. The catalysts' acidity was investigated by means of infrared spectroscopy and thermo programmed desorption of ammonia. It was shown that the catalyst, which synthesized using a tamponing agent (*n*-tetradecane), is characterized by nonfailed crystal structure and demonstrates the optimal for alkylation acid characteristics.

Зростання ефективності каталізаторів крекінгу вакуумного газойлю за умов технології аерозольного нанокаталізу

М.А. Глікін, С.О. Кудрявцев, І.М. Глікіна, О.С. Кащев

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля
Україна, 93400, Луганська обл., м. Сєвєродонецьк, вул. Донецька, 43, тел. 06452-2-88-14

Наведено результати дослідження процесу крекінгу газойлю на диспергованих за умов аерозольного нанокаталізу (АпС) на цеолітах NaX, CaA і каталізаторі Nexus-345p. Отримані дані порівнювали з результатами промислової експлуатації каталізатора Nexus-345p. Показано, що на CaA можна досягнути виходу світлих продуктів понад 80 % за промислового ступеня перетворення. У промисловості вихід становить 64,5 %. Порівняно собівартість продукції на діючому виробництві та в умовах АпС за різних режимів.

Нафтопереробні підприємства України для процесу крекінгу застосовують імпортні каталізатори. Експериментальні дослідження показали, що в умовах нової технології – аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи (АпСВВ) – промислові каталізатори крекінгу вакуумного газойлю (наприкладі Nexus-345p, Англія) значно підвищують свої каталітичні властивості [1]. До 1,14 разів збільшувався вихід світлих фракцій з вакуумного газойлю, в 10^5 – 10^6 разів зменшувалась необхідна кількість каталізатора – до 1–2 г/м³ реактора [1]. Швидкість процесу в розрахунку на реакційний об'єм зростала до 10 разів [1]. Це пояснюється унікальними особливостями технології аерозольного нанокаталізу – використанням рухомої каталітичної системи, що складається з каталітично активної речовини і диспергуючого матеріалу. Часточки каталізатора розміром 8–100 нм, що утворюються в реакційному просторі *in situ*, в умовах постійної механічної і хімічної активації набувають гіперактивних властивостей [2]. У даній роботі досліджували поведінку простіших і доступніших для України каталітичних систем, ніж зарубіжні тверді каталізатори.

Як об'єкт досліджень ми вибрали цеоліти NaX і CaA й промисловий каталізатор Nexus-345p (Grey Davidson, Англія). Цеоліти досі залишаються основними промисловими каталізаторами крекінгу. Однак їх недостатня селективність за світлими паливними фракціями, низька температурна стійкість і механічна міцність не дають змоги далі інтенсифікувати процес. Нині промислові каталізатори створюються на базі цеолітів, але за складними і ретельно прихованими технологіями виробництва. Мотивацією дослідження каталізатора Nexus-345p у технології аерозольного нанокаталізу була можливість порівняти отримані результати з реальними промисловими даними (каталізатор, зокрема, використовують на установці Г-43/109-М1 на ЗАТ “ЛИНИК”). Вибір цеолітів пов'язаний з результатами

попередніх досліджень, які показали, що в умовах аерозольного нанокаталізу ці прості й доступні матеріали можуть бути каталізатором і навіть мати вищу селективність, ніж сучасні (Nexus-345p) зразки. Лабораторну установку АпСВВ описано в роботі [3].

Відмінністю технології аерозольного нанокаталізу є саме відсутність носія для каталітично активної речовини [2]. Каталітична система включає диспергуючий матеріал – скляні кульки, що виконують функції механохімічної активації (МХА) часточок каталізатора, який знаходиться в об'ємі реактора, і перемішування реагентів. Початковий розмір часточок каталізатора становить 200 мкм. Робочий – при безперервній МХА – 8–100 нм. Відсутність носія і висока активність великої кількості наночасточок каталітично активного компонента обумовлюють відсутність дифузійних гальмувань і збільшення швидкості реакцій крекінгу в 10^4 – 10^6 разів (для різних каталізаторів і режимів) у розрахунку на масу каталізатора. Однак поверхня диспергуючого матеріалу (скляних кульок) здатна міцно адсорбувати певну кількість каталізатора. Оскільки концентрація каталізатора в технології аерозольного нанокаталізу всього 1–5 г/м³ реактора, то сорбція може значно спотворити експериментальні дані щодо його наявності у вільному стані в об'ємі, бо надлишок каталізатора знижує швидкість реакції [2]. Тому перед початком експерименту проводили насичення (т. з. “запилювання”) поверхні диспергуючого матеріалу каталізатором. Увесь каталізатор, поданий понад цієї кількості, вважається таким, що знаходиться в реакторі у вільному стані (кількість каталізатора на поверхні скляних кульок, як показало зважування після закінчення експерименту, не змінювалось). Для NaX точка насичення дорівнювала 0,04 г/см³ скляних кульок. Для CaA і Nexus-345p це 0,01 г/см³. У експериментальних таблицях вказано лише кількість вільного каталізатора.

Проведено серію експериментів з варіюванням та-

ких параметрів технології AnCVB: частота коливань реактора (від 3,7 до 8 Гц), температура процесу (від 350 до 600 °С), час контакту (від 3,5 до 1,65 с). Концентрація Са4 і NaX в реакційному об'ємі підтримувалась 1,0 і 5 г/м³ реактора відповідно. Амплітуда коливань реактора була постійною (10 мм), а частка диспергуючого матеріалу становила 50 %. Результати експериментів наведено в табл. 1.

Як диспергуючий матеріал використовували скляні кульки із середнім розміром 1,1 мм виробництва м. Клін (РФ). Насипна щільність – 1,1; порозність – 0,6. Результати власних експериментів для термічного процесу наведено в табл. 1 і 2 (рядки 19 і 20). Слід зазначити, що за однакової температури ступінь конверсії термічного процесу порівняно з каталітичним на NaX зменшувався з 89,7 до 5,5 % (табл. 1, рядки 4 і 19). А для каталізатора Nexus-345p за майже однакового ступеня перетворення селективність термічного процесу зменшувалась з 93 до 77,5 % (табл. 1, рядки 8 і 19).

Додавання каталізатора в кількості меншій, ніж здатна адсорбувати його поверхня, та застосування вібрації не поліпшили ні ступінь перетворення, ні селективність (табл. 1, рядки 19 і 20). На підставі цих даних було зроблено висновок, що лише наявність вільного каталізатора і застосування вібрації приводять до ефективного каталітичного процесу за технологією аерозольного нанокаталізу.

Експериментально встановлено наявність як високого, так і низького ступенів конверсії вакуумного газойлю. Річ у тім, що лабораторні дослідження проводили в реакторі аерозольного нанокаталізу, режим роботи якого наближається до моделі ідеального змішування, коли використання даних з низькою мірою конверсії дає змогу точніше визначити константу швидкості реакції, енергію активації, швидкість і інші фізико-хімічні характеристики. Дані стосовно високої конверсії наведено для наочного підтвердження ефективності запропонованої технології порівняно з існуючим на

Таблиця 1. Результати експериментальних досліджень крекінгу газойлю за технологією AnCVB (об'єм реактора – 80 см³, амплітуда коливань – 10 мм, кількість диспергуючого матеріалу – 50 % об'єму)

№ п/п	t, °С	G, мл/хв	f, Гц	C _{кат} , г/м ³ _p	X, %	Вихід на газойль, що прореагував, % мас.					
						H ₂	C ₁ –C ₂	ППФ ББФ	Бензин П.к.–180 °С	ДТ 180–350 °С	Σ світлих продуктів
Залежність від температури											
Диспергований каталізатор NaX											
1	350	1,1	4,5	5	3,3	0,1	0,7	11,3	52,2	33,2	85,4
2	400	1,1	4,5	5	8,5	0,7	7,9	11,4	49,4	28,1	77,5
3	450	1,1	4,5	5	37,7	0,8	25,3	12,0	37,3	22,2	59,5
4	500	1,1	4,5	5	89,7*	1,2	24,9	10,5	34,6	26,3	60,9
Диспергований каталізатор Са4											
5	500	0,4	3,7	1	10,4	0,6	31,7	10,0	38,5	19,2	57,7
6	550	0,4	3,7	1	50,5	0,4	36,2	22,0	18,4	22,6	41,0
7*	600	0,4	3,7	1	95,0*	0,1	8,3	5,0	20,5	59,8	80,3
Диспергований каталізатор Nexus-345p											
П	570				85,0		31,6		50,5	14,0	65,4
8	500	1,1	4,5	2	5,4	0,1	3,0	1,7	52,8	40,2	93,0
9*	570	0,4	4,5	2	86,0	0,3	2,3	6,0	50,4	22,5	72,9
10*	630	2,0	4,5	2	89,1	2,7	10,2	12,3	51,8	23,0	74,8
Залежність від частоти											
Диспергований каталізатор NaX											
11	400	1,1	4,5		8,5	0,7	12,2	11,4	49,4	28,1	77,5
12	400	1,1	5,0	5	8,2	0,8	8,2	11,1	50,0	27,4	77,4
13	400	1,1	6,0		7,7	0,8	6,9	12,1	51,9	26,8	78,7
Диспергований каталізатор Са4											
14	550	0,4	3,7		50,5	0,4	36,2	22,0	18,4	22,6	41,0
15*	550	0,4	5,0		60,0	2,6	31,3	19,3	18,0	28,8	46,8
16*	550	0,4	6,0	1	70,0	1,3	30,0	20,4	19,0	29,3	48,3
17*	550	0,4	7,0		75,0	0,1	21,5	20,4	26,7	31,3	58,0
18*	550	0,4	8,0		85,5	1,3	28,4	24,5	19,1	26,7	45,8
Власні експерименти з термічного крекінгу											
19	500	1,1	0	0	5,5	0,7	10,7	7,3	48,3	29,2	77,5
20	500	1,1	4,5	0**	2,8	21,0	21,0	21,0	47,8	31,2	79,0

Примітки: * – виходи наведено в розрахунку на вихідну сировину; ** – диспергуючий матеріал заповнений каталізатором, але кількість вільного каталізатора дорівнює нулю. П – промислові дані.

ЗАТ “ЛИНИК” виробництвом каталітичного крекінгу.

Крім того, під час проведення експерименту спостережено, що за малих ступенів конверсії селективність по сумі бензину і дизельного палива зростає на 32–44 % порівняно з промисловими даними (табл. 1, рядки 1, 8). Проведений орієнтовний економічний розрахунок показав, що організація процесу з малими конверсією і циркуляцією непрореагованого газойлю дасть більший прибуток, ніж крекінг з високою конверсією, але нижчою селективністю.

Неоднакова температурна область дослідження пов'язана з різними умовами запалювання реакції для каталізаторів. Для NaX реакція починається при 350 °С, для CaA – при 500 °С. Причому на NaX за цієї температури досягнуто максимальний вихід світлих продуктів (табл. 1, рядок 1) – 85,4 %, але конверсія склала всього 3,3 %. З підвищенням температури до 500 °С і при ступені перетворення 89,7 % (табл. 1, рядок 4) селективність за світлими продуктами знизилась до 60,9 %. Це відбулось внаслідок надвисокої активності каталізатора, що не дала змоги припинитись глибшим реакціям крекінгу до газів і вуглецю.

На цеоліті CaA при 600 °С і ступені перетворення, близькому до промислового (табл. 1, рядок 7), вдалось досягти 80,3 % виходу світлих паливних фракцій, що в 1,25 рази вище, ніж на виробництві з імпортованим каталізатором Nexus-345r, працюючим у ліфт-реакторі.

Залежності ступеня перетворення і виходу світлих продуктів від частоти вібрації каталітичної системи, що є одним з основних параметрів керування, характерним для AnCVB, для каталізаторів CaA і NaX наведено на рис. 1 і 2 відповідно.

Дані диспергованого Nexus-345r взяті з роботи [1]. У всьому дослідженому інтервалі частот ступінь перетворення зі збільшенням вібрації зріс від 50,5 до 85,5 %. Внесок частоти у зміну ступеня перетворення (отже і швидкості) становив 75 %, що важливо для інтенсифікації процесу при його промисловій реалізації.

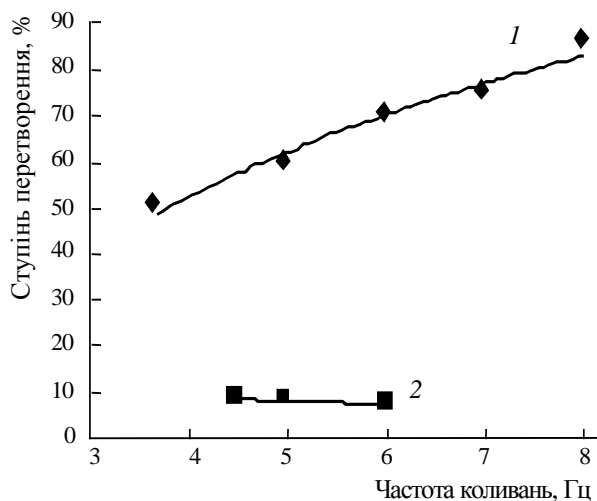


Рис. 1. Ступінь перетворення від частоти коливань на каталізаторі CaA (1) та NaX (2) за температури 550 °С і 400 °С відповідно

Проте максимальної селективності досягнуто при 7 Гц. Пік на рис. 2 узгоджується з отриманими раніше даними [1] і засвідчує різке підвищення каталітичних властивостей речовини при резонансному стані каталітичної системи.

Для каталізатора CaA область перебігу реакції можна оцінити як кінетичну. На NaX процес, скоріше, іде в перехідній області. Можливість перебігу реакції у внутрішньо-дифузійній області виключається самою суттю аерозольного нанокаталізу – відсутністю носія каталізатора. Ефективна константа швидкості реакції для CaA збільшується в 1,71 рази при оптимізації процесу за частотою.

Кінетика процесу для експериментів на каталізаторі Nexus-345r задовільно описується рівнянням з відхиленням $\pm 5\%$:

$$W = k_{\text{ef}} f^{-0,91} C_{\text{кат}}^{0,3} (1 - X_{\text{вг}}),$$

де $f^{0,91}$, $C_{\text{кат}}^{0,3}$ – коефіцієнти, що враховують вплив частоти вібрації та концентрації каталізатора на процес.

Для каталізаторів CaA та NaX рівняння аналогічні, за винятком коефіцієнтів. Розрахунок кінетичних характеристик наведено в табл. 2.

У табл. 3 наведено порівняння промислового процесу крекінгу і процесу в умовах технології AnCVB. Вихід бензину для Nexus-345r в гетерогенному каталізі й технології AnCVB практично не змінюється, а для дизельного палива та суми світлих зростає на $\sim 9\%$. Це надзвичайно важливо для промисловості. До того ж кількість каталізатора в реакційному об'ємі знижується з 300–700 до $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Додавання каталізатора в процесі експлуатації зменшується з 0,545 кг/т сировини до 0,04 кг/т.

Отже, для каталізатора CaA рекомендується такий режим роботи: температура – 600 °С, частота – 7 Гц, концентрація каталізатора – $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Для NaX температура – 350 °С, частота – 4,5 Гц, концентрація каталізатора – $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ з рециркуляцією сировини. Для

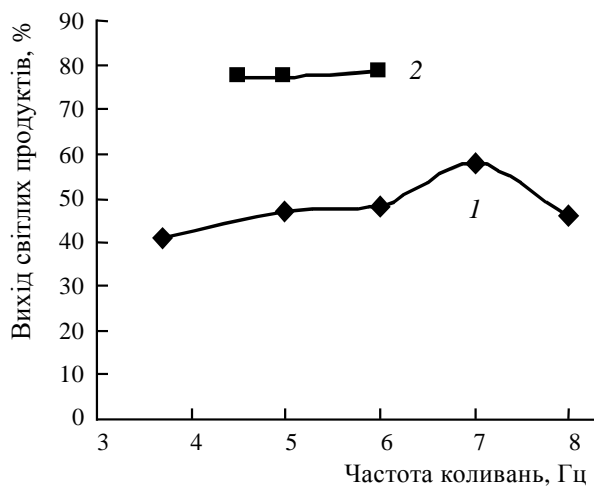


Рис. 2. Вихід світлих продуктів від частоти на каталізаторі CaA (1) та NaX (2) за температури 550 °С і 400 °С відповідно

Таблиця 2. Кінетичні характеристики процесу (за даними табл. 1)

№	Витрата		τ , с	Швидкість крекінгу		$K_{эф}$, с ⁻¹	E , кДж/моль
	мл/хв	г/год		кг/(м ³ ·год)	кг/(кг _{кат} ·год)		
Залежність від температури							
Каталізатор NaX							
1	1,1	60,3	7	47	9480	0,005	71±10
2	1,1	60,3	6,2	122	24419	0,014	
3	1,1	60,3	5,5	521	108305	0,086	
4	1,1	60,3	4,8	1288	257690	0,474	
Каталізатор Ca4							
5	0,34	18,6	2,5	49,09	187000	1,2323	128±10
6	0,34	18,6	1,7	169,35	644000	1,665	
7	0,34	18,6	1,65	657,09	249700	17,307	
Каталізатор Nexus-345p							
8	1,1	60,3	4,8	78,0	38782	0,012	86±12
9	0,4	21,2	1,0	434,1	217048	0,800	
10	2,0	105,8	0,2	2242,0	1120976	4,400	
Залежність від частоти							
Каталізатор NaX							
11	1,1	60,3	6,2	122	24419	0,014	
12	1,1	60,3	6,2	118	23557	0,014	
13	1,1	60,3	6,2	110	22121	0,013	
Каталізатор Ca4							
14	0,34	18,6	1,7	49,09	187000	1,665	
15	0,34	18,6	1,7	229,62	873000	1,7728	
16	0,34	18,6	1,7	286,16	1087000	1,881	
17	0,34	18,6	1,7	288,14	1095000	1,993	
18	0,34	18,6	1,7	253,70	964000	2,8556	
Власні дані з термічного крекінгу							
19	1,1	60,3	5,9			0,008	170±15
20	1,1	60,3	5,9			0,004	

диспергованого Nexus-345p температура становить 570° С, частота – 4,5 Гц, концентрація каталізатора – $1 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Безперервна механохімактивація каталізатора *in situ* перешкоджає коагуляції наночастинок і відкладенню коксу на каталітично активній поверхні. Це дасть змогу в промисловому процесі зберегти високу постійну активність необмежений час (у традиційних процесах каталізатор втрачає економічно обґрунтовану активність за 1–3 с роботи).

Об'єм реактора в технології AnCVB порівняно з об'ємом традиційного промислового реактора зменшився в 2–10 разів, з урахуванням регенератора в промисловому процесі – майже в 20 разів. Це значно скоротить капітальні вкладення.

Однак найважливішим практично досягнутим результатом є зростання селективності каталізу. Особливості технології AnCVB (режим роботи реактора близький до ідеального змішування) дасть змогу практично миттєво розподілити сировину і активні каталітичні центри по всьому об'єму реактора. У результаті одночасності запалювання реакції вихід світлих продуктів (бензину і дизельного палива) для каталізатора Nexus-345p за умов AnCVB в 1,14 рази вищий, ніж у ліфт-

реакторі. Для цеоліту Ca4 найкращий з досягнутих показників виходу світлих продуктів в 1,25 рази перевищує промислові дані. Для Ca4 ~ 75 % світлих продуктів припадає на дизельне паливо, але при рівності цін на бензин і дизельне паливо це не знижує технологіко-економічної значущості отриманого результату. Для NaX максимально досягнутий показник становить 85,5 %. Проте дані отримано за низького ступеня перетворення. Збереження високого виходу за промислово прийнятним ступенем перетворення можливе з використанням полічкового реактора аерозольного нанокаталізу з режимом роботи, близьким до каскаду реакторів змішування.

З практичного погляду цікаві такі режими ведення процесу крекінгу, за яких буде досягнуто максимальної селективності за світлими продуктами. Наприклад, для каталізатора Nexus-345p в умовах нанокаталізу (табл. 1, рядок 8) можна отримати 93 % бензину та дизельного палива. Однак ступінь перетворення газойлю за один прохід становить всього 5,4 %. Такий режим у промислових умовах потребує рециркуляції сировини з додатковими енерговитратами. Тому вважаємо за доцільне провести порівняння економічної ефективності промислового процесу, а також процесу AnC – з рециклом та без рециклу. Коефіцієнт собівартості основної продукції розраховували згідно з методикою, прийнятою для установки крекінгу Г-43 107 М/1 Лисичанського НПЗ, за формулою:

$$Z = (\text{Виробнича собівартість основної продукції}) / ((\text{бензин} \cdot 1,136) + (\text{фр.165-350} \cdot 1,333) + (\text{фр.195-310} \cdot 1) + (\text{МТБЕ} \cdot 6,155)).$$

Нижче наведено значення коефіцієнтів для розрахунку собівартості.

Основна продукція:

- Z*1,136 – собівартість бензину;
- Z*1,333 – собівартість фр. 165-350;
- Z*1,000 – собівартість фр. 195-310;
- Z*6,155 – собівартість МТБЕ.

Додаткова продукція:

- вакуумний газойль 0,900 від вартості нафти;
- відпрацьована ББФ 0,800 від вартості нафти;
- ППФ 0,800 від вартості нафти;
- заводський газ 0,800 від вартості нафти;
- кокс 0,800 від вартості нафти;
- фр. вище 350 0,800 від вартості нафти;
- сірководень 0,200 від вартості нафти.

Приймаємо середню вартість нафти за вересень 2009 р. на рівні 520 дол США за тону та курс долара до гривні 8,3. Результати розрахунків наведено в табл. 4. Витрати на обробку становлять 13,69 % від витрат на сировину. Витрати водню й метанолу приймаємо рівними до витрат діючого виробництва, бо вони необхідні для стадії гідроочищення й одержання метилтрет-бутилового етеру (МТБЕ).

Розрахована зміна собівартості за даними експериментального матеріального балансу становить 13 %

Таблиця 3. Порівняння гетерогенного процесу крекінгу та AnCVB

Параметр	Технологія			
	Промисловість	AnCVB		
		Каталізатор		
	Nexus-345p	CaA	NaX	Nexus-345p [1]
Потужність, т/добу	6300		6300	
1. Температура, °C:				
в реакторі	525	600	350	570
в регенераторі	640	Не потрібен		
2. Каталізатор	Nexus-345p	цеоліт CaA	цеоліт NaX	Nexus-345p
розмір зерна, м	$5 \cdot 10^{-5}$	Часточки $8 \cdot 10^{-9}$ – $100 \cdot 10^{-9}$		
радіус пор, нм	0,5–3,0	Пори відсутні		
час дезактивації	Від 1 до 20 хв	Дезактивація не відбувається		
концентрація, кг/м ³ реактору	300–700	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
3. Константа швидкості крекінгу, с ⁻¹	–	17,31	0,005	4,41
4. Вихід світлих продуктів, мас. частка, %				
на газойль	64,5	82,3	85,4	72,9
бензинова фракція	50,5	20,5	52,2	50,4
дизельна фракція	14	59,8	33,2	22,5
5. Ступінь перетворення, мас. частка, %	85	95	3,3	86
6. Об'єм реактора, м ³	800	308	530	420
регенератора, м ³	1800	Відсутній		
одночасне завантаження каталізатора, т	350	Менше $7 \cdot 10^{-4}$		
живлення каталізатора	0,545 кг/т сировини	0,04 кг/т сировини		
Рецикл	Обов'язковий	Можливий процес без рециклу		

для процесу AnC без рециклу та понад 18,16 % при рециркуляції. Будь-який з цих показників є надефективним, незалежно від ціни на нафту. Слід зазначити, що без зміни селективності за світлими продуктами ніяке технічне рішення з модернізації виробництва традиційним шляхом не зможе зменшити собівартість більш ніж на 1 % (вартість сировини – 88,1 % від собівартості бензину та дизельного палива). Тому додаткове зниження собівартості на 5,16 % вважається доцільним.

Висновки

1. В умовах аерозольного нанокаталізу всі досліджені каталізатори (NaX, CaA, Nexus-345p) показали підвищений порівняно з промисловим процесом вихід світлих продуктів (бензину й дизельного палива). Найкращі з досягнутих результатів: для NaX – 85,4; CaA – 80,3; Nexus-345p – 93,0 %. У промисловості вихід світлих продуктів дорівнює 64,5 %.

2. Порівняно з ліфт-реактором реакційний об'єм в технології AnC зменшується в 2 рази та до 10 разів з урахуванням об'єму регенератора (дані стосовно Nexus-345p).

Необхідне підживлювання установки каталізатором зменшується з 0,545 кг/т сировини до 0,04 кг/т.

3. Економічні розрахунки собівартості продукції для Nexus-345p показали зниження її порівняно з промисловими даними на 13 % за високого ступеня перетворення сировини та на 18,16 % при організації процесу AnC з рециркуляцією газойлю.

1. Глікін М.А., Глікін І.М., Кудрявцев С.О., *Хім. пром-сть України*, 2008, (1), 26–30.

2. Гликин М.А., *Теорет. основы хим. технологии*, 1996, **30** (4), 430–435.

3. Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б., *Хім. пром-сть України*, 2006, (1), 24–29.

Надійшла до редакції 15.11.2009 р.

Таблиця 4. Порівняння собівартості продуктів крекінгу на діючому виробництві та в умовах аерозольного нанокаталізу

Показники	Діюче виробництво			Аерозольний нанокаталіз							
				без рецикла				з рециклом			
	тони	S, грн/т	сума, грн	тони	S, грн/т	сума, грн	ΔS , %	тони	S, грн/т	сума, грн	ΔS , %
Сировина зі сторони:											
вак. газойль	2200000	3884	8545680000	2200000	3884	8545680000		2200000	3884	8545680000	
метанол покупний	17000	7363	125175252,4	17000	7363	125175252,4		17000	7363	125175252,4	
Всього	2217000		8670855252	2217000		8670855252		2217000		8670855252	
Водень 96 %	21560	8609	185607422	21560	8609	185607422		21560	8609	185607422	
ВСЬОГО приходить	2238560		8856462674	2238560		8856462674		2238560		8856462674	
Витрати на обробку			1213323784			1213323784				1213323784	
Всього	2238560		10069786459	2238560		10069786459		2238560		10069786459	
Основна продукція											
бензин НК-195	1128600	4810	5428283588	1108800	4185	4639832225	-13,00	1161600	3936	4572506250	-18,16
диз. паливо фр.160–350	74800	5644	422158850,1	495000	4910	2430558490	-13,00	884400	4619	4085058276	-18,16
диз. паливо.фр.195–310	315700	4234	1336653170	0	0	0		0	0	0	
МТБЕ	44880	26060	1169566867	44880	22672	1017540336	-13,00	44880	21328	957194685	-18,16
Всього	1563980		8356662475	1648680		8087931051		2090880		9614759211	
Витрати на основну продукцію			8356662475			8087931051				9614759211	
Додаткова продукція:											
відпрацьована ББФ	166540	3453	575029312	60450	3453	208721760	0	14250	3453	49202400	0
ППФ	131120	3453	452731136	41800	3453	144327040	0	15400	3453	53173120	0
газ заводський	112640	3453	388923392	57200	3453	197500160	0	68200	3453	235480960	0
кокс	95700	3453	330432960	99000	3453	341827200	0	11000	3453	37980800	0
фр. 350 та вище	95260	3453	328913728	308000	3453	1063462400	0	15400	3453	53173120	0
сірководень	30140	863	26016848	30140	863	26016848	0	30140	863	26016848	0
Всього (без H ₂ S)	601260		1687107136	566450		1955838560		124250		429010400	
Втрати сировини	73320			23430				23430			
РАЗОМ	2238560		10069786459	2238560		10069786459		2238560		10069786459	

Примітка. S – собівартість, ΔS – зміна собівартості, вак. – вакуумний, диз. паливо – дизельне паливо.

Изменение эффективности катализаторов крекинга вакуумного газойля в условиях технологии аэрозольного нанокатализа

М.А. Гликин, С.А. Кудрявцев, И.М. Гликina, А.С. Кащеев

Технологический институт Восточно-украинского национального университета им. В. Даля Украина, 93400, Луганская обл., г. Северодонецк, ул. Донецкая, 43, тел. 06452-2-88-14

Представлены исследования процесса крекинга газойля на катализаторах NaX, CaA и диспергированном в условиях аэрозольного нанокатализа Nexus-345p. Полученные данные сравнили с результатами промышленной эксплуатации катализатора Nexus-345p. Показано, что на CaA можно достичь выхода светлых продуктов свыше 80 % при промышленной степени превращения. В промышленности выход составляет 64,5 %. Сравнили себестоимость продукции на действующем производстве и в условиях AnC в различных режимах.

The changes of catalyst cracking efficiency of vacuum gasoil in condition of aerosol nanocatalysis technologies

M.A. Glikin, S.A. Kudriavtsev, I.M. Glikina, A.S. Kascheev

The V. Dal' Technological Institute of East-Ukrainian National University, Ukraine, 93400, Lugansk region, Severodonetsk city, Doneckaya str., 43, Tel. 06452-2-88-14

The studies of the gasoil cracking process on catalysts NaX, CaA, and catalyst Nexus-345p dispersed under conditions of aerosol nanocatalysis technology have been presented. The data have been compared to results of industrial operation of the catalyst Nexus-345p. It has been shown that on CaA it is possible to achieve yield of light products over 80 % at the industrial degree of transformation. In industry the yield is 64,5 %. The cost of product at current production and in aerosol nanocatalysis technology in different modes has been compared.

Переработка углей термическим пиролизом

А.В. Степанов, Г.Г. Матусевич, Е.В. Полункин

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

Рассмотрен процесс полукоксования углей термическим пиролизом угольной пыли с использованием в качестве теплоносителя водяного пара. Предложен способ двухступенчатой переработки углей, включающий полукоксование и газификацию кокса, разработана соответствующая технологическая схема. Определен выход газа и первичной смолы на органическую массу топлива для жирных каменных и бурых углей. Приведены основные технологические и экономические показатели процесса, показано, что наиболее эффективным будет только комплексная переработка углей с получением синтетического жидкого топлива, горючих газов и электроэнергии.

Начиная с XIX в., угли являются одним из основных видов топлив для генерации тепловой и электрической энергии. До начала 50-х годов XX в. они были также основным сырьем для производства химических продуктов различного назначения. В настоящее время около 70 % добываемого угля сжигается для генерации тепла и электроэнергии в промышленном и коммунально-бытовом секторах. Оставшаяся доля угля потребляется главным образом в металлургии для получения кокса и сопутствующих ему продуктов. Производство жидких топлив, горючих газов и химических продуктов по сравнению с общей добычей угля незначительно.

Основными способами первичной переработки углей являются термическая деструкция (пиролиз), гидрогенизация, термическое ожигание, газификация окислителями [1–3].

Самым старым способом термохимической переработки углей является термический пиролиз при 450–700 °С. В промышленности таким образом получают газообразные, жидкие и твердые продукты преимущественно полукокк – сухое малодымное топливо, поэтому техническое название процесса – полукоксование.

С целью получения синтетических жидких топлив (СЖТ) термическому пиролизу целесообразно подвергать угли с содержанием летучих компонентов не менее 30 %. Летучими считаются парогазовые продукты, выделяющиеся в стандартных условиях (при 900 °С после 7-минутной выдержке в тигле). По выходу летучих веществ на органическую массу (V^{daf}) угли подразделяются на следующие классы: бурые угли (Б) – 50–70 %, угли газовой группы (Д, ДГ, Г) – 30–50 %, коксующиеся угли (Ж, К, ОС) – 14–36 %, тощие угли (Т) – 8–18 %, антрациты (А) – < 8 %.

Для производства СЖТ пригодны в основном марки углей Б, Д, ДГ, Г. Однако следует учитывать, что реальные условия термической переработки будут отличаться от приведенных стандартных, и выход летучих веществ может также значительно различаться.

В процессах термической деструкции и последовательно-параллельного синтеза перераспределяется элементный состав сырья. В летучие вещества переходит меньшая часть углерода и практически полностью Н, О, N, S [4]. При этом наблюдается следующий выход продуктов полукоксования, % на органическую массу топлива:

	<i>Каменные коксующиеся угли</i>	<i>Бурые угли</i>
Полукокк	65–86	55–70
Газ полукоксования	7–10	12–23
Первичная смола	10–15	8–25
Подсмольная вода	5–7	6–10

Из этих данных видно, что основным фактором выхода продуктов является состав углей. Значительное влияние оказывают также параметры процесса и его конструктивное оформление [4].

В промышленном масштабе полукоксование углей стали использовать в начале XIX в. для получения керосина, горного масла, полукокса (печного топлива), а затем газа [1–3]. Все эти продукты сейчас производят в основном из нефти, поэтому масштабы переработки углей полукоксованием определяются не технической необходимостью, а в условиях ограниченности запасов нефти и скачкообразного изменения цен на энергетические ресурсы – сравнительной экономической эффективности производства и экологическими соображениями [5]. В Украине в настоящее время решается проблема получения СЖТ и высококалорийных газов из твердых горючих ископаемых, и методы скоростного полукоксования могут быть использованы для решения этой проблемы.

Известно несколько принципиально различных способов полукоксования, отличающихся видом передачи тепла перерабатываемому сырью. Используется как косвенная, так и прямая теплопередача. Реакторы (печи) могут быть с внешним и внутренним обогревом, а также с частичным сжиганием угля. Однако начиная с 40-х годов прошлого века основным промышленным агрегатом является печь полукоксования с внутренним

обогревом газовым теплоносителем. В этой печи газ полукоксования смешивается с продуктом сгорания (теплоносителем), в газе содержатся угольная пыль и смоляной туман. В результате установка полукоксования сложная, малоэкономичная и экологически ущербная, но полноценной замены ей пока нет. Это является одной из причин того, что переработка углей способом полукоксования не получила достаточного распространения.

К настоящему времени в ряде стран выполнены теоретические и экспериментальные исследования, созданы полупромышленные установки и усовершенствованы технологические схемы с использованием твердого мелкозернистого теплоносителя, обеспечивающего скоростной пиролиз сырья. В данной работе мы рассматриваем скоростной пиролиз углей в потоке перегретого водяного пара.

При существующем соотношении цен на моторные топлива, природный газ и электроэнергию рентабельным может быть только предприятие с комплексной переработкой углей в СЖТ, высококалорийный газ и электроэнергию. При этом по масштабности завод должен быть соизмерим с нефтеперерабатывающими заводами и его мощность должна быть не менее 1 млн т/год по органической массе угля (ОМУ).

Углеперерабатывающий комплекс топливного профиля на базе полукоксования по предлагаемой нами схеме должен включать следующие основные процессы и производства:

- обогащение угля;
- размол и осушка;
- приготовление угольно-масляной пасты;
- полукоксование пасты;
- сепарация кокса;
- разделение первичной смолы пиролиза;
- гидропереработка жидких продуктов с получением моторных топлив;
- очистка газов полукоксования;
- получение серы или серной кислоты;
- газификация полукокса;
- охлаждение и очистка синтез-газа;
- получение кислорода;
- выделение водорода из синтез-газа;
- парогазовая ТЭС;
- установка очистки сточных вод;
- установка регенерации катализаторов гидропереработки и адсорбентов.

Кроме того, необходимо открыть вспомогательные цеха и закупить установки. С целью защиты окружающей среды возможно включение в комплекс цементного завода для утилизации золы, шлаков и отходов углеобогащения. Безусловно, в зависимости от целей создания комплекса, местных условий и располагаемых инвестиций, схема комплекса может быть изменена, и можно будет обойтись без некоторых указанных установок.

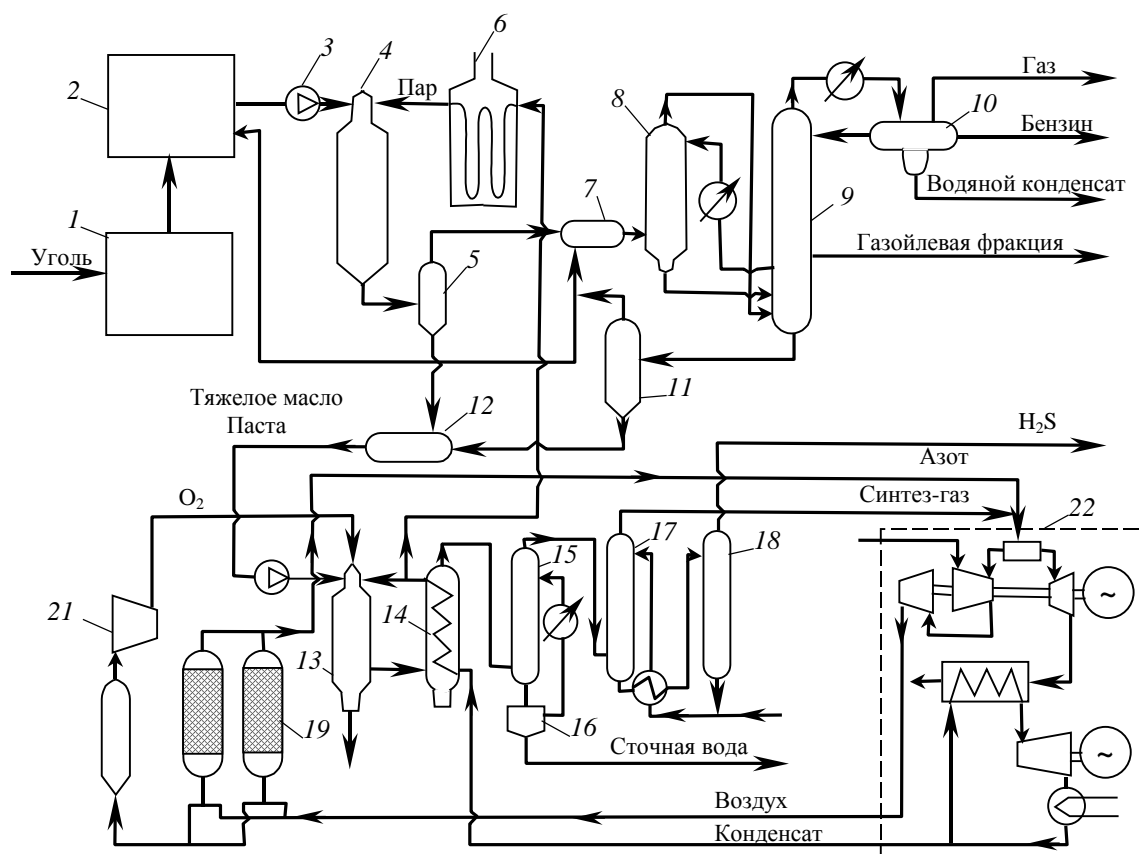
Если целью комплекса будет дополнительное производство из синтез-газа жидких топлив или полноценного заменителя природного газа, а также извлечение ароматических соединений, фенолов, крезолов и других компонентов из смол, то количество процессов и технологических установок комплекса существенно возрастет. Соответственно, увеличатся и капитальные вложения.

Нами разработана технологическая схема и способ двухступенчатой переработки углей, в котором на первой стадии осуществляется полукоксование угля с получением полукокса, СЖТ, высококалорийного газа, а на второй – газификация полукокса с дальнейшим использованием синтез-газа в энергетической парогазовой установке (ПГУ). Предлагаемая технология включает следующие процессы: приготовление сырья для полукоксования – масляно-угольной суспензии (пульпы); термический пиролиз (полукоксование) суспензии с использованием в качестве теплоносителя перегретого водяного пара; охлаждение и очистка синтез-газа; генерация электроэнергии на ПГУ-ТЭС.

Особенностями технологии полукоксования являются использование перегретого до 750–900 °С водяного пара и отсутствие в продуктах тяжелой смолы, так как она рециркулирует и подвергается пиролизу вместе с углем.

Полукоксование осуществляется следующим образом. Предварительно уголь обогащается, осушается и размальывается до частиц с размерами не более 0,1 мм. Желательно, чтобы количество золы и влаги в рабочем угле ($W + A^1$) не превышало 10–15 %, то есть ОМУ была не менее 85–90 %. Можно перерабатывать угли и с большим содержанием ($W + A^1$), но экономические показатели при этом будут ухудшаться.

Установка полукоксования работает следующим образом (рисунок). Пылевидный уголь подается в секцию приготовления суспензии, в которую также поступает тяжелое масло собственного производства. Суспензия с соотношением уголь: масло, равным (1,2–0,8) : 1, готовится при атмосферном давлении и температуре около 300 °С с интенсивным (механическим или кавитационным) перемешиванием. Суспензия насосом высокого давления подается в реактор полукоксования 3, в котором создается давление 2–5 МПа. В отдельном пароперегревателе 6 пар нагревается до температуры 750–900 °С под давлением 3–7 МПа, который подается в реактор и является газообразным теплоносителем. Пар распыляет суспензию, и дисперсная смесь после образования будет иметь температуру 620–680 °С. Применен полый реактор с нисходящим потоком, в котором будут осуществляться скоростной пиролиз и коксование угольных частиц. Суммарная реакция пиролиза слабэндотермическая, и температура потока снижается до 500–570 °С. Продукты пиролиза (пылегазовая смесь) разделяются в циклонном сепараторе или в рукавном керамическом



Технологическая схема полукоксования в токе перегретого водяного пара и газификации полукокса: 1 – секция размола и осушки угля; 2 – секция приготовления угольно-масляной пасты; 3 – специальный насос для пасты; 4 – реактор полукоксования; 5 – сепаратор полукокса; 6 – трубчатый паронагреватель; 7 – смесительный холодильник; 8 – масляный скруббер; 9 – ректификационная колонна; 10 – трехфазный разделитель; 11 – гидроциклон; 12 – смеситель полукокса и тяжелого масла; 13 – газификатор; 14 – котел-утилизатор; 15 – водяной скруббер; 16 – отстойник; 17 – абсорбер H_2S ; 18 – десорбер; 19 – адсорбер O_2 ; 20 – уравнивательная емкость; 21 – кислородный компрессор; 22 – ПГУ

фильтре на пылевидный кокс и газовую смесь. Газ охлаждается в контактном теплообменнике 7 подачей охлажденного тяжелого масла. Охлаждение парогазовой смеси в поверхностном теплообменном аппарате неэффективно вследствие его быстрого загрязнения смолистыми компонентами. Парожидкостная смесь из масляного скруббера разделяется в ректификационной колонне 10 на газ, бензиновую фракцию, газойлевую фракцию (среднее масло) и тяжелое масло. Газ, бензиновая и газойлевая фракции являются полупродуктами и поступают на дальнейшую переработку. Тяжелое масло (смола полукоксования) используется для приготовления масляно-угольной суспензии (сырья полукоксования), а балансовое количество его вместе с полукоксом подается на установку газификации. Такая технология позволяет избавиться от тяжелого масла, переработка которого затруднена и нерентабельна.

Для полукоксования используются в основном бурые угли, поэтому в качестве примера приводим результаты расчетов переработки предлагаемым способом александрийского бурого угля.

По справочным данным, усредненная зольность александрийского угля составляет 22,8 %, а влажность

53 %, колчеданная сера 0,7 % [6]. Таким образом, органическая масса угля составляет $G^{OMY} = 23,5$ %. Состав ОМУ: C – 67,9; H – 6,0; N – 0,8; O – 20,8; S – 4,5 %. Низшая теплота сгорания ОМУ $Q_n^{OMY} = 27400$ кДж/кг, а теплота сгорания угля $Q_n = 6900$ кДж/кг. Такая небольшая Q_n обусловлена малым содержанием в нем ОМУ и кроме того – большим содержанием кислорода в ОМУ. Однако из бурого угля помимо полукокса могут быть получены высококалорийный газ и СЖТ.

В литературе [1, 2, 5, 6] и других источниках приведены выходы продуктов пиролиза различных углей в широком диапазоне температур, давлений и продолжительности реакции. Используя эти данные, элементный состав ОМУ и параметры процесса полукоксования с паром, мы определили приблизительный выход продуктов на 1 т ОМУ александрийского угля, кг: газ – 170, бензиновая фракция – 40, газойлевая фракция – 50, тяжелое масло – 30, полукокк – 610.

Это количество полупродуктов не является товарной продукцией. Полукокк и тяжелое масло подвергаются парокислородной газификации под давлением, а полученный синтез-газ используется для генерации электроэнергии в ПГУ.

Полукоксование требует значительных затрат – от 1000 до 1500 кДж/кг ОМУ [1, 2, 6]. По нашим расчетам с учетом тепловых потерь, в паронагревателе, реакторе полукоксования и других аппаратах необходимо затрачивать около 1200 кДж на 1 кг сырья. При теплоте сгорания газа полукоксования 13300 кДж/кг его требуется около 90 кг/т ОМУ.

В 1 т александрийского угля содержится около 235 кг органической массы. Из 1 т добываемого угля может быть получено не более 210 кг горючих продуктов, поэтому перед термохимической переработкой уголь должен быть подвергнут обогащению и осушке. При современной технике обогащения без больших затрат можно получать концентрат с содержанием минеральных веществ до 7 % и влаги до 5 %. В этом случае выход концентрата составит 1,27 т на 1 т суммарной продукции.

В сообщениях последних лет часто указываются выход СЖТ или расход угля на 1 т СЖТ без указания его качества. В нашем примере выход СЖТ составляет 90 кг на 1 т ОМУ, 70 кг на 1 т концентрата, 20 кг на 1 т добываемого угля. Следовательно, для получения 1 т СЖТ надо добыть и переработать 50 т александрийского угля.

В данном случае экономичность переработки угля от выхода СЖТ зависит лишь в небольшой степени: определяющим является эффективность переработки наиболее крупнотоннажного полупродукта – полукокса.

По предложенной схеме тяжелая смола и полукокк газифицируются, и полученный синтез-газ направляется в ПГУ-ТЭС. Выработка электроэнергии составит 2400 кВт·ч на 1 т ОМУ. Согласно нашим оценкам, потребление электроэнергии на собственные нужды на секции полукоксования и газификации по приведенной технологической схеме составит около 23 %.

Основной целью рассматриваемой технологии является производство технологически чистых топлив. Все продукты пиролиза и газификации очищаются от сернистых соединений с получением H_2S , из которого затем вырабатывается кусковая сера или серная кислота. Очищенный синтез-газ сжигается в камере сгорания газотурбинного агрегата с небольшим выходом

NO_x . Из угля производятся только высоколиквидные продукты: электроэнергия, моторные топлива, очищенные горючие газы и товарная сера. Все процессы осуществляются без контакта промежуточных продуктов с атмосферным воздухом. Это приводит к минимальному выбросу вредных веществ, как в углеперерабатывающем комплексе, так и при использовании полученных продуктов.

Для достижения приемлемых значений удельных капитальных вложений на строительство завода и эксплуатационных расходов мощность комплекса по переработке бурых углей полукоксованием должна быть не менее 5 млн т/год по углю. При такой мощности комплекса мощность ПГУ-ТЭС-брутто будет около 3000 МВт, а выработка электроэнергии – 24 млн кВт·ч / год. На собственные нужды будет потребляться около 700 МВт мощности и мощность-нетто станции будет около 2300 МВт, и ежегодно будет отпускаться около 18,4 млн кВт·ч электроэнергии. Следовательно, товарная продукция составит: электроэнергия – 18,4 млн. кВт·ч/год, газ полукоксования – 180 млн. м³/год, бензиновая и газойлевая фракции – 105 тыс. т/год.

По нашим оценкам, приведенные затраты на рассматриваемый комплекс будут несколько ниже, чем в комплекс с паротурбинной ТЭС с прямым сжиганием полукокса, а экологические показатели значительно выше.

1. Мановян А.К., *Технология переработки природных энергоносителей*, Москва, КолосС, 2004.
2. *Химические вещества из угля*, Пер. с нем., Под ред. И.В. Калечица, Москва, Химия, 1980.
3. Крапчин И.П., *Экономика переработки углей*, Москва, Недра, 1989.
4. Чернявский Н.В., *Материалы междунар. конф.*, Алушта, 2006, 53–56.
5. Хвостов Л.А., *Химия твердого топлива*, 2004, (5), 49–51.
6. *Химия скоростного пиролиза бурых и каменных углей*. Наука. Сиб. отделение, Новосибирск, 1976.

Поступила в редакцию 29.10.2009 г.

Переробка вугілля термічним піролізом

А.В. Степанов, Г.Г. Матусевич, Є.В. Полункін

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

Розглянуто процес напівкоксування вугілля термічним піролізом вугільного пилу з використанням як теплоносія водяної пари. Запропоновано спосіб двоступінчастої переробки вугілля, що включає напівкоксування й газифікацію коксу, розроблено відповідну технологічну схему. Визначено вихід газу й первинної смоли на органічну масу палива для жирного кам'яного і бурого вугілля. Наведено основні технологічні й економічні показники процесу, показано, що найбільш ефективною буде лише комплексна переробка вугілля з отриманням синтетичного рідкого палива, горючих газів й електроенергії.

Processing of coal by thermal pyrolysis

A.V. Stepanov, G.G. Matusevich, E.V. Polunkin

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

The process of coal semicoking by thermal pyrolysis of powder coal with water steam as heat carrier has been considered. The method of the double-stage coal conversion with coke semicoking and gasification has been offered. The suitable flowsheet has been developed. Total output of gas and coal tar for organic mass of fuel for black high-volatile and brown coals has been calculated. The basic technological and economic factors of process have been presented. It has been shown that only the complex coal conversion with production of synthetic liquid fuels, combustible gases and electric power are the most effective.

Потенциометрическое изучение процессов гидроксиокомплексообразования в растворах Mn^{2+} – Cu^{2+} (Cd^{2+})– NO_3^- – H_2O

Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко, А.В. Хаданович

*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
Республика Беларусь, 246019 Гомель, ул. Советская, 104; тел.: 8(0232) 60-14-03*

Методом потенциометрического титрования изучены процессы гидроксиокомплексообразования катионов кадмия, меди, марганца (II) в 10^{-1} – 10^{-2} М растворах с различными значениями ионной силы. Установлены области доминирования гидроксиоформ указанных катионов в исследуемом диапазоне pH. Изучено влияние сопутствующих катионов марганца (II) в соотношениях 10 : 1, 100 : 1 на процессы осаждения гидроксиоформ кадмия и меди. Установлены зависимости значений pH и $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$, соответствующих скачкам титрования бинарных систем, от соотношения $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{Me}^{2+}]$.

Синтез сложнооксидных материалов, получаемых по гидроксидной технологии, требует детального изучения процессов и условий гидроксиокомплексообразования с позиций возможности образования поли- и гетероядерных гидроксо соединений. Данные такого типа позволят расширить представления о роли процессов гетероядерного комплексообразования в бicomпонентных растворах, устанавливать области соотношений концентраций и pH растворов, регулировать состав образующихся сложнооксидных материалов.

Системные исследования гидроксильного комплексообразования открывают новые возможности изучения процессов сорбции ионов металлов природными объектами, миграции и накопления катионов металлов в донных отложениях, образования гидроксиокомплексных форм в поверхностных и природных водах.

В природных и сточных промышленных водах, почвенных растворах в качестве основных минералообразующих и распространенных элементов присутствуют катионы железа, алюминия, марганца. Механизм их взаимодействия с другими катионами до настоящего времени недостаточно изучен. В литературе описаны данные о взаимном влиянии катионов алюминия и железа (III) на процессы гидроксиокомплексообразования ионов некоторых d-элементов [1, 2]. Однако бинарные системы типа Mn^{2+} – Cu^{2+} (Cd^{2+})– NO_3^- – H_2O при различных соотношениях $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{Me}^{2+}]$ остаются мало изученными.

Цель настоящей работы – потенциометрическое исследование процессов гидроксиокомплексообразования и установление областей устойчивого существования гидролизных форм в модельных растворах состава Mn^{2+} – Cu^{2+} (Cd^{2+})– NO_3^- – H_2O .

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись модельные рас-

творы, характеристика которых представлена в таблице. Исходные растворы готовили из навесок кристаллических веществ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для подавления процесса гидролиза добавляли 0,1 М раствор HNO_3 . Ионную силу растворов поддерживали равной 0,1 и 1 раствором NaNO_3 .

Потенциометрическое титрование растворов проводили с использованием pH-метра марки pH-150 (точность измерения составила 0,05 ед. pH) при постоянной температуре 25 ± 1 °С. Техника потенциометрического титрования состояла в добавлении из бюретки с ценой деления 0,05 см³ к приготовленным модельным растворам 0,1 М или 1 М растворов NaOH (в зависимости от концентрации ионов металлов в рабочем растворе) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Щелочь добавляли через равные промежутки времени. Значение pH измеряли при устоявшемся значении прибора (не менее 2–3 мин.). Для получения сопоставимых результатов и интерпретации полученных кривых титрования рассчитывали мольное отношение $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$.

Результаты исследований и их обсуждение

На основании полученных экспериментальных данных были построены кривые потенциометрического титрования. Исследования представленные в работе [3] указывают, что данные кривые адекватно отражают состояние системы в зависимости от значений pH и соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$ не только в первые минуты после прибавления щелочи, но и в состоянии равновесия. Следовательно, по кривым титрования с большой долей вероятности можно судить о равновесном поведении ионов металлов в водных растворах. Точки эквивалентности на кривых отвечают критическим точкам, отделяющим одну область устойчивого поведения системы от другой подобной области. Плато на кривых

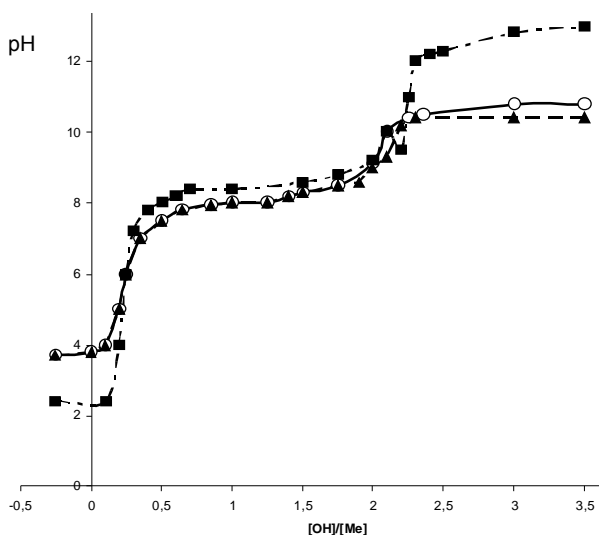


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования модельных растворов $\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$, \circ – 1, \blacktriangle – 2, \blacksquare – 3

связаны с буферными свойствами систем.

При титровании модельных растворов 1 и 2 (таблица) в системе $\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ наблюдали три скачка титрования (рис. 1, 1, 2). Первый скачок в интервале рН 3,6 – 8,0 соответствовал нейтрализации свободной азотной кислоты. Второй скачок при $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$ от 1,1 до 1,3 и рН от 8,3 до 8,7 соответствовал образованию моногидроксикомплексов кадмия CdOH^+ . Третий скачок титрования при рН 9,1–10,5 и соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$, равном 2,0–2,5, соответствовал выпадению осадка – $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Значительное осаждение гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$ достигалось при рН около 11.

Увеличение концентрации ионов кадмия (II) в растворе привело к возможности образования полиядерных комплексов типа $\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$ при рН 10–11 [2]. Третий скачок титрования в модельном растворе 3 с концентрацией ионов Cd^{2+} 0,1 М (рис. 1, кривая 3) вероятно, отчасти обусловлен образованием полиядерных комплексов указанного типа. А также, скорее всего, связан с началом образования растворимых гидроксиформ.

При сравнении кривых титрования видно, что их ход практически совпадает. Скачки титрования фиксируются при одинаковых значениях рН и $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$, отмечаются лишь незначительные различия на уровне третьего скачка титрования. Таким образом, можно заключить, что для 0,01 М растворов $\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ различие в ионной силе на процесс гидроксикомплексообразования значительного влияния не оказывает.

При титровании растворов с концентрацией ионов Cu^{2+} 0,01 М и значениями ионных сил растворов 0,1 и 1 (рис. 2, кривые 4, 5) наблюдали два скачка титрования. На кривой 4 ($I = 1$) первый скачок с $\text{pH}_{\text{экв}}$ около 4 и соотношением $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$ от 0,0 до 0,4 отвечает нейтрализации свободной азотной кислоты и началу образования моногидроксикомплексов меди (II): CuOH^+ .

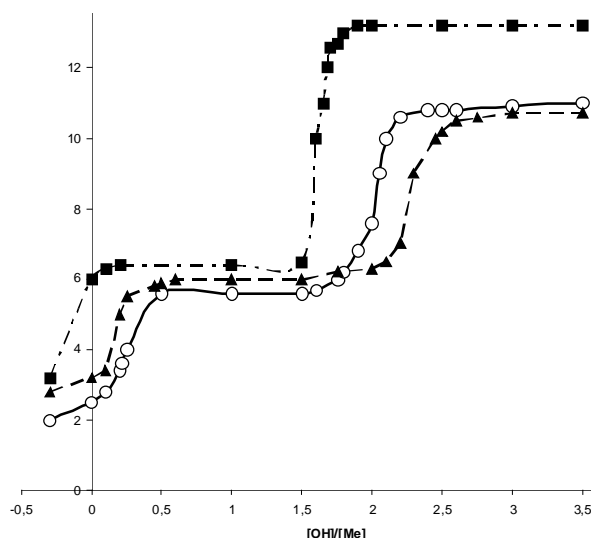


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования модельных растворов $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$, \circ – 4, \blacktriangle – 5, \blacksquare – 6

Второй скачок при $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$ от 1,6 до 2,4 и рН от 5,8 до 10,7 соответствует выпадению осадка – $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

В сантимолярном растворе с ионной силой 0,1 (кривая 5) первый скачок титрования соответствовал значению рН 3,1–5,8 и соотношению $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}] = 0,0\text{--}0,4$. В интервале рН от 6,4 до 10,7 и $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$ от 1,9 до 2,9 наблюдали второй скачок титрования. В результате сравнения двух кривых отметили, что на процесс гидроксикомплексообразования катионов Cu^{2+} в 0,01 М растворе оказывает влияние ионная сила. Первый скачок титрования (кривая 5) наблюдался при более высоких значениях рН, плато, обусловленное буферными свойствами системы, более выражено, кривая титрования в области второго скачка титрования смещена вправо.

В случае титрования 0,1 М раствора $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при ионной силе, равной 0,1, также наблюдалось два скачка титрования (рис. 2, кривая 6). Первый ска-

Состав модельных растворов

Номер модельного раствора	Состав модельного раствора	Концентрация Me^{2+} , C_m	Ионная сила
1	$\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,01	1
2	$\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,01	0,1
3	$\text{Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,1	0,1
4	$\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,01	1
5	$\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,01	0,1
6	$\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,1	0,1
7	$\text{Mn}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,1	0,1
8	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,1/0,01	1
9	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,1/0,01	0,1
10	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	1/0,01	1
11	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cd}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	1/0,01	0,1
12	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,1/0,01	1
13	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	0,1/0,01	0,1
14	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	1/0,01	1
15	$\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	1/0,01	0,1

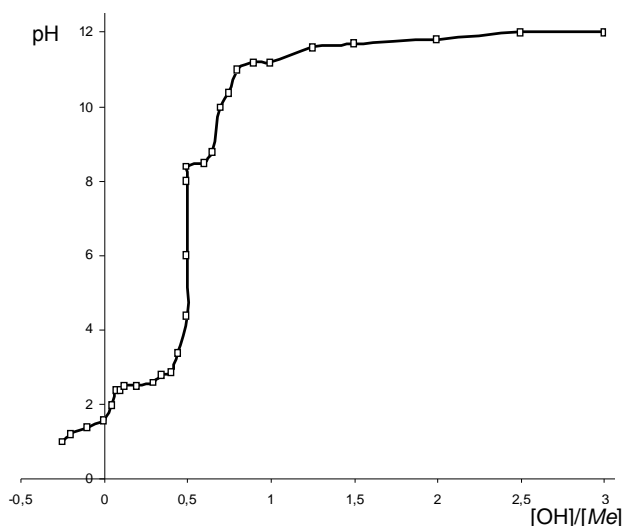


Рис. 3. Кривая (7) потенциметрического титрования раствора $Mn^{2+}-NO_3^- - H_2O$

чок при pH 2,8–6,4, второй скачок характеризовался соотношением $[OH^-]/[Me^{2+}]$ от 1,4 до 1,9 и pH от 6,7 до 13,1 ($pH_{экв} = 9,5$). Следовательно, осаждение $Cu(OH)_2$ в 0,1 М растворе было достигнуто при pH около 13.

Для изучения характера химического взаимодействия ионов металлов при различном содержании их в водных растворах использовали метод прямой pH-метрии бинарных систем. Исходные растворы $Mn^{2+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$ и $Mn^{2+}-Cd^{2+}-NO_3^- - H_2O$ имели 0,01 М концентрацию ионов меди или кадмия, соотношение $Mn^{2+} : Me^{2+}$ составляло 10:1 и 100:1.

В индивидуальном растворе $Mn^{2+}-NO_3^- - H_2O$ с 0,1 М концентрацией катионов Mn^{2+} и ионной силой, равной 0,1 (рис. 3, кривая 7), фиксировали три скачка титрования.

Первый скачок при pH 1,0–2,4 и интервале $[OH^-]/[Me^{2+}] = -0,9-0,1$ обусловлен нейтрализацией избытка HNO_3 . Второй скачок фиксируется при $pH_{экв}$ 6 и $[OH^-]/[Me^{2+}] = 0,2-0,5$ и связан с переходом гидратированных ионов $Mn(H_2O)_6^{2+}$ в моноядерные гидроксоком-

плексы типа $MnOH^+$ и их частичной полимеризацией. Третий скачок в области pH от 8,8 до 11,2 и $[OH^-]/[Me^{2+}]$ от 0,55 до 1,0 обусловлен началом перехода гидроксоформ марганца (II) из ионного в коллоидное состояние – $Mn(OH)_2$. Система обладает низкой буферной емкостью, плато на кривой титрования не выражены. Растворение осадка $Mn(OH)_2$ начинается при pH около 14, поэтому скачок титрования, обусловленный растворением $Mn(OH)_2$, на кривой отсутствует.

Экспериментальные данные, полученные для бинарных систем $Mn^{2+}-Cu^{2+}(Cd^{2+})-NO_3^- - H_2O$, показывают, что в присутствии ионов Mn^{2+} осаждение нерастворимых гидроксо соединений происходит значительно раньше, чем в индивидуальных растворах, содержащих катионы кадмия и меди. Характер изменения хода кривых в зависимости от pH в индивидуальных и бинарных системах указывает на взаимное влияние катионов при их совместном присутствии в растворе.

На кривых титрования 8 и 9 (рис. 4) бинарной системы $Mn^{2+}-Cd^{2+}-NO_3^- - H_2O$ с соотношением катионов 10:1 и значениями ионной силы в растворе 1 и 0,1 соответственно в исследуемом диапазоне pH отмечены два скачка. После первого с $pH_{т.экв}$ около 6 практически без выраженного плато происходит второй скачок. Ход кривых титрования близок к таковым для индивидуальных растворов $Mn^{2+}-NO_3^- - H_2O$ и значительно отличается от хода для 0,01 М растворов $Cd^{2+}-NO_3^- - H_2O$. Резкий подъем кривых 8 и 9 свидетельствует о том, что вводимые со щелочью гидроксид-ионы не используются на образование гидроксокомплексов в полном объеме. В системе возможно осаждение ионов Cd^{2+} на поверхности псевдоколлоидов, которые, вероятно, образуются в данных условиях и, по данным работы [1], имеют отрицательный поверхностный заряд. Низкие соотношения $[OH^-]/[Me^{2+}]$ свидетельствуют также о вероятном протекании процессов полиядерного гидроксокомплексобразования на поверхности образующегося осадка $Mn(OH)_2$, так как анализируемые растворы

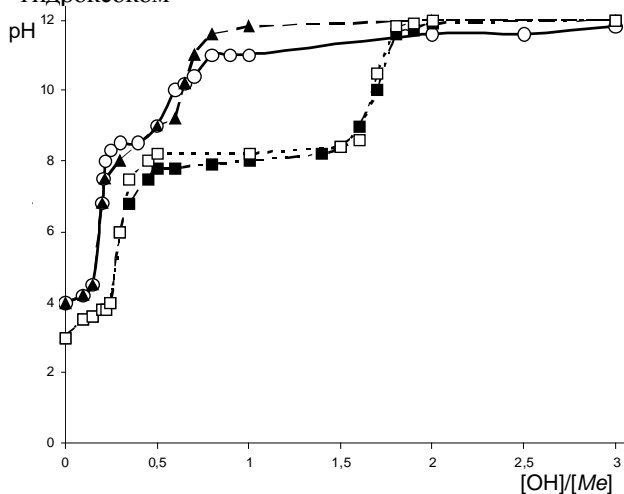


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования модельных растворов $Mn^{2+}-Cd^{2+}-NO_3^- - H_2O$: ○ – 8, ▲ – 9, ■ – 10, □ – 11

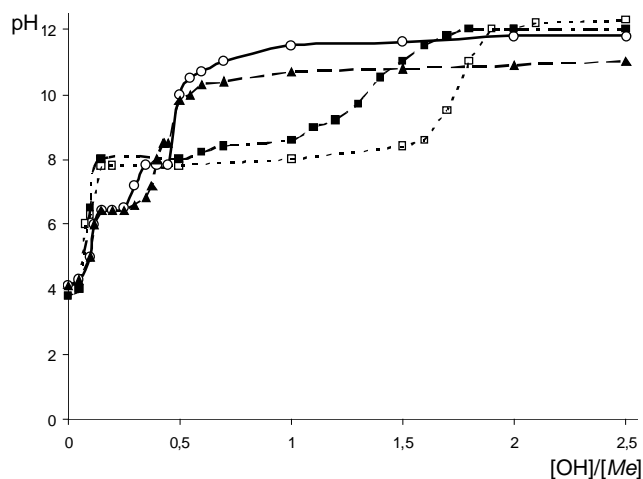


Рис. 5. Кривые потенциметрического титрования модельных растворов $Mn^{2+}-Cu^{2+}-NO_3^- - H_2O$: ○ – 12, ▲ – 13, ■ – 14, □ – 15

содержат ионы в достаточно высоких концентрациях.

При увеличении концентрации ионов марганца в системе в 10 раз (соотношение 100:1) значительно удлиняется плато (кривые 10, 11), что указывает на увеличение буферной емкости и более стабильное существование образованных гидроксоформ в растворе. При всех анализируемых условиях не наблюдали начала растворения образующихся осадков.

Сравнивая вид кривых титрования индивидуальных растворов 0,01 М $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, а также двойных модельных растворов $\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ при соотношении ионов $\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 10:1, можно сделать вывод о взаимном влиянии катионов на процессы комплексообразования и осаждения (рис. 5, кривые 12, 13).

При совместном присутствии рассматриваемых катионов процесс осаждения протекает при меньшем объеме добавляемой щелочи, что связано, по-видимому, с образованием сложных гидролизных форм, содержащих в структуре агрегатов ионы двух типов. Анализируя полученные кривые, следует отметить, что достоверного влияния различных значений ионной силы на совместный процесс гидролиза катионов Mn^{2+} и Cu^{2+} при их соотношении соответственно 10:1 не выявлено. Влияние ионной силы оказалось существенным лишь при соотношении ионов 100:1, что отразилось в расхождении в ходе кривых на уровне третьего скачка титрования.

Выводы

Установлены области pH и диапазоны соотношений $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$, соответствующие условиям образования и устойчивого существования гидролизных форм катионов меди, кадмия, марганца (II) в индивидуальных и бинарных растворах.

Области приоритетного существования комплексов типа MeOH^+ и $\text{Me}(\text{OH})_2$, образованных катионами Cu^{2+} и Cd^{2+} , зависят от исходных концентраций ионов в растворе и значений ионной силы. Моногидрохсокомплексы типа CdOH^+ являются приоритетной формой существования в растворе при значении pH 8,5–9,0 [4, 5]. В индивидуальных растворах осаждение гидроксида кадмия (II) наблюдается при pH от 11,0 до 13,0 в зависимости от концентрации катионов.

В исследуемых индивидуальных растворах гидрохсокомплексы CuOH^+ являются доминирующими формами существования в интервале значений pH 5,5–6,2; 6,4–6,7 для 0,01 М и 0,1 М растворов соответственно. Начало осаждения гидроксида меди (II) наблюдается при pH от 4,5 до 6,7, полное осаждение достигается в интервале pH от 11 до 12,5 в зависимости от концентрации катионов и ионной силы раствора.

Установлено, что в присутствии ионов Mn^{2+} изменяются параметры процесса комплексообразования, что обусловлено взаимным влиянием катионов в растворе и вероятностью образования сложных гетероядерных гидролизных форм. В двойных системах, содержащих катионы Mn^{2+} , быстро осаждаются нерастворимые гидроксоформы.

Полученные результаты могут быть использованы на практике при изучении условий синтеза сложнооксидных материалов, получаемых по гидроксидным технологиям, процессов взаимного соосаждения элементов при очистке промышленных сточных вод, сорбции катионов твердыми фазами растворов, при разработке ряда технологических процессов с участием легкогидролизующихся ионов металлов. Данные, представленные в работе, позволяют также расширить область теоретических представлений о взаимном влиянии ионов в многокомпонентных системах.

1. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М., *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*, Москва, Атомиздат, 1979.

2. Давыдов Ю.П., *Состояние радионуклидов в растворах*, Минск, Наука и техника, 1978.

3. Телущенко Е.А., *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*, 2001, 3, 18–24.

4. Дроздова Н.И., *Свиридовские чтения: сборник статей*, Вып. 2, Минск, 2005, 60–63.

5. Сапрыкова З.А., *Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах*, Казань, Изд-во Казанского ун-та, 1988.

Поступила в редакцию 03.11.2010 г.

Потенціометричне дослідження процесів гідроксокомплексоутворення у розчинах $\text{Mn}^{2+}-\text{Cu}^{2+}(\text{Cd}^{2+})-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$

Н.І. Дроздова, В.Г. Свириденко, А.В. Хаданович

*Гомельський державний університет ім. Ф. Скорини,
Республіка Біларусь, 246019 Гомель, вул. Советская, 104; тел.: 8(0232) 60-14-03*

Методом потенціометричного титрування вивчено процеси гідроксокомплексоутворення катіонів кадмію, міді, мангану (II) у $10^{-1}-10^{-2}$ М розчинах з різними значеннями іонної сили. Встановлено ділянки домінування гідроксоформ зазначених катіонів у дослідженому діапазоні рН. Вивчено вплив супровідних катіонів мангану (II) у співвідношенні 10:1, 100 : 1 на процеси осадження гідроксоформ кадмію і міді. Встановлено залежності значень рН і $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$, які відповідають стрибкам титрування бінарних систем, від співвідношення $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{Me}^{2+}]$.

Potentiometric study of the processes of hydroxo complex formation in $\text{Mn}^{2+}-\text{Cu}^{2+}(\text{Cd}^{2+})-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ solutions

N.I. Drozdova, V.G. Sviridenko, A.V. Khadanovich

*Francisk Skorina Gomel State University,
Republic of Belarus, 246019 Gomel, Sovetskaya str., 104; Tel.: 8(0232) 60-14-03*

The process of the hydroxo complex formation of cadmium, copper and manganese (II) cations in model solutions with ion concentration equal to $10^{-1}-10^{-2}$ M and different ion power value have been studied using the method of potentiometric titration. The domination areas of hydroxo forms of the abovementioned cations in the investigated pH range have been determined. The influence of accompanying manganese (II) cations in the ratios 10:1, 100:1 upon the processes of cadmium and copper(II) hydroxo forms has been analyzed. The dependence of pH and $[\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$ values that coincide with titration jumps of the binary systems upon the $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{Me}^{2+}]$ ratio has been fixed.

Тіосемікарбазони ароматичних альдегідів – інгібітори розпаду гідропероксиду кумену

О.С. Лявинець, Ю.М. Андрійчук

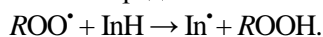
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
Україна, 58000 Чернівці, вул. Коцюбинського, 2; факс: (0372)58-48-40

Досліджено кінетику розпаду гідропероксиду кумену за наявності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів. Показано, що всі використані тіосемікарбазони у цій реакції виявляють інгібіторні властивості.

Органічні пероксиди завдяки своїй високій реакційній здатності та різноманітності властивостей широко використовують у промисловості й наукових дослідженнях. Реакції за участю пероксидів входять у процеси окиснення органічних сполук і у різноманітні метаболічні цикли діяльності організмів, можуть призводити до виникнення патологічних захворювань.

У процесі окиснення накопичуються молекули гідропероксиду, що розкладаються на перокси- та алкоксирадикали. Це збільшує швидкість утворення вільних радикалів. Процес розпаду проміжних гідропероксидів на радикали є реакцією виродженого розвитку ланцюгів.

У більшості випадків інгібітор (InH), уведений у систему, реагує з пероксидними радикалами, утворюючи малоактивні радикали



Концентрація радикалів ROO^{\bullet} при цьому зменшується. Якщо радикали In^{\bullet} , які утворилися, менш активні, ніж ROO^{\bullet} , то введена у систему сполука буде інгібувати процес [1, 2].

Потенційно перспективними антиоксидантами є похідні тіосемікарбазиду, оскільки їх молекули мають реакційні центри, які можуть реагувати з вільними радикалами, а також знаходять застосування у медицині як препарати протимікробної, протитуберкульозної, протипухлинної та протигрибкової дії [3–5].

У роботі досліджено закономірності розпаду гідропероксиду кумену (ГПК) за наявності: тіосемікарбазонів (ТСК) ароматичних альдегідів (бензальдегіду, саліцилового альдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду); тіосемікарбазонів гетероциклічної структури (β -тіосемікарбазон N-метилізатину та тіосемікарбазон 3-ацетил-5,6-бензокумарину).

Матеріали і методи дослідження

Досліди проводили у термостатованому скляному реакторі з магнітною мішалкою при нагріванні. Леткі продукти утримували в системі за допомогою зворотного холодильника. Інертну атмосферу в реакторі забезпечували подачею в нього карбон (IV) оксиду.

У реактор вносили інгібітор і розчинник у певному

об'ємі. Реакційну суміш термостатували при 363 К протягом 30 хв. Потім додавали визначену кількість ГПК. Момент внесення останнього вважали за початок реакції. Кінетичний контроль здійснювали шляхом відбору проб через певні проміжки часу. Вміст ГПК визначали йодометричним методом.

ГПК використовували очищеним із вмістом основної речовини не менш як 99,5 % визначеним йодометричним методом. Тіосемікарбазони очищали перекристалізацією.

В ролі розчинника використовували диметилформамід (ДМФА) – препарат марки “ч”, який додатково сушили і переганяли.

Результати досліджень та їх обговорення

Кінетичні криві витрати активного кисню у часі за наявності всіх досліджених тіосемікарбазонів спрямляються у координатах $\ln C_0/C$, де τ – час реакції, що засвідчує про перший біжучий порядок реакції за гідропероксидом (рис. 1). З тангенсу кута нахилу отриманих прямих розраховували ефективні константи швидкості (табл. 1).

Виявлено, що у присутності всіх використаних тіосемікарбазонів швидкість розпаду ГПК завжди нижча, ніж без них (табл. 1). Отже, всі використані ароматичні

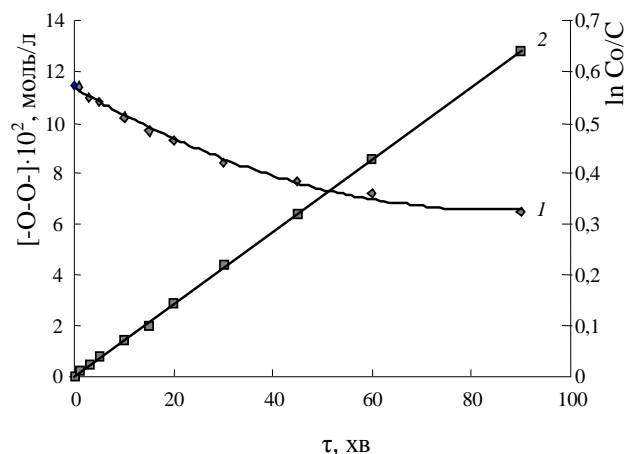


Рис. 1. Кінетична крива витрати активного кисню (I) та її напівлогарифмічна анаморфоза (2), $T = 363$ К, $[TСК \text{ бензальдегіду}] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, розчинник ДМФА

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості розпаду ГПК залежно від природи тіосемікарбазону, $[ГПК] = 0,12$ моль/л, $V_{ДМФА} = 15$ мл, $T = 363$ К

№ п.п.	Тіосемікарбазон	$[Тіосемікарбазон] \cdot 10^3$, моль/л				
		2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
1.	—	14,5				
2.	бензальдегіду	7,8	9,2	10,4	7,1	7,0
3.	саліцилового альдегіду	4,5	5,2	5,8	6,1	7,0
4.	2,4-дигідроксибензальдегіду	3,3	3,8	2,6	10,7	9,6
5.	N-метилізатину	7,9	Розклад відсутній	Розклад відсутній	1,9	5,0
6.	3-ацетил-5,6-бензокумарину	4,2	2,6	10,5	12,5	12,2

Однак у всьому дослідженому інтервалі концентрацій тіосемікарбазонів швидкість розпаду ГПК нижча, ніж за їх відсутності (термічний процес) (рис. 2).

Сповільнення розпаду зумовлене зниженням, у першу чергу індукованого розщеплення за рахунок загибелі вільних радикалів на молекулі інгібітора. Той факт, що всі зазначені тіосемікарбазони виявляють інгібуючі властивості, свідчить про те, що участь в обриві ланцюгів бере не

й гетероциклічні тіосемікарбазони демонструють сповільнюючу дію. Це сповільнення може бути зумовлене зниженням частки індукованого розпаду за рахунок обриву ланцюгів на молекулах тіосемікарбазонів.

Залежність ефективної константи швидкості розпаду ГПК від концентрації тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, концентрації яких змінювалися у межах від $(2,5-20) \cdot 10^{-3}$ моль/л, подано на рис. 2. Як видно з рис. 2, при введенні тіосемікарбазонів ефективна константа швидкості спочатку знижувалась порівняно з константою некаталітичного процесу, а далі її зміна залежала від природи тіосемікарбазону. У випадку тіосемікарбазону бензальдегіду $k_{\text{еф}}$ спочатку спадав, потім проходив через максимум і досягав постійного значення в інтервалі концентрацій $(15-20) \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 2, крива 1). При використанні тіосемікарбазону саліцилового альдегіду ефективна константа швидкості після зниження дещо зростала зі збільшенням концентрації добавки (рис. 2, крива 2). У випадку тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду $k_{\text{еф}}$ знижувався, набуваючи постійного значення в інтервалі концентрацій $(5-10) \cdot 10^{-3}$ моль/л, а далі зростав також до постійного значення в інтервалі концентрацій $(15-20) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

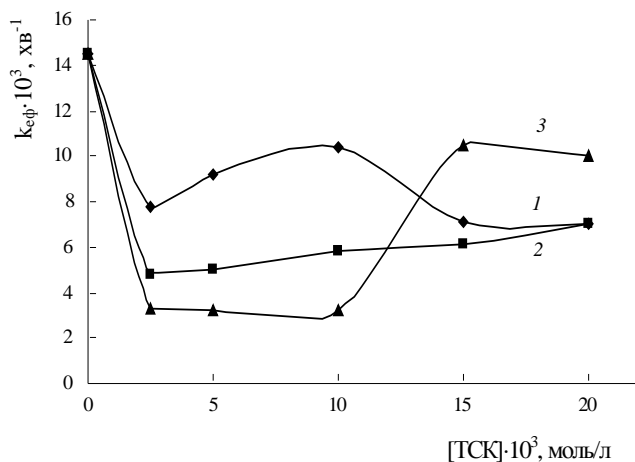


Рис. 2. Залежність ефективної константи швидкості розпаду ГПК від концентрації тіосемікарбазонів: бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду (2) та 2,4-дигідроксибензальдегіду (3), $T = 363$ К, $[ГПК] = 0,12$ моль/л

лише фенольний фрагмент молекули, а й інші її реакційні центри, зокрема іміногрупа.

Інгібуюча дія тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів збільшується у ряду:

ТСК бензальдегіду < ТСК саліцилового альдегіду < ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду.

Отже, реакційний центр, відповідальний за взаємодію з пероксирадикалами, – іміногрупа. У тіосемікарбазонах саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду додатковий внесок в антиоксидантну дію вносить гідроксигрупа.

Якби використані нами тіосемікарбазони ароматичних альдегідів виявляли лише сповільнюючу дію під час розпаду ГПК, то характер концентраційних залежностей $k_{\text{еф}}$ був би іншим. Можна припустити, що використані добавки здатні певним чином прискорювати розпад ГПК за рахунок утворення активних проміжних комплексів з гідропероксидом за участю тих чи інших фрагментів молекули тіосемікарбазону. Однак це питання потребує додаткового вивчення.

На рис. 3 наведено залежності ефективної констан-

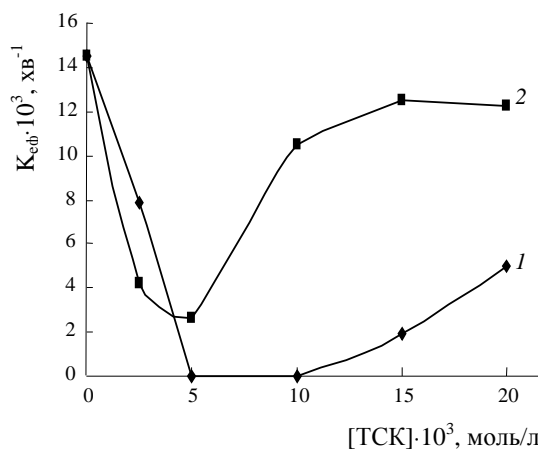


Рис. 3. Залежність ефективної константи швидкості розпаду ГПК від концентрації β-тіосемікарбазону N-метилізатину (1), тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину (2), $T=363$ К, $[ГПК] = 0,12$ моль/л

Таблиця 2. Ефективні константи швидкості розпаду ГПК залежно від природи добавки, $[ГПК] = 0,12 \text{ моль/л}$, $V_{\text{ДМФА}} = 15 \text{ мл}$, $T = 363 \text{ К}$

№ п. п.	Добавка	[Добавка] · 10 ³ , моль/л				
		2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
		k _{эф} · 10 ³ , хв ⁻¹				
1.	–	14,5				
2.	Алілтіосемікарбазид	3,0	Розклад відсутній	Розклад відсутній	3,6	5,0
3.	Фенілтіосемікарбазид	Розклад відсутній	5,0	2,1	8,0	5,0
4.	Тіосемікарбазид	4,4	4,0	5,2	9,3	22,4

ти швидкості розпаду ГПК від концентрації β-тіосемікарбазону N-метилізатину та тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину.

Як видно з рис. 3, під час введення використаних добавок спостерігали схожі залежності. Ефективна константа швидкості спочатку знижувалася порівняно з константою термічного процесу, а далі зростала. Інгібуюча дія β-тіосемікарбазону N-метилізатину була виражена сильніше, ніж у тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину. Мінімальне значення ефективної константи швидкості розпаду ГПК, у випадку тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину спостерігали при його концентрації $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. У присутності β-тіосемікарбазону N-метилізатину в інтервалі концентрацій $5,0\text{--}10 \cdot 10^{-3}$ моль/л розпад ГПК не відбувався зовсім.

β-Тіосемікарбазон N-метилізатину – ефективніший інгібітор розпаду ГПК, ніж тіосемікарбазони ароматичних альдегідів. В обох використаних тіосемікарбазонах гетероциклічної структури відповідальною за обрив ланцюгів є іміногрупа. Кращі інгібуючі властивості β-тіосемікарбазону N-метилізатину порівняно з такими для тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину зумовлені, з нашого погляду, вищою стабільністю радикала, утвореного під час взаємодії з перокси- та алкоксирадикалами, генерованими під час розщеплення ГПК. Однак не виключено, що додатковий внесок у процес інгібування робить також гетероциклічний фрагмент ізатину.

Досліджено також розпад ГПК у присутності тіосемікарбазиду, що дає змогу оцінити внесок бензилі-

денового фрагменту молекули тіосемікарбазонів, алілтіосемікарбазиду та фенілтіосемікарбазиду у процес інгібування. Результати наведено в табл. 2.

У межах концентрацій $(2,5\text{--}15,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л тіосемікарбазид є інгібітором розпаду ГПК, а за концентрації $20,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л спостерігали вже значно вище значення k_{эф} порівняно із значенням для термічного процесу. Тобто, тіосемікарбазони ароматичних альдегідів є значно кращими інгібіторами, ніж тіосемікарбазид, що зумовлено можливістю утворення ними малоактивних радикалів.

Крім того, з табл. 2 видно, що введення алільного радикала посилює інгібуючі функції тіосемікарбазиду, тоді як введення фенільного послаблює їх.

Таким чином, досліджені тіосемікарбазони є інгібіторами процесу розпаду гідропероксиду кумену, що засвідчує доцільність подальших досліджень у цьому напрямі.

1. Эмануель Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.

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

3. Жингуету Г.И., Граник В.Г., *Основные принципы конструирования лекарств*, Кишинев, МолдГУ, 2000.

4. Томчин А.Б., Вележева В.С., Шустов Е.Б., *Хим.-фарм. журн.*, 1998, **32** (2), 7–10.

5. Федорова О.В., Мордовский Г.Г., Русинов Г.Л. и др., *Хим.-фарм. журн.*, 1998, **32** (2), 11–12.

6. Овсепян Т.Р., Терджанян Дж.М., Арсепян Ф.Г. и др., *Хим.-фарм. журн.*, 1995, **29** (1), 36–39.

7. Овсепян Т.Р., Габриелян Г.Е., Симонян Г.К. и др., *Хим.-фарм. журн.*, 2000, **34** (25), 21–23.

Надійшла до редакції 03.11.2010 р.

Тиосемикарбазоны ароматических альдегидов – – ингибиторы распада гидропероксида кумена

А.С. Лявинец, Ю.М. Андрийчук

*Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
Україна, 58000 Черновці, ул. Коцюбинського, 2; факс: (0372) 58-48-40*

Исследована кинетика распада кумен гидропероксида в присутствии тиосемикарбазонов ароматических альдегидов. Показано, что использованные соединения в данной реакции проявляют ингибиторные свойства.

Thiosemicarbazones of aromatic aldehydes – the inhibitors of the decomposition of cumene hydroperoxide

O.S. Lyavynets, Yu.M. Andriychuk

*Yu. Fedkovich Chernivtsi National University,
Ukraine, 58000 Chernivtsi, Kotsiubinsky Str., 2; Fax: (0372) 58-48-40*

Decomposition of cumene hydroperoxide in the presence of thiosemicarbazones of aromatic aldehydes has been investigated. It has been shown that in this reaction the investigated thiosemicarbazones demonstrate inhibitor properties.

Одержання фурфуролу із рослинної сировини

В.І. Кашковський

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

Оглядова стаття присвячена одному з важливих хімічних продуктів – фурфуролу, який знаходить широке застосування в різних галузях народного господарства. Проведено детальний аналіз потенційних сировинних джерел для його одержання, а також відомих на сьогоднішній день шляхів організації відповідного виробництва. Визначено перспективу налагодження виробництва фурфуролу в Україні.

В умовах розвитку сучасної цивілізації мінеральні органічні ресурси грають визначальну роль. Разом з тим катастрофічне зменшення їх запасів ставить під загрозу подальший прогрес. За песимістичними прогнозами звучить 20 років для нафти, трохи більше для газу і 200 років для вугілля – основних представників викопних енергетичних джерел. Оптимісти дають 50 років для нафти, 70 – для газу і 400 років для вугілля. Але які б цифри не називали, головним є те, що такі ресурси належать до категорії не відновлюваних. В зв'язку з цим безумовний пріоритет сьогодні полягає не тільки в їх максимально раціональному використанні, але й у розробці альтернативних джерел. Більше того, ця проблема стає глобальною, охоплюючи все більше країн і потребуючи для свого вирішення об'єднаних зусиль світової спільноти.

Одним з найперспективніших альтернативних енерго-сировинних джерел визнано біомасу, в тому числі, органічні відходи, з чого можна отримувати різноманітні хімічні речовини, які знаходять широке застосування в багатьох галузях. В енергетиці – це рідкі і тверді біопалива – бутанол, етанол, біогаз, паливні брикети; в харчовій промисловості – харчові ферменти, компоненти для переробної промисловості, сорбіт, ксиліт, лактолі; в сільському господарстві – кормовий білок, засоби захисту рослин і тварин; в хімічній промисловості – фурфурол, ароматичні альдегіди, ацетон, лимонна та молочна кислоти, крохмаль, оцтова кислота. Таке розмаїття хімічних сполук наведено не випадково, а з наступних міркувань. Щорічний об'єм виробництва продуктів органічної хімії у світі оцінюють на рівні 200–250 млн. т і для їх виготовлення необхідно 300–330 млн. т нафтогазової сировини. Порівняння цих цифр з об'ємом доступної біомаси (тільки 15 млрд. т з орних земель, не враховуючи біомаси лісів та океану) свідчить про перспективність її залучення як сировинного джерела для виробництва хімічних продуктів [1]. Це цілком можливо за умови створення відповідних технологій, оптимізованих за принципами мало- або безвідходних процесів. Причому бажано застосовувати такі базові підходи, які давали б можливість одержувати необхідні продукти із різноманітної сировини в сполученні зі специфічними для кожного конкретного

випадку процедурами.

Складові того чи іншого представника біомаси у переважній більшості є надзвичайно цінною сировиною для синтезу широкого спектру хімічних сполук. Для виробництва, наприклад, синтетичного палива, багатообіцяючим джерелом є деревинна сировина, некондиційне малоенергетичне сірчисте і високо сірчисте низькометаморфізоване вугілля, органічні відходи [2–6]. В багатьох країнах уже сьогодні реалізовано деякі дослідно-промислові технології термохімічної і мікробіологічної переробки біомаси в спирти, рідкі і газоподібні палива [3, 4, 6–8]. Слід підкреслити, що більшість із цих технологій поступаються за потужністю і ефективністю технологіям нафтопереробки й нафтохімії, є досить громіздкими в апаратурному оформленні та енергоємними. Для вирішення поточних проблем ведуться інтенсивні пошуки нових шляхів розширення можливостей широкого використання біомаси як енергетичного джерела (одержання біодизелю, біоетанолу), так і джерела різних хімічних продуктів (одержання полілактаму, молочної кислоти, гідроксимасляної кислоти, глютамінової кислоти, фурфуролу та продуктів на його основі). Один з таких шляхів полягає в підборі та створенні високоєфективних каталізаторів, які прискорюють хімічні перетворення, збільшують вихід цільового продукту і зменшують шкідливі викиди.

В табл. 1 наведено склад рослинних матеріалів, які є потенційним сировинним джерелом для одержання низки хімічних продуктів, наприклад, фурфуролу [9, 10].

В загальному випадку, гідролізі виробництва орієнтовано на одержання харчових, кормових і технічних продуктів із нехарчової рослинної сировини – відходів лісозаготівель, лісопилок і деревообробки, переробки сільськогосподарських культур. Основою гідролітичних виробництв є гідроліз сировини, продукти якого підлягають подальшій хімічній або біохімічній переробці. Процес гідролізу відбувається, як правило, в присутності розбавлених або концентрованих мінеральних, органічних кислот, кислих солей або солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою – FeCl_3 , ZnCl_2 і т. п., тобто солей, які дають у водних розчинах кислу

Таблиця 1. Склад рослинних матеріалів, які використовують для одержання фурфуролу

Матеріал	Вміст, % від сухої речовини			
	Целюлози	Геміцелюлози (в т. ч. пентозанів)	Лігніну	Золи
Ялинка	55	20 (12)	25	0,4
Сосна	53	21 (11)	24	0,3
Дуб	40	29 (23)	25	0,5
Бук	45	36 (29)	20	0,6
Береза	43	40 (32)	18	0,4
Осика	49	28 (23)	23	0,3
Солома пшенична	35	35 (25)	24	5,0
Солома житня	48	33 (24)	21	3,0
Солома вівсяна	35	29 (21)	30	5,0
Солома рисова	32	40 (28)	21	5,0
Качани кукурудзяні	35	47 (39)	16	2,0
Стебло кукурудзи	33	48 (27)	14	6,0
Льняне лушпиння	40	30 (28)	28	2,0
Коробочки льону	32	28 (20)	32	6,0
Соняшникове лушпиння	40	31 (26)	26	2,0
Вівсяне лушпиння	35	45 (34)	13	6,0
Просьяне лушпиння	32	35 (22)	20	10,0
Гречане лушпиння	25	25 (20)	45	3,0
Соеве лушпиння	27	50 (15)	8	5,0
Очерет	42	27 (26)	28	6,0
Буряковий жом	24	26 (23)	50	1,0

реакцію або їх різних комбінацій. Оскільки на швидкість і ступінь гідролізу полісахаридів впливає розмір часток сировини, її попередньо подрібнюють.

В табл. 2 наведено орієнтовний склад деяких видів рослинної сировини (в % до маси сухої речовини) [7].

Як видно, головними складовими рослинних тканин є полісахариди та лігнін. Значно менший відсоток належить білкам, жирам, золи, дубильним речовинам, кислотам та ін.

Пентозани – це високомолекулярні колоїдальні полісахариди, які відповідають формулі $(C_5H_8O_4)_n$ і є продуктами природної полімеризації п'ятиатомних моносахаридів (пентоз) $C_5H_{10}O_5$. Вони зустрічаються у

всіх рослинах і є найбільш поширеним компонентом геміцелюлозної частини рослин (геміцелюлозами, або напівклітковинами, називають структуровану суміш різних складних цукрів, які супроводжують целюлозу, але гідролізуються значно легше за неї). В загальному випадку розподіл складових гідролізної сировини виглядає таким чином, % мас.: геміцелюлози – 16–39; целюлоза – 25–49; лігнін – 15–30; інші компоненти – 3–8. Після гідролізу маємо вміст пентозанів 5–39 %, гексозанів – 25–60 % при незмінному вмісті лігніну та інших компонентів.

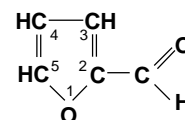
Полісахариди, в свою чергу, поділяють на ті, що легко і важко гідролізуються.

Каталітичний гідроліз целюлози, який іде важко, приводить до утворення продуктів, наведених на схемі 1.

Геміцелюлози гідролізуються значно легше, ніж целюлоза, за схемою 2, а із можливих продуктів цього процесу найважливішим є фурфурол, який широко використовують в різних галузях народного господарства: як сировину для синтезу фурану, сільвану, фурфурилового спирту, тетрагідрофурану, фуранових смол; у фармацевтичній промисловості для синтезу

лікарських препаратів і, в тому числі, фурациліну; як екстрагент при очищенні масляних дистилатів і попередньо деасфальтованих залишків вакуумної перегонки нафти, прямогонного дизельного палива і газойлю каталітичного крекінгу, рослинних олій; для створення екологічно чистих регуляторів росту рослин.

Фурфурол (або 2-фуральдегід, фураль, фуран-2-альдегід, фурфураль, фузол) – гетероциклічний альдегід фуранового ряду ($C_5H_4O_2$), рідина з запахом житнього хліба [7, 9].



Таблиця 2. Орієнтований склад деяких видів рослинної сировини (в % до маси сухої речовини)

Компоненти	Склад рослинної сировини				
	Пшенична солома	Кукурудзяні качани	Соняшникова шкаралупа	Костра коноплі	Деревина
Полісахариди:					
легкогідролізуємі	23–24	37–39	–	20–22	16–28
важкогідролізуємі	39–40	33–34	–	33–34	36–49
	Вміст окремих компонент				
Целюлоза (гексозани)	39	33–37	27–30	29–30	35–47
Пентозани	27	35–39	20–25	15–17	15–25
Уронові кислоти	5	5–8	4–6	5–6	3–8
Лігнін	20–24	15–17	27–28	27–28	20–30
Інші (білки, жири, дубильні речовини, кислоти, смоли, воски, азотовмісні речовини, зола)			до 100 %		

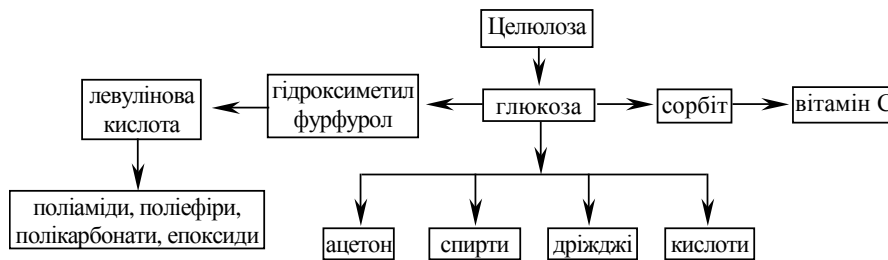


Схема 1

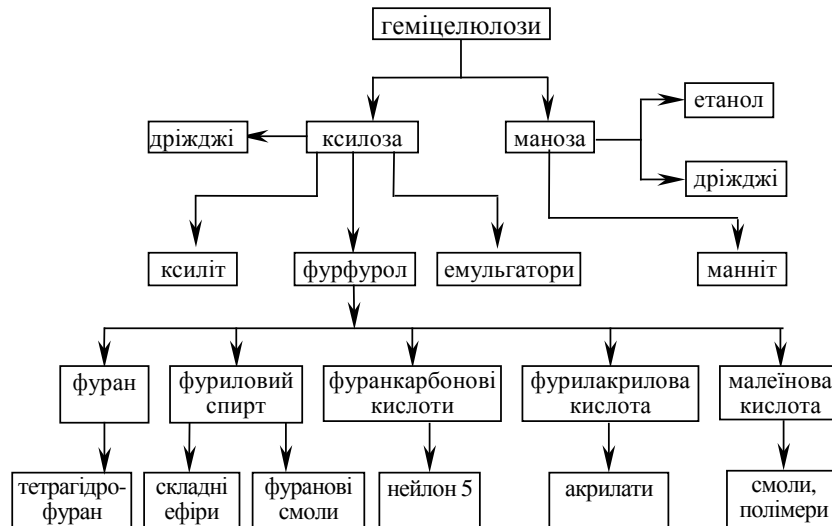
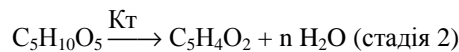
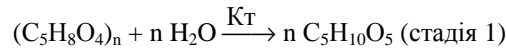


Схема 2



або

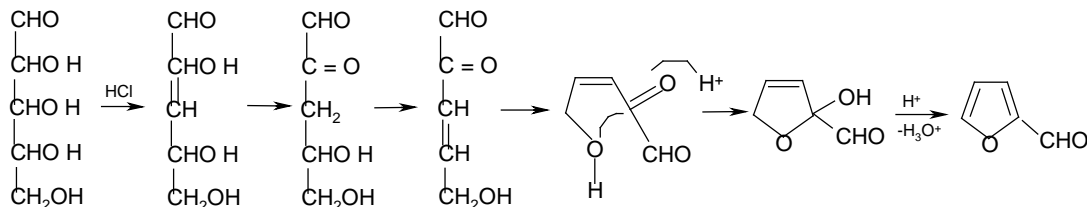


Схема 3

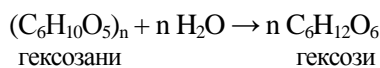


Схема 4

Ще у 1832 році Ж. Деберайнер, одержуючи мурашину кислоту шляхом обробки суміші цукру та діоксиду марганцю міцною сірчаною кислотою, знайшов у відгоні жовту маслянисту речовину невідомої природи. У 1840 році Ж. Стенхауз добув із зернят, опилок, стержнів кукурудзяних качанів, вівсяної муки, подібну речовину і встановив її хімічний склад. У 1845 році Г. Фаунс виділив таку ж сполуку із висівок і назвав її “фурфуролом”, що означало “масло із висівок” (furfur – висівки, oleum – масло). Уже в 1890 році В. Стоун показав, що високі виходи фурфуролу можна одержати

при обробці багатих пентозанами листовних порід дерев, а також соломи, стебла і стержнів кукурудзяних качанів, вівсяних висівок, соняшникової шкаралупи, зерен [7]. З того часу напрацьовано величезний теоретичний і практичний матеріал, але пошук ефективної технології одержання означеного продукту є актуальним і сьогодні.

Фурфурол одержують за допомогою реакцій гідролізу пентозанів $(C_5H_8O_4)_n$ до пентоз і дегідратації пентоз до фурфуролу $C_5H_4O_2$ (схема 3). Гексозани, в свою чергу, гідролізуються до гексоз (схема 4).

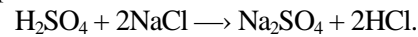
Гексози і пентози через реакції відновлення, окиснення або дегідратації можна перетворити в різноманітні продукти, які знаходять широке застосування як такі, або є сировинною базою для одержання інших речовин. Так, пентози є джерелом п'ятиатомних спиртів пентитів ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$), триоксиглутарової кислоти ($\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$), фурфуролу ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$). Кожна із цих сполук окрім своєї самодостатності є основою для виробництва чисельних промислових продуктів. Наприклад, продукт окиснення пентоз – триоксиглутарова кислота, має широке застосування в харчовій промисловості і використовується як реактив для розділення металів, як комплексоутворювач в аналітичній хімії тощо. Утворені в процесі гідролізу гексози через процеси відновлення можна перетворити в шестиатомні спирти (гексити) – сорбіт, дульцит, манніт ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$), а за допомогою реакцій окиснення і гідролізу отримати цукрову і слизову кислоти ($\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$) та левулінову кислоту і оксиметилфурфурол ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ і $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{CH}_2\text{OH}$) відповідно.

Ще одним важливим продуктом гідролізного виробництва є лігнін – складна полімерна молекула, яка складається із продуктів полімеризації ароматичних спиртів. Найважливіше значення має так зване лігнінове активоване вугілля, яке використовують як ефективний відновник у металургійній промисловості. Крім того лігнін може бути застосований при одержанні змішаних феноло-лігнінових смол як активна добавка до гуми, при виробництві будівельних матеріалів. Перспективу може мати його застосування при виробництві фурфуролу шляхом гідролізу [8].

Ідея створення ефективної технології одержання фурфуролу була започаткована ще у 1934 році, коли професор Арбузов А.Є. разом з колегами розробив оригінальний метод одержання фурфуролу із відходів сільського господарства, який полягав у тому, що в якості каталізатору замість сірчаної або соляної кислот була використана фосфорна кислота. Це дозволило одержувати більш якісний продукт і з тих пір дослідження фурфурольного напрямку почали інтенсивно розвиватися [11–65].

При виборі прийомів і методів реалізації каталітичних перетворень пентозановмісної сировини слід враховувати не тільки особливості структури сировини, але й визначити оптимальні умови проведення відповідного процесу, включаючи природу каталізатора, його концентрацію, спосіб змішування із сировиною. Окрім мінеральних кислот велику перспективу мають сольові каталізатори, спроби практичного використання яких робились давно. Ще в далекому 1955 р. була подана заявка на спосіб одержання фурфуролу дегідратацією пентоз в присутності водорозчинних солей цинку або алюмінію як самостійних каталізаторів [11]. Через рік після опублікування цієї роботи з'явилось повідомлен-

ня про використання еквімолекулярної суміші сірчаної кислоти і хлориду натрію [18]. На початку процесу, тобто на стадії гідролізу, на рослинну сировину діють сірчана і соляна кислоти



При цьому хлорид водню, який утворюється, видаляється з паром, і рівновага вищенаведеної реакції зсувається у бік утворення сульфату натрію, який є хорошим каталізатором другої стадії процесу – дегідратації пентоз до фурфуролу.

Збільшення виходу цільового продукту і зниження витрат каталізатора досягається тим, що рослинна сировина підлягає термічному гідролізу в присутності сольового каталізатора – монофосфату лужноземельного металу, хлориду амонію або лужного металу, сульфату амонію або їх суміші у твердій фазі [22]. Зрештою, сольові системи знайшли досить широке поширення [7, 31, 33, 35, 37, 59]. Дослідження різних солей привело до умовного їх розділення за каталітичною активністю на три основні групи:

- солі елементів головних підгруп I і II групи – Li, K, Na, Mg, Ca, Ba;
- солі двовалентних перехідних металів – Zn, Ni, Cd, Co, Fe, Sn, Pb;
- солі тривалентних металів – Al, In, Fe, Ti, V, Se, Cr.

Коефіцієнти каталітичної активності змінюються в широкому діапазоні значень: вони становлять не більше 0,2 для першої групи; від 0,2 до 0,87 – для другої; 0,31–2,1 для солей V, Fe; 6 – Al, Ti і 11–23 для солей Cr і In.

Безумовно, що основним критерієм при виборі каталізатору повинна бути його ефективність. Разом з цим, у процесі одержання фурфуролу важливим є те, що використання різних каталізаторів у вигляді розчинів приводить до підвищення вологості сировини, що погіршує умови утворення фурфуролу і сприяє інтенсифікації процесу гідролітичної деструкції целюлози на фурфурольній стадії. Ці недоліки відсутні у випадку застосування сольових каталізаторів у твердій фазі. Виникаюча при цьому проблема мінімізації витрат каталізатора може бути вирішена шляхом його диспергування і рівномірного розміщення на поверхні сировини. При цьому конденсат, який локалізується в основному в її поверхневому шарі, може виконувати функцію розчинника солей. Хоча в цьому випадку мають місце свої характерні проблеми, а саме, необхідність одержання максимально однорідної суміші.

Іншими словами, при підборі каталізаторів одержання фурфуролу слід виходити з того, що перспективу матимуть ті з них, які забезпечують максимальну швидкість процесу дегідратації і, тим самим, зводять до мінімуму можливість розвитку побічних реакцій проміжних продуктів.

Одним із цікавих підходів, спрямованих на підвищення селективності процесу перетворення пентозанів у фурфурол, є використання комплексного каталізатору – суміші оцтової, мурашиної та сірчаної кислот у

кількостях, які забезпечують досягнення необхідного результату [13–16].

Загалом, основними недоліками процесу одержання фурфуролу в сучасних промислових умовах є його низький вихід із одиниці сировини (35–45 % від теоретичного), складність рівномірного розподілу невеликих кількостей каталізатора (сухих солей, мінеральних кислот) в масі сировини, висока енергоємність виробництва, утворення значних об'ємів стічних вод. До того ж у результаті фурфурольного гідролізу утворюється целолігнін (60–70 % від маси вихідної сировини), який здебільшого не знаходить практичного застосування і вивозиться на сміттєзвалища, що негативно впливає на екологію. В той же час, цей продукт можна розглядати як потенційну сировину для хімічної переробки (наприклад, для виробництва нітролігнінів, які знаходять широке застосування в різних галузях народного господарства).

Органічні кислоти (головним чином мурашина й оцтова) можуть утворюватися безпосередньо із компонентів сировини при її нагріванні в результаті гідролізу ацетильних груп, асоційованих з вуглеводами сировини у вигляді естерів. Процес проходить при 170–190 °C і 0,8–1,4 МПа. Суттєвим недоліком “безкислотних” методів гідролізу, в цілому, і, зокрема, в напрямку одержання фурфуролу є його невисокий вихід (не більше 40 % теоретично можливого), а також нераціональне використання пентозановмісної сировини. Але завдяки простоті реалізації таких методів, а також відсутності витрат каталізатора вони одержали значне поширення. Інші кислотні методи одержання фурфуролу передбачають використання мінеральних кислот в ролі каталізатора. Серед випробуваних кислотних каталізаторів найвища активність притаманна соляній кислоті, яка забезпечує відносно високий вихід фурфуролу – більше 90 % від теоретичного. Разом з тим, висока корозійна активність соляної кислоти зумовлює значні капітальні і експлуатаційні витрати. До того ж, значні витрати каталізатора і проблеми з виділенням цільового продукту зумовлюють певні труднощі при поширенні такого процесу в практиці.

Найбільш широке застосування знайшла сірчана кислота. Розроблено дві технологічні схеми одержання фурфуролу з використанням розбавленої і концентрованої кислоти. З огляду на накопичений практичний досвід найбільш доцільним виглядає сьогодні схема з використанням концентрованої сірчаної кислоти. Реалізація такої схеми дозволяє з одночасним збільшенням виходу фурфуролу знизити ступінь деструкції целолігніну. Позитивний ефект пояснюють особливостями взаємодії концентрованої кислоти з клітковою стінкою рослинної сировини, при якій каталізатор розподіляється тільки на поверхні часток сировини і не проникає всередину [9, 38].

Гідроліз розбавленими кислотами (в основному 0,4–0,7 %-ною H_2SO_4) проводять при 120–190 °C і 0,6–

1,5 МПа. Переваги цього способу полягають у тому, що він допускає використання вологої сировини і не передбачає регенерацію кислоти через її незначні витрати. В той же час, суттєвим недоліком цього підходу є значні витрати теплоти на гідроліз, а, отже, втрати моносахаридів через їх розклад у реакційній зоні, забруднення гідролікатів побічними продуктами, що знижує їх якість. Не дивлячись на це даний спосіб одержав широке поширення через свою простоту.

Гідроліз концентрованими кислотами (як правило 30–41 %-на HCl , а також 70–80 %-на H_2SO_4) проводять при температурах не вищих за 60 °C і атмосферному тиску з одержанням гідролікатів, які містять велику кількість моносахаридів і незначну кількість домішок. Проте при застосуванні цього підходу слід сушити сировину, регенерувати кислоту і використовувати дорогі матеріали для захисту обладнання від корозії. Умови гідролізу і склад утворюваних при цьому продуктів, значною мірою визначаються присутністю в рослинній тканині двох фракцій полісахаридів – які легко гідролізуються (геміцелюлози) і які гідролізуються важко (целюлоза і невелика частина геміцелюлоз). Так, швидкість гідролізу останніх у декілька сотень раз менша, хоча з підвищенням температури і концентрації кислоти швидкість реакції зростає.

Швидкість розкладу моносахаридів теж зростає зі збільшенням температури. Проте залежність констант швидкості гідролізу сировини (k_t) і розкладу моносахаридів (k_p) від температури є різною: чим вища температура, тим більшою мірою гідроліз випереджає розклад. Твердий залишок після гідролізу (гідролізний лігнін) містить, крім лігніну, непрореаговані полісахариди. Режим процесу (температура, концентрація, час) вибирають таким чином, щоб ступінь гідролізу полісахаридів складав біля 90 %. За оптимальних умов вихід моносахаридів складає 46–50 %.

Гідроліз полісахаридів, які легко гідролізуються, проводять періодично в одну стадію. При цьому через високе співвідношення констант швидкості гідролізу сировини і розкладу моносахаридів $k_t \gg k_p$ їх вихід наближається до кількісного. При гідролізі полісахаридів, які важко гідролізуються, згадані константи близькі між собою, і ступінь розкладу моносахаридів суттєво зростає. В зв'язку з цим їх максимальний вихід при одноступеневому процесі не перевищує 50 % від вихідного вмісту полісахаридів. Збільшення виходу моносахаридів досягається застосуванням так званого перколяційного гідролізу, в основі якого лежить принцип безперервної фільтрації розчину кислоти через рослинний матеріал з одночасним відбором гідролікату [45]. При цьому даний розчин є не тільки каталізатором, але й екстрагентом моносахаридів, які постійно виводяться із зони реакції.

Слід зазначити, що одержані на сьогодні експериментальні результати гідролітичного розкладу пентозанів у своїй більшості досить повно можна описати

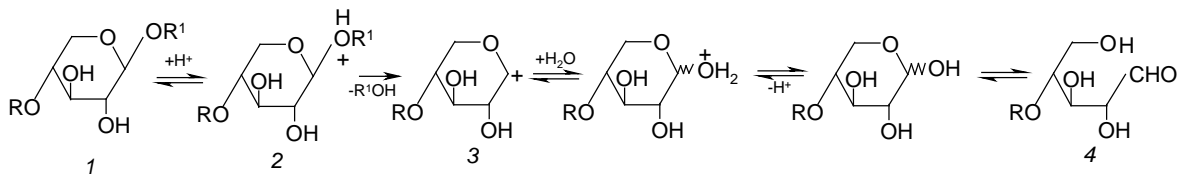


Схема 5

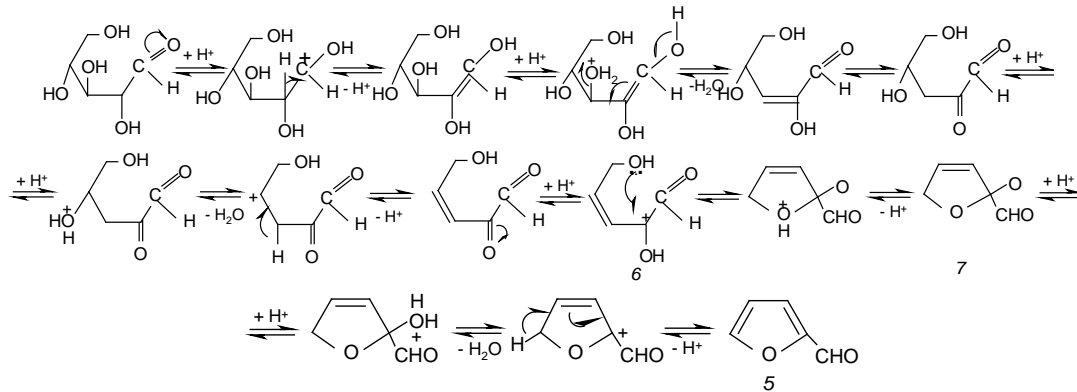


Схема 6

механізм, наведеним на *схемі 5*.

Розклад пентозанів відбувається в результаті атаки протоном кисневмісного атома міжланцюгового зв'язку пентозановмісного полісахариду (1) з утворенням оксонієвого іону (2). Розклад останнього супроводжується розривом С–О-зв'язку і появою карбкатионау (3). Приєднання до карбкатиона молекули води і наступне депротонування інтермедиату забезпечує утворення карбонільовмісної структури (4). Послідовний перебіг наведеного ланцюга перетворень приводить до розкладу пентозанів до пентоз, які через кислотнокаталізовані стадії дегідратації перетворюються у фурфурол (*схема 6*).

Утворення фурфуролу (5) проходить через низку елементарних актів, пов'язаних з проміжним утворенням іонів гідроксонію і відщепленням молекул води. Утворення фуранового циклу відбувається завдяки внутрішньо-молекулярній атаці гідрокси-групою електрондефіцитного атома вуглецю карбкатиона (6) з наступною дегідратацією напівацеталу (7). Фурфурол у присутності кислоти здатен до різних перетворень з утворенням як високо-, так і низькомолекулярних сполук. Тому термін його перебування в реакційній зоні повинен бути мінімальним.

Теоретично можливий вихід фурфуролу із пентозанів ($C_5H_8O_4 \rightarrow C_5H_4O_2$) складає 73 %, а із пентоз ($C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2$) – 64 %. На практиці ж ці величини значно нижчі (табл. 3), очевидно, через низку перетворень його в інші сполуки.

Видно, що теоретично можливий вихід фурфуролу із найбагатшої пентозанами сировини знаходиться в межах 5–24 %. В реальних же умовах вихід складає всього 5–12 %. Крім того, після його одержання прямим методом залишається целюлігнін, який, як правило, розглядається як відходи. Останнім часом відпрацьовують можливість його використання для виробни-

цтва фурфуролу шляхом гідролізу з одержанням гексозних гідролізатів з наступним окисненням гексоз до альдонових і уронових кислот, декарбоксілування і дегідратація яких приводить до утворення фурфуролу. Так, при окисненні гексоз біхроматом калію вихід глюконової кислоти в оптимальних умовах склав 59,7 %. Її декарбоксілування і дегідратація забезпечили вихід фурфуролу на рівні 21 % від вихідної глюкози. При окисненні гексоз перекисом водню в присутності іонів трьохвалентного заліза вихід органічних кислот (в перерахунку на кетоглюконову) склав 102,8 % а вихід фурфуролу – 31,9 %. Таким чином, використання целюлігніну як сировини для одержання фурфуролу дає змогу не тільки утилізувати целюлігнін, але й дозволяє збільшити вихід фурфуролу із деревинної сировини в 2–2,5 рази [8].

В табл. 4 наведено порівняльні величини теоретичних і практичних виходів фурфуролу для деяких видів пентозановмісної сировини.

В багатьох країнах функціонують, в основному, гідролізні виробництва такої спрямованості: дріжджове, спиртово-дріжджове, фурфурольно-дріжджове, ксилочно-дріжджове.

Сировиною для перших двох є листвяна (багата пентозанами) і хвойна деревина (багата гексозанами). Цільові продукти переробки моносахаридів у даному випадку – етиловий спирт і кормові дріжджі. При цьому в дріжджовому виробництві всі утворювані при гідролізі моносахариди (гексози і пентози) переробляють у дріжджі, тоді як у спирто-дріжджовому – із гексоз одержують спирт, а моносахариди, що залишилися (в основному пентози) використовують для вирощування дріжджів. Технологія одержання гідролізатів складається з таких стадій: просочування сировини H_2SO_4 ; нагрівання паром для реалізації умов пентозного гідролізу; видалення із реакційної зони повітря і лет-

Таблиця 3. Вихід фурфуролу із різної рослинної сировини [9]

№ п/п	Вид сировини	Вихід фурфуролу (% до сухої речовини)
1.	Стержні кукурудзяних початків	23,4
2.	Вівсяне лушпиння	22,3
3.	Очерет іспанський	17,9
4.	Буряковий жом	17,0
5.	Лушпиння гречки	17,0
6.	Лушпиння бобове	16,6
7.	Очерет французький	15,6
8.	Ботвиння помідорів	14,26
9.	Ботвиння картопляне	13,92
10.	Бур'ян лебеда	12,45
11.	Береза (різні породи)	12,4–14,0
12.	Лушпиння земляного горіху	12,0
13.	Відходи ріпаку	11,42
14.	Лушпиння ячмінне	11,5
15.	Бук американський	11,3–11,8
16.	Лушпиння рисове	11,4
17.	Лушпиння соєве	10,9
18.	Дуб (різні породи)	10,4–11,7
19.	Ялина (різні породи)	10,3–13,4
20.	Лушпиння насіння какао	9,0
21.	Вишневі кісточки	8,4
22.	Виноградна лоза	7,0
23.	Пшенична солома	7,0*
24.	Різна солома	6,8–9,3*
25.	Вівсяна солома	6,0*
26.	Болотний мох	5,3
27.	Торф	5,8**

Примітка. * – промисловий вихід; ** – середні дані

ких речовин (так звана здувка); перколяція; промивка водою; віджим і вивантаження гідролізного лігніну.

Пентозний гідроліз проводять в температурному діапазоні 120–150 °С, а гексозний – 150–190 °С; в залежності від об'єму сировини і швидкості фільтрації розчину кислоти через сировину, процес може продовжуватися кілька годин.

Гексозний гідролізат перед подачею на біохімічну

переробку слід попередньо підготувати з метою видалення домішок. Останні або не утилізуються мікроорганізмами – продуцентами етилового спирту і кормових дріжджів, або пригнічують їх життєдіяльність (декстрини – продукти неповного гідролізу полісахаридів, зважені речовини – дрібнодисперсний лігнін і смолоподібні продукти, альдегіди – фурфурол, гідроксиметил-фурфурол, формальдегід, сполуки лігногумінового комплексу, колоїдні речовини, деякі органічні кислоти). Підготовка гідролізату включає декілька стадій: інверсію (гідроліз) декстринів до моносахаридів (витримка при атмосферному тиску і 100 °С або під тиском до 0,1 МПа при більш високій температурі); нейтралізацію гідроксидом кальцію і аміачною водою до рН 4,0–5,6; очищення від зважених часток у відстійниках і від шкідливих домішок їх коагуляцією при охолодженні до 33–37 °С, адсорбцією активованим вугіллям і продувкою повітрям.

В спирто-дріжджовому виробництві моносахариди гідролізату, (гексози) зброджують дріжджами. Одержаний продукт (бражка), який містить 1–2 % етилового спирту, концентрують ректифікацією. Вихід 94–96 %-ного спирту складає 150–180 л на 1 т сировини. Гідролізат, до складу якого входять неутілізовані пентози і органічні кислоти (так звана барда), направляють на вирощування кормових дріжджів. У випадку чисто дріжджового виробництва всі одержані гідролізати використовують для культивування дріжджів.

У фурфурольно-дріжджовому виробництві використовують два способи одержання фурфуролу: прямий та із парів фракції самовипаровування гідролізатів. Перший спосіб полягає в зрошуванні і просочуванні кислотою багаті пентозанами сировини, нагріванні її до 160–170 °С паром з наступною паропродувкою протягом 2–3 годин. За цих умов геміцелюлози гідролізуються до пентоз, які далі шляхом дегідратації в присутності каталізаторів перетворюються у фурфурол. Останній, змішуючись з водяною парою, видаляється в конденсаційну систему. Безперервний відбір фурфуролу в реакційній зоні зменшує ступінь його розкладу. Конденсат містить 3–4 % фурфуролу і 1–2 % органічних кислот. Залишок після відгонки фурфуролу (цело-

Таблиця 4. Вихід фурфуролу із пентозановмісної сировини [12]

Сировина	Вміст, мас. %		Середній вихід фурфуролу, мас. %	
	пентозанів	уронових кислот	теоретичний	практичний
Стержні кукурудзяних початків	30–35	7,42	24	11
Лушпиння:				
овес	32–35		25	11
сім'я бавовнику	21–27	7,73	18	9
сім'я соняшнику	18–25	11,3	16	9
рис	17–20	4,39	15	8
багаса	23–25		18	9
Деревина:				
береза	22–25	5,71	17	8
осина	16–20	7,96	13	7
дуб (одубина)	19–20	5,08	14	6

лігнін) піддають перколяції з утворенням гексозного гідролізату, з якого виробляють кормові дріжджі.

За допомогою другого способу фурфурол вилучають (в кількості 0,2–0,4 %) із конденсату фракції самовипарювання пентозного гідролізату (спирто-дріжджове виробництво).

Ксилотно-дріжджове виробництво використовує рослинні відходи з переважним вмістом пентозанів і мінімальною кількістю мінеральних і органічних домішок. Для їх видалення сировину, попередньо просичену кислотою, обробляють гарячою водою. Процес проводять у дві стадії. Перша – це перколяційний гідроліз при 140 °С, що виключає гідроліз целюлози. Переробка гідролізату включає освітлення його активованим вугіллям; відділення зважених часток; відстоювання і фільтрацію; інверсію та іонообмінне очищення від мінеральних і органічних домішок; випарювання розчину й виділення ксилози кристалізацією. На другій стадії залишок після гідролізу – целолігнін, переробляють таким же чином, як і у виробництві фурфуролу.

Як уже згадувалося, механізм реакції гідролізу уявляють сьогодні як порушення зв'язку між залишками пентоз з приєднанням до кожного з них гідроксил-іона або протона. Гідратовані водневі іони, наближаючись до кисневого містка, який зв'язує пентози в ланцюг пентозану, збільшують полярність цієї частини молекули. Відбувається зниження енергії активації, деформація зв'язку і його розрив, тобто, реакція гідролізу.

Друга стадія в процесі одержання фурфуролу є ключовою, де для досягнення його високого виходу і високої швидкості реакції теж необхідні кислотні катализатори або катализатори у вигляді солей. У будь-якому випадку обидві наведені вище реакції, є основою для розрахунку виходу фурфуролу – із 132 вагових частин пентозанів можна одержати 150 вагових частин пентоз або 96 вагових частин фурфуролу.

З огляду на вищеозначене цілком логічним і перспективним виглядає комплексна технологія переробки пентозановмісної рослинної сировини, яка включає каталітичне перетворення пентозанів у фурфурол на першій стадії процесу і гідроліз целюлози, яка залишається після вилучення фурфуролу на другій стадії з одержанням цукрів.

Утворення фурфуролу з пентозанів, як було показано вище, включає два основні послідовні процеси – гідроліз пентозанів до пентоз і дегідратацію останніх у фурфурол. При цьому слід підкреслити, що одержати теоретичний вихід фурфуролу із рослинної сировини не вдається навіть за строго регламентованих умов. У процесах з лімітованою швидкістю видалення продуктів із реакційної зони його вихід в 1,5–2 рази нижчий від теоретичного. І тільки при інтенсивній продувці парою розчину ксилози в присутності 12 %-ої соляної кислоти одержано до 99 % фурфуролу від теоретично можливого. Цікаво, що пропорційної залежності між вмістом пентозанів у сировині і виходом фурфуролу не

спостерігається. Наприклад, для проб гречаного і соняшникового лушпиння кількість пентозанів практично однакова (26,23 і 26,15 % відповідно), а вихід альдегіду із цих видів сировини складав 7,5 і 12,1 %. Така ж картина характерна для переважної більшості пентозановмісних матеріалів, а головна маса фурфуролу утворюється і виділяється із реакційного середовища за перший і другий час відгонки дистиляту. Практичне значення має і те, що попередня обробка сировини перед гідролізом етиловим спиртом, ефіром, хлороформом, дихлоретаном, чотирьоххлористим вуглецем, вазеліновим маслом збільшує, як правило, вихід фурфуролу. Суттєве зниження виходу фурфуролу в процесі одержання пов'язане з витратами його за рахунок окиснювальних і полімеризаційних перетворень, а також у результаті побічних хімічних реакцій. Відомо три типи реакцій розкладу фурфуролу: власне розклад; конденсація з іншими речовинами, які вміщує рослинна сировина (особливо з лігніном); конденсація з продуктами розкладу ксилози. Крім того, в процесі одержання фурфуролу ідуть процеси утворення смоли й продуктів конденсації фурфуролу і ксилози. Позбавитись від цих процесів неможливо, оскільки сильний розклад і смолоутворення фурфуролу викликають речовини, які мають кислі властивості і, в першу чергу, мінеральні і деякі органічні кислоти, а також кислі солі, тобто катализатори процесу одержання фурфуролу. До того ж, швидкість окиснення фурфуролу збільшується з підвищенням температури. Взагалі цей продукт руйнується навіть за відносно м'яких умов. Так, при 140–220 °С і тривалості нагріву в запаяних ампулах протягом 1–6 годин втрати фурфуролу зростають від 2 до 35 %, хоча вихідні речовини в цьому випадку готували із нейтральних і хімічно чистих препаратів фурфуролу і бідистиляту в якому відсутня вуглекислота [12]. Зрозуміло, що питання запобігання розкладу фурфуролу набуває особливого значення. На сьогодні відомо, що стабілізуючу дію на фурфурол мають пірогалол і гваякол, оксид вуглецю і вода, холестерин і ергостерин, четвертинні аміни, лужні сульфіді, гідросульфіді, бензамід, фурамід, дифеніламін, бензидин, формамід, ацетамід, гідрохінон, бутирамід, натрієві і кальцієві солі жирного ряду, о-фосфорна кислота та ін. Фурфурол різного ступеня очищення стабілізується по-різному. Так, наприклад, гідрохінон інгібує окиснення як технічного, так і чистого фурфуролу, тоді як кальцинована сода інгібує окиснення тільки технічного продукту і не діє на чистий фурфурол [9]. Вважається, що найбільш ефективними стабілізаторами є гідрохінон, етиловий спирт, бензальдегід і мідь.

Таким чином, до основних пріоритетів на шляху підвищення ефективності процесу одержання фурфуролу належить створення умов спрямованого селективного каталізу за рахунок підбору специфічних дегідратуєчих катализаторів, які повинні мати нижчу у порівнянні з сірчаною кислотою активність у реакції гід-

ролізу полісахаридів.

Створення ефективного способу одержання фурфуролу актуально для України не тільки через перспективу налагодження власного виробництва цього важливого продукту, який широко застосовується в практиці, але й з точки зору подальшої переробки утвореного в результаті такого виробництва залишку в напрямку одержання етилового спирту. Для досягнення кінцевої мети слід, насамперед, визначитися з майбутнім виробником. Потенційними виробниками фурфуролу в Україні може бути ряд підприємств. Насамперед, це ВАТ “Дніпровський крохмалепатоковий комбінат” – виробництво з комплектом переробки кукурудзи на крохмалепродукти, де ще в 1963 році введений в експлуатацію гідролізно-фурфурольний цех. Але в 1991 р. потужності з виробництва фурфуролу перепрофільовано на виробництво рафінованої олії. Крім цього, до списку таких підприємств можуть увійти: цех з виробництва гідролізних кормових дріжджів з нехарчової сировини на Белгород-Дністровській картонній фабриці, Запорізький гідролізно-дріжджовий завод, Вознесенський (Миколаївська область), Вінницький, Слов’янський (Донецька область) та Васильківський (Київська область) дріжджові заводи. Крім цього, слід відпрацювати потенційну сировинну базу за її наповненням, доступністю, територіальним розміщенням, фізико-хімічною однорідністю, потенційним виходом цільового компоненту тощо, та створити комплексну оптимальну схему технологічного процесу.

Безумовно, означені критерії займають своє, цілком визначене місце в остаточному виборі перспективної сировини. На наше переконання, жоден з них не може претендувати на пріоритет принаймні з двох причин. В першу чергу повинна бути певна сталість того чи іншого джерела сировини, чого на сьогодні, на жаль, немає. З іншого боку, можна віддати перевагу сировині, наприклад, за її наповненням і доступністю, але за вмістом пентозанів це не буде оптимальним варіантом. З урахуванням означеного доцільним є вибір, як базових джерел, кукурудзяних качанів та скопи – відходів целюлозно-паперової промисловості. Вибір першого джерела продиктовано, головним чином, високим вмістом пентозанів (таблиці 2 і 4). Вибір другого – природою скопи і її класифікацією, як відходів. І хоча на даний час немає даних стосовно вмісту в таких відходах пентозанів, але загальні міркування дають підставу чекати досить високих виходів фурфуролу за умов оптимального оформлення процесу. У цьому випадку основна перевага такої сировини полягає у величезних її об’ємах, практичній відсутності дієвих способів переробки або утилізації, доступності, наявності у багатьох регіонах України. Разом з тим, слід звернути увагу на можливу фізико-хімічну неоднорідність скопи, що визначається специфікою відповідного підприємства.

З урахуванням доцільності створення безвідходних або маловідходних технологій, найбільш раціонально

виглядає така постадійна схема переробки рослинної сировини:

1. Підготовка сировини.
2. Одержання пентоз із пентозанів.
3. Дегідратація пентоз до фурфуролу.
4. Переробка целолігніну, який залишається після одержання фурфуролу і розглядається як відходи.
5. Переробка утвореного після попередніх стадій матеріалу у напрямку одержання етилового спирту.
6. Знешкодження або переробка утвореного на попередніх стадіях залишку.

Кожну зі стадій слід розглядати як окремий процес, який передбачає розробку своїх специфічних умов його проведення. Спільним чинником для ключових стадій є не тільки оптимізація необхідних параметрів, але й вибір найбільш ефективного каталізатора, причому перевагу матиме той, який буде оптимальним не тільки з точки зору хімії процесу, але й з позицій технологічності його застосування.

1. Кухарь В.П., *Катализ и нефтехимия*, 2007, (15), 1–15.
2. Фенгел Д., Вегнер Г., *Древесина: химия, ультраструктура, реакции*, Москва, Лесн. пром-сть, 1988.
3. Бойлс Д. *Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки*, Москва, Агропромиздат, 1987.
4. Осипов А.М., Фендрик Г.Г., *Экотехнология и ресурсосбережение*, 1995, (1), 3–11.
5. Осипов А.М., Носырев И.Е., Бойко З.В., Гришук С.В., *Химия твердого топлива*, 2003, (6), 66–71.
6. Дроздовский В.Ф., Разгон Д.Р., *Каучук и резина*, 2004, (4), 26–32.
7. Морозов Е.Ф., *Производство фурфурола (Вопросы катализа и новые виды катализаторов)*, Москва, Лесн. пром-сть, 1988.
8. Несторова Е.В., *Тез. докл. на симпозиуме “Молодые учёные – промышленности и хозяйству Северо-западного региона” в рамках 5-ой Санкт-Петербургской Ассамблеи молодых учёных и специалистов, СПб: изд-во СПбГУ*, 2000, 26.
9. Щербаков А.А., *Фурфурол*, Киев, 1962.
10. Милеева А.В., Ведерников Н.А., *Химия древесины*, 1980, (2), 89–93.
11. Шарков В.И., Корольков И.И., Леванова В.П., *А.с. 123956 СССР*, Опубл. 01.01.59, Бюл. № 23.
12. Шевчук М.О., *Труды БГТУ, Сер. IV, Химия и технология орган. в-в.*, 2006, Вып. XIV, 170–172.
13. Шевчук М.О., Шишаков Е.П., Зильберглейт М.А., Там же, 2007, Вып. XV, 28–31.
14. Шевчук М.О., Шишаков Е.П., Зильберглейт М.А., *Материалы. Оборудование. Инструменты*, 2008, 13 (2), 91–93.
15. Шевчук М.О., Шишаков Е.П., Зильберглейт М.А., *Труды БГТУ. Сер. XVI, Химия и технология ор-*

ган. в-в, 2008, **30**, 148–152.

16. Ведерников Н.А., Одинцов П.Н., Кальнина В.К., Кальниниш А.И., *А. с. 151683* (СССР), Опубл. 30.09.69.

17. Колотило Д.М., Рыклис С.Г., *А. с. 143383* (СССР), Опубл. 01.01.60.

18. Ведерников Н.А., Одинцов П.Н., Кальниниш А.И. и др., *А. с. 151683* (СССР), Опубл. 22.12.69.

19. Морозов Е.Ф., Решто М.В., Шкут В.М. и др., *А. с. 665925* (СССР), Опубл. 05.06.79.

20. Морозов Е.Ф., Астахов В.А., Малахов С.А., *А. с. 670572* (СССР), Опубл. 30.06.79.

21. Морозов Е.Ф., Решто М.В., Кебич М.С. и др., *А. с. 721435* (СССР), Опубл. 15.03.80.

22. Мельников Н.П., Меламед Ц.Э., Дмитренко Л.В., Корольков И.И., *А. с. 910631* (СССР), Опубл. 22.12.69.

23. Морозов Е.Ф., Соболев В.И., Чудаев В.В. и др., *А. с. 975053* (СССР), Опубл. 23.11.82.

24. Морозов Е.Ф., Шкут В.М., Кебич М.С. и др., *А. с. 1028670* (СССР), Опубл. 15.07.83.

25. Морозов Е.Ф., Шкут В.М., Кебич М.С. и др. *А. с. 1125244* (СССР), Опубл. 23.11.84.

26. Пожанов Г.А., Крупенский В.И., Аличева М.И. и др. *А. с. 1209692* (СССР), Опубл. 07.02.86.

27. Завьялов А.Н., Мороз В.В., Петровичева Л.И., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1979, (3), 7–8.

28. Игнатъев В.М., Левитин Б.М., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1982, (5), 25–28.

29. Корольков И.И., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1985, (1), 6–8.

30. Крупенский В.И., *Химия древесины*, 1978, (1), 72–75.

31. Меламед Ц.Э., Левитин Б.М., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1980, (1), 28–29.

32. Милеева А.В., Ведерников Н.А., *Химия древесины*, 1980, (2), 89–93.

33. Морозов Е.Ф., Соболев В.И., *Гидролизное производство*, 1982, (3), 5–6.

34. Морозов Е.Ф., Шкут В.М., Решто Р.А., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1984, (5), 13–15.

35. Травина К.А., Швецова И.Б., Усков Ю.Н. и др., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1984, (4), 8–9.

36. Морозов Е.Ф., Шкут В.М., Кебич М.С. и др., *Экспресс-информация. Отечественный производственный опыт*, 1984, (1), 18–20.

37. Соловьева Т.Ф., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1981, (8), 19.

38. Amar Singh, Kumudeswar Das, Durinbh K. Sharm, *Industries and Enginering Chemistry Product. Research and Development*, 1984, **23** (2), 257–262.

39. *Cuaker oats planning to expand in furfural*, *Chemical marketing reporter*, 1973, **204** (8), 42.

40. Garret E.R., Dvorchic B.N., *I. Pharmac. Sci.*, 1969, **58** (7), 813–820.

41. Morosov E.Ph., *International symposium on chemistry of natural products, IUPAC, Sofia*, 1978, **2**, 235–237.

42. Гельфанд Е.К., *Химия древесины*, 1984, (2), 93–98.

43. Каменный В.И., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1985, (7), 1–4.

44. Корольков И.И. *Перколяционный гидролиз растительного сырья*, Москва, 1978.

45. Краев Л.Н., Мирошниченко В.Г., Петухов А.С. и др., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1980 (5), 22–24.

46. Шарков В.И., Куйбина Н.И. *Химия гемицеллюлоз*, Москва, 1972.

47. Basta Altaf H., El-Saied Houssni, *Cellulose Chemistry and Technology*, 2003, (37), 79–94.

48. Alad S., Alonso J.L., Santos V., Parajo J.C., *Biore-source Technology*, 1997, (62), 115–122.

49. Al-Showiman S.S., *Journal of the Saudi Chemical Society*, 1999, (3), 43–45.

50. Al-Showiman S.S., *Ibid*, 1998, (2), 111–113.

51. Al-Showiman S.S., *Ibid*, 1998, (57), 907–910.

52. David J. Medeiros, Mark B. Burnett. *Pat. 4533743 USA*, Publ. 06.08.1985.

53. Carrasco F., *Wood and Fiber Science*, 1993, **25** (1), 91–102.

54. Islam A.M., Saad S.M., Aboul-Fetonh M.S. and Sakzam M.A., *International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 2005, **27** (4), 117–123.

55. Arnold D. R., Buzzard J. L., *School of Chemical Engineering Proceedings of the South African Chemical Engineering Congress*, 2003, 3–5 September, Sun City.

56. Rousu E., Rousu P., Auttila J. et al, *Pat. 6955743 USA*, Publ. 18.10.05.

57. Chheda Y. N., Roman-Leshkov Y. and Dumesic Y. A., *Green Chem.*, 2007, **9**, 342–350.

58. Qingyong Tian, Daxin Shi and Yaowu Sha, *Molecules*, 2008, **13** (4), 948–957.

59. Agar R. C., Lora J.H., Malcolm C. et. al., *Pat. 5788812 USA*, Publ. 04.08.98.

60. Avignon G., Jaeggle W., Steinmuller H., Steiner T., *Pat. 4971657 USA*, Publ. 20.11.90.

61. Fitzpatrick S.W, *Pat. 4897497 USA*, Publ. 26.04.88.

62. Medeiros D. J., Burnett M.B., *Pat. 4533743 USA*, Publ. 16.12.83.

63. Raymond B.M., *Pat. 4366322 USA*, Publ. 28.12.82.

64. Dahlgren S. A., *Pat. 4181667 USA*, Publ. 1.01.80.

65. Dahlgren S. A., *Pat. 4076733 USA*, Publ. 28.02.78.

Надійшла до редакції 15.02.2010 р.

Получение фурфурола из растительного сырья

В.И. Кашковский

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

Обзорная статья посвящена одному из важных химических продуктов – фурфуролу, который находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Проведен детальный анализ потенциальных сырьевых источников для его получения, а также известных на сегодняшний день путей организации соответствующего производства. Определена перспектива производства фурфурола в Украине.

Receipt of furfural from vegetative raw materials

V.I. Kashkovsky

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

The survey article is focused on an important chemical product furfural that is widely used in different branches of national economy. The detailed analysis of potential raw material sources and ways of appropriate production organization has been conducted. The prospect of furfural production in Ukraine has been defined.

Динамическая несущая способность жидких спиртов

В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева

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

Исследована несущая способность жидких *n*-спиртов и диолов в зависимости от вязкости, полярности и структуры молекул. Установлено, что для гомологического ряда *n*-спиртов несущая способность изменяется пропорционально обратной величине диэлектрической проницаемости среды, а для сдвиговой вязкости наблюдается квадратичная зависимость от этого параметра. Полученные результаты объяснены особенностями ассоциации молекул.

В работе [1] показано, что одним из недостатков этанольных моторных топлив является их низкая несущая способность. При работе с такими топливами из-за износа и заклинивания выходят из строя топливные насосы инжекторных двигателей. Особенно остра эта проблема в двигателях последнего поколения с раздельным впрыском топлива непосредственно в камеры сгорания. В таких двигателях топливные насосы плунжерного типа работают при повышенном давлении (5 МПа), и при плохих смазывающих свойствах топлива ресурс их существенно уменьшается. В связи с этим широкое применение этанола в качестве экологически чистого моторного топлива в бензиновых автомобильных двигателях возможно лишь при решении данной проблемы.

Несущая способность – одна из основных трибологических характеристик жидких смазочных материалов. Под несущей способностью понимается свойство таких материалов обеспечивать полное разделение контактных поверхностей твердых тел при их относительном перемещении. В качестве меры несущей способности жидкости обычно принимается предельная величина нагрузки, до которой не наблюдается повреждение контактных поверхностей в условиях трения скольжения.

Для оценки несущей способности смазочных материалов могут использоваться различные трибологические методы с разными кинематическими схемами фрикционного контакта. По стандартизированной методике ГОСТ 9490-75, эту характеристику определяют на четырехшариковом трибометре при вращении одного шарика из стали ШХ15 диаметром 12,7 мм при задаваемой величине нагрузки относительно трех аналогичных неподвижных шариков, погруженных в исследуемую жидкость. Испытания проводят при фиксированной частоте вращения 1500 мин⁻¹ и длительности процесса 10 с. После испытаний при каждой ступенчато меняющейся нагрузке регистрируют под микроскопом величину и характер повреждений на поверхности шариков. Значение нагрузки, выше которого наблюдается скачкообразное увеличение размеров

пятна контакта, принимают за величину несущей способности жидкости.

Величина критической нагрузки находится в диапазоне сотен (для топлив) – тысяч (для моторных и трансмиссионных масел) ньютонов, что соответствует номинальному давлению в зоне контакта от единиц до десятков мегапаскалей.

Такое давление должно уравниваться в промежуточной фазе, которая разделяет поверхности трения от непосредственного контакта.

На несущую способность промежуточной фазы могут влиять различные факторы, а именно:

- ориентированные слои молекул, адсорбированных на контактных поверхностях [2];
- продукты химического взаимодействия молекул смазочного материала с металлом (сульфиды, фосфаты металлов) [3];
- расклинивающее давление в островках жидкости, зажатой между твердыми выступами контактных поверхностей [4].

Однако действие этих факторов проявляется лишь при сближении контактных поверхностей на расстояние, соответствующее толщине вышеуказанных слоев (порядка 10⁻⁹ м).

Размер зазора в плунжерных топливных насосах составляет несколько микрометров (10⁻⁶ м) и в таких фрикционных парах поверхности трения не должны сближаться на меньшее расстояние.

Обеспечить необходимое расстояние (10⁻⁶ м) между контактными поверхностями при их относительном перемещении должен именно объемный слой жидкости, находящейся во фрикционном зазоре, за счет давления, самовозбуждаемого в этом объеме.

Некоторый вклад в величину давления, компенсирующего внешнюю нагрузку, может вносить гидростатическая выталкивающая сила Архимеда, но этот вклад при плотности жидкости менее одной десятой от плотности контактирующих твердых тел незначителен.

Основную роль в повышении давления в жидкости, находящейся во фрикционном зазоре, при относитель-

ном перемещении поверхностей играет эффект “масляного клина”. Впервые локальное повышение давления в объеме жидкой смазки – эффект “масляного клина” экспериментально зафиксировал В. Tower [5], затем подробно исследовал О. Reynolds [6] в условиях работы радиальных подшипников скольжения с различными маслами.

Важно подчеркнуть динамическую природу этого эффекта. В отличие от рассмотренных выше механизмов, действие которых проявляется в статических условиях, скачок давления в жидкости между контактными поверхностями наблюдается лишь при относительном движении этих поверхностей.

До настоящего времени природа генерирования такого давления неясна и микроскопической теории явления гидродинамической несущей способности жидкости с учетом ее молекулярного строения пока не существует.

С позиций механики сплошной среды [7] это давление объясняется упругой деформацией материала. Обычно предполагается [8], что жидкость несжимаема и в ней возможна лишь деформация сдвига. Сопротивление жидкой среды сдвиговой деформации характеризуется ее вязкостью, поэтому величина давления, генерируемого в жидкости, и, соответственно, несущая способность жидкости, согласно таким представлениям, должны однозначно определяться ее вязкостью. Для моторных и трансмиссионных масел между несущей способностью и вязкостью действительно наблюдается прямая зависимость в широком диапазоне значений [9].

Существует ли такая линейная связь между динамической несущей способностью и сдвиговой вязкостью для полярных ассоциированных жидкостей, в частности спиртов, неизвестно.

Вопрос этот важен как в теоретическом, так и в прикладном аспектах, поскольку повышение несущей способности моторных топлив за счет увеличения их вязкости было бы весьма нежелательным. Ведь с ростом вязкости ухудшается распыляемость топлива и, соответственно, снижаются полнота сгорания и мощностные показатели двигателя.

Данная работа посвящена исследованию зависимости несущей способности жидких спиртов различного строения от вязкости, полярности и структуры молекул.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве объектов исследования были взяты две группы жидких спиртов: одноатомные алифатические нормального строения и двухатомные – диолы.

Структура молекул этих соединений и межмолекулярное взаимодействие в них достаточно хорошо изучены, что позволяет легче обнаружить связь между свойствами и структурой молекул. Для исследований применяли спирты марки “х.ч.”.

Объекты исследования и их характеристики [10, 11]

№ п/п	Спирт	Динамическая вязкость μ , мПа·с	Диэлектрическая проницаемость ϵ
1	Этанол	1,20	32,6
2	Пропанол-1	2,25	24,3
3	Бутанол-1	2,95	20,3
4	Пентанол-1	3,31	17,5
5	Гексанол-1	4,47	13,0
6	Гептанол-1	5,77	12,1
7	Октанол-1	8,4	10,3
8	Нонанол-1	11,6	9,0
9	Деканол-1	13,8	8,1
10	Додеканол-1	18,8	6,5
11	Этиленгликоль	19,8	37,7
12	Диэтиленгликоль	35,7	29,6
13	Триэтиленгликоль	47,8	23,7

Перечень исследованных объектов и их физико-химические характеристики приведены в таблице.

Несущую способность выбранных спиртов оценивали по величине критической нагрузки P_k в соответствии с методикой ГОСТ 9490-75 на четырехшариковом трибометре при 20 °С.

Как видно из кривых, приведенных на рис. 1, взаимосвязь между несущей способностью и вязкостью исследованных спиртов различна для разных гомологических рядов этих соединений.

Для низших членов ряда одноатомных спиртов критическая нагрузка P_k резко повышалась с увеличением вязкости; для высших спиртов этого ряда зависимость P_k от вязкости существенно ослабевала (рис. 1, а).

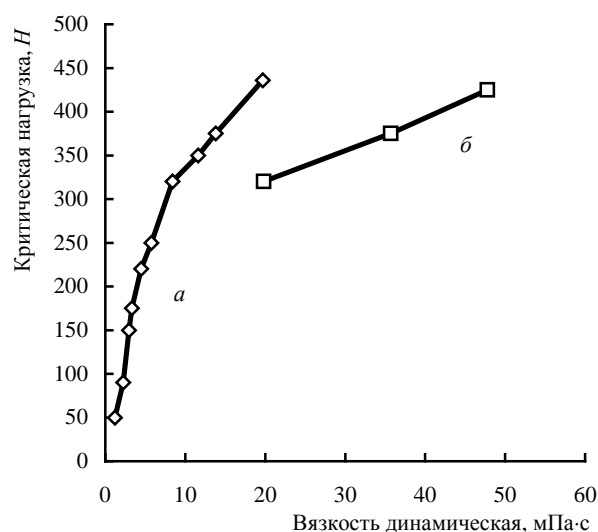


Рис. 1. Зависимость динамической несущей способности от вязкости одноатомных n -спиртов (а) и диолов (б)

Еще более слабую зависимость P_k от вязкости наблюдали для диолов (рис. 1, б).

Различие зависимостей несущей способности от вязкости для разных рядов спиртов, по-видимому, связано с особенностями ассоциирования молекул этих соединений в жидком состоянии [12–14].

Такие макроскопические параметры, как вязкость и несущая способность, определяются структурой молекул и структурой надмолекулярных объединений, обусловленных межмолекулярным взаимодействием в жидкости.

Одноатомные n -спирты и диолы – высокоассоциированные жидкости, в первую очередь за счет межмолекулярных водородных связей. Структура молекул одноатомных алифатических спиртов и их ассоциатов близка к вытянутой стержневидной форме [12]. В диолах же за счет концевых гидроксильных групп формируется пространственный трехмерный каркас водородных связей [12].

При ассоциации молекул в стержневидные цепочечные структуры (n -спирты) вязкость увеличивается менее существенно, чем в случае образования пространственной сетки водородносвязанных ассоциатов (диола). Так, вязкость этиленгликоля на порядок выше, чем этанола (при примерно одинаковых молекулярных массах и линейных размерах этих молекул).

В пределах одного гомологического ряда спиртов с аналогичной структурой молекул из-за различия энергии межмолекулярного взаимодействия возможны разные надмолекулярные объединения в жидкости. Помимо ассоциации за счет водородных связей полярные большие молекулы образуют разнообразные крупномасштабные объединения (кластеры, динамические сиботаксические группировки Стюарта) в результате электростатического взаимодействия [14–16].

Важнейшей фундаментальной характеристикой взаимного влияния молекул в конденсированной среде является диэлектрическая проницаемость ϵ . Этот параметр представляет собой, с одной стороны, меру поляризуемости среды (“индуктивная способность”, по Фарадею), с другой – степень экранирования среды взаимодействия зарядов в системе [15].

При уменьшении величины ϵ среды увеличивается дебаевский радиус экранирования – размер области, в пределах которой компенсируется зарядовое (или диполь-дипольное) взаимодействие частицы со средой. В этих областях (так называемой “поляризационной шубе” молекулы) возможно существование ближнего порядка, при котором вблизи каждой молекулы наблюдается упорядоченное расположение соседних молекул.

С ростом длины углеводородной цепи в молекулах исследованных n -спиртов обратная диэлектрическая проницаемость жидкости ($1/\epsilon$) линейно увеличивается (рис. 2).

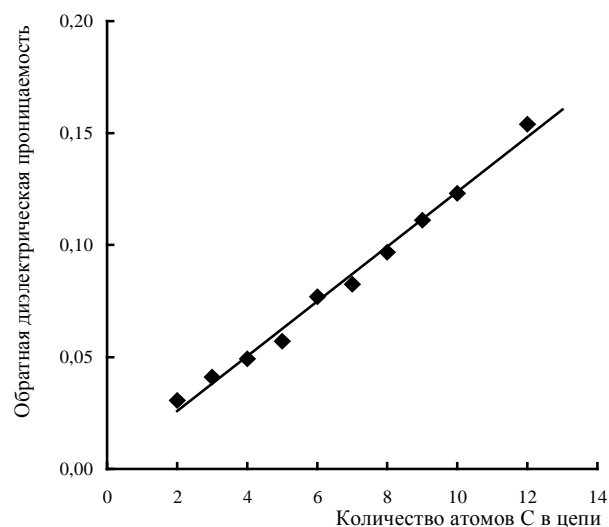


Рис. 2. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости n -спиртов (1–10) от длины углеводородной цепи

Дипольные моменты молекул, обусловленные наличием гидроксильной группы, в ряду этих спиртов постоянны (примерно 1,7 Д) [12, 13]. Поэтому уменьшение ϵ (и, соответственно, увеличение $1/\epsilon$) при переходе от низших к высшим членам данного гомологического ряда свидетельствует о большем ориентационном упорядочении при ассоциации более длинных молекул [16].

На рис. 3 представлены экспериментально выявленные зависимости величины несущей способности (1) и сдвиговой вязкости (2) от обратной диэлектрической проницаемости исследованных n -спиртов. Как видно из этих данных, P_k увеличивается прямо пропорционально величине $1/\epsilon$, в то время как зависимость вязкости от $1/\epsilon$ близка к квадратичной.

Различный характер зависимостей вязкости и несущей способности от обратной диэлектрической проницаемости среды свидетельствует о различной при-

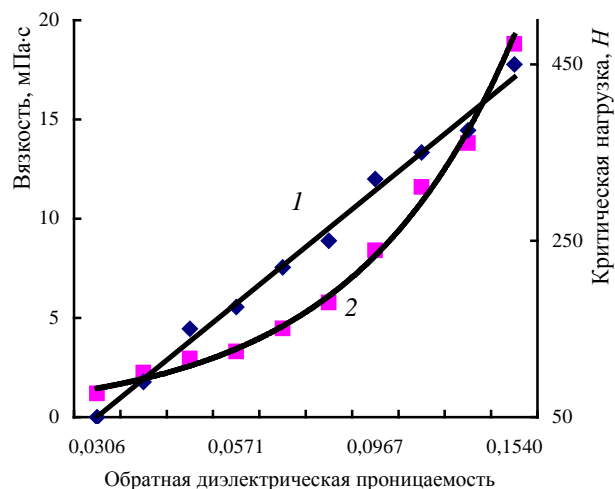


Рис. 3. Зависимости несущей способности (1) и динамической вязкости (2) одноатомных спиртов от параметра $1/\epsilon$

роде эффектов, лежащих в основе этих макроскопических характеристик жидкости.

Согласно молекулярно-кинетической теории жидкостей [16] в них имеются пустоты – микрополости молекулярных размеров, и течение жидкости представляет собой процесс перескока молекул в эти пустоты.

Вязкость как внутреннее трение жидкостей характеризует процесс переноса импульса в направлении, перпендикулярном к направлению течения жидкости. Такой поперечный перенос импульса связан с термоактивируемым (под действием теплового хаотического движения) перескоком как единичных молекул, так и целых их групп между слоями жидкости, двигающимися с различной скоростью [16, 17]. Чем легче перескакивают молекулы между слоями, тем меньше вязкость. И, наоборот, если такие перескоки заторможены действием каких-либо факторов, то вязкость повышается.

Взаимное влияние соседних молекул (появление “поляризационной шубы” вокруг частиц жидкости) затрудняет перескок молекул – уменьшается их подвижность и, соответственно, вязкость растет. Вероятность перескоков молекул (или их ассоциаций) из одного фиксированного положения в другое обратно пропорциональна площади поперечного сечения таких объектов, поэтому вязкость увеличивается прямо пропорционально квадрату линейных размеров “поляризационной шубы” вокруг полярных молекул.

Для однопольных молекул размер “поляризационной шубы” увеличивается симбатно с уменьшением диэлектрической постоянной среды. Обнаруженная нами зависимость динамической вязкости жидкости μ от диэлектрической постоянной среды в виде $\mu \sim (1/\epsilon)^2$ подтверждает справедливость данного микроскопического механизма вязкости.

Линейный характер зависимости несущей способности n -спиртов от величины $1/\epsilon$ (рис. 3) можно объяснить следующим.

Динамическая несущая способность среды обусловлена переносом импульса в продольном направлении (по направлению потока жидкости) при ударном торможении молекул (или их ассоциаций) у фрикционных поверхностей. В газах такие удары (передача импульса) осуществляются свободными молекулами.

В жидкостях при нарушении их гомогенности (вследствие наличия областей квазикристалличности) из-за пространственной неоднородности физических параметров происходит предварительная упругая деформация среды вокруг этих областей. Под действием локального обжатия в жидкости формируются направленные высокоскоростные течения молекул (или их ассоциаций) – кумулятивные струи [18]. При ударах о стенку таких струй с повышенной скоростью относительно средней скорости перемещения всей массы жидкости (скорости скольжения) усиливается переда-

ваемое количество движения, что составляет суть эффекта гидравлического удара.

Величина скачка давления генерируемого в жидкости при гидравлическом ударе, как показал Н.Е. Жуковский [19], равна $\Delta P = \rho \cdot c \cdot v$, где ρ – плотность жидкости; c – скорость переноса упругой энергии (скорость звука); v – относительная скорость потока жидкости.

Скорость переноса упругой энергии вдоль молекулы (или ассоциатов молекул) намного превышает скорость переноса энергии в пространстве между молекулами. В связи с этим скачок давления ΔP и, соответственно, динамическая несущая способность жидкости прямо пропорциональны линейным размерам областей упорядоченности молекул, а значит, параметру $(1/\epsilon)$.

На основании полученных результатов можно предположить, что повышению несущей способности жидкости без существенного изменения ее вязкости должно способствовать структурирование молекул среды в виде длинных линейных ассоциатов. Образование таких достаточно крупных жидкокристаллических областей (доменов) может происходить в растворах под воздействием наноразмерных полярных или легко поляризуемых молекул [20].

1. Пилявский В.С., Ковтун Г.А., Полункин Е.В., Каменева Т.М., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 84–86.
2. Ахматов А.С., *Молекулярная физика граничного трения*, Москва, Наука, 1963.
3. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М., *Поверхностные силы*, Москва, Наука, 1985.
5. Tower B., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1885, **36**, 58–70.
6. Reynolds O., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1886, **177**, 157–234.
7. Мур Д., *Основы и применения трибоники*, Москва, Мир, 1978.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., *Гидродинамика*, Москва, Наука, 1986.
9. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочное издание*, Под ред. В.М. Школьникова, Москва, Химия, 1989.
10. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н., *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов*, Москва, Химия, 1989.
11. Ахадов Я.Ю., *Диэлектрические параметры чистых жидкостей: Справочник*, Москва, Изд-во МАИ, 1999.
12. Крестов Г.А., *Термодинамика процессов в растворах*, Ленинград, Химия, 1984.
13. Соколов В.Д., *Успехи физ. наук*, 1955, **17** (2), 205–278.
14. *Структурная самоорганизация в растворах и*

на границе раздела фаз. Под ред. А.Ю. Цивадзе, Москва, Изд-во ЛКИ, 2008.

15. Дебай П., *Успехи физ. наук*, 1937, **27**(4), 459–469.

16. Френкель Я.И., *Кинетическая теория жидкостей*, Москва, Ленинград, Изд-во АН СССР, 1965.

17. Фабелинский И.Л., *Успехи физ. наук*, **167** (7), 721–733, 1997.

18. Забабахин Е.И., Забабахин И.Е., *Явления неограниченной кумуляции*, Москва, Наука, 1988.

19. Жуковский Н.Е., *О гидравлическом ударе в во-*

допроводных трубах, Москва, Ленинград, Гостехиздат, 1949.

20. Polunkin E.V., Piljavsky V.S., Zhila R.S. et al., T.M., Troshin P. A. 5th Int. Conf.: Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, May 21–24, 2010.

Поступила в редакцию 10.06.2010 г.

Динамічна несуча здатність рідких спиртів

В.С. Пилявський, Є.В. Полункін, Т.М. Каменєва

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

Досліджена несуча здатність рідких *n*-спиртів і діолів у залежності від в'язкості, полярності й структури молекул. Встановлено, що для гомологічного ряду *n*-спиртів несуча здатність змінюється пропорційно оберненій величині діелектричної проникності середовища, а для зсувної в'язкості спостерігають квадратичну залежність від цього параметру. Отримані результати пояснено особливостями асоціації молекул.

The dynamic load-bearing capacity of liquid alcohols

V.S. Piljavsky, 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 dependences of load-bearing capacity of liquid *n*-alcohols and diols because of viscosity, polarity and structure of molecules have been examined. It is established that the load-bearing capacity for homological line of *n*-alcohols in direct proportion to inverse dielectric constants of mediums are changed but for the shear viscosity the square-law dependence from of these parameter are discovered. Obtained results have been explained by peculiarities of molecules associations.

Дослідження протонопровідних властивостей вуглецевих мембран за високих температур

В.А. Бортишевський, Д.С. Каменських, В.О. Євдокименко, С.Л. Мельникова

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

Розроблено устаткування для вимірювання протонної провідності мембран за високих температур. Як високотемпературні мембрани запропоновано використовувати мембрани на основі поліспряжених полімерів. Показано, що в діапазоні 40–460 °С значення питомої протонної провідності досліджуваної мембрани у зневодненому водневому середовищі характеризують її інжектовану протонну провідність.

Створення протонопровідних мембран стало великим досягненням на шляху вдосконалення широкого кола електрохімічних систем – електролізерів, електрохімічних сенсорів і чутливих датчиків, концентраторів, а також паливних елементів – екологічно чистих джерел енергії [1–3]. Ми встановили перспективність використання протонопровідних мембран як каталізаторів реакцій кислотно-основного типу за наявності протонного потоку [4–6]. Зокрема, наявність потоку протонів дає змогу підвищити продуктивність реакції гідратації олефінів до низькомолекулярних спиртів у 5 разів [4, 5], а дегідратації спиртів до простих ефірів – у 2–3 рази [6]. У зазначених процесах функцію протонопровідних каталізаторів виконують сульфовані (перфторсульфовані) іонітові мембрани [2, 3]. Тривала експлуатація сульфокатіонітів, у тому числі найбільш широко відомих мембран типу Nafion, за температур, що перевищують 100–110 °С, можлива лише за підвищеного тиску. Між тим подальше вдосконалення конструкції паливних елементів і розвиток протонного каталізу потребують використання матеріалів, що мають протонну провідність в температурному діапазоні 150–500 °С. З підвищенням температури зростає активність електродів, які традиційно виготовляють з металів платинової групи, що сприяє окисненню доступного рідкого палива (спиртів, вуглеводнів) як джерел енергії в паливних елементах. Крім того, за температури понад 240 °С виникає можливість заміни дорогих і дефіцитних платинових електродів на доступніші матеріали, наприклад нікель чи вуглець, створюються умови для вивчення впливу протонного потоку на перебіг ряду високотемпературних каталітичних процесів – гідрування, гідрокрекінгу. Перешкодою для проведення таких розробок є відсутність доступних середньо- і високотемпературних протонопровідних мембран [7]. Разом із тим, розробка нових матеріалів, протонна провідність яких зберігається за жорстких умов експлуатації, неможлива без наявності надійних способів їх тестування при високих температурах.

В даній роботі пропонується конструкція установки

для вимірювання протонної провідності мембран у діапазоні температур 20–500 °С (рис. 1).

Об'єктами дослідження обрано класичні електропровідні поліспряжені полімери: продукт окиснювальної дегідрополиконденсації ацетилену за наявності солей двовалентної міді (ДГПКА) [8], продукт гомополиконденсації карбаміду (ПЦА), синтезований при 480 °С і тиску 7,0 МПа за наявності хлориду цинку як водовідбираючого агента [9], й продукт дегідрохлорування полівінілхлориду (ПВХ) марки С-70 в інертному середовищі в діапазоні температур 50–460 °С (ДГПВХ) [10].

Синтезовані матеріали є дрібнодисперсними порошками чорного кольору, стабільними в інертному та відновлювальному середовищах до 500–600 °С. Для проведення досліджень мембрани формували шляхом припресовування шару досліджуваного полімеру з двох боків еластичної основи – термостійкої тканини кевлар (виробництво фірми “Дюпон”) під тиском 25,0 МПа. До полімерного шару під тим самим тиском припресовували пористі електроди. Робоча площа досліджуваної мембрани і електродів становила 2 см², товщина шару полімерного матеріалу – 0,05 см.

Для визначення протонної провідності мембран використовували електроди двох видів: активні до розщеплення та іонізації водню – на основі відновленого алюмонікельмолібденового (АНМ) каталізатора і неактивні до такого розщеплення (протоноблокувальні) [13] – на основі порошкуватого алюмінію. АНМ-каталізатор попередньо відновлювали воднем при 450–500 °С протягом 4 год. Відновлений нікель у складі біфункціонального АНМ-каталізатора в процесі вимірювань виконував функцію електрода і каталізатора дисоціації водню, а оксиди молібдену й алюмінію як центри формування Бренстедової кислотності відповідали за передачу генерованих протонів у полімерні матеріали.

Сформовану платівку з нанесеними полімерним матеріалом і матеріалом електрода встановлювали по центру вимірювальної комірки, яка є основним елемен-

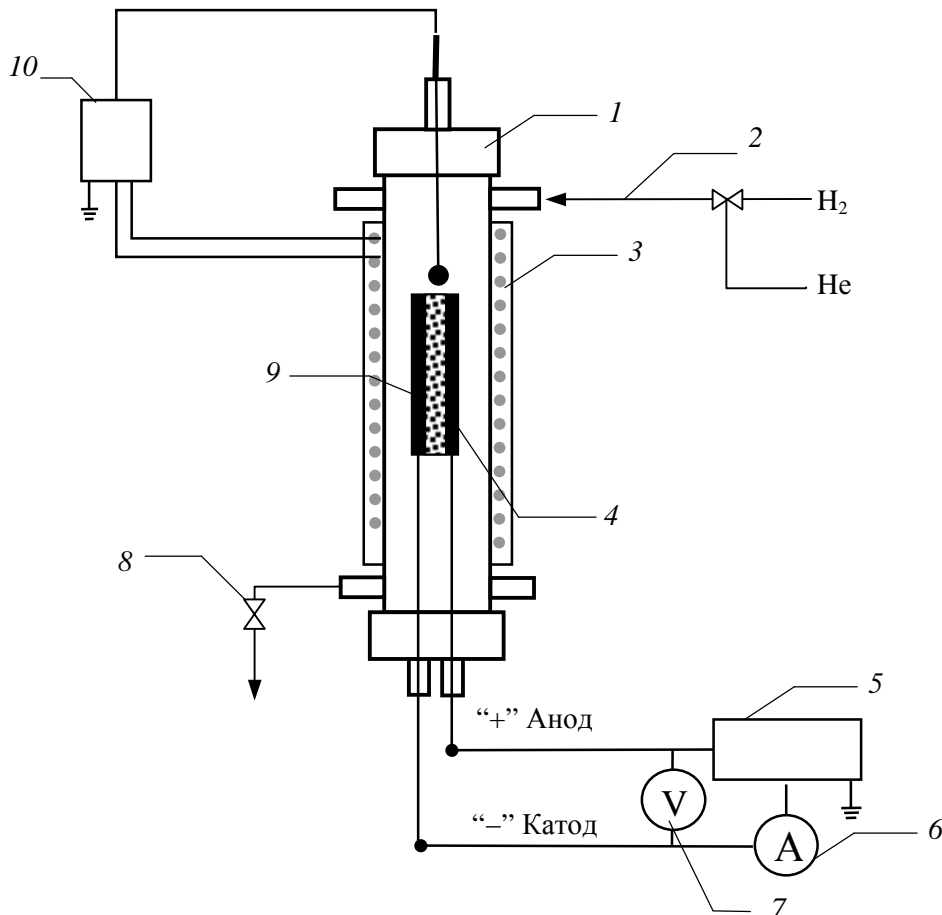


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження протонної провідності: 1 – комірка вимірювальна; 2 – система подачі газів; 3 – електропіч; 4 – електроди; 5 – блок живлення постійної напруги; 6 – амперметр; 7 – вольтметр; 8 – кран двоходовий вакуумний; 9 – досліджуваний твердий електроліт; 10 – блок регулювання та ресстрації температури вимірювальної комірки.

том установки для дослідження протонної провідності.

Сконструйована установка складається з трьох основних блоків: вимірювального, регулювання та контролю температури, подачі газів.

Експериментально фіксували зміну сили струму в системі за постійної різниці потенціалів на електродах 10 В. Силу струму в зовнішньому ланцюзі вимірювали універсальним вольтметром марки В7Э-42. Температуру вимірювальної комірки варіювали в діапазоні 40–460 °С. Провідність мембран в атмосфері водню вимірювали з використанням активних і блокувальних електродів.

Питому електричну провідність досліджуваної мембрани (α , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) розраховували за відомою формулою

$$\alpha = \frac{I_k \cdot l_m}{U_0 \cdot S_m}, \quad (1)$$

де l_m – товщина шару досліджуваного твердого електроліту (мембрани), см; S_m – робоча площа досліджуваного твердого електроліту (мембрани), см^2 ; I_m – сила струму крізь мембрану, А; U_0 – напруга, накладена на електроди вимірювальної комірки, В.

Під дією зовнішньої напруги в анодній зоні на поверхні нікелевого катализатора відбувались як атоміза-

ція, так і іонізація водню. Генерація протонів на поверхні металу супроводжувалась відривом електронів від атомів водню і перетіканням їх у зовнішній електричний ланцюг:



Протони, які утворилися, через твердий електроліт (мембрану) транспортувались із анодної зони в катодну, де відбувались зворотні процеси: відновлення протонів до атомів, що супроводжувалось приєднанням електронів із зовнішнього ланцюга, об'єднання атомів у молекули і десорбція останніх з поверхні катализатора-катода:



Якщо мембрана мала лише протонну провідність, сила струму в зовнішньому ланцюзі відповідала інтенсивності протонного потоку крізь досліджувану мембрану.

На рис. 2 і 3 наведено результати вимірювань питомої провідності мембран на основі синтезованих полімерів в атмосфері водню з використанням відповідно алюмінієвих і нікелевих електродів.

Використання блокувальних алюмінієвих електродів виключало стадію генерування протонів із молекулярного водню на поверхні електрода [13]. Отримані

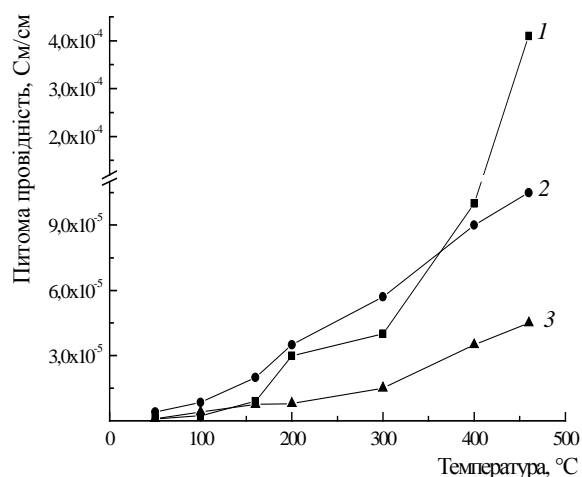


Рис. 2. Температурна залежність електронної провідності досліджуваних органічних полімерів, отримана з використанням блокувальних алюмінієвих електродів у сухій атмосфері водню під тиском 0,1 МПа: 1 – ДГПКА; 2 – ПЦА; 3 – ДГПВХ

значення питомої провідності досліджуваних матеріалів у цьому випадку характеризують електронну складову провідності, яка в діапазоні температур 40–460 °C зростала від $1 \cdot 10^{-11}$ до $3,8 \cdot 10^{-8}$ См/см, що збігалось з літературними даними [10].

Питома провідність досліджуваних матеріалів за тих самих умов, але з використанням активних нікелевих електродів, підвищувалась на 4–5 порядків і становила $1 \cdot 10^{-6}$ – $4,1 \cdot 10^{-4}$ См/см (рис. 3). Значення питомої провідності матеріалів у цьому випадку формувались протонною складовою, а внесок електронної провідності був мізерний і не перевищував 0,01 %. З підвищенням температури від 40 до 460 °C значення протонної провідності матеріалів зростало у 30–50 разів. Найнижчі значення інжектованої протонної провідності виявив полімер на основі ДГПВХ, найвищі – ДГПКА. Такий результат можна пояснити як особливостями структури, так і розвинутою питомою поверхнею ДГПКА ($320 \text{ м}^2/\text{г}$), яка істотно перевищує відповідні дані для інших матеріалів.

Досліджувані матеріали, як зазначалось вище, не містили у своєму складі протоногенеруючих іоногенних груп і не мали власної протонної провідності. За умов генерування протонів на нікелевому електроді та інжектування їх у мембрану остання завдяки своїй електронній будові здатна транспортувати протони до другого електрода, забезпечуючи протонну провідність матеріалів. З підвищенням температури вимірювальної комірки від 40 до 460 °C провідність мембран у водневому середовищі зростала від $1 \cdot 10^{-6}$ до $4,1 \cdot 10^{-4}$ См/см (рис. 3). Отримані результати пояснюються тим, що інжектована протонна провідність матеріалів за стало-го тиску водню (0,1 МПа) залежить від швидкості іонізації молекулярного водню на поверхні нікелевого електрода (рис. 2), нанесеного на зовнішню поверхню мембрани. Активність нікелевого електрода як каталі-

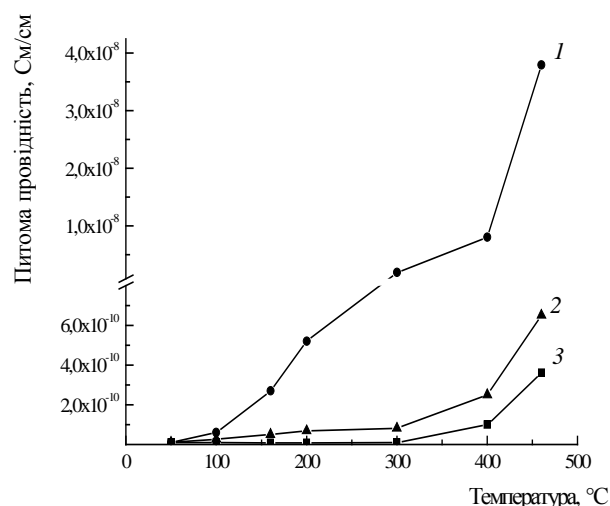


Рис. 3. Температурна залежність питомої протонної провідності досліджуваних органічних полімерів, отримана з використанням нікельованих електродів (каталізатор АНМ) у сухій атмосфері водню під тиском 0,1 МПа: 1 – ДГПКА; 2 – ПЦА; 3 – ДГПВХ

затора генерації протонів з підвищенням температури зростала [14], що і зумовило ріст протонної провідності досліджуваних матеріалів.

Таким чином, у поданому дослідженні розроблено конструкцію установки для вимірювання протонної провідності мембранних матеріалів, основним елементом якої є вимірювальна електрохімічна комірка з двома нанесеними нікелевими електродами, розділеними протонопровідним електролітом. Створена конструкція дає змогу вимірювати інжектовану протонну провідність мембран у водневому середовищі в широкому діапазоні температур 40–460 °C.

1. Багоцкий С.В., Осетрова Н.В., Скундин А.М., *Электрохимия*, 2006, 39 (9), 1027–1045.
2. Shang X.Y., Shu D., Wang S.J., *J. Membrane Sci.*, 2007, 291 (1–2), 140–147.
3. Ramya K., Dhathathreyan K.S., *Ibid.*, 2008, **311** (1–2), 121–127.
4. Євдокименко В.О., Бортишевський В.А., Мельникова С.Л., *Хім. пром-вість України*, 2005, (1), 44–47.
5. Бортишевський В.А., Мельникова С.Л., Кухар В.П., Бойко В.В. та ін., *Пат. 74732* Україна, МПК С07С 29/00 С07С 37/00 С07В 41/00, Опубл. 16.01.2006.
6. Бортишевський В.А., Мельникова С.Л., Кухар В.П., Бойко В.В. та ін., *Пат. 75252* Україна, МПК С07С 41/09 С07С 45/00 С257В 3/00, Опубл. 15.03.2006.
7. Smotkin E.S., *Pat. US 2002/0031695A1*, Publ. 14.03.2002.
8. Коршак В.В., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., *Высокомолекуляр. соединения*, 1960, 2, (12), 1824–1827.
9. Паушкин Я.М., Лунин А.Ф., Омаров О.Ю., *там же*, 1964, 6 (4), 734–736.

10. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Лунин А.Ф., Низова С.А., *Органические полимерные полупроводники*, Москва, Химия, 1971.

11. Агиевский Д.А., Кваншонкин В.И., Задко И.И., Попов Е.А., *Кинетика и катализ*, 1984, **25** (1), 178–183.

12. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р., *Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки*, Москва, Мир, 1987.

13. Хинокума Коитиро, Пиетцак Бьерн (Япония); Рост Констанс, Масафуми (Япония). Пат. 2265257 С2 Россия, МПК H01M8/02, H01B1/06, опубли. 27.11.2005.

14. Орлова Г.Н., Мищенко Ю.А., Гельбштейн А.И., *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (6), 1510–1514.

Надійшла до редакції 23.06.2010 г.

Исследование протонпроводящих особенностей углеродных мембран при высоких температурах

В.А. Бортышевский, Д.С. Каменских, В.О. Евдокименко, С.Л. Мельникова

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

Разработано оборудование для измерения протонной проводимости мембран при высоких температурах. В качестве высокотемпературных мембран предложено использовать мембраны на основе полисопряженных полимеров. Показано, что в диапазоне 40–460 °С значения удельной протонной проводимости исследуемой мембраны в безводной водородной среде характеризуют ее инжектированную протонную проводимость.

The investigation of the carbonic membranes proton conductive properties under high temperatur

V.A. Bortyshevskyy, D.S. Kamenskyh, V.O. Yevdokymenko, S.L. Melnykova

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

Electrochemical equipment for measurement of membranes proton conductivity under high temperatures has been developed. Membranes based on the polyconjugated polymers have been proposed as high temperature proton conductive materials. It has been revealed that specific proton conductivity of the investigated membrane at 40–460 °С in waterless hydrogen environment characterizes its injected proton conductivity.

Особливості спряженого хлорування ненасичених сполук у тонких плівках високократної піни

В.П. Коношенко

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

Вивчено особливості перебігу реакцій спряженого хлорування 3-сульфолону, алілтриметиламоній-перхлорату та стиролу в тонких плівках. Встановлено, що при хлоруванні ненасичених сполук у тонких плівках закритокомірковій високократної піни вихід хлоргідрину збільшується на 15–20 %, а побічного продукту – дихлориду – зменшується, зменшується також кількість забруднених хлористим воднем стічних вод внаслідок підвищення концентрації реагентів. Запропонований метод може бути застосований для синтезу інших практично важливих продуктів у хімічній і біотехнологічній промисловості.

Відомо, що на межі поділу фаз асиметричні органічні молекули адсорбуються і орієнтуються, забезпечуючи мінімум вільної поверхневої енергії. При цьому утворюються поверхневі адсорбційні шари, в яких асиметричні молекули просторово орієнтовані, а їх концентрації значно вищі, ніж концентрації в об'ємі розчину. Це приводить до аномально високої швидкості та селективності реакцій в поверхневих адсорбційних шарах.

Властивості адсорбційних шарів на межі поділу фаз рідина–рідина використовують практично в реакціях міжфазної поліконденсації та емульсійної полімеризації.

В органічному синтезі на межі поділу рідина–газ цей спосіб ще не набув широкого застосування, насамперед тому, що навіть за інтенсивного перемішування або барботування площа поверхні поділу фаз дуже мала, а кількість реагентів у поверхневих адсорбційних шарах зовсім незначна.

Останнім часом ведуться інтенсивні дослідження реакцій в пінному шарі. Ці дослідження спрямовані насамперед на розробку хімічних і біотехнологічних реакторів нового покоління. Так, у роботі [1] описано експериментальний реактор ВЦБР (вихревої центробежний барботажний реактор). Авторами встановлено, що газорідинний шар, який утворюється в реакторі, має пінну структуру з плівкою рідини завтовшки порядку 100 мк. Неважко підрахувати, що при загальній товщині двох адсорбційних шарів плівки, яка становить близько 10 нм [2], відношення загальної товщини плівки до товщини адсорбційних шарів буде близько 1000. Цілком очевидно, що за такого співвідношення товщин властивості адсорбційних шарів не можуть виявитися повною мірою.

В даній роботі зроблено спробу застосування властивостей поверхневих адсорбційних шарів на межі поділу рідина–газ в органічному синтезі. В ролі реактора використано експериментальний пінний реактор

типу ПРК-1500 [3], який працює за принципом генератора високократної піни. Будова і принцип дії піногенератора досить прості. Конструктивно – це конусоподібна трубка, яка з ширшого кінця обмежена металевим сіткою або набором сіток. З іншого боку в трубку вмонтовано форсунку для подачі рідини на сітку, а також штуцер для продуву газу. Рідина з форсунки під тиском падає на сітку і змочує її. Газ із штуцера, проходячи через отвори сітки, видавлює бульбашки піни, яка збирається в реакторі.

Піна, що формується за допомогою піногенератора, характеризується кратністю – числовим відношенням об'єму піни до об'єму рідини, з якої вона виготовлена. Розрізняють піну низької, середньої та високої кратності. Піна низької кратності, наприклад, звичайний поролон, має кратність близько 25, середньої кратності – приблизно 200, а високої – понад 1000. Такі високократні, або сухі, піни застосовують для пілепригнічення в шахтах, під час гасіння пожеж на суднах та в інших закритих приміщеннях. Ми застосовували піну з кратністю до півтора тисячі.

За літературними даними [2, 4], товщина стінок комірок такої піни коливається в межах від десятків до сотень нанометрів. Загальна товщина двох адсорбційних шарів плівки високократної піни, як зазначалось, становить в середньому близько 10 нм. Таким чином, відношення загальної товщини адсорбційних шарів до загальної товщини плівки високократної піни коливається в межах від 1 до 0,1, тобто, це відношення є величиною одного порядку.

Становило інтерес, яким чином буде проходити реакція в таких тонких орієнтованих плівках. Як об'єкт дослідження було обрано відому реакцію спряженого хлорування ненасичених сполук у протонних розчинниках, зокрема у воді.

Відомо, що під час хлорування ненасичених сполук у протонних розчинниках в результаті реакції крім дихлоридів утворюються продукти спряженого або змі-

Виходи хлоргідринів при хлорванні ненасичених сполук в тонких плівках високократної піни та в об'ємі розчину

Приклад	Ненасичена сполука	Концентрація, моль/л	Кратність піни, г/см ³	Вихід хлоргідрину, %
1	3-сульфолен	1,0	1250	98,5
2	Те саме	1,0	250	85,0
3	" "	1,0	50	75,0
Аналог	" "	0,3	В розчині	80,0 [6]
4	Алілтриметиламоній перхлорат	1,0	1150	95,5
5	Те саме	1,0	45	72,5
Аналог	" "	0,3	В розчині	80,0 [7]
6	Стирол	0,5	1400	96,5
7	Те саме	0,5	50	80,0
Аналог	" "	0,5	В розчині	75,0 [8]

шаного хлорування: хлоргідрини та хлорефіри. Зазвичай на початковій стадії реакції утворюються переважно продукти змішаного хлорування, а виходи дихлориду зовсім незначні. Однак на пізніших стадіях реакції, з накопиченням у реакційній масі хлористого водню, в продуктах реакції зростає кількість дихлориду, який є побічним продуктом. Тому при промисловому синтезі хлоргідринів для підвищення виходу цільового продукту реакцію проводять з постійним видаленням хлор-іону із реакційної маси, що значно ускладнює технологічний процес. Крім того, в результаті реакції утворюється велика кількість стічних вод, а підвищення концентрації реагентів до 0,5 моль/л знижує селективність реакції [5].

У запропонованому способі реакцію спряженого хлорування ненасичених сполук проводили в тонких плівках шару високократної піни, яка містила в ролі дисперсного середовища розчини ненасиченої сполуки у протонному розчиннику, в ролі дисперсної фази – хлор або суміш хлору з повітрям, а високократну піну, яка побудована із комірок тонких плівок розчинів реагентів завтовшки від кількох десятків до кількох сотень нанометрів, одержували з використанням пінного реактора ПРК-1500. Генеровану таким чином високократну піну збирали в герметичній ванні, в якій автоматично підтримували атмосферний тиск з метою запобігання передчасному руйнуванню піни при зміні тиску. Кратність піни визначали гравіметричним методом за масою зразків піни об'ємом 2 л.

Для виготовлення стабільної високократної піни застосовують, як правило, поверхнево-активні речовини (ПАР), які активно знижують поверхневий натяг на межі поділу фаз і сприяють піноутворенню. Вибір ПАР є однією із найвідповідальніших операцій при проведенні реакції в пінному шарі. З одного боку, ПАР повинні активно сприяти піноутворенню, з іншого – застосовані ПАР мають бути інертними щодо вихідних реагентів і продуктів реакції. Крім того, оскільки реакція проходить в змішаних плівках, кількість ПАР у по-

верхневих шарах повинна бути мінімальною. У проведених дослідженнях у ролі піноутворювачів випробовували аніонактивні (алкілбензолсульфонати) ПАР.

Реакції проводили за кімнатної температури й атмосферного тиску. Тривалість процесу генерації піни становила від 10 до 20 с.

Ненасиченими сполуками слугували 3-сульфолен, алілтриметиламоній-перхлорат, стирол, очищені відповідно до відомих методик [6–8]. Склад продуктів реакції підтверджували фізичними константами, елементним аналізом і хроматографічно. Ступінь конверсії ненасичених сполук за умов реакції дорівнював 97–98 % для 3-сульфолену й алілтриметиламоній-перхлорату і бли-

зько 90 % для стиrolу, який застосовували у вигляді емульсії. Основними продуктами реакцій були відповідні хлоргідрини, решта продуктів – дихлориди.

Отримані при спряженому хлорванні ненасичених сполук у пінному шарі експериментальні дані сумісно з відомими даними щодо хлорування в об'ємі розчинів наведено в таблиці.

Високі виходи хлоргідринів при хлорванні ненасичених сполук у воді спостерігали за умов реалізації реакції в шарі високократної піни (таблиця, приклади 1, 4, 6). Навпаки, при хлорванні ненасичених сполук у піні середньої та низької кратності виходи хлоргідринів майже не відрізнялись від виходів при хлорванні в об'ємі розчину.

Таким чином, при хлорванні в тонких плівках високократної піни, утвореної водними розчинами ненасичених сполук, виходи хлоргідринів підвищуються в середньому на 15–20 %, а побічних продуктів – дихлоридів – відповідно зменшуються, зменшується також кількість забруднених хлористим воднем стічних вод внаслідок підвищення концентрації реагентів. Запропонований метод спряженого хлорування ненасичених сполук у тонких плівках є прикладом практичного застосування властивостей поверхневих адсорбційних шарів в органічному синтезі. Метод може бути застосований для синтезу інших практично важливих продуктів малотоннажної хімії, а також у фармацевтичній, біотехнологічній і нафтохімічній промисловості.

1. Кузьмин А.О., Пармон В.Н., Правдина М.Х., Пат. № 2258559 РФ, опубл. 25.11.2005.
2. Тихомиров В.К., *Пены. Теория и практика их получения и разрушения*, Москва, Химия, 1983, 41–45.
3. Конюшенко В.П., Пат. № 37687 Україна, опубл. 15.12.2008.
4. Адамсон А., *Физическая химия поверхностей*, Москва, Мир, 1979.

5. *Pat.* 49–3969 Jr., 1974.
6. Конюшенко В.П., Шкарапута Л.Н., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1985, Вып. 29. 59–61
7. Сергучев Ю.А., Конюшенко В.П., *Укр. хим. журн.*, 1976, (1), 100–101.

8. Конюшенко В.П., Сергучев Ю.А., Станинец В.И., *Хим. пром-сть*, 1979, (3), 18–20.

Надійшла до редакції 18.05.2010 р.

Особенности сопряженного хлорирования ненасыщенных соединений в тонких пленках высокократной пены

В.П. Конюшенко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-25-52*

Изучены особенности протекания реакций сопряженного хлорирования 3-сульфолена, аллилтриметиламмоний-перхлората и стирола в тонких пленках. Установлено, что при хлорировании ненасыщенных соединений в тонких пленках закрытоячейистой высокократной пены выход хлоргидрина увеличивается на 15–20%, а побочного продукта – дихлорида – уменьшается, уменьшается и количество загрязненных хлористым водородом сточных вод вследствие повышения концентрации реагентов. Предложенный метод может быть применен для синтеза других практически важных продуктов в химической и биотехнологической промышленности.

Features of conjugated chlorination of the unsaturated compounds in thin films of high-expansion foam

V.P. Konjushenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-25-52*

Features of reactions of conjugated chlorination of 3-sulfolene, allyltrimethylammonium-perchlorate and styrene in thin films have been investigated. It has been found that in chlorination of unsaturated compounds in closed-cell high-expansion thin foam films the yield of chlorohydrin increases by 15–20 % and the yield of the by-product dichloride reduces. The volume of wastewater contaminated with hydrogen chloride shrinks due to increased concentrations of the reactants. The proposed method can be applied to synthesis of other practically important products in chemical and biotechnological industry.

Обладнання для визначальних стадій виробництва адгезиву

Л.М. Шкаранута, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова

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

Запропоновано обладнання для визначальних стадій процесу отримання адгезійного клею-розплаву. Експериментально показано спроможність прийнятих рішень.

Україна має розвинуту систему нафтогазопроводів. На жаль, вік більшості магістралей перевищує 20 років, а тому існує гостра потреба їх модифікації та вдосконаленні.

Серед засобів пасивного антикорозійного захисту одним із найдосконаліших є застосування екструдованих поліолефінових покриттів. Їх вигідно відрізняють високі фізико-механічні, діелектричні та антикорозійні властивості. Провідні позиції в питаннях створення захисних покриттів в світі займають фірми "Райхем" (США), "Сіменс" і "БАСФ" (Німеччина), "Сумітомо" (Японія), ЗАТ "Негас" (Росія). Високі експлуатаційні характеристики мають покриття фірм "Маннесманн", "БАСФ" (Німеччина), "Дюпон" (Канада), "Сумітомо" (Японія), ВАТ "Харцизький трубний завод" [1], "Укртрубоізол" (Україна) [2]. Однак, усі ці фірми наносять ізоляційне покриття на "гарячу" (150–220 °С) трубу зі ступенем підготовки поверхні Sa 2,5. Нам невідомі випадки нанесення екструдованого поліетиленового покриття за температури поверхні труби 10–15 °С.

Розроблені Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (ІБОНХ НАН України) матеріали відкривають якісно нові можливості отримання антикорозійного захисного покриття за енергозберігаючою технологією. У лабораторних умовах експериментально доведено, що адгезія до сталі покриття ІБОНХ НАН України, нанесеного за температури труби 10–15 °С, майже удвічі перевищує норми показників стандартів за адгезійною міцністю [3–5] і сягає 12–15 Н/мм, перехідний питомий опір утричі більше нормативу ($3,4 \cdot 10^{10}$ Ом·м²), радіус відшарування покриття за катодної

поляризації не перевищує 5 мм при нормі до 11 мм, міцність при ударі становить понад 5 Дж/мм товщини покриття. Таким чином, розроблене ІБОНХ НАН України покриття "холодного" нанесення за своїми характеристиками знаходиться на рівні кращих світових зразків.

Важливим елементом запропонованого тришарового покриття є клей-розплав адгезійний (КРА). Технологічний процес його виробництва базується на механо-хімічній взаємодії вихідних інгредієнтів і складається з низки технологічних стадій: підготовка сировини для виготовлення гумової суміші (ГС), зважування інгредієнтів і їх змішування, вальцювання, каландрування й заочування в рулони, різка рулонів, подрібнення, фасування й пакування ГС, зважування інгредієнтів для виготовлення КРА, змішування інгредієнтів композиції клею-розплаву, екструзія стренг КРА, грануляція, висушування гранул, фасування й пакування композиції клею-розплаву. До визначальних стадій слід віднести виготовлення гумової суміші й отримання гранул клею-розплаву.

Ключовою проблемою для визначення обладнання для змішування вихідних інгредієнтів є масштабний перехід від лабораторного апарата до промислового. З цією метою було виготовлено партії ГС в лабораторному і промислового гумозмішувачах.

Використовуючи лабораторний гумозмішувач ГЗ 4,5-140 [6] (вільний об'єм – 4,5 л, потужність приводу 25 кВт), було отримано 3 кг ГС. Вальцювання виготовленої суміші здійснювали на вальцях ПД $320 \frac{160}{160}$ [7],

Таблиця 1. Адгезійні властивості моделі покриття на основі ГС, отриманої в лабораторному і промислового гумозмішувачах

Температура по зонам екструдера при нанесенні КРА, °С		Охолодження зразків після нанесення покриття	Адгезійна міцність покриття, Н/мм			Радіус відшарування при катодній поляризації, мм
1-ша зона	2-га зона		Після витримки упродовж 16–24 год		Після 1000 год витримки у воді	
			Лабораторний гумозмішувач ГЗ 4,5-140	Промисловий гумозмішувач ГЗ 71-12		
150	190	–	>13	>13	10,0	2
150	190	+	>13	>13	9,5	3
150	200	–	>13	>13	9,6	1
150	200	+	>13	>13	9,3	0

Примітка. "+" – зразки охолоджували; "–" зразки не охолоджували



Рис.1. Лабораторний екструдер

загальна кількість циклів пропускання суміші з підрізанням дорівнювала 3–5 при зазорі між валками 1–2 мм. Останнє пропускання здійснювали при зазорі 3–4 мм. Тривалість вальцювання становила 5–6 хв. У результаті напрацювання ГС визначено послідовність завантаження інгредієнтів, час змішування на окремих стадіях отримання гумової суміші й температурні режими. У промисловому гумозмішувачі ГЗ 71-12 [7] (коефіцієнт завантаження 0,63–0,85, потужність двигуна 60 кВт), отримано 75 кг ГС, яку після вивантаження подавали на промислові вальці ПД 1500 $\frac{550}{550}$ [6], на

яких суміш підрізали впродовж 10 хв. при зазорі 3–4 мм. З вальців знімали полотна масою ~ 15 кг і подавали їх на тривалковий каландр з температурою валків 45–50 °С і зазором між валками 4 мм. Відкаландровану масу у вигляді полотна завширшки 0,9 м намотували в рулони разом із поліетиленою плівкою. Полотна ГС розрізали ножом ППН [6] на пластини розміром 50 x 100 мм і подрібнювали на роторному подрібнювачі ИПР-100-1А. Розмір часточок крихти ГС становив 6–8 мм. При роботі подрібнювача виділяється багато тепла, потрібні примусове охолодження і своєчасний контроль за якістю ріжучих пристроїв.

Якість отриманої ГС визначено за властивостями кінцевого продукту, а саме КРА. З цією метою було напрацьовано партії клею-розплаву і на їх основі сформовано зразки покриття, конструкція якого складалась із шару терморективної ґрунтовки, шару КРА і термо-



Рис. 2. Робочий орган одношнекового екструдера з “торпедою”: діаметр – 45 мм, кількість витків – 12, крок – 32 мм і глибина нарізки – 4,5 мм (вхід), 1,5 мм (вихід)



Рис.3 Налипання компонентів композиції КРА на робочий орган одношнекового екструдера під час отримання КРА

світлостабілізованого поліетилену високого тиску (ПЕВТ). На зачищені й знепилені (ступінь підготовки St 2 – Sa 2,5) зразки сталі 3 наносили ґрунтовку і висушували її до стану “на відлип”, після чого екструдували клей-розплав і наносили плівку ПЕВТ. Частину зразків з покриттям охолоджували водою (~15–20 °С), частину – витримували за кімнатної температури. Аналіз адгезійних властивостей отриманих покриттів показав, що за певного збільшення часу змішування і незмінного порядку завантаження інгредієнтів у промисловому апараті можна отримати ГС, яка не поступається суміші, виготовленій в лабораторному гумозмішувачі.

У табл. 1 наведено адгезійні властивості моделі покриття на основі ГС, отриманої в лабораторному гумозмішувачі ГЗ 4,5-140 (ТОВ “Завод Вулкан”) і гумозмішувачі ГЗ 71-12 (ТОВ “Київгума”).

Виготовленню гранулята КРА передувало змішування інгредієнтів. Для цього використовували змішувач типу GUY NOEL B-132 об’ємом 100 л. Було доцільно обмежувати масу змішування до 10–14 кг, а саме змішування проводити у дві стадії. На першій стадії протягом 15 хв змішували подрібнену ГС із дрібнодисперсними компонентами, на другій – додавали решту і через 15 хв перемішування завершували. За якістю суміш (180 кг) практично не поступалась лабораторній композиції.

У лабораторних умовах завершальну стадію виготовлення клею-розплаву проводили з використанням лабораторного екструдера: (діаметр шнека – 30 мм, крок – 12 мм, кількість витків – 24, дві температурні зо-



Рис. 4. Шнек без “торпеди”: діаметр – 45 мм, крок – 45 мм, вісім витків з глибиною нарізки на вході 6,5 мм, на виході – 5,0 мм



Рис. 5. Двошнековий екструдер для отримання клею-розплаву



Рис. 6. Робочі органи двошнекового екструдера

ни), рис. 1. За рахунок охолодження водою температура горловини екструдера становила 15–25 °С, першої зони – 70 °С, другої – 90 °С. Отриману стренгу охолоджували водою і подрібнювали на грануляторі. Виготовляли партії КРА масою 250–300 г, продуктивність процесу дорівнювала 1–1,2 кг/год. Мали місце пульсації клею-розплаву на виході із головки і налипання вихідної суміші (смола) на шнек.

Для виготовлення пілотної партії використовували екструдер зі шнеком діаметром 45 мм, кількістю витків – 12, кроком 32 мм і глибиною нарізки 4,5 мм (вхід) та 1,5 мм (вихід). Для кращого перемішування компонентів нарізка завершувалась “торпедою” – спеціальним витком з шириною гребеня 150 мм (рис. 2). Горловина не мала примусового охолодження, в першій зоні підтримували температуру 70 °С, у другій – 90 °С. Екструдер забезпечував якісне змішування інгредієнтів, однак спостерігали значну пульсацію потоку і поступове падіння продуктивності за рахунок налипання вихідного матеріалу на шнек (рис. 3). Матеріал, що прилипає до шнека, заповнював простір між гребнями, зменшував глибину нарізки і врешті-решт перетворив шнек на суцільний циліндр, нездатний транспортувати вихідну суміш. Розбирання екструдера, зачистка шнека, зменшення його обертів з 66 до 30 за 1 хв, відмова від обігріву першої зони, використання “голодного” режиму живлення докорінно нічого не покращили. За рахунок значної дисипації енергії на “торпеді” температура шнека в зоні завантаження невпинно підіймалась і за годину зростає з 25–27 °С до 60 °С, що і стало причиною налипання сировини в зоні завантаження.

Було вирішено замінити шнек, відмовитись від витка з широким гребенем. Новий робочий орган мав діаметр 45 мм, крок 45 мм, вісім витків з глибиною нарізки на вході 6,5 мм, на виході – 5,0 мм (рис. 4). Після установки решітки та сітки перед фільтрою вдалось суттєво поліпшити однорідність вмісту стренг, зменшити пульсацію потоку. Позитивний

вплив на рівномірність розходу справила наявність значної (обсягом ~ 100–110 мл) буферної зони розплаву між шнеком і вихідною фільтрою. Температура поверхні першої зони становила 70–75 °С, другої – 95–110, головки – 110–130 °С. Продуктивність – 2 кг за 1 год. Матеріал добре транспортувався, однак через ~ 2,5 год температура шнека в зоні завантаження зростає з 30–35 до 57–68 °С і почались інтенсивне налипання вихідного матеріалу до шнека і некерована пульсація потоку КРА.

Раніше ми [8] показали недоцільність використання відомих ліній грануляції полімерів – наявність каучуку у вихідній суміші навіть при максимальному зазорі та мінімальній подачі сировини призводить до некерованого зростання температури в дисковому екструдері, деструкції клею-розплаву.

Таким чином, встановлено, що для стабільного отримання гранул клею-розплаву з використанням одношнекового екструдера потрібно суттєво збільшити відношення довжини його шнека до діаметра ($L/D = 22\div 25$), примусово охолоджувати шнек і горловину екструдера.

З урахуванням властивостей матеріалу було прийнято рішення про використання двошнекового екструдера (рис. 5). Робочі органи (рис. 6), мали діаметр 65 мм, крок 63 мм, глибина нарізки змінювалась від 10 до 7 мм, кількість витків – 10, кількість обертів за 1 хв – 6–7. Екструдер мав неохолоджувану горловину і чотири зони з керованим обігрівом. У процесі отримання КРА обігрівали лише четверту зону. Типове розподілення температур наведено в табл. 2.

Вихідна суміш стабільно транспортувалась. Продуктивність становила 7,2–7,5 кг/год. Після охолодження у ванні стренги подрібнювали гранулятором. Було напрацьовано 176 кг клею-розплаву. Є всі підстави розглядати двошнековий екструдер як найбільш вдале апаратне рішення для процесу отримання гранул клею-розплаву.

Таблиця 2. Розподілення температур у двошнековому екструдері

Час вимірювання	Температура, °С			
	Горловина	Зона обігріву	Головка екструдера	Шнек
9.45	20	109	64	–
10.10	20	110	64	35
10.20	20	111	-	38
10.40	20	112	65	37
11.10	19	112	49	–
11.45	19	105	60	36
12.00	19	105	71	–

Отже, експериментально встановлено, що найприйнятнішим для одержання гумової суміші є використання гумозмішувача ГЗ 71-12, вальців ПД 1500⁵⁵⁰/₅₅₀ та тривалкового каландра. Доцільно використовувати подрібнювач типу ИПР-150М з примусовим охолодженням і застосовувати змішувач типу ПШ-1. Найприйнятнішою для грануляції слід вважати лінію з двошнековим екструдером, охолоджувальною ванною і гранулятором.

1. *Изоляционные материалы и покрытия для нефтепроводов и резервуаров*, Москва, ТОО “Журнал ЛКМ”, 1998.

2. Фроимсон Р.Я., *Территория Нефтегаз*, 2005, (2).

3. ДСТУ 4219-2003. Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії.

4. ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводи стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии, Москва, 1998.

5. DIN 30670 Стандарт Німеччини на вимоги до заводського поліетиленового покриття (фізико-механічні властивості), 1991.

6. Оборудование для переработки резины. Часть 1, *Каталог ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ*, Москва, 1971.

7. Номенклатурный каталог на освоенное и серийно выпускаемое оборудование для переработки резины и пластмасс на 1991 год, *Каталог ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ*, Москва, 1991.

8. Звіт по ЦНП 9.2-07, Наукові засади виробництва антикорозійного покриття для енергозберігаючої технології ізоляції нафто-, газопроводів, 2009.

Надійшла до редакції 05.11.2010 р.

Оборудование для определяющих стадий производства адгезива

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

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

Предложено оборудование для определяющих стадий процесса получения адгезионного клея-расплава. Экспериментально показана состоятельность принятых решений.

Equipment for key stages of production of adhesive

L.M. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina, I.P. Morozova

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

Equipment for key stages of production of hot-melt adhesive has been proposed. The viability of the taken decisions has been experimentally demonstrated.

Химия имоголитных нанотрубок

Часть 1. Синтез и структура

С.Я. Бричка

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; тел: (044) 422-96-91*

Систематизированы сведения о химии природных и синтетических имоголитных нанотрубок. Описаны механизмы синтеза имоголитов. Приведены данные о структуре, термической стабильности и спектральных характеристиках нанотрубок.

Природные и синтетические алюмосиликаты давно занимают обширную нишу в химии и материаловедении. Глины и цеолиты производят в больших количествах, их активно используют в адсорбции, катализе, медицине, при получении полимерных и строительных материалов, в других сферах деятельности. Расширение познаний об алюмосиликатах приведет к улучшению известных и созданию новых материалов и процессов. Т. Бейтс с соавторами в 1950 г. отметил, что алюмосиликатный минерал галлоизит состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, где $n = 0-2$, преимущественно состоит из частиц в форме трубок [1]. Разнообразие минерала, его идентификация, катионообменные свойства, а также реакции интеркалирования алюмосиликата обсуждены в обзоре [2]. Структура безводных природных нанотрубок описывается моноклинной элементарной ячейкой с параметрами $a = 0,514$, $b = 0,89$, $c = 1,77$ нм и $\alpha = 97-104$, $\beta = 90$, $\gamma = 90^\circ$, а распознавание галлоизита проводят по рефлексу d_{001} со значением больше 0,714 нм, который отсутствует в рентгеновских дифракционных спектрах ряда полиморфов каолиновой группы. В статье [3] приведена информация относительно структурообразующих, адсорбционных и каталитических свойств галлоизитных нанотрубок. Их полости заполняют лекарственными препаратами, биоцидами и антикоррозионными добавками, создавая материалы с эффектом контролируемого выделения активных веществ. Галлоизитные нанотрубки проявляют каталитическую активность в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях, используются в качестве темплатов синтеза других типов нанотрубулярных веществ. Материал выпускают тоннами, а его низкая себестоимость открывает перспективы внедрения новых видов продукции.

В пионерской работе Н. Йошинаги и С. Аомина 1962 г. [4] идентифицирован другой тип природных нанотрубок – алюмосиликатный минерал имоголит состава $(HO)_3Al_2O_3SiOH$, который был обнаружен в подзолистых почвах вулканических стекол. Структура нанотрубок состоит из изолированных кремнеземных тетраэдров, которые соединены с алюмогидроксилкислородной октаэдрической решеткой [5]. В минера-

логии имоголит обозначают Q_3Al , а в геохимии прижился термин “материал имоголитного типа” (МИТ), состоящий из смеси имоголита и протоимоголита. При воздействии природных факторов происходит трансформация минералов по следующей схеме: вулканическое стекло \rightarrow имоголит \rightarrow каолин [6, 7]. Близка к имоголитам структура аллофана, поэтому минерал иногда включают в цепочку генезиса алюмосиликатов [8]. Взаимосвязь имоголита с органическими составляющими породы описана в работе [9]. Имоголитные нанотрубки беспорядочно распределяются в породе, что указывает на процессы растворения и перекристаллизации во время их формирования. Количество нанотрубок в породе незначительное – около 6 % материала имоголитного типа концентрируется в горизонте подзолистых почв B_2 [10–15].

Нанотрубки рассматриваются в качестве элементов для создания наноструктурных материалов, включая композиты, полевые эмиттеры, сенсоры, нанотранзисторы, электродные материалы, приборы для накопления и хранения энергии. Коммерциализацию имоголитных нанотрубок обсуждали еще в начале 90-х годов прошлого столетия [16]. После публикаций [17, 18], которые описывают имоголиты, появилось значительное количество новых данных, требующих анализа.

В обзоре автор стремился проанализировать состояние исследований в научном направлении химии имоголитных нанотрубок. Особое внимание уделено установлению взаимосвязи между структурой и физико-химическими свойствами природных и синтетических алюмосиликатных нанотрубок.

Синтез имоголитных нанотрубок

Природные имоголитные нанотрубки получают обогащением исходной породы (рис. 1, а). Химикам удалось повторить путь природы и синтезировать имоголиты в лабораторных условиях. Атомно-силовые изображения нанотрубок представлены на рис. 1, б, в. Следует отметить, что электронно-микроскопические изображения на просвет имоголитов могут служить доказательством трубчатой структуры волокнистых объектов благодаря наличию характерной более светлой области внутри объектов вдоль их оси, которая

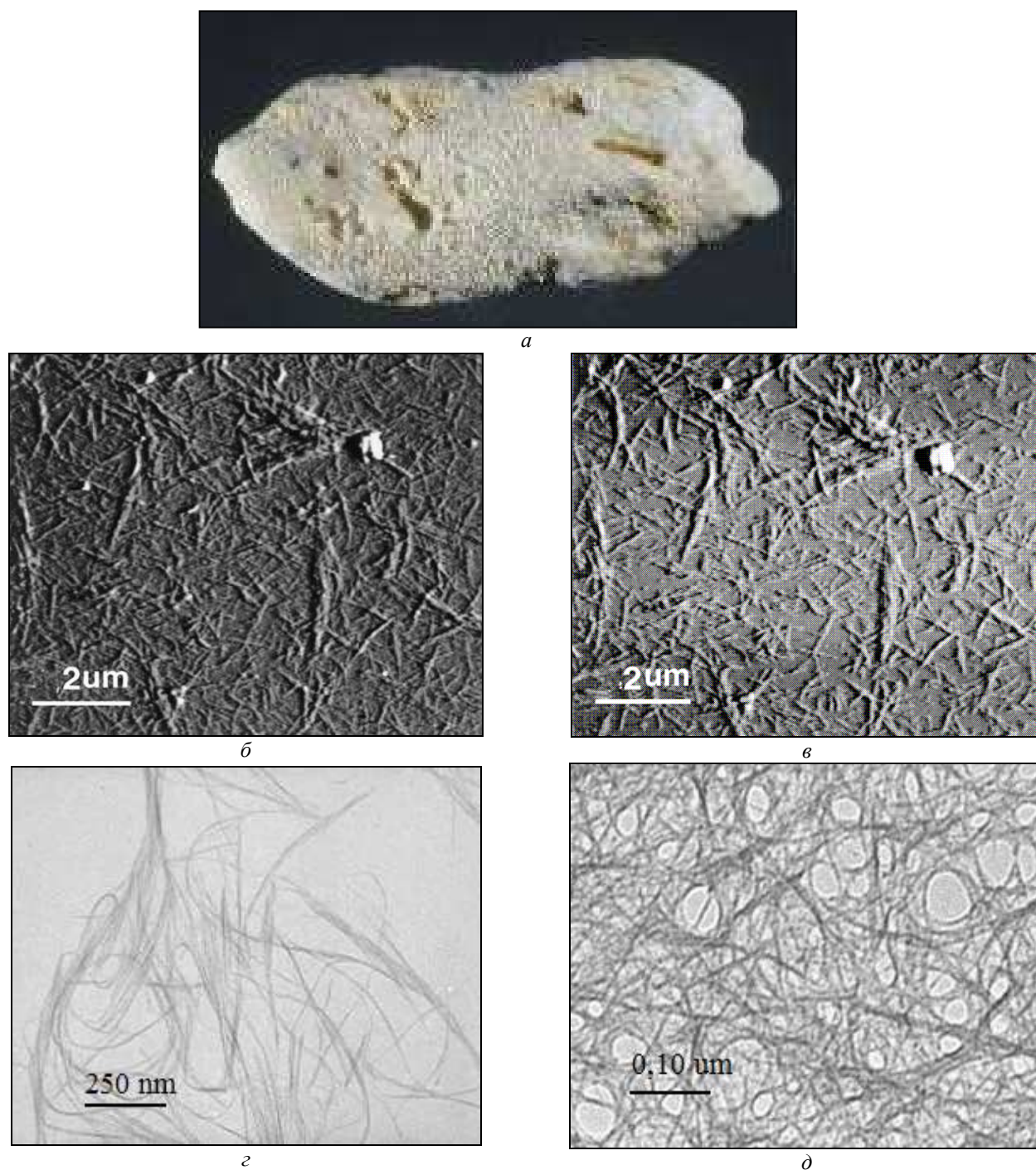


Рис. 1. Оптическое (*a*), атомно-силовые (*б, в*) и электронные (*з, д*) изображения на просвет имоголитных нанотрубок [6, 48, 67]

указывает на меньшую плотность объекта в его центральной зоне (рис. 1, *з, д*).

Синтетический имоголит с диаметром трубок 2,2 нм, идентичный природным материалам, получен из разбавленных растворов $7,2 \cdot 10^{-3}$ М перхлората алюминия ($\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$) и $4 \cdot 10^{-3}$ М ортокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OH})_4$) при pH 5 [19]. В модифицированной методике синтеза имоголитов $\text{Si}(\text{OH})_4$ получали гидролизом тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) или катионным обменом силиката натрия (Na_4SiO_4) в катионообменной колонке. Синтез проводили 5 сут. при 97 °С [20].

Высокая концентрация анионов в реакционной смеси ингибирует синтез имоголитных нанотрубок в по-

рядке убывания: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$, поэтому разработана методика их одностадийного синтеза из производных этокси- и бутоксисоединений. В продуктах реакции часто встречаются фазы примесей при синтезе с использованием концентрированных растворов $75 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и $150 \cdot 10^{-3}$ М бутоксида алюминия [21]. Примеси к имоголитным нанотрубкам появляются при синтезе из раствора $\text{Si}(\text{OH})_4$ и хлорида алюминия (AlCl_3). Аллофан идентифицирован в продуктах синтеза при соотношении реагентов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ и $\text{pH} < 5$, а при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$ – бемит (AlOOH) [22]. Раствор $\text{Si}(\text{OH})_4$, полученный катионным обменом метасиликата натрия (Na_2SiO_3) с водородной формой катионообменника,

смешивали с раствором $AlCl_3$ в соотношении $Si/Al = 0,5-1,0$, нанотрубки синтезировали в течение 110 ч при $100\text{ }^\circ C$ [23]. В литературных источниках наиболее подробно описаны методики синтеза имоголитных нанотрубок из Na_4SiO_4 и $AlCl_3$ [24–26]. В многостадийном синтезе имоголитных нанотрубок использовали также пирогенный кремнезем [27].

Предлагаются нетрадиционные подходы к синтезу имоголитных нанотрубок: температура $25\text{ }^\circ C$, старение на протяжении 7 лет раствора, содержащего мономерную кремниевую кислоту и полимерные гидроксисилициевые ионы в соотношении $Si/Al = 0,5$ [28]. Модифицированный метод синтеза имоголита при комнатной температуре предполагает, что вначале реакционную смесь нагревают до $100\text{ }^\circ C$, а дальше выдерживают несколько лет. Время синтеза при этом уменьшается в 2 раза [29]. Предложен затравочный метод синтеза, в котором исходные имоголитные нанотрубки прибавляют к смеси реагентов [30]. Прекурсор кремния – $Si(OH)_4$ – для синтеза имоголитных нанотрубок получали методом мембранного диализа. Отсутствие примесей благоприятно повлияло на формирование монодисперсных алюмосиликатных нанотрубок [31].

Германий изoeлектронный кремнию, что способствовало разработке методик синтеза алюмогерманатных нанотрубок [32]. В литературе приведена информация о несложном синтезе алюмогерманатных нанотрубок из концентрированных растворов, который может быть использован для их промышленного производства [33].

Алюмогерманатные нанотрубки после синтеза в течение 120 ч при $95-100\text{ }^\circ C$ из смеси ортогерманатной кислоты ($Ge(OH)_4$) и $Si(OH)_4$ флокулировали $NaCl$, центрифугировали и очищали диализом [34]. В образцах синтетических имоголитных нанотрубок в качестве примеси часто встречается протоимоголит, поэтому разработан метод их очистки [35].

В состав природных имоголитных нанотрубок могут входить примеси аллофана, кварца, кристобалита, гиббсита, вермикулита, лимонита, оксидов железа и органического остатка. Разработан ряд подходов очистки природных имоголитных нанотрубок, которые описаны в публикациях [8, 36, 37].

Внешний диаметр природных имоголитных нанотрубок составляет около $2,2\text{ нм}$, а длина – от сотен нанометров до микрометров. Удалось повторить синтез природы и получить нанотрубки с таким же диаметром $2,3 \pm 0,2\text{ нм}$ [28]. Обычно методики синтеза ведут к получению нанотрубок с диаметром на 13–17 % больше, чем для природных аналогов [21, 29]. Чистоту природных имоголитных нанотрубок контролируют с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, а также ИК-спектроскопии. В спектрах наблюдается характерное сужение полос поглощения в результате растворения аллофана и исчезновение дополнитель-

ных полос поглощения в области ОН-колебаний [17].

В ближайшее время предстоит решить проблему синтеза имоголитных нанотрубок из концентрированных растворов и паст, что позволит создать их эффективное производство. Необходимо найти ответ на вопрос о возможности получения многослойных нанотрубок имоголитного типа. Актуальными для химии и физики имоголитных нанотрубок являются синтез хиральных алюмосиликатов и увеличение диаметра синтезированных нанотрубок.

Структура и физико-химические характеристики имоголитных нанотрубок

На сегодня отсутствуют рентгеноструктурные данные об имоголитных нанотрубках. В предложенной структуре нанотрубок (рис. 2) кремнеземный тетраэдр изолирован, три кислородных атома соединены с гиббситовым слоем, а четвертый относится к силанольной функциональной группе [5]. Алюмогидроксигиббситовая сетка формирует замкнутую поверхность трубки, а для стабилизации структуры, вероятно, нужны тетраэдры. Разброс диаметров известных имоголитных нанотрубок предполагает размещение 10, 12 и 14 структурных единиц гиббсита в их поперечном сечении. Природные нанотрубки имеют преимущественно 10 структурных единиц (в электронной дифракции рефлекс с расстоянием $2,3\text{ нм}$), синтетические – 12 единиц ($2,5\text{ нм}$), а в алюмогерманатных имоголитах преобладают структуры с 14 ($2,8\text{ нм}$) и 16 единицами ($3,1\text{ нм}$) [38]. Расчеты методом молекулярной динамики алюмосиликатных имоголитных нанотрубок показали, что их общая энергия уменьшается с увеличением радиуса, а минимум потенциальной энергии имеют нанотрубки с 14–16 структурными единицами, что соответствует диаметрам $2,6-2,9\text{ нм}$ [39]. Методом функциональной плотности установлены стабильность, электронные и механические свойства зигзагообразной и кресловидной форм имоголитных нанотрубок. Нанотрубка с индексом хиральности $(12,0)$ имеет наивысшую стабильность и преимущественно встречается в природе. Кресловидная нанотрубка с конфи-

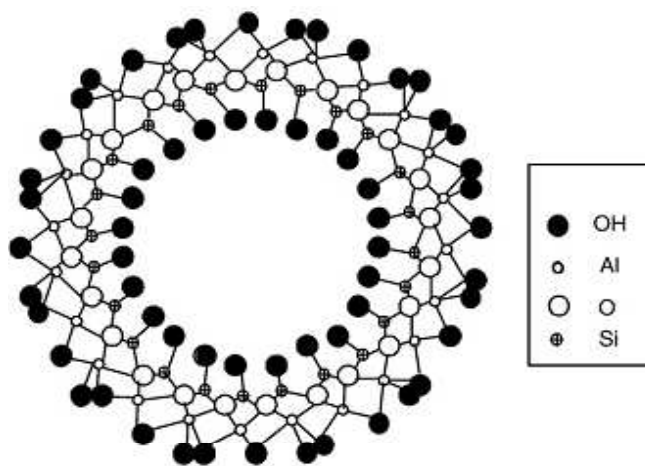


Рис. 2. Модель структуры имоголитных нанотрубок [6]

гурацией (8,8) также стабильна, однако экспериментально не выделена и не идентифицирована. Все типы имоголитных нанотрубок независимо от их размера и хиральности являются диэлектриками [40]. Зависимость изменения радиуса нанотрубок от содержания германия в их структуре изучали в работе [41].

Количество теоретически предсказанных гидроксильных групп поверхности имоголитных нанотрубок согласуется с экспериментально обнаруженным тритиум-обменным методом и составляет около $12,6 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Концентрация гидроксильных групп в гиббситовой структуре равна $12/\text{нм}^2$, а для внутренней силикатной поверхности – $7,9/\text{нм}^2$. В связи с этим нормализованное уравнение для 1 г имоголита без учета краев записывается в форме $X + Y = 12,6$ ммоль/г, или $7,61 \cdot 10^{21}$ гидроксильных групп, тогда $X = 1,2 \cdot 10^{19}$ гиббситовых гидроксильных групп/м², $Y = 7,9 \cdot 10^{18}$ силикатных гидроксильных групп/м², $X = 3,494Y$, следовательно, количество алюмогидроксильных групп в 3 раза превышает содержание силикатных [42]. Плотность центров ионизации (гидроксильных) по теоретическим расчетам в глинистых минералах может достигать $40,8/\text{нм}^2$, что больше часто встречающихся экспериментальных значений $2,3\text{--}10$ центров/нм² [43].

Данные рентгенофазового анализа имоголитных нанотрубок у разных авторов несколько отличаются, часто это вызвано различными методами синтеза и происхождением нанотрубок. Кристаллическую структуру по дифракционным спектрам с $d(hkl) = 2,00$ (010); $0,9$ (020); $0,63$ (030) и $0,39$ (032) нм описывают гексагональной элементарной ячейкой. Спектры рентгенофазового анализа синтетического и природного имоголита отличаются межплоскостным расстоянием d_{010} , которое составляет $2,0$ и $1,78$ нм соответственно [23, 25]. В синтетическом материале нанотрубки имеют больший диаметр, и дистанция между центрами соседних цилиндров также больше, что проявляется в увеличении межплоскостных расстояний. Рентгенографический спектр ориентированной пленки имоголита имеет ряд широких максимумов: при термической обработке ($100\text{--}200$ °С) появляется дополнительный узкий сигнал при $2,3$ нм, который относится к расстоянию между индивидуальными нанотрубками. Сигнал сдвигается к $2,05$ нм при обработке при 300 °С, а уже при 350 °С присутствует аморфное гало [18, 44]. В спектрах алюмогерманийсиликатных нанотрубках при концентрации германия больше 20 % появляются размытые сигналы при $0,34$ и $0,23$ нм [33]. Дифракция электронов в выбранной области на ориентированных на поверхности имоголитах, осажденных из суспензии, свидетельствует о гексагональной плотной упаковке нанотрубок с рефлексами (100), (110) и (210) [45].

Появление в спектрах рентгенофазового анализа сигналов $2,467$ и $1,611$ нм, относящихся к алюмосиликату и алюмогерманату, не может быть объяснено гексагональной упаковкой. Считают, что структура имо-

голитных нанотрубок моноклинная с четырьмя дифракционными сигналами – $2,105$ (100); $1,672$ (110); $0,851$ (001) и $0,656$ (211) нм, которые отнесены к элементарной ячейке с параметрами $a = b = 2,105$ нм, $c = 0,851$ нм; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 78^\circ$. Алюмогерманатный имоголит имеет пять рефлексов – $3,253$ (100); $2,585$ (110); $1,292$ (220); $0,851$ (001) и $0,751$ (211) нм, что соответствует элементарной ячейке с параметрами $a = b = 3,253$ нм, $c = 0,851$ нм; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 78^\circ$. Диаметры алюмогерманатных нанотрубок больше, чем у алюмосиликатов, что позволило выявить близлежащие сигналы 220 и 001. Сигнал 001 от индивидуальных нанотрубок является их суперпозицией, что ведет к его уширению [46].

Электроннограммы алюмосиликатных и алюмогерманатных нанотрубок похожи, на них обнаружено пять максимумов с межплоскостными расстояниями $0,14$ (006); $0,21$ (004); $0,22$ (063); $0,32$ (071) и $0,43$ (002) нм. Рефлексы 006 и 004 соответствуют периодичности вдоль нанотрубки (кристаллографическая c -ось). Отсутствие рефлексов с нечетными индексами свидетельствует о циклической пространственной группе C_{24h} нанотрубки. Электроннографические проявления упаковки нанотрубок идентифицируют только на малых площадях – меньше 20 мкм^2 [45–48].

Имоголитные нанотрубки отличаются от галлозитных различным формированием замкнутой поверхности. Галлозиты состоят из двух сеток алюмогидроксидной и кремнеземной, а имоголиты имеют в структуре одиночные кремнеземные тетраэдры. В галлозитах на внешней поверхности размещаются преимущественно силоксановые группы, а на внутренней – алюмогидроксильные. Напротив, у имоголитов на внешней поверхности фиксируют преимущественно алюмогидроксильные функциональные группы. К проблемным, не освещенным в литературе вопросам, можно отнести установление дефектов имоголитных нанотрубок. Интересно узнать, какие структуры алюмосиликатов приводят к синтезу новых типов нанотрубок.

Удельная поверхность имоголитных материалов обычно находится в пределах $200\text{--}500$ и может достигать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [25, 30]. На кривых ДТА имоголитных нанотрубок наблюдаются два эндотермических пика, которые ответственны за десорбцию физически связанной воды при $50\text{--}180$ °С и образовавшейся по реакции дегидроксилирования при $350\text{--}550$ °С. Экзотермический пик при $900\text{--}1000$ °С относится к разрушению кристаллической структуры нанотрубок [37, 49]. При распылении водных концентрированных растворов нанотрубок на подложке формируются плотные переплетенные сетки, а из низкоконцентрированных получают ориентированные пучки. Из этанольных растворов легко осаждаются индивидуальные нанотрубки [45]. Значение седиментации для природных нанотрубок $M_w/M_n \approx 1,2$ [50]. Синтетический имоголит растворяется в $0,01 \text{ М}$ растворе NaCl при комнатной темпера-

туре, давлении 1 бар и рН 1,8–2,2 приблизительно за 330 сут. При рН 2,5–3,0 полное растворение не достигается и за 766 сут. Вычислены свободные энергии Гиббса при 298 К: для синтетических имоголитов они равны $2923,79 \pm 3,38$ и для натуральных – $2920,83 \pm 3,92$ кДж/моль [51, 52].

В ИК-спектрах имоголитных нанотрубок присутствует характеристическая полоса поглощения при 348 см^{-1} . Если ее интенсивность коррелирует с плечом при 425 см^{-1} , то это может быть использовано в идентификации имоголитов в глинах [53, 54]. Теоретические расчеты ИК-спектров алюмосиликатов показывают, что область $1100\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ относится к кремнеземным тетраэдрам. В C_3 -симметрии нанотрубок две моды, ожидаемые для T_d -симметрии тетраэдра, должны давать четыре полосы поглощения при 970, 958, 943 и 842 см^{-1} ($3A'_1 + 1A''$), поэтому наблюдаемые полосы при 985 и 950 см^{-1} относят к асимметричным модам кремнеземного тетраэдра. В другом источнике [35] полосы наблюдаются при 1080 и 960 см^{-1} , которые соотношены с колебаниями связей Si–O и Si–O–Al. Ниже 700 см^{-1} проявляются полосы октаэдрического алюминия. В октаэдре три моды ($1A_{1g} + 1E_g + 1F_{1u}$) с вырожденной A_{1g} , но из-за сложности структуры нанотрубок интерпретация спектров сильно затруднена. Зафиксированные полосы при 690, 505 и 430 см^{-1} ждут физического объяснения [55, 56]. Дегидроксилирование алюмосиликатных нанотрубок ведет к их разрушению, что сопровождается образованием силоксановых химических связей с максимумом поглощения в ИК-спектре при 1090 см^{-1} и уменьшением интенсивности полосы ортосиликата при 990 см^{-1} . Следует отметить, что ИК-спектроскопия чувствительна к примесям, которые часто присутствуют в образцах нанотрубок и могут давать собственные сигналы.

В спектроскопии ЯМР ^{29}Si силикатов наблюдаются сигналы изолированных кремнеземных (Q^0 , -66 – -72 м. д.), конденсированных двойных (Q^1 , -78 – -82 м. д.), цепочек (Q^2 , -86 – -88 м. д.) и циклических в одной плоскости тетраэдров (Q^3 , -107 – -109 м. д.). Химические сдвиги существенно зависят от ближайшего окружения, в частности изоморфного замещения в тетраэдре кремния алюминием. Имоголитные нанотрубки демонстрируют сигнал в спектрах ЯМР ^{29}Si при -78 м. д., который свидетельствует об изолированных тетраэдрах кремния, координированных через кислород с тремя атомами алюминия и одним протоном [57]. Расчеты химического сдвига ^{29}Si имоголитных нанотрубок согласуются с экспериментальными данными в пределах 3 м. д. Термическая обработка имоголитов приводит к разрушению их трубчатой структуры и конденсации ортосиликатных групп, а в спектрах ЯМР ^{29}Si появляется сигнал при -93 м. д. Спектроскопия ЯМР ^{27}Al нанотрубок после термической обработки выявила четырех- и шестикоординированные атомы (пятикоординированные не идентифицированы), а

также энергетически отличные гидроксильные группы [58–60].

Зависимость заряда поверхности имоголитных нанотрубок от рН среды похожа на таковую у гидроксида алюминия, в широком диапазоне рН сохраняется его положительное значение [61]. Заряд поверхности имоголитных нанотрубок в зависимости от рН измеряли адсорбцией электролитов (рис. 3). При высоких рН адсорбируется больше анионов, а при низких – катионов. Природный имоголит адсорбирует больше Na^+ , чем синтетический [62]. Имоголитные нанотрубки начинают флокулировать при рН 7,0–7,5. В слабощелочной среде при рН 8,5–10,0 они характеризуются нулевой электрофоретической подвижностью (изоэлектрической точкой). Агрегаты имоголитов начинают разрушаться при рН 12 [63]. При рН < 9 положительно заряженные частички имоголита движутся к катоду. В разбавленных суспензиях ($5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$) заряд поверхности нанотрубок остается негативным, а в концентрированных возникают флокулы больших размеров, что затрудняет их миграцию [64]. Электрофоретическая подвижность имоголита в 0,001 и 0,01 М растворах NaF при рН < 6 была отрицательной по причине фазовых изменений. Хлориды, иодиды и фосфаты также снижали изоэлектрическую точку, меньше всего влияли нитраты и перхлораты. Анионы стремятся формировать комплексы с алюминием [65, 66]. Авторы [67, 68] предполагают, что на поверхности имоголитов присутствуют группы $-\text{Al}_2\text{OH}$, дающие небольшой положительный заряд, а внутри полостей $-\text{SiOH}$ негативный заряд.

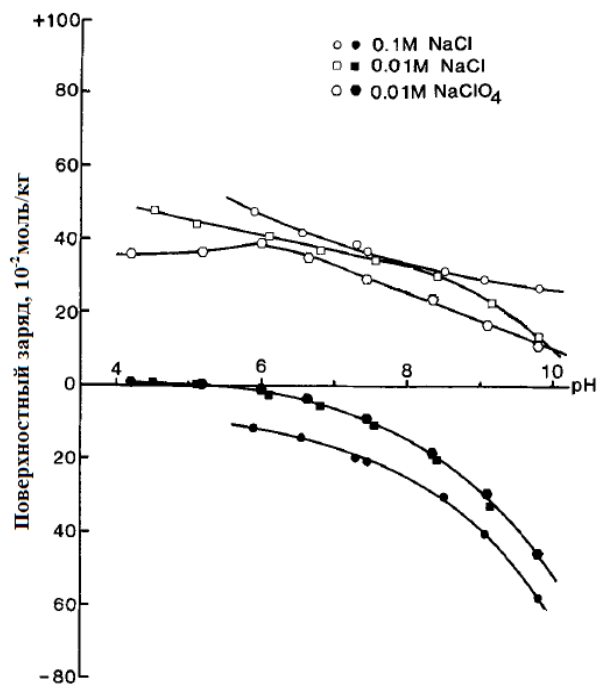


Рис. 3. Заряд поверхности имоголитных нанотрубок в зависимости от рН среды, измеренный адсорбцией Na^+ (□) и Cl^- (■) [62]

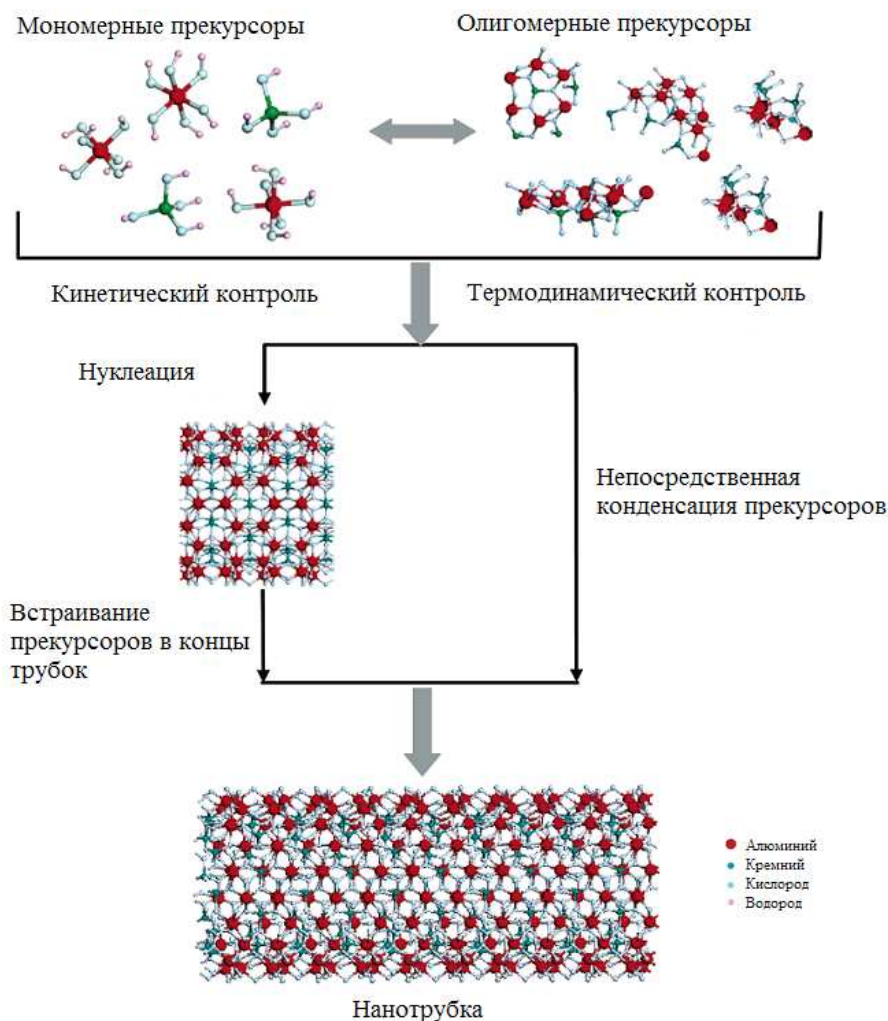


Рис. 4. Механизмы формирования имоголитных нанотрубок [46]

Механизм синтеза имоголитных нанотрубок

Через знание механизмов синтеза химических соединений можно эффективно решать задачи технологии их получения. Имоголитные нанотрубки формируются, предположительно, из протоимоголитов вследствие замыкания функциональных групп полимерных структур алюмосиликата в замкнутую поверхность. Благодаря разной длине связей Al–O (0,19 нм) и Si–O (0,16 нм) происходит замыкание поверхности в виде трубок. Имоголит отличается от предшественника протоимоголита спектрально: в ИК-спектрах появляются хорошо разрешенные полосы при 1000, 943 и 348 см^{-1} , в спектрах ЯМР ^{29}Si – четкий сигнал при -78,5 м. д., в спектрах рентгенофазового анализа присутствуют сигналы при $2\theta = 3,8$ и 10° . Эти физико-химические методы позволяют корректно контролировать процессы формирования нанотрубок [69].

В исследованиях процесса формирования имоголита выдвинуты гипотезы о термодинамически контролируемой самоорганизации и кинетических механизмах синтеза нанотрубок (рис. 4). На первой стадии термодинамического механизма образуется ядро – сетка гиббсита, к которой идет присоединение силикатных групп. При кинетическом механизме вначале

формируются протоимоголит и зародыш имоголита, далее длина нанотрубок со временем постепенно увеличивается с присоединением структурных единиц к ее концам.

Появление всех сигналов имоголитных нанотрубок в спектрах рентгенофазового анализа образцов происходит через 10 ч после начала синтеза, которые становятся отчетливыми через 120 ч. Концентрация нанотрубок в образцах увеличивается со временем синтеза (периоды идентификации 10, 24, 48, 72, 96 и 120 ч). Длина нанотрубок (около 100 нм) изменяется незначительно за эти промежутки времени, что свидетельствует о термодинамическом механизме их синтеза [46]. Авторы [32] пришли к мнению, используя методы динамического светорассеяния, электронной микроскопии, ИК-, КР-, УФ-спектроскопии, что на термодинамически контролируемый синтез нанотрубок влияют следующие факторы: 1) pH – на химическое взаимодействие между прекурсорами; 2) T – на формирование аморфных частиц протоимоголита; 3) t – на самосборку нанотрубок. Предложенный механизм

входит в противоречие с кинетическими данными постепенного роста размера частиц образцов с 5–7 нм до 16 нм, но авторы уверяют, что это происходит исключительно за счет агрегации частиц. Следует отметить, что энергия активации реакций трансформации прекурсоров в нанотрубки составляет 181 ± 6 кДж/моль, аморфных частиц предшественника в нанотрубки – 110 ± 7 кДж/моль. Контролируя температуру (меньше 100°C), время синтеза (1–7 сут) и pH среды (3,5–5,0), химикам удалось решить проблему воспроизводимости синтеза имоголитных нанотрубок со средней длиной около 20 нм и внешним диаметром 3,3 нм.

Электронно-микроскопическое изучение образцов другими исследователями [70] свидетельствует о том, что нанодлина трубок значительно растет в первые 24 ч синтеза, через 1 ч она составляет около 50 нм и растет до 100 нм при их постоянном диаметре. Фотографии электронных изображений указывают на формирование нанотрубок при времени меньше 1 ч, а дифракционные рефлексы нанотрубок 004 и 006 обнаружены после 3 ч их синтеза. Добавление нанотрубок в исходную реакционную смесь увеличивает длину по-

лучаемых нанотрубок. Приведенные факты подтверждают диффузионно-контролируемый кинетический механизм синтеза имоголитов.

В сильноокислой среде алюминий находится в форме $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, в диссоциированных фрагментах – $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. Синтез нанотрубок происходит в слабоокислой среде, когда появляются димеры $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, тримеры и т.д., а в конечном счете – $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{24}^{7+}$. Последний фрагмент состоит из одного алюминиевого тетраэдра, окруженного 12 октаэдрами. В растворе силиката натрия наблюдаются три сигнала ЯМР ^{29}Si , которые относят к изолированному тетраэдру, димеру, циклическому тримеру кремния и малому количеству других интермедиатов. По правилу Ловенштейна, в двух соседних тетраэдрах алюмосиликата только один может занимать алюминий. При формировании ядра имоголита по реакциям (1–3) вблизи тетраэдрического алюминия находится тетраэдрический кремний. Отрицательный заряд, который образуется в ядре, компенсируется полимерными структурами октаэдрического алюминия:
 $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH} + \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} = \text{Si}(\text{OEt})_3\text{OAl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$, (1)
 $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OAl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} = \text{Si}(\text{OEt})_3\text{OAl}(\text{OH})_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$, (2)
 $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OAl}(\text{OH})_3^- = \text{Si}(\text{OEt})_3\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}(\text{OH})_3$. (3)

В связи с этим присутствие октаэдрического алюминия в зародыше может вызываться тетраэдрическим алюминием. Авторы [71] интересовало влияние такого типа тетраэдрического алюминия, который позже трансформируется в октаэдрический, на формирование имоголита. В реакционной среде прекурсоров $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и AlCl_3 в промежутке от начала до 2,5 ч синтеза протоимоголит не обнаружен. Далее формируется протоимоголит, который после 22,5 ч синтеза превращается в имоголит с последующим увеличением его содержания в образцах. Происходит гидролиз $\text{Si}(\text{OEt})_4$, который координируется с алюминиевыми интермедиатами через мостиковый кислород. Следовательно, для формирования ядра нужен переходный тетраэдрический алюминий, чтобы происходила координация октаэдрического алюминия.

Механизм формирования имоголита из Na_4SiO_4 , роль тетраэдрического алюминия исследовали в той же научной группе [26]. Реакционная смесь сразу после смешивания имела сигналы протоимоголита в ИК- и ЯМР-спектрах. В течение 6 сут синтеза концентрация имоголита постепенно увеличивалась, а концентрация тетраэдрического алюминия (около 7 %) не изменялась по данным ЯМР ^{27}Al . Основной сигнал от кремния имоголита наблюдали при -80 м. д. Плечо около -104 м. д. относят к кремнеземной фазе, в координационной сфере которой находится меньше трех атомов алюминия. Предполагается, что кремнезем напрямую связан с октаэдрическим алюминием без участия мостикового тетраэдрического алюминия. Не исключается, что тетраэдрический алюминий не входит в состав зародыша, а взаимодействует с примесями

кремнезема, адсорбируется на внешней поверхности имоголита, а также изоморфно замещает кремний в алюмосиликатной фазе.

Во время синтеза имоголитных нанотрубок часто получают аллофан, добавлением в реакционную смесь катионов разной природы можно контролировать выход продуктов. Имоголит формируется преимущественно из растворов, в которых отсутствуют катионы. При добавлении значительного количества катионов в реакционную смесь происходит ингибирование синтеза имоголита в порядке $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \ll \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, что ведет к формированию преимущественно аллофана. Расчеты методом молекулярной динамики свидетельствуют о том, что катионы увеличивают диссоциацию кислых силанольных групп, и это явление не способствует искривлению поверхности алюмосиликатов в форме трубок [72, 73].

В условиях синтеза нанотрубок pH среды изменяется в более кислую область, а слабые основания и кислоты – хлориды, перхлораты и цитраты – ингибируют формирование имоголита. Лимонная кислота с мольным отношением к прекурсорам алюминия меньше 0,1 препятствует образованию имоголитных нанотрубок и ведет к формированию других продуктов синтеза – протоимоголита и цитратных комплексов алюминия [74]. При отсутствии кислоты в растворе ортосиликатной кислоты и соли алюминия при $1,6 \cdot 10^{-3}$ М концентрации кремния и исходном соотношении $\text{Si}/\text{Al} = 0,5$ преимущественно получают имоголитные нанотрубки. При соотношении лимонная кислота/ $\text{Al} = 0,01$ – $0,1$ образуется смесь имоголита, псевдобемита и протоимоголита [27]. Таким образом, при циклизации алюмосиликатов природа ионных пар имеет одно из решающих значений (этокси-, бутокси-группы стимулируют получение нанотрубок).

Таким образом, экспериментальные данные пока не позволяют ответить на основополагающие вопросы о формировании нанотрубок. Следует ожидать цикл работ, на основании которых можно будет говорить о предпочтении термодинамического либо кинетического механизма получения имоголитов, об оптимальных условиях, необходимых для их продуктивного синтеза.

Выводы

Интенсивные исследования в химии углеродных нанотрубок возродили интерес к другим типам нанотрубок. Алюмосиликатные нанотрубки – имоголиты – по морфологическим характеристикам близки к углеродным аналогам, синтезированным электродуговым и лазерным способами. Они существуют в природе и, что важно, получены в химических лабораториях. Предложен ряд методик синтеза алюмосиликатных и алюмогерманатных имоголитов из разбавленных растворов. В литературных источниках предлагаются термодинамический и кинетические механизмы синтеза имоголитов.

1. Bates T.F., *The Amer. Mineralog.*, 1950, **35** (7–8), 463–484.
2. Joussein E., Petit S., Churchman J. et al., *Clay Miner.*, 2005, **40**, 383–426.
3. Бричка С.Я., *Наноструктур. материаловедение*, 2009, (2), 40–53.
4. Yoshinaga N., Aomine S., *Soil Sci. and Plant. Nutr.*, 1962, **8**, 22–29.
5. Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D. et al., *Nature Phys. Sci.*, 1972, **240**, 187–192.
6. Wilson M.A., Tran N.H., Milev A.S. et al., *Geoderma*, 2008, **146**, 291–302.
7. Egli M., Nater M., Mirabella A. et al., *Ibid.*, 2008, **143**, 101–114.
8. Wada K., *The Amer. Mineralog.*, 1967, **52**, 690–708.
9. Parfitt R.L., *Clay Miner.*, 2009, **44** (1), 135–155.
10. Eswaran H., *Ibid.*, 1972, **9**, 281–285.
11. Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M. et al., *Ibid.*, 1978, **13**, 271–274.
12. Farmer V.C., Russell J.D., Berrow M.L., *Eur. J. Soil Sci.*, 1980, **31** (4), 673–684.
13. Parfitt R.L., Henmi T., *Clays and Clay Miner.*, 1980, **28** (4), 285–294.
14. McKeague J.A., Kodama H., *Geoderma*, 1981, **25** (3–4), 189–197.
15. Jongmans A.G., Verburg P., Nieuwenhuys A., van Oort F., *Ibid.*, 1995, **64** (3–4), 327–342.
16. Cooper M.J., *Technovation*, 1990, **10** (2), 69–71.
17. Wada K., *Minerals in Soil Environments*, Eds J.B. Dixon, S. B. Weed, Madison, Wis.: Soil Science Society of America, 1977, 603–638.
18. Farmer V.C., Adams M.J., Fraser A.R., Palmieri F., *Clay Miner.*, 1983, **18**, 459–472.
19. Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 462–463.
20. Farmer V.C., Smith B.F.L., Tait J.M., *Clay Miner.*, 1979, **14**, 103–107.
21. Farmer V.C., Fraser A.R., *Develop. Sedimentol.*, 1979, **27**, 547–553.
22. Wada S.-I., Eto A., Wada K., *Eur. J. Soil Sci.*, 1979, **30** (2), 347–355.
23. Inoue K., Huano P.M., *Clays and Clay miner.*, 1985, **33** (4), 312–322.
24. Kuroda Y., Kuroda K., *Sci. Technol. and Mater.*, 2008, **9**, 1–8.
25. Ohashi F., Tomura S., Akaku K. et al., *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 1799–1801.
26. Wilson M.A., Lee G.S.H., Taylor R.C., *Clays and Clay Miner.*, 2002, **50** (3), 348–351.
27. Hu J., Kannangara G.S.K., Wilson M.A., Reddy N., *J. Non-crystal. Solids*, 2004, **347**, 224–230.
28. Wada S.-I., *Clays and Clay Miner.*, 1987, **35** (5), 379–384.
29. Barrett S.M., Budd P.M., Price C., *Eur. Polym. J.*, 1991, **27** (7), 609–612.
30. Ackerman W.C., Smith D.M., Huling J.C. et al., *Langmuir*, 1993, (9), 1051–1057.
31. Abidin Z., Matsue N., Henmi T., *Environ. Res. Asia*, 2009, 331–341.
32. Mukherjee S., Kim K., Nair S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6820–6826.
33. Levard C., Rose J., Masion A. et al., *Ibid.*, 2008, **130**, 5862–5863.
34. Wada S.I., Wada K., *Clays and Clay Miner.*, 1982, **30** (2), 123–128.
35. Koenderink G.H., Kluijtmans S.G.J.M., Philipse A.P., *J. Colloid and Interface Sci.*, 1999, **216** (2), 429–431.
36. Russell J.D., McHardy W.J., Fraser A.R., *Clay Miner.*, 1969, **8**, 87–99.
37. Imamura S., Hayashi Y., Kajiwara K. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 600–603.
38. Pohl P.I., Faulon J.L., Smith D.M., *Langmuir*, 1996, (12), 4463–4468.
39. Tamura K., Kawamura K., *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 271–278.
40. Guimaraes L., Enyashin A.N., Frenzel J. et al., *ACSNano*, 2007, **1** (4), 362–368.
41. Alvarez-Ramirez F., *Phys. Rev.*, 2007, **B 76**, 125421–125435.
42. Arai Y., McBeath M., Bargar J.R. et al., *Geochim. et cosmochim. acta*, 2006, **70**, 2492–2509.
43. Koretsky C.M., Sverjensky D.A., Sahai N., *Amer. J. Sci.*, 1998, **298**, 349–438.
44. Wada K., *The Amer. Mineralog.*, 1969, **54**, 50–71.
45. Yang H.X., Su Z.H., *Chinese Sci. Bul.*, 2007, **52** (16), 2301–2303.
46. Mukherjee S., Bartlow V.M., Nair S., *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4900–4909.
47. Bursill L.A., Peng J.L., Bourgeois L.N., *Phil. Mag. A.*, 2000, **80** (1), 105–117.
48. Tani M., Liu C., Huang P.M., *Geoderma*, 2004, **118**, 209–220.
49. Van Der Gaast S.J., *Clays and Clay Miner.*, 1985, **33** (3), 237–243.
50. Donkai N., Inagaki H., Kajiwara K. et al., *Die Makromol. Chem.*, 1985, **186** (12), 2623–2638.
51. Tazaki K., *Clays and Clay Miner.*, 1979, **27** (3), 209–212.
52. Su C., Harsh J.B., *Geochim. et cosmochim. acta*, 1994, **58** (6), 1667–1677.
53. Farmer V.C., Fraser A.R., Russell J. D., Yoshinaga N., *Clay Miner.*, 1977, **12**, 55–57.
54. Violante P., Tait J.M., *Ibid.*, 1979, **14**, 155–158.
55. Creton B., Bougeard D., Smirnov K.S. et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2008, **112**, 10013–10020.
56. Konduri S., Mukherjee S., Nair S., *Phys. Rev.*, 2006, **B 74** (3), 033401–033405.
57. Barron P.F., Wilson M.A., Campbell A.S., Frost R.L., *Nature*, 1982, **299**, 616–618.
58. Mackenzie K.J.D., Bowden M.E., Brown I.W.M., Meinhold R.H., *Clays and Clay Miner.*, 1989, **37** (4),

317–324.

59. McCutcheon A., Hu J., Kannangara G.S.K. et al., *J. Non-crystal. Solids*, 2005, **351**, 1967–1972.60. Hemminga M.A., Buurman P., *Geoderma*, 1997, **80** (3–4), 221–224.61. Tsuchida H., Ooib S., Nakaishi K., Adachi Y., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2005, **265**, 131–134.62. Clark C.J., McBride M.B., *Clays and Clay Miner.*, 1984, **32** (4), 291–299.63. Yukiya H., *Clay Sci.*, 1975, **4** (6), 255–263.64. Karube J., Nakaishi K., Sugimoto H., Fujihira M., *Clays and Clay Miner.*, 1992, **40** (6), 625–628.65. Su C., Harsh J.B., *Ibid.*, 1993, **41** (4), 461–471.66. Sverjensky D.A., *Geochim. et cosmochim. acta*, 2005, **69** (2), 225–257.67. Gustafsson J.P., *Clays and Clay Miner.*, 2001, **49** (1), 73–80.68. Matsumoto M., Koibuchi S., Hayashi N., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, **56**, 107–113.69. Wilson M.A., McCarthv S.A., *Anal. Chem.*, 1985, **57** (13), 2733–2735.70. Yang H., Wang C., Su Z., *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4484–4488.71. Wilson M.A., Lee G.S.H., Taylor R.C., *J. Non-crystal. Solids*, 2001, **296**, 172–181.72. Abidin Z., Matsue N., Henmi T., *J. Computer-aided Mater.*, 2007, **14**, 5–18.73. Wada S.-I., Sakimura C., *Clay Scie.*, 2000, **11** (2), 115–124.74. Inoue K., Huang P.M., *Nature*, 1984, **308**, 58–60.

Поступила в редакцію 14.05.2010 з.

Хімія імоголітних нанотрубок Частина 1. Синтез і структура

С.Я. Бричка

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; тел.: (044) 422-96-91*

Систематизовано дані щодо хімії природних і синтетичних імоголітних нанотрубок. Описано механізми синтезу імоголітів. Наведено дані щодо структури, термічної стійкості й спектральних характеристик нанотрубок.

Chemistry of imogolite nanotubes Part 1. Synthesis and structure

S.Ja. Brichka

*O.O. Chuyko Institute of surfaces chemistry, NAS of Ukraine,
17, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 422-96-91*

Chemistry of natural and synthetic imogolite nanotubes has been discussed. Mechanisms of imogolite synthesis have been shown. Structure, thermal stability and spectral characteristics of nanotubes have been reviewed.

Носій каталізатора синтезу вінілацетату на базі активованих антрацитів донецьких родовищ

В.А. Поважний, Л.В. Головка

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-66-18*

Створено новий ефективний вітчизняний носій каталізатора синтезу вінілацетату на основі активованих антрацитів донецьких родовищ. У лабораторних умовах визначено його активність, яку зіставлено з активністю промислового носія АРД-2. З промислових партій активованого антрациту АУА відібрано зразки носія, який забезпечує активність цинкацетатного каталізатора на рівні АРД-2. Показано також, що використання активованого антрациту поліпшеної поруватої структури як носія цинкацетатного каталізатора дає змогу підвищити початкову активність каталізатора у 1,4–2,4 рази, а селективність за вінілацетатом – на 27 %.

Досить поширений промисловий процес синтезу вінілацетату (ВА) за реакцією



дотепер цікавить дослідників [1–5].

Синтез ВА (1) на цинкацетатних каталізаторах, нанесених на активоване вугілля, залишається на сьогодні одним з найпоширеніших промислових способів отримання ВА. Підвищення активності каталізатора і збільшення тривалості його роботи може зробити цей синтез конкурентоспроможним щодо процесу окиснювальної етерифікації етилену (реакція Моїсеєва) [6]. У технології приготування каталізатора $\text{Zn}[\text{CH}_3(\text{COO})]_2/\text{C}$ є значні резерви, які можуть подовжити термін його дії та забезпечити активність при збереженні високої селективності. О.Н. Темкін та співавт. [4] показали, що зміна режиму просочування активованого вугілля розчином ацетату цинку (перехід до циркуляції розчину крізь шар диспергованого в рідкий фазі носія), використання окисненого активованого вугілля й додавання органічних розчинників у водний розчин ацетату цинку в процесі нанесення дає змогу отримати досить ефективний каталізатор синтезу ВА. Ефективний каталізатор у лабораторних умовах одержали автори [5], які в ролі носія використовували активоване вугілля, модифіковане азотною кислотою, вітриолом та пероксиоцтовою кислотою.

За рахунок донорно-акцепторної взаємодії π -електронної системи активного вугілля з вільними орбіталями катіону металу виявляється каталітична активність каталізатора, яка залежить як від структури вихідного вугілля, так і від хімічної природи поверхні (від кількості і типу поверхневих протоногенних груп). Згідно з літературними даними [7, 8], існує складна залежність активності каталізатора від властивостей вуглецевого носія. Підсилення донорних властивостей вугілля заважає десорбції $\text{Zn}-\text{Ac}$ і уповільнює “старіння” каталізатора, пов’язане з видаленням активної фази. Залежно від величини взаємодії (ступеня

зв’язування) $\text{Zn}-\text{Ac}$ з вугіллям може спостерігатись як підвищення, так і зниження каталітичної активності з ростом донорних властивостей вугілля, що, у свою чергу, складним чином визначається питомою поверхнею та характером поруватої структури носія каталізатора. Граничним випадком донорно-акцепторної взаємодії вугілля $\text{Zn}-\text{Ac}$ може бути відновлення Zn^{2+} .

Реакція (1) проходить за мольного співвідношення ацетилен/оцтова кислота 2–4 в температурному інтервалі 160–240 °С за тиску, близького до атмосферного. Процес здійснюють в трубчастих реакторах або в реакторах з псевдозрідженим шаром каталізатора. Об’ємне навантаження становить 100–500 год⁻¹, конверсія оцтової кислоти – 50 %, продуктивність за ВА 1–2 т/(м³ Кт доб), де Кт – каталізатор. Вихід за ацетиленом знаходиться в межах 95–99 %, за оцтовою кислотою – 92–98 %. Побічними продуктами є в основному ацетальдегід, ацетон і кротоновий альдегід [9].

Швидкість реакції на свіжому каталізаторі в межах температур промислового синтезу задовільно описується рівнянням першого порядку за ацетиленом [10]. Величину енергії активації, за даними [10], знайдено рівною від 72,5 [10], до – 85 кДж/моль [11]. Константа швидкості реакції за малих концентрацій ацетату цинку пропорційна його вмісту, а з підвищенням переставляє залежати та навіть дещо знижується [12]. Верхня межа лінійної залежності підвищується зі збільшенням частки мікропор носія і може дорівнювати 40 % [13].

Недоліком процесу є досить швидка дезактивація каталізатора, термін служби якого становить 80–120 днів (за [14] може сягати 180 днів та навіть одного року [15]) для нерухомого шару та 30–70 днів для псевдозрідженого шару каталізатора. Для підтримки активності каталізатора на необхідному рівні температуру процесу поступово підвищують від 160 до 240 °С, після чого каталізатор замінюють.

Однією з можливих причин зменшення активності каталізатора при проведенні процесу в реакторах псев-

дозрілого шару, згідно з [15], можна вважати зменшення вмісту ацетату цинку. Зниження концентрації останнього можна пояснити виносом у початковий період дрібних часточок каталізатора з підвищеним вмістом активної фази. Такі часточки можуть утворюватись як при приготуванні, так і при обкатці каталізатора. Відомо, що втрати каталізатора за рахунок виносу становлять 15–20 % [16]. Іншою можливою причиною зниження активності каталізатора є, згідно з [17, 18], зміна його поруватої структури. Вимірювання показують, що при експлуатації, особливо на початковому та заключному етапах, суттєво змінюється порувата структура каталізатора. Як показали досліді [16], головною причиною є відкладення твердих продуктів на поверхні носія. Зміна поруватої структури може посилюватись також міграцією ацетату цинку [17].

Аналіз літературних даних дає змогу зробити висновок, що прискорена дезактивація каталізатора в реакторах псевдозрілого шару зумовлена, по-перше, виносом дрібних часточок твердої фази з реактора в початковий період роботи системи, по-друге, зміною розподілу поля концентрацій і температур, що сприяє відкладанню твердих продуктів на поверхні каталізатора.

Метою цієї роботи було створення високоефективного вітчизняного носія каталізатора синтезу ВА на базі активованого вугілля, отриманого з антрацитів донецьких родовищ.

Матеріали й методи досліджень

В ролі носія цинкацетатного каталізатора використовували доактивовані зразки з відібраних партій активованого антрациту АУА (ТУ 88 УССР 264-29-90), а також з метою порівняння - промислове активоване вугілля АРД-2 (виробник м. Перм, Росія, ТУ 6-16-29-117-86), яке застосовують на Сєверодонецькому ВО "Азот" в промислових реакторах отримання ВА.

Антрацит є різновидом кам'яного вугілля високого ступеня метаморфізму. Він має щільну й міцну структуру й характеризується низьким вмістом легких сполук, тому активація антрациту є достатньо екологічно чистим процесом, оскільки не потребує попередньої стадії карбонізації вихідної сировини, яка зазвичай супроводжується забрудненням димових викидів великою кількістю отруйних органічних речовин. Кращий активатор антрациту – водяна пара. Молекули води, які є м'яким окиснювачем, з вигоранням вуглецю проникають по міжбазових площинах каркасу все глибше у товщу частинок, утворюючи пори, на відміну від високоактивних молекул кисню, які спричинюють поверхневий обгар вуглецевих матеріалів. На початковій стадії активації антрациту утворюються головним чином мікропори. При поглибленні процесу активації за рахунок вигорання стінок сусідніх мікропор формується нанопоруватий простір усередині частинок антрациту.

Для отримання активного вугілля АУА ак-

тивацію антрациту проводять в промислових печах киплячого шару, який характеризується рівномірним омиванням часточок матеріалу реакційним газом, що забезпечує високі коефіцієнти масо- і теплопередачі, та більш рівномірну активацію всіх часточок вугілля. Для вуглецевих матеріалів перевага активації у псевдозрілому шарі віддається часточкам розміром від 0,2 до 2,0 мм. Шари таких часточок добре псевдозріджуються газом. Попередньо подрібнений антрацит активують у печі киплячого шару водяною парою в суміші з продуктами згоряння природного газу при температурі 800–900 °С. Залежно від глибини активації антрациту водяною парою [20], всередині його часточок формуються пори різного розміру, форми й об'єму. Було відібрано шість зразків промислового активованого антрациту, які відрізнялися ступенем активації. Насипна маса знезолених зразків досліджуваних матеріалів змінювалась від 0,76 до 0,24 см³/г; питома поверхня – 450–1000 м²/г; ємність за парами води – 0,20–0,80 см³/г; ємність за парами бензолу – 0,25–0,68 см³/г. У табл. 1 наведено структурно-адсорбційні характеристики досліджуваних зразків активованого антрациту.

Як видно з табл. 1, зразки А3–А6 мають найрозвиненішу поверхню – вона сягає 1000 м²/г, а загальний об'єм пор – 0,5–0,6 см³/г. При цьому об'єм мікропор відносно невеликий і становить 0,17–0,25 см³/г. Визначення адсорбційної ємності за бензолом ексікаторним методом показало, що найбільшу адсорбційну здатність мають зразки А6 та А5 – 0,68 та 0,60 см³/г відповідно. Обрахунок ізотерм адсорбції (рис. 1) методом ВЛН дав змогу отримати розподіл пор за радіусами для кожного зразка (рис. 2). Як видно з рис. 2, зразки характеризуються ефективним діаметром пор 1–3 нм. Для зразків А4–А6 цей інтервал доповнюють нанопори з діаметром в інтервалі 3,5–6,0 нм.

В ролі активної фази каталізатора отримання ВА використовували ацетат цинку. Його розчин (Zn–Ac) готували таким чином. У 41 г дистильованої води додавали 34 г оцтової кислоти (С = 60,4 %). Розчин підігрівали до 75–85 °С та розчиняли 15 г цинкових білих (маленькими порціями).

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні характеристики активованого антрациту

Зразок	Питома поверхня, м ² /г	Загальний об'єм пор за адсорбцією азоту, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Насипна щільність, г/см ³	W _s за бензолом, см ³ /г
А-1	450	0,26	0,20	0,76	0,25
А-2	680	0,34	0,18	0,64	0,35
А-3	880	0,49	0,23	0,49	0,55
А-4	940	0,50	0,25	0,54	0,46
А-5	980	0,55	0,17	0,42	0,60
А-6	990	0,59	0,17	0,24	0,68

А-1 – А-6 – промислові зразки активованого антрациту.

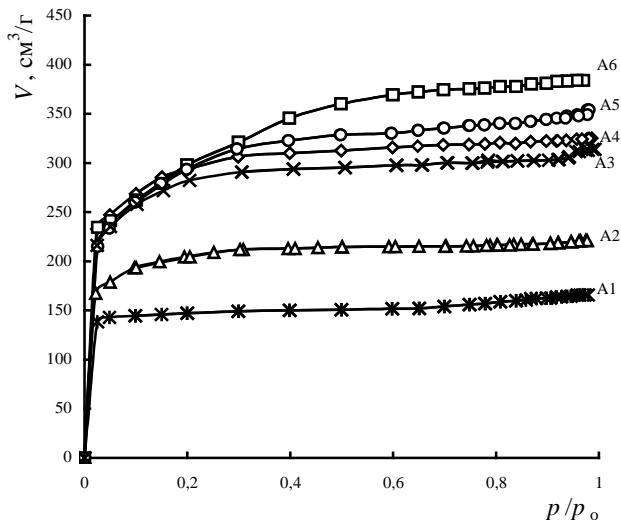
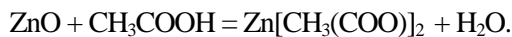


Рис. 1. Ізотерми адсорбції зразків активованого антрациту: –ж– А1; –Δ– А2; –х– А3; –◇– А4; –○– А5; –□– А6

Носій каталізатора просочували 21–25 % цинкацетатною сіллю у водному розчині:



Температура просочування – 25–40 °С, тривалість – 2–3 год, температура сушки каталізатора – 115–120 °С.

Модельний лабораторний реактор киплячого шару

З метою моделювання процесів отримання ВА в промисловому реакторі киплячого шару Сєвєродонецького ВО “Азот” в ІБОНХ НАН України проведено розрахунок і виготовлено модельний лабораторний скляний реактор киплячого шару каталізатора процесу синтезу ВА. Він має діаметр 20 мм, об’єм завантаження сягає 100 см³. Реактор перегороджений газорозподільною решіткою на зону підготовки реагентів і реакційну зону, а також має розширення у верхній частині реакційної зони для запобігання виносу дрібних зерен каталізатора з реактора в процесі синтезу. Конструкція реактора дає змогу проводити візуальні спостереження за станом киплячого шару, вимірювати й регулювати температуру реакції по висоті шару, варіювати швидкість подачі суміші в достатньо широких межах (рис. 3). Режим киплячого шару з інтенсивним перемішуванням завантаженого матеріалу реалізується при потіці парогазової суміші 2–5 л/хв.

Промисловий апарат киплячого шару має завантаження $V_{\text{зав}} = 18 \text{ т}$ (26 м³) каталізатора. Діаметр реактора дорівнює 3,2 м, площа поперечного перетину $S_{\text{поп.пер}} \approx 8 \text{ м}^2$. Тому висота шару каталізатора становить $V_{\text{зав}}/S_{\text{поп.пер}} = 26 \text{ м}^3/8 \text{ м}^2 = 3,25 \text{ м}$. Витрати ацетилену – 400 – 600 м³/год і оцтової кислоти – 2,5 – 3 м³/год (рідини) чи 930–1120 м³/год (пари). Загальна витрата парогазової суміші становить 1300 – 1700 м³/год. У лабораторних умовах витрати ацетилену – 0,054 м³/год; оцтової кислоти – 0,008 м³/год (пари). Загальна витрата парогазової суміші дорівнює 0,06 м³/год.

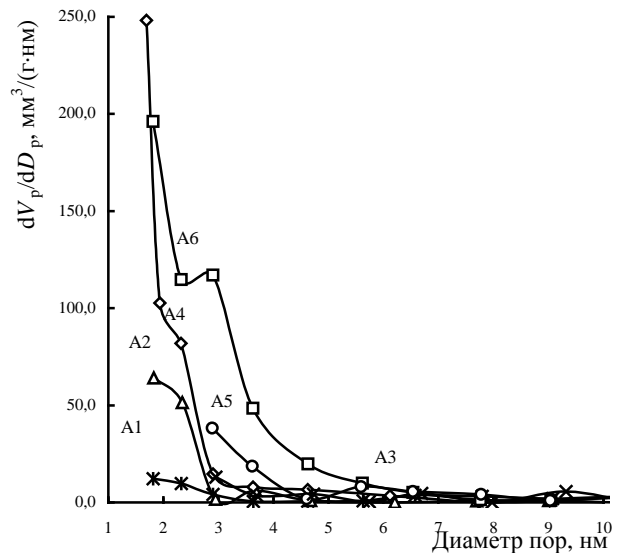


Рис. 2. Криві розподілу пор за радіусами зразків активованого антрациту: –ж– А1; –Δ– А2; –х– А3; –◇– А4; –○– А5; –□– А6

Для моделювання лабораторного реактора використовували співвідношення $V_{\text{ап}}/S_{\text{ап}} = V_{\text{лаб}}/S_{\text{лаб}}$, де $V_{\text{ап}}$ та $S_{\text{ап}}$ – витрата парогазової суміші та площа поперечного перетину промислового апарату; $V_{\text{лаб}}$ і $S_{\text{лаб}}$ – витрата парогазової суміші та площа поперечного перетину лабораторного реактора.

Таким чином, маємо

$$\frac{V_{\text{ал}}}{S_{\text{ап}}} = \frac{V_{\text{лаб}}}{S_{\text{лаб}}};$$

$$\frac{1300 \text{ м}^3/\text{год}}{8 \text{ м}^2} = \frac{0,06 \text{ м}^3/\text{год}}{S_{\text{лаб}}} \approx 160 \text{ л}/\text{год};$$

$$S_{\text{лаб}} = \frac{0,06 \cdot 8}{1300} \text{ м}^2 = \frac{4,8 \cdot 10^{-1}}{1,3 \cdot 10^3} \text{ м}^2 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2;$$

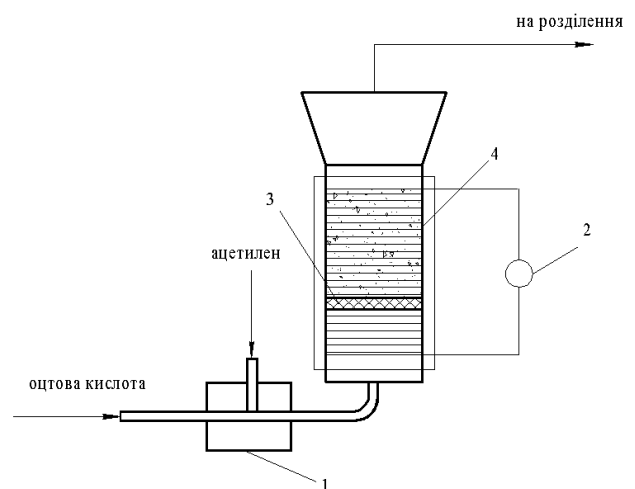


Рис. 3. Модельний лабораторний реактор киплячого шару каталізатору процесу синтезу вінілацетату: 1 – випарувач; 2 – ЛАТР; 3 – газорозподільча решітка; 4 – реактор киплячого шару

$$\frac{\pi d_{\text{лаб}}^2}{4} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2;$$

$$d_{\text{лаб}}^2 = \frac{3,5 \cdot 4}{3,14} \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \approx 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2;$$

$$d = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 0,021 \text{ м} = 21 \text{ мм};$$

$$S_{\text{лаб}} = \frac{0,068}{1700} \text{ м}^2 = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2;$$

$$d = \sqrt{\frac{2,8 \cdot 4}{3,14} \cdot 10^{-4} \text{ м}^2} = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 19 \text{ мм},$$

тобто внутрішній діаметр лабораторного реактора становить ≈ 20 мм.

Таким чином, параметри створеного реактора відповідають розрахунковим. При завантажуванні 10 мл каталізатора висота шару дорівнює 30 мм. Стійкий киплячий шар створюється при витратах газу 3–4 л/хв. Для нормальної роботи киплячого шару потік парогазової суміші становить 200–300 л/год.

Результати досліджень та їх обговорення

З метою отримання вуглецевих матеріалів з великим вмістом нанопор було вдосконалено технологію одержання активного антрациту [21]. Зокрема, проведено дослідження з оптимізації параметрів поруватого простору отриманих адсорбентів при повторній активації антрациту. Експерименти здійснювали в лабораторній печі киплячого шару. Для процесу наступної активації було вибрано зразок з насипною масою 0,67 г/см³, попередньо проактивований в промислових умовах. Зразок відрізнявся достатньо високими показниками адсорбції деяких речовин органічного та неорганічного походження. Наступна активація дала змогу значно поліпшити ці характеристики.

Для формування поруватої структури активованого антрациту зразок обробляли розчином пороутворювача, після цього сушили та вносили в піч киплячого шару. Проведено дві серії експериментів: витримка в печі 30 хв з варіюванням температури активації від 650 до 850 °С і витримка 45 хв за температури 700–850 °С. Для отриманих зразків визначали: насипну масу, йодне

Таблиця 2. Параметри повторного процесу активації і характеристики зразків АУА

Час активації, хв	Температура, °С	Насипна щільність, γ_n , г/см ³	Активність по йоду, %	Сорбційна ємність за бензолом W_s , см ³ /г	Сорбційна ємність за метиленовим голубим, мг/г
30	650	0,62–0,64	77	0,48	260–270
30	700	0,58–0,60	83	0,48	320–330
30	750	0,52–0,54	80	0,56	300–310
30	800	0,52	79	0,52	320–330
30	850	0,49–0,50	71	0,49	350–360
45	700	0,58	69	0,44	340–350
45	750	0,52	64	0,46	300–320
45	800	0,46	66	0,44	280–290
45	850	0,40	64	0,42	260–270

число, ємність за парами бензолу, адсорбційну здатність за метиленовим голубим.

Дані досліджень показали (табл. 2), що з підвищенням температури активації і за її тривалості 30 хв адсорбційні характеристики щодо бензолу та йоду мали екстремальний характер. Знайдено, що найбільш розвинута мікропоруватість формується у зразках з насипною масою 0,52–0,56 г/см³ і активацією в температурному діапазоні 700–750 °С. Зі значним збільшенням ступеня активації ці характеристики дещо погіршуються – явище переактивації зразків. Сорбційні характеристики за метиленовим голубим зростали до обробки при 850 °С, тобто кількість мезопор зразка продовжувала зростати.

При зростанні тривалості активації до 45 хв характер оптимальних залежностей для сорбції йоду і бензолу зберігався, але абсолютні значення ставали нижчими, що також свідчить про процеси переактивації зразків. Сорбційна ж ємність за метиленовим голубим з підвищенням температури дещо знижувалась. Проведені дослідження показали, що застосуванням методу двостадійної активації, вдається сформувати структуру адсорбенту з підвищеним вмістом нанопор, що дуже важливо для отримання носіїв каталізаторів.

Використовуючи активне вугілля марок АУА та АРД-2 в ролі носіїв, було виготовлено зразки цинкацетатних каталізаторів одержання ВА та визначено їх характеристики (табл. 3).

Носії каталізаторів з активованого антрациту АУА, отримані на промислових печах киплячого шару Рубіжанського ВО “Барвник”, які відрізнялися ступенем активації і, таким чином, своїми фізико-хімічними характеристиками.

З табл. 3 видно, що лише зразок каталізатора АУА-3, виготовлений на базі промислового активованого антрациту АУА, за всіма основними показниками відповідає вимогам до промислових каталізаторів (ТУ 6-11-02099-55-9-89). Його активність і селективність за ВА знаходяться на рівні промислового каталізатора на основі АРД-2, вибірковість і відсотковий вміст домішок – на рівні стандартного промислового каталізатора.

З метою поліпшення характеристик поруватої стру-

Таблиця 3. Характеристики зразків каталізаторів синтезу вінілацетату

Зразок	Насипна щільність, г/дм ³	Масова частка цинкацетату, %	Активність каталізатора, г/м ³ год		Вміст вінілацетату, %	
			170 °С	200 °С	170 °С	200 °С
АУА-1	759	26,15	23,8	150,5	9,32	65,5
АУА-2	690	26,1	30,1	182,2	14,47	82,73
АУА-3	724	27,78	42,4	205,3	21,8	83,99
АРД-2	661	25,98	40,1	213,8	23,69	82,54

Примітка. АУА-1 – АУА-3 – цинкацетатний каталізатор на активованому антрациті; АРД-2 – цинкацетатний каталізатор на промисловому вугіллі АРД.

Таблиця 4. Порівняльна таблиця випробування зразків вугілля АРД та АУА як носіїв каталізаторів синтезу вінілацетату

Зразок	Вугілля		Каталізатор										
	Насипна щільність, г/дм ³	Міцність, %	Вміст Zn–Ac, %	Насипна щільність, г/дм ³	Активність, г/дм ³ год		Селективність						
					170 °С	200 °С	C ₂ H ₂	m/C ₂ H ₂	CH ₃ COH	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOCH=CH ₂	Кротоновий альдегід	Одгова кислота
AA-1	637	87	23,5	821	28,14	166,1	1,13 1,55	0,02 2,09	0,03 1,17	1,86 4,18	14,1 51,81	– –	82,86 32,2
AA-2	607	85	22,0	817	39,1	236,2					18,3 68,1	0,44 –	78,8 18,2
АРД-2	457	85	23,8	635	16,5	175	0,97 1,29	0,03 0,14	0,01 0,56	2,28 4,8	14,45 53,8	– 0,3	82,26 39,11

Примітка. В таблиці у показнику “селективність” верхній рядок – 170 °С, нижній рядок – 200 °С.

ктури носія Zn–Ac-каталізатора отримання ВА на основі активного антрациту було одержано вуглецевий матеріал з великим вмістом нанопор за технологією [21]. Він мав такі характеристики: розмір зерен – 0,2–0,5 мм; насипна маса – $\gamma_n = 0,45$ г/см³; загальний об'єм пор за водою – $V_{\text{вод}} = 0,73$ см³/г; йодне число – $F_I = 80–85$ %; освітлююча здатність за метиленовим голубим – $E = 220–240$ мг/г; питома поверхня $S_{\text{пт}} = 850–900$ м²/г. Для видалення водорозчинних і кислоторозчинних солей отриманий зразок обробляли дистильованою водою чи розчином хлористоводневої кислоти (табл. 4, зразки AA-1 та AA-2 відповідно).

Як видно з отриманих даних (табл. 4), при значно меншому вмісті активної фази (22,0 % Zn–Ac) каталізатор AA-2 при 170 і 200 °С перевершує зразок на основі АРД-2 (23,8 % Zn–Ac) у 1,4–2,4 рази за активністю і на 27 % за селективністю по ВА.

Таким чином, показники процесу синтезу ВА та каталітична активність новоствореного каталізатора на основі активованого антрациту виявилися вищими, ніж у промислового каталізатора на основі АРД-2, тобто за допомогою оптимізації поруватої структури носія каталізатора на основі природного вугілля вдається підвищити продуктивність роботи апаратів киплячого шару в процесі синтезу вінілацетату.

Висновки

На основі активованого вугілля АУА, отриманого з антрацитів донецьких родовищ, створено високоефективний вітчизняний носій каталізатора синтезу ВА, який за своїми характеристиками не поступається промислового носію АРД-2. Завдяки повторній доактивації промислового вугілля АУА вдалось оптимізувати нанопорувату структуру активованого антрациту і одержати носій, який дає змогу підвищити активність каталізатора у 1,4–2,4 рази, а селективність по вінілацетату – на 27 %.

1. Козлова Г.А., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И., *Хим. пром-сть.*, 1989, (2), 99–100.

2. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А., *Ацетилен: химия, механизмы реакций, технология*, М., Химия, 1991.

3. Козлова Г.А., Дулина Р.С., Собержинова М.М., *Кинетика и катализ.*, 1992, **33** (3), 697–703.

4. Темкин О.Н., Абанто-Чавез Х.Й., Хоанг Ким Бонг, *Там же*, 2000, **41** (5), 701–718.

5. Chun Y.H., Liang R.F., Fa L.Q., *Chine. Chem. Lett.*, 2009, **20**, 865–868.

6. Моисеев И.И., *π -комплексы в жидкофазном окислении олефинов*, М., Наука, 1970.

7. Гельбштейн А.И., Силинг М.Л., Сергеева В.К., *Кинетика и катализ*, 1963, **34**, 149.

8. Бремер, К-П. Вендланд, *Введение в гетерогенный катализ*. М., Мир, 1981.

9. Tashiro M., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, 1980, **33** (8), 800.

10. Васильева И.Б., *Кинетика и катализ*, 1964, **5** (1), 144.

11. Cornelissen A., *Recueil trav. chim. Pays. Bas*, 1975, **94** (7), 156.

12. Ростовский Е.Н., *Журн. прикл. химии*, 1959, **32**, 2258.

13. Muraki, *Higuchi Nippon Kagaku Kaishi*, 1972, (12), 2282–2287.

14. Adler R., *Chem. Techn*, 1980, **32** (6), 290.

15. Ушаков С.Н., *Поливиниловый спирт и его производные*, М., Изд-во АН СССР, 1960.

16. Романчук С.В., Козлова Г.А., Сердюк А.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1992, **33** (3), 691–696.

17. Gerlach K., Emig G., Hofmann H., *Chem. Ingr. Technol.*, 1977, **49**, 969.

18. Mitsutani A., *Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 1959, **80** (8), 893.

19. Leofanti G., *Gazz. chim. ital.*, 1983, **113**, 401.

20. Головка Л.В., Поважний В.А., *Хим. технология*, 1989, **3**, 27.

21. Головка Л.В., Поважний В.А., *Пат.* 82306 Україна, Опубл. 25.03.2008.

Надійшла до редакції 16.06.2010 р.

Носитель катализатора синтеза винилацетата на базе активированных антрацитов донецких месторождений

В.А. Поважный, Л.В. Головки

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-66-18*

Создан новый эффективный отечественный носитель катализатора синтеза винилацетата на основе активированного антрацита донецких месторождений. В лабораторных условиях протестирована его активность в сравнении с промышленным носителем АРД-2. Из промышленных партий активированного антрацита АУА отобраны образцы носителя, который обеспечивает активность цинкацетатного катализатора на уровне АРД-2. Показано также, что использование в качестве носителя цинкацетатного катализатора активированного антрацита улучшенной пористой структуры позволяет повысить начальную активность катализатора в 1,4–2,4 раза, а селективность по винилацетату – на 27 %.

Support of zinc acetate catalyst on the base of activated Donetsk anthracites

V.A. Povazhny, L.V. Golovko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-66-18*

New effective domestic catalyst carrier for vinyl acetate synthesis on the base of activated anthracites of Donetsk deposits has been developed. In laboratory conditions activity of the new catalyst has been tested as compared to commercial carrier ARD-2. Samples of the carrier that secures activity of zinc acetate catalyst in vinyl acetate synthesis on the level of ARD-2 have been selected from commercial lots of activated anthracite AUA. It has been shown that carrier on the base of activated anthracite with improved porous structure makes it possible to increase productivity 1,4–2,4 times and to escalate vinyl acetate selectivity by 27 %.

Окиснення ізоаміленів на телур-молібден-оксидних каталізаторах

Є.В. Федевич¹, О.Є. Федевич², В.М. Жизневський²

¹Львівський національний аграрний університет

Україна, Львівська область, Жовківський район, 80381 м. Дубляни, вул. В. Великого,

²Національний університет "Львівська політехніка"

Україна, 79000 м. Львів, вул. С. Бандери, 12; тел.: 258-25-09

Вивчено закономірності окиснення ізоаміленів (2М1Б і 2М2Б) на телур-молібден-оксидному каталізаторі оптимального складу (Те:Мо=3:7). Встановлено, що основним маршрутом неповного окиснення є окиснювальне дегідрування з утворенням ізопрену. Запропоновані кінетичні рівняння, які задовільно описують перебіг процесу.

Відомо [1, 2], що первинним актом реакції парціального гетерогенно-каталітичного окиснення олефінів є відрив атома водню в α -положенні до подвійного зв'язку молекули олефіну, адсорбованої на поверхні оксидного каталізатора, з утворенням алільного радикала. В подальшому продовження реакції можливе в двох напрямках: 1) відрив від алільного радикала ще одного атома водню в α -положенні і приєднання атома кисню з поверхні каталізатора, що приводить до утворення ненасиченого альдегіду або кетону; 2) відрив атома водню від алільного радикала в β -положенні до подвійного зв'язку (якщо є така можливість) з утворенням молекули дієнового вуглеводню і води. Це – окиснювальне дегідрування.

Співвідношення швидкостей цих маршрутів зумовлюється, очевидно, як будовою олефіну, так і властивостями каталітичної поверхні.

Згідно з даними Попової Н.І. [3, 4] та Гороховатського Я.Б. [5–8] при окисненні *n*-бутенів та ізоаміленів на закисно-мідному каталізаторі реакція реалізується в основному за першим маршрутом з утворенням відповідно метилвінілкетону та суміші етилакролеїну з метилізопропенілкетонам – цінних кисневмісних напівпродуктів.

Продовжуючи вивчення властивостей телур-молібденових оксидних каталізаторів, одних з найефективніших в реакціях парціального окиснення пропілену до акролеїну та ізобутилену до метакролеїну [1, 9] метою даної роботи було дослідження закономірностей окиснення ізоаміленів на згаданих каталізаторах.

Методика досліджень

Окиснення 2-метил-1-бутену (2М1Б) та 2-метил-2-бутену (2М2Б) вивчали на каталізаторі з атомним співвідношенням активних компонентів Те:Мо=3:7, найактивнішому при окисненні олефінів C_3 і C_4 [1], виготовленому за методикою, описаною в роботі [1]. Питому поверхню каталізаторів визначали хроматографічно за тепловою адсорбцією азоту [10], а фазовий

склад – рентгенографічним аналізом на дифрактометрі ДРОН-1 (мідне K_{α} -випромінювання з нікелевим фільтром). Ступінь відновлення каталізатора визначали за приважкою при окисненні зразка в потоці повітря при 400 °С протягом 8 годин і виражали в масових відсотках.

Перед випробуванням каталізатор доводили до стаціонарного стану, витримуючи його при 400 °С протягом 8 годин в потоці реакційної суміші (% об.): 2М1Б – 3,3; O_2 – 19,8; He – 76,9. Після такої обробки ступінь відновлення каталізатора складав 7,1 % і, відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, він містив каталітично активну фазу α - $TeMo_4O_{13}$ [1]. Каталітичні властивості вивчали в імпульсному режимі в диференціальному мікрореакторі з віброзрідженим шаром каталізатора [11]. Реактором служила трубка з нержавіючої сталі внутрішнім діаметром 6 мм, в яку поміщали 0,5÷1,5 г каталізатора. Об'єм імпульсу реакційної суміші складав 10,8 см³. Температуру в шарі каталізатора вимірювали термопарою з точністю ± 1 °С. Форма імпульсу на виході з реактора близька до прямокутної. Сходимість результатів визначення каталітичних властивостей в паралельних дослідах досягала ± 5 % відн. Продукти реакції аналізували на хроматографі Цвет-100 за методикою [1].

Результати досліджень

Аналіз продуктів окиснення 2М1Б показав, що процес неповного окиснення реалізується як за маршрутом (1) з утворенням α -етилакролеїну і метилізопропенілкетону, так і за маршрутом (2) з утворенням ізопрену. Проте домінуючим є маршрут (2), а сумарна селективність утворення ненасичених оксосполук не перевищує 10–15 %, а тому при кінетичних дослідженнях обмежились вивченням утворення ізопрену та основного продукту повного окиснення – CO_2 .

Досліджували реакцію каталітичного окиснення і топохімічного відновлення поверхні каталізатора олефіном.

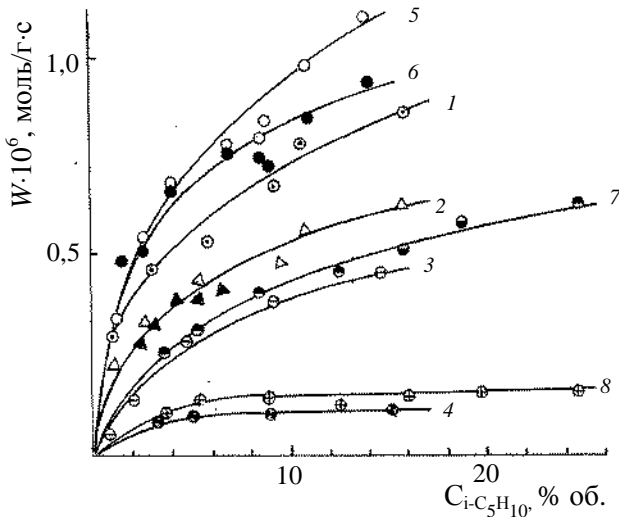


Рис. 1. Вплив концентрації ізоаміленів на швидкість окиснення 2М1Б (1–4) та 2М2Б (5–8) (окиснення 2М1Б – 320 °С, 2М2Б – 340 °С, $C_{O_2} = 12$ % об.; швидкість реакції: при подачі імпульсів РС (1, 2, 5, 6) імпульсів ВС (3, 4, 7, 8); швидкість утворення ізопрену (1, 3, 5, 7), CO_2 (2, 4, 6, 8); ▲ – утворення CO_2 при окисненні $i-C_5H_8$

Вплив концентрації реагентів на швидкість каталітичного окиснення ізоаміленів та топохімічного відновлення поверхні каталізатора олефіном вивчали при 320 та 340 °С, змінюючи концентрацію реагентів та продуктів в таких межах (% об.): олефін – 1÷25; кисень – 0÷25; ізопрен – 0,6÷2,2; пари води – 0,4÷2,5. Вплив температури на перебіг топохімічного відновлення каталізатора вивчали в межах 295–380 °С, а на швидкість реакції – при 260–340 °С.

Слід зазначити, що якщо при окисненні бутену-1 швидкість реакції та топохімічного відновлення практично співпадають [1], то для ізоаміленів швидкість процесу приблизно вдвічі перевищує швидкість топохімічного відновлення (рис. 1).

Встановлено, що реакція каталітичного окиснення супроводжується ізомеризацією (2М1Б ↔ 2М2Б) і тому завжди утворюється суміш цих ізомерів (таблиця). 2М1Б окиснюється легше ніж 2М2Б. Наприклад, швидкість відновлення каталізатора за допомогою 2М1Б при 320 °С приблизно така ж, як 2-метил-2-бутеном при 340 °С (рис. 1).

Щоб визначити кінетичний порядок реакції каталітичного окиснення за ізоаміленом необхідно врахувати можливу гальмівну дію продуктів реакції. Оскільки гальмівний вплив продуктів повного окиснення (CO_2 і CO) мало ймовірний [10] вивчали вплив лише таких продуктів як H_2O і ізопрен. Встановлено, що введення у вхідну суміш 2,4 % об. парів води (максимальна кількість, що утворювалась за умов реакції) практично не впливає на швидкість утворення ізопрену чи CO_2 . Вплив добавок ізопрену на його утворення і утворення CO_2 представлено на рис. 2, з якого видно, що це гальмування можна оцінити першим порядком за ізопреном. Аналогічний вплив спостерігається і при топохі-

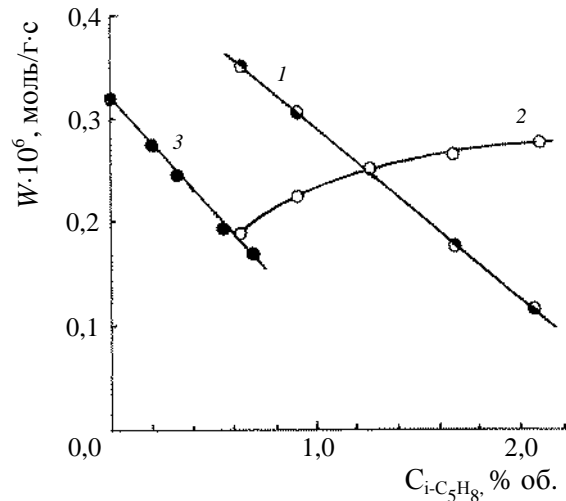


Рис. 2. Вплив добавок ізопрену на швидкість утворення ізопрену (1, 3) і CO_2 (2) при 320 °С (1, 2 – каталітичне окиснення; 3 – топохімічне відновлення окисленого каталізатора; $C_{i-C_5H_{10}} = 24$ % об.; $C_{O_2} = 13$ % об.)

мічному відновленні поверхні каталізатора.

Для виявлення природи гальмівної дії ізопрену досліджено його адсорбцію на поверхні каталізатора при 320 °С. В реактор з наважкою 1,2 г каталізатора послідовно вводили імпульси суміші ізопрену з гелієм (0,57 cm^3 ізо- C_5H_8 і 10,23 cm^3 He). В першому імпульсі каталізатор поглинув 0,38 cm^3 ізо- C_5H_8 , в другому – 0,28 cm^3 , в третьому – 0,20 cm^3 , в четвертому – 0,20 cm^3 . Інтервал часу між подачею імпульсів складав 6–7 хв. Після четвертого імпульсу зроблено інтервал тривалістю 40 хв і в п'ятому імпульсі каталізатор також поглинув 0,20 cm^3 . Отже, є підстава вважати, що ізопрен на досліджуваному каталізаторі адсорбується як в оборотній (0,20 cm^3), так і в необоротній міцно зв'язаній формі (0,26 cm^3), яка не усувається з поверхні навіть при продувці при 320 °С протягом 40 хв. Таким чином, можна вважати, що причиною гальмівної дії ізопрену є його міцна адсорбція на каталітичній поверхні. Якщо врахувати цю гальмівну дію ізопрену, то порядок реакції за ізоаміленом як при каталізі, так і при топохімічному відновленні близький до одиниці.

З даних щодо впливу концентрації кисню на швидкість утворення продуктів окиснення, представлених на рис. 3, встановлено, що кінетичний порядок за киснем для реакції утворення ізопрену близький до 0,3, а для утворення CO_2 – 0,4. На основі аналізу одержаних експериментальних даних (таблиця) для опису кінетики утворення ізопрену, при окисненні ізоаміленів запропоновано емпіричне рівняння (1):

$$W_{i-C_5H_8}^K = k_2 \cdot \frac{C_{i-C_5H_{10}} \cdot C_{O_2}^{0,3}}{C_{i-C_5H_8}}, \quad (1)$$

а для кінетики утворення основного продукту глибокого окиснення (CO_2) – рівняння (2):

Кінетика окиснення ізоаміленів (2М2Б)

t, °C	Стаціонарні концентрації в циклі, об. %						W·10 ⁶ , моль/(г·сек)			S	k·10 ⁷	
	2М1Б	2М2Б	i-C ₅ H ₈	CO ₂	CO	O ₂	CO ₂	CO	i-C ₅ H ₈	%	CO ₂	i-C ₅ H ₈
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Топохімічне відновлення поверхні каталізатора олефіном												
Вплив концентрації олефіну												
340	1,04	2,65	0,61	0,17	–	–	0,07	–	0,24	94,7	–	0,39
	1,55	4,03	0,77	0,34	–	–	0,13	–	0,30	92,0	–	0,41
	2,35	6,02	0,99	0,32	–	–	0,12	–	0,38	93,8	–	0,45
	3,75	9,00	1,14	0,23	–	–	0,09	–	0,44	96,0	–	0,40
	4,71	11,30	1,26	0,30	–	–	0,12	–	0,49	95,3	–	0,39
	5,57	13,30	1,45	0,35	–	–	0,13	–	0,56	94,8	–	0,41
	7,75	17,20	1,58	0,30	–	–	0,12	–	0,61	96,3	–	0,39
Вплив температури												
295	1,76	5,93	0,32	0,04	–	–	0,013	–	0,11	97,5	–	0,046
320	1,62	4,72	0,52	0,14	–	–	0,047	–	0,17	94,9	–	0,139
335	1,39	4,08	0,66	0,22	0,17	–	0,075	0,06	0,22	89,2	–	0,270
360	1,20	3,15	0,85	0,60	0,37	–	0,200	0,13	0,29	81,2	–	0,570
380	0,98	2,41	0,91	1,18	0,57	–	0,400	0,19	0,31	72,3	–	0,820
Каталітичне окиснення												
Вплив концентрації олефіну												
340	0,24	0,93	0,85	1,25	0,15	10,7	0,48	0,06	0,33	74,5	1,40	1,17
	0,65	2,35	1,35	1,26	0,23	10,0	0,49	0,09	0,53	82,0	1,10	1,19
	1,01	3,25	1,66	1,72	0,33	8,25	0,67	0,13	0,65	80,3	1,40	1,33
	1,81	5,47	1,91	1,96	0,43	6,20	0,75	0,17	0,74	80,1	1,49	1,11
	2,23	6,58	2,01	1,89	0,38	5,83	0,73	0,15	0,78	82,5	1,39	1,05
	2,41	6,72	2,13	1,77	0,66	4,62	0,69	0,26	0,83	83,0	1,40	1,21
	2,83	8,27	2,48	2,13	0,58	6,78	0,83	0,22	0,97	85,0	1,40	1,20
	3,56	10,50	2,85	2,41	0,33	7,40	0,93	0,13	1,10	85,6	1,40	1,22
Вплив концентрації кисню												
320	2,21	5,87	0,74	0,17	–	–	0,064	–	0,29	96,7	–	–
	1,88	5,00	0,70	0,15	–	–	0,058	–	0,27	95,9	–	–
	3,02	7,98	1,07	0,36	–	0,33	0,140	–	0,41	94,5	0,70	0,57
	1,28	3,61	1,00	0,56	–	1,67	0,215	–	0,39	89,9	0,86	0,68
	2,15	6,12	1,42	0,85	–	4,26	0,330	–	0,55	86,0	0,70	0,53
	1,05	3,20	1,03	0,70	–	5,75	0,270	–	0,40	88,8	0,69	0,57
	1,28	3,85	1,13	0,89	–	11,1	0,350	–	0,44	86,5	0,64	0,47
	1,69	5,03	1,52	1,18	–	11,6	0,460	–	0,59	86,3	0,74	0,63
	0,81	2,68	0,99	0,79	–	13,4	0,310	–	0,38	86,1	0,60	0,50
	1,74	5,18	1,44	1,34	0,29	14,4	0,520	0,12	0,56	81,6	0,77	0,52
	1,48	5,10	1,44	1,35	–	22,0	0,520	–	0,56	83,8	0,70	0,49
	1,21	3,94	1,50	1,48	–	26,6	0,57	–	0,58	83,3	0,72	0,63
Вплив концентрації ізопрену												
320	1,12	1,63	0,61	0,33	–	12,0	0,18	–	0,34	–	0,41	0,36
	1,08	1,62	0,90	0,40	–	15,0	0,22	–	0,31	–	0,45	0,46
	1,20	1,65	1,25	0,45	–	13,1	0,25	–	0,23	–	0,51	0,47
	1,14	1,79	1,69	0,48	–	14,8	0,26	–	0,18	–	0,48	0,46
	1,34	1,55	2,09	0,49	–	14,7	0,27	–	0,13	–	0,48	0,42

$$W_{CO_2}^K = k_2 \cdot C_{i-C_5}^{0,4} \cdot C_{O_2}^{0,4} \quad (2)$$

де $W_{i-C_5H_8}^K$, $W_{CO_2}^K$ – швидкості утворення ізопрену і CO₂ при каталітичному окисненні ізоаміленів на досліджуваному каталізаторі;

k_1 , k_2 – константи швидкостей реакцій утворення ізопрену та CO₂;

$C_{i-C_5H_{10}}$, C_{CO_2} та C_{i-C_5} – концентрації ізоаміленів, кисню та сумарної концентрації ізоаміленів і ізопрену.

Те, що CO₂ утворюється за паралельно-последовною схемою, тобто як безпосередньо з ізоаміленів, так і доокисненням ізопрену, свідчать результати досліджень, представлені на рис. 2, з якого видно, що додавання в реакційну суміш ізопрену гальмує швидкість

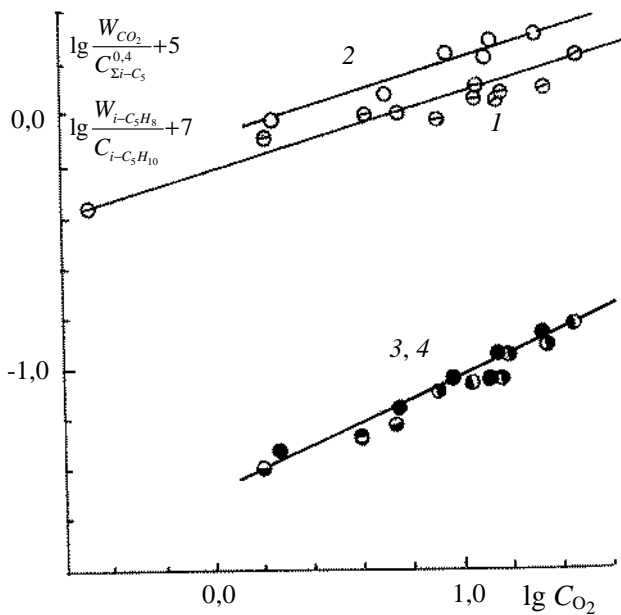


Рис. 3. Залежність приведеної швидкості утворення ізопрену (1, 2) та CO_2 (3, 4) від концентрації кисню при окисненні 2М1Б (○, ●) і 2М2Б (⊖, ⊙) ($t_p = 320^\circ\text{C}$, $C_{i-C_5H_{10}} = 6-8\%$ об.)

його утворення, але прискорює утворення CO_2 . До аналогічних висновків приводить дослідження процесу окиснення ізопрену в умовах, аналогічних окисненню ізоаміленів (рис. 1). Виявляється, що швидкість утворення CO_2 з ізопрену та ізоаміленів близькі між собою, причому порядки за вуглеводнем і киснем також близькі і рівні 0,4.

Швидкість топохімічного відновлення поверхні каталізатора ізоаміленами описується рівнянням (3):

$$W^B = k_3 \cdot \frac{C_{i-C_5H_{10}}}{C_{i-C_5H_8}} \quad (3)$$

Про придатність запропонованих рівнянь (1)...(3) для опису кінетики досліджуваного процесу свідчить задовільна постійність розрахованих констант швидкостей реакцій утворення ізопрену та CO_2 (табл. 1).

Розраховані МНК величини енергій активації реакцій утворення ізопрену і CO_2 рівні:

Топохімічне відновлення

$$E_{i-C_5H_8}^{2M1B} = 120 \pm 5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; E_{i-C_5H_8}^{2M2B} = 120 \pm 5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Каталітичне окиснення

$$E_{i-C_5H_8}^{2M1B} = 150 \pm 5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; E_{i-C_5H_8}^{2M2B} = 150 \pm 5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$E_{\text{CO}_2}^{2M1B} = 142 \pm 8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; E_{\text{CO}_2}^{2M2B} = 165 \pm 10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Таким чином основна різниця каталізу та топохімічного відновлення пов'язана з прискорюючою дією кисню на утворення продуктів як неповного (ізопрен), так і повного (CO_2) окиснення. Очевидно, перевершення швидкостей каталізу над топохімічним відновленням пов'язано з регенерацією киснем активних центрів каталізатора від міцно адсорбованого ізопрену. Різке прискорення швидкості повного окиснення при переході від топохімічного відновлення до каталізу свідчить про те, що CO_2 утворюється за участю кисню з газової фази.

Таким чином встановлено, що на досліджуваному каталізаторі на відміну від закисно-мідного, основним напрямом є окислювальне дегідрування ізоаміленів з утворенням дієнового вуглеводню – ізопрену. Побічний продукт повного окиснення – CO_2 утворюється як з ізоаміленів, так і в результаті послідовного доокиснення ізопрену.

1. Федевич Є.В., *Катализ и нефтехимия*, 2006, (14), 116–128.
2. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., *Хим. пром-сть*, 1980, (6), 335–338.
3. Попова Н.И., Полтавченко Ю.А., Латышев В.П., *Кинетика и катализ*, 1966, (7), 489–493.
4. Попова Н.И., Мильман Ф.А., *Нефтехимия*, 1966, (6), 90–96.
5. Попова Е.Н., Рожкова Э.В., Гороховатский Я.Б., *УХЖ*, 1965, (31), 1015–1025.
6. Вовянюк И.И., Рожкова Э.В., Гороховатский Я.Б., *Сб. Катализ и катализаторы*, “Наукова думка”, Киев, 1966, 2, 29–40.
7. Rozhkova E.V., Gerei S.V., Gorohovatsky Ya.B., *J. Catalysis*, 1973, (29), 1–7.
8. Гороховатский Я.Б., Король А.И. Письменная М.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1967, (8), 108–114.
9. Федевич Є., Федевич О., Шипайло В., *Праці наукового товариства ім. Шевченка, т. XVIII, Хімія і біохімія*, Львів, 2007, 55–60.
10. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление низших олефинов*, Киев, Техника, 1964, 41.
11. Щукин В.П., Веняминон С.А., *Кинетика и катализ*, 1971, (12), 533–535.

Надійшла до редакції 12.05.2010 р

Окисление изоамиленов на теллур-молибден-оксидных катализаторах

Е.В. Федевич¹, О.Е. Федевич², В.М. Жизневский²

¹*Львовский национальный аграрный университет,
Украина, 80381, Львовская область, Жовковский район, г. Дубляны, ул. В. Великого*

²*Национальный университет "Львівська політехніка",
Украина, 79000, г. Львов, ул. С. Бандеры 12, тел.: 258-25-09*

Изучены закономерности окисления изоамиленов (2М1Б и 2М2Б) на теллур-молибден-оксидном катализаторе оптимального состава (Те:Мо = 3:7). Установлено, что основным маршрутом неполного окисления является окислительное дегидрирование с образованием изопрена. Предложены кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие протекание процесса.

Oxidation of isoamilenes on tellurium-molibdenum-oxidic catalysts

E.V. Fedevich¹, O.E. Fedevich², V.M. Zhyznevsky²

¹*Lviv National Agrarian University
Ukraine, Lvivska area, Zhovkovskiy region, 80381 Dublyany, V. Great Str.*

²*The National University "Lvivska Polytechnica",
12, S. Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine; tel. 258-25-09*

The regularities of oxidation of isoamilenes (2M1B and 2M2B) on optimal tellurium-molybdenum-oxidic catalyst (Te:Mo = 3:7) have been investigated. It has been established that the main route of the incomplete oxidation is the oxidative dehydrogenation with the isoprene forming. The kinetic equations usable for description of this process have been proposed.

Дослідження нафтових забруднень ґрунту та процесів їх біологічної утилізації методами екстракції, хроматографії, інфрачервоної і мас-спектрометрії

М.І. Вихрестюк¹, О.А. Дуброва², В.І. Кашиковський³,
Н.О. Нікулічева¹, Н.С. Нікітіна¹, В.В. Скороход⁴, Д.О. Ткаченко¹

¹Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ 142, просп. Академіка Палладіна, 46; тел.: (044) 424-02-64

²ТОВ "Ензим-Еко",
Україна, 21050 Вінниця, вул. 1-го Травня, 60; факс: (0432)52-53-20

³Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, Харківське шосе, 50; факс: (044)573-25-52

⁴ЗАТ "Ензим",
Україна, 21050 Вінниця, вул. 1-го Травня, 60; факс: (0432)52-53-31

Розглянуто можливості методів екстракції, хроматографії, хроматома-спектрометрії, мас-спектральної термодесорбції та інфрачервоної спектроскопії для дослідження вмісту та складу нафтових забруднень ґрунтів і нафтошламомас. Досліджено механізм і динаміку взаємодії мікроорганізмів (препарату-деструктора виробництва Ладижинського заводу біо- та ферментних препаратів) з вуглеводнями різних молекулярної маси і структури. На прикладі досліджень процесів біоутилізації нафтозабруднень ґрунту і нафтошламомаси показано, що нафтові вуглеводні деструктують, окиснюються й ущільнюються до компонентів гумусу із утворенням з нафтошламів екологічно безпечних орґано-мінеральних субстратів.

Захист довкілля від забруднень, зумовлених інтенсивним розвитком нафтогазовидобувної і переробної промисловості, природними втратами нафтопродуктів при їх транспортуванні, прийманні, зберіганні та відвантаженні, є однією з найважливіших проблем сучасності. В ланцюгу завдань зменшення та утилізації нафтохімічних забруднювачів повітря, води і ґрунту не менш важливим є вибір високоінформативних і надійних методів контролю складу й концентрації забруднювачів у наведених об'єктах довкілля.

Особливо складним є питання визначення складу і вмісту забруднювальних речовин у ґрунті на території об'єктів нафтогазовидобувної і переробної галузей, енергетичного, транспортного, військово-оборонного комплексів, в місцях розриву нафтопродуктопроводів тощо.

Розглянуто можливості методів екстракції вуглеводнів і кисневмісних сполук із типових проб забруднених ґрунтів й нафтошламомас, а також методів хроматографії, хромато-мас-спектрометрії, інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії, мас-спектрометрії для визначення структурно-групового і гомологічного складу вуглеводнів у виділених відповідних гексанових і спиртобензольних екстрактах.

1. Методи аналізу забруднювачів ґрунту

При дослідженні концентрацій і складу нафтохімічних забруднювачів ґрунтів і нафтошламомас залежно від типів забруднювачів і необхідної інформації, застосовують відповідні фізико-хімічні методи дослідження.

а) Метод капілярної газової хроматографії, або хромато-мас-спектрометрії, застосовують при аналізі летких компонентів забруднювачів, що випаровуються до 150–200 °С. При цьому сухі проби ґрунту аналізують методом парофазного аналізу [1]. Зразок ґрунту масою 2–3 г розташовують у спеціальній ємності об'ємом 20 см³, герметично закривають, нагрівають до 30–250 °С залежно від мети аналізу. Пробу парів для аналізу відбирають шприцом через гумову прокладку в кількості 0,5–1,0 мл. Для визначення вмісту, наприклад, вуглеводневих газів проби ґрунту нагрівають і відбирають проби парів для аналізу при 30 °С.

Застосовують хроматограф фірми "Хьюлетт Паккард" (модель 5890) з інтегратором для реєстрації й обчислення хроматограм, обладнаний колонкою НР-5 (довжина 30 м і внутрішній діаметр 0,53 мм, нерухома фаза метилсилікон з 5 % фенілсилікону). Початкова температура колонки 40 °С (2 хв), з подальшим підвищенням (5 °С/хв.) до 200 °С. Стандартами для кількісного визначення в ґрунті загального вмісту забруднювачів і їх компонентів слугували індивідуальні вуглеводні.

Як приклад застосування методу в табл. 1 наведено результати визначення вмісту газів С₁–С₅, а також загального вмісту летких органічних сполук у пробах ґрунту, відібраних з різних шарів чотирьох свердловин на території будівельного майданчика (розділ 2). За необхідності ідентифікації 50–70 піків на хроматограмі застосовують хромато-мас-спектрометрію [2].

Таблиця 1. Вміст газів C₁–C₅ у зразках ґрунту на будівельному майданчику

Речовина	Вміст, % суми летких органічних сполук у зразках ґрунту з свердловин			
	1Е; 5 м	4Е; 7 м	3Е; 6 м	2Е; 6 м
1. Метан та етан	1,1	0,9	–	–
2. Пропан	0,4	1,5	–	–
3. Бутани	0,6	2,5	1,7	0,8
4. Пентани	2,1	3,5	3,6	0,7
Загальна концентрація в ґрунті, мг/кг	12,5	45,9	39,9	0,2
Загальна концентрація летких органічних сполук, що випаровуються з ґрунту при 150 °С, мг/кг	298	546	753	23

б) Метод мас-спектральної термодесорбції [3] застосовують в разі визначення вмісту летких органічних сполук, які випаровуються із забрудненого ґрунту, як на місці об'єкта дослідження, так і в лабораторних умовах при 150 °С. В обох випадках для концентрування органічних і неорганічних домішок у повітрі використовують скляні концентратори заввишки 150 мм і внутрішнім діаметром 3,5 мм, заповнені сорбентом полісорб-1 або молекулярними ситами СаА. Проби концентрують, протягуючи 10–20 л повітря через концентратори за допомогою електроаспіратора зі швидкістю 0,5 л/хв впродовж 10÷20 хв. Концентрацію і склад забруднювальних речовин визначають із застосуванням методики мас-спектральної термодесорбції [3].

У дослідженнях використано мас-спектрометр LKB-2091 (Швеція) з прямим введенням проби в іонне джерело. Проби (сорбент полісорб-1 зі сконцентрованими на ньому забруднювачами повітря над ґрунтом) поміщають в ампулу прямого введення проб і за допомогою вакуумного шлюзу підводять безпосередньо до іонного джерела. Піднімаючи температуру проби в межах 30–180 °С, реєструють криву повного іонного струму (криву десорбції) і 2–3 мас-спектри в процесі

десорбції сконцентрованих речовин. Отриману площу кривої десорбції використовують для визначення загальної концентрації речовин у повітрі, а мас-спектри – для визначення складу десорбованих продуктів.

Як приклад застосування методу в табл. 2 (розділ 2) наведено структурно-груповий склад забруднювальних речовин у повітрі котловану нульового циклу і у відповідній пробі ґрунту на будівельному майданчику.

Таким чином, вміст газів C₁–C₅ та інших летких сполук у повітрі над ґрунтом і у пробах відповідного ґрунту визначають комплексним застосуванням парофазного хроматографічного аналізу й методу мас-спектральної термодесорбції. Отримані при цьому результати аналізу характеризують наявність процесів природної мікробіологічної деструкції органічних сполук у ґрунтах із застарілим нафтохімічним забрудненням. Аналогічно, ці методи можна застосовувати при вивченні процесів мікробіологічної утилізації нафтових забруднень ґрунтів і нафтошлямомас.

в) Препаративне виділення нафтових забруднювачів із ґрунту і нафтошлямомас застосовують при дослідженні в них складу та вмісту високомолекулярних інгредієнтів: палив для реактивних двигунів, дизельних палив, трансформаторних олиф, мазутів,

Таблиця 2. Структурно-груповий склад летких сполук у повітрі котловану нульового циклу і в ґрунті свердловини 1Е біля нього

Типи сполук	Вміст, % відн.	
	Сполуки C ₃ –C ₈ в повітрі котловану	Сполуки C ₃ –C ₁₃ в ґрунті свердловини 1Е
1. Парафіни	15,2	35,7
2. Нафтени та моноолефіни	21,3	18,7
3. Дієни та цикломоноолефіни	18,5	11,6
4. Алкілбензоли	5,4	10,2
5. Алкенілбензоли	6,3	7,1
6. Кисневмісні сполуки (вторинні спирти, кетони, кислоти, альдегіди)	–	1,4
7. Діетилфталат	18,0	15,0
8. Сірководень	3,4	–
9. Аліфатичні сірковмісні сполуки	11,8	0,2
Загальна концентрація, мг/м ³	0,3–0,5	не визначено

нафти, компонентів гумусу тощо. Для цього застосовують метод екстракції в апараті Сокслета [4].

Наважку забрудненого ґрунту (1–10 г) у патроні з фільтрувального паперу поміщають в апарат Сокслета та екстрагують органічні забруднювачі послідовно гексаном і спирто-бензольною сумішшю впродовж 5–6 год. кожним розчинником. З отриманих у такий спосіб двох окремих розчинів випаровують розчинник до мінімального об'єму і закінчують випаровування у вакуум-ексикаторі. З гексаном переважно вимиваються парафіно-нафтенові вуглеводні, а зі спирто-бензольною сумішшю – ароматичні і кисневмісні сполуки. Наважки отриманих екстрактів є мірою концентрації органічних забруднювачів у ґрунті (мг/кг).

Однак треба враховувати втрати летких сполук, які випаровуються разом із розчинниками при отриманні екстрактів. Тому екстракцію в апараті Сокслета доцільно використовувати для дослідження ґрунтів, забруднених високомолекулярними продуктами, а виділені екстракти аналізувати методами мас-спектрометрії та рідинної хроматографії в комбінації з ІЧ-спектроскопією.

г) Мас-спектральне дослідження структурно-групового і гомологічного складу екстрактів із проб ґрунту і нафтошламомас виконано на мас-спектрометрі LKB-2091 (Швеція) з системою введення проб, що википають до 350 °С, через нагрітий до 250 °С балон, а також обладнаний системою прямого введення проб в іонне джерело приладу для продуктів, що википають за температури вище 350 °С.

В останньому випадку пробу екстракту для аналізу розташовують в ампулі прямого введення, через вакуумний шлюз спрямовують до іонного джерела і в режимі підвищення температури зразка зі швидкістю 600 °С/хв в межах температур 30–250 °С реєструють кілька мас-спектрів [5].

При кінцевій температурі в глибокому вакуумі органічні речовини повністю випаровуються. Молекули десорбованих з ампули сполук надходять у іонне джерело, в якому взаємодіють з іонізуючими електронами з енергією 70 еВ. Утворені позитивно заряджені іони прискорюються різницею потенціалів 3,5 кВ і спрямовуються в мас-аналізатор, в ролі якого застосовано електромагніт постійного струму. При зміні струму через обмотку електромагніта (зміні напруженості електромагнітного поля) отримують мас-спектр досліджуваних проб [6].

За допомогою колектора повного іонного струму на самозаписувачі (потенціометрі) реєструють криву мас-спектральної термічної десорбції, одночасно на багатопроменному осцилографі з ультрафіолетовим проявленням паперу реєструють низку мас-спектрів для визначення групового та гомологічного складу. Типи органічних сполук і окремі компоненти ідентифікують з використанням кореляції “структура-спектр”. Груповий і гомологічний склад визначають за сумарним мас-

спектром, використовуючи піки молекулярних і осколочних іонів. Для цього аналізують дані щодо взаємозв'язку мас-спектрів з будовою органічних сполук [5, 6], а також методичні матеріали дослідження нафтопродуктів [7].

Таким чином, за результатами екстракції визначають загальний вміст забруднювачів у ґрунті, а методом мас-спектрометрії досліджують структурно-груповий і гомологічний склад гексанових і спирто-бензольних екстрактів (табл. 3–8).

Метод застосовано при дослідженні біодеструктивних процесів знешкодження нафтопродуктів у ґрунті й нафтошламомасі, а також при вивченні процесів біодеструктивного перетворення вуглеводнів у кисневмісні компоненти гумусу. Однак при мас-спектральному дослідженні спирто-бензольних екстрактів не всі органічні сполуки десорбуються з ампули прямого введення. Частина високомолекулярних сполук із спирто-бензольного екстракту залишається в ампулі і є продуктом глибокої окиснювальної конденсації та ущільнення поліциклічних нафтенових, нафтоароматичних і ароматичних вуглеводнів. Структуру таких залишків (компонентів гумінових кислот) досліджують методом ІЧ-спектроскопії.

д) ІЧ-спектроскопію застосовують для ідентифікації типів сполук в екстрактах із нафтошламомасі і забруднених ґрунтів, а також для визначення в спирто-бензольних екстрактах компонентів гумінових кислот, які не випаровуються при мас-спектральних аналізах навіть за умов глибокого вакууму. Аналізують або спирто-бензольний екстракт з апарата Сокслета чи отримані за методикою [8] фракції рідинно-хроматографічного розділення суміші обох екстрактів з апарата Сокслета.

Наприклад, ІЧ-спектр гексанової фракції сумарного екстракту з проби нафтошламомасі (рис. 1) засвідчує, що в ній сконцентровано насичені вуглеводні (інтенсивні смуги поглинання валентних коливань зв'язків –СН у фрагментах СН₂ і СН₃ в області 2800–3000 см⁻¹, а також деформаційних коливань зв'язків –С–Н у тих же фрагментах відповідно при 1461 см⁻¹ і 1376 см⁻¹ [9].

ІЧ-спектр спирто-бензольної фракції екстракту (рис. 2) характеризує наявність в ній кисневмісних сполук (широка смуга поглинання валентних коливань зв'язків –О–Н у кислотах і вторинних спиртах при 3386 см⁻¹, зв'язків –С=О в альдегідах, кислотах і кетонах при 1704 см⁻¹), а також ароматичних сполук (алкілбензолів, моно- і динафтенбензолів, алкілнафталінів тощо), про що засвідчує характеристична смуга поглинання коливань –С=C– зв'язків атомів бензольного кільця при 1601 см⁻¹.

Наявність в екстракті кисневмісних компонентів гумінових кислот (складної суміші високомолекулярних окиснених поліциклічних ароматичних і нафтоароматичних вуглеводнів і продуктів їх конденсації в тому числі й через етерні зв'язки С–О–) засвідчує ІЧ-

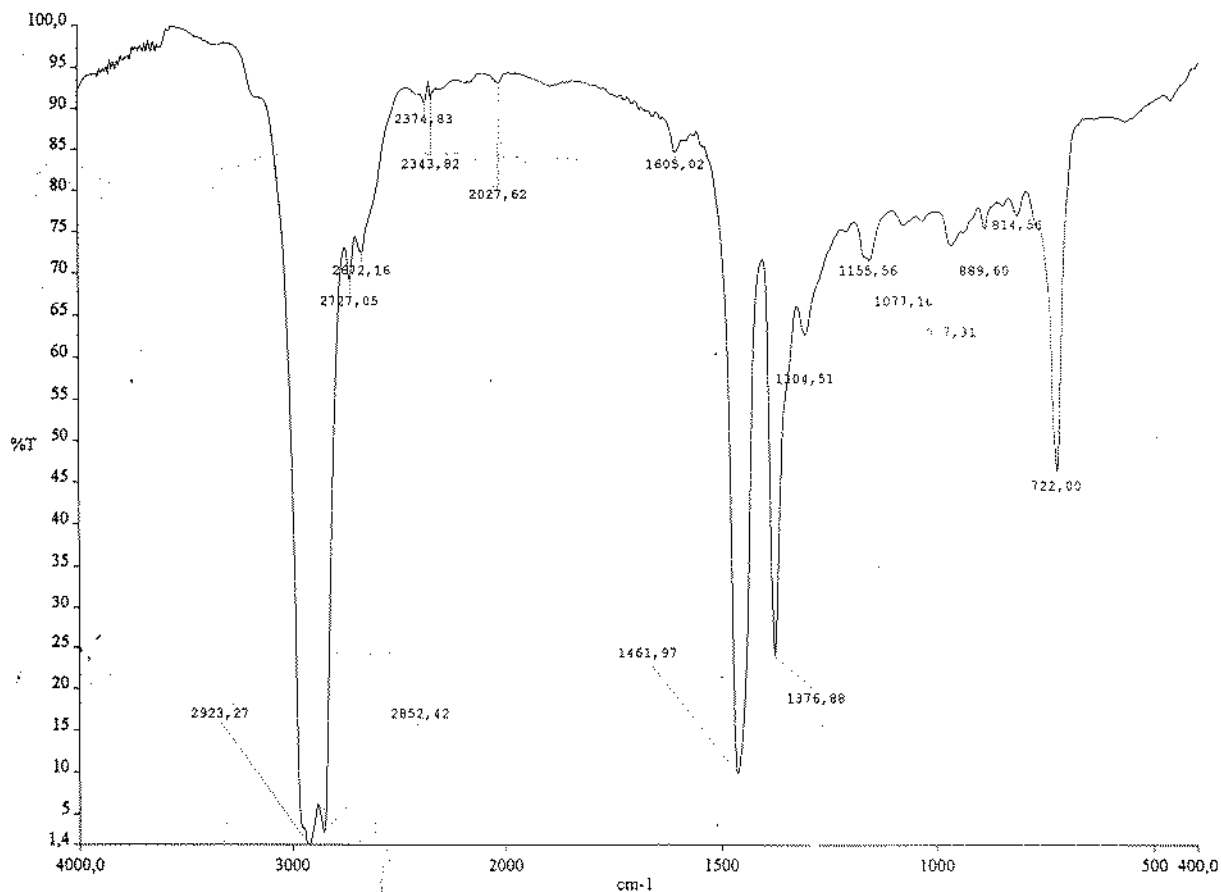


Рис. 1. ІЧ-спектр гексанової фракції сумарно гексанового і бензолно-ізопропанольного екстрактів із проби нафтошламомаси

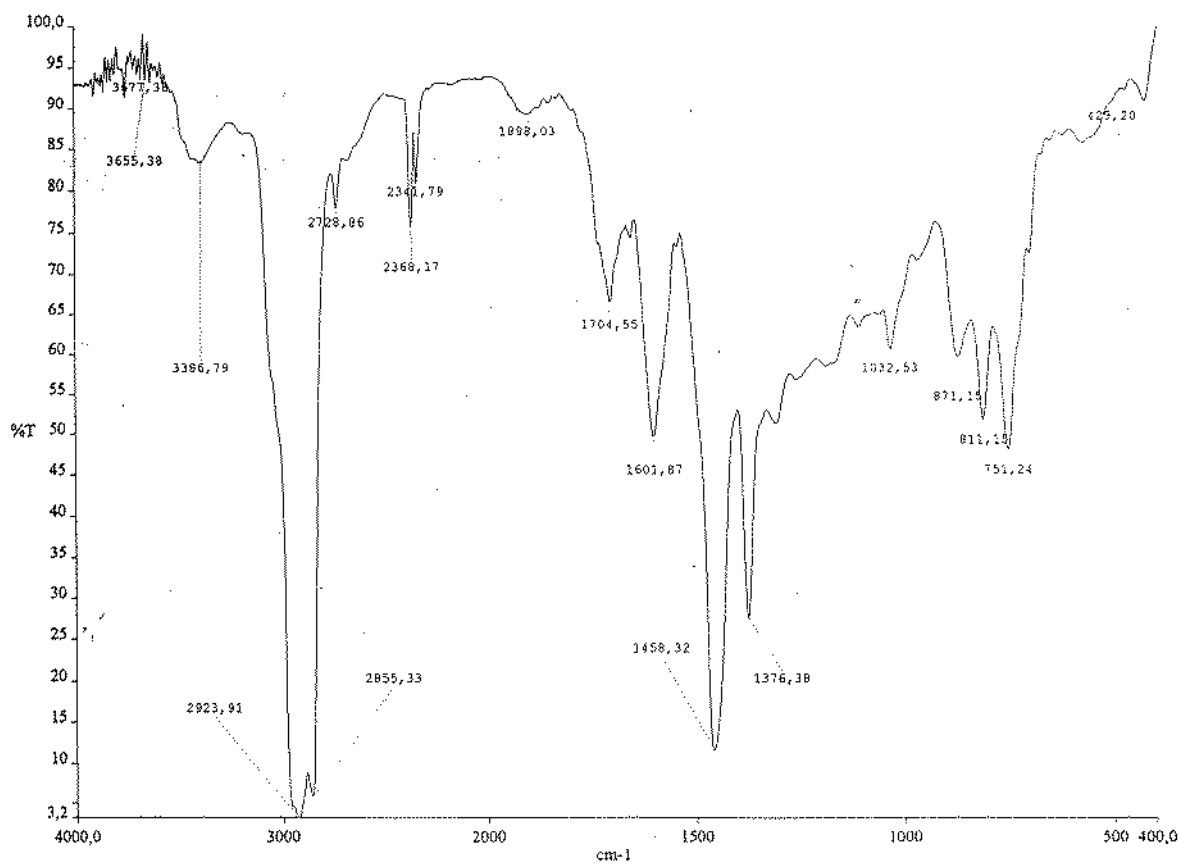


Рис. 2. ІЧ-спектр бензолної фракції сумарно гексанового і бензолно-ізопропанольного екстрактів із проби нафтошламомаси

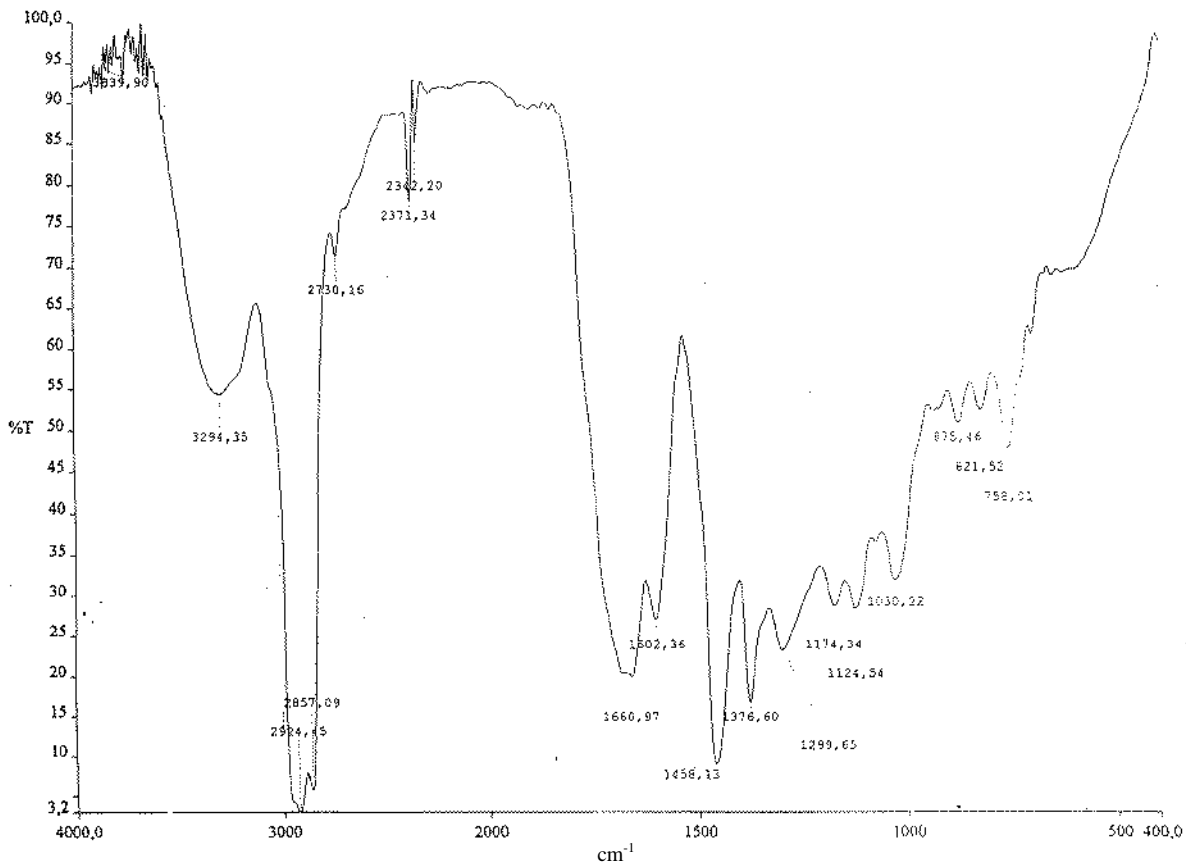


Рис. 3. ІЧ-спектр хлороформної фракції сумарно гексанового і бензольно-ізопропанольного екстрактів із проби нафтошлямомаси

спектр хлороформної фракції (рис. 3): інтенсивна смуга поглинання коливань зв'язків при 3294 см^{-1} та широка смуга поглинання коливань зв'язків $\text{C}=\text{O}$ при 1660 см^{-1} у згаданих структурах. Про наявність бензольних кілець у структурі молекул свідчать смуга поглинання при 1602 см^{-1} , а про наявність спиртових і етерних зв'язків $\text{C}-\text{O}$ свідчать смуги поглинання при 1030 см^{-1} , 1124 см^{-1} , 1174 см^{-1} .

2. Мікробіологічне знешкодження нафтових забруднень ґрунтів

Однією з соціальних і екологічних проблем є використання ґрунтів із застарілими забрудненнями під нові забудови великих міст, рекультивация території військових частин, ділянок проходження колишніх нафтопродуктопроводів, очистка промплощадок після зберігання відпрацьованих трансформаторів тощо.

Для вирішення питань подальшого використання забруднених ділянок землі потрібно знати вміст і склад забруднювачів як у приповерхневому шарі ґрунту, так і в глибинних шарах.

а) Ґрунт із застарілим забрудненням на вміст у ньому нафтопродуктів досліджено, наприклад, в зв'язку з необхідністю виконання еколого-геологічних робіт на будівельному майданчику.

Результати досліджень індивідуального (табл. 1) і структурно-групового складу (табл. 2) легких сполук у

повітрі котловану нульового циклу і в ґрунті свердловини 1Е біля нього засвідчили, що в повітря з ґрунту дифундують газові вуглеводні C_1-C_5 , а також сполуки C_3-C_8 різної структури (вуглеводні, аліфатичні кисневмісні та сірковмісні сполуки і діетилфталат (табл. 2). Вміст як вуглеводневих газів C_1-C_5 , так і легких сполук, що випаровуються з ґрунту при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в ґрунті свердловини 1Е становить 298 мг/кг , ще вищий у ґрунті свердловин 3Е та 4Е, але значно зменшується за територією будівельного майданчика (свердловина 2Е) – табл. 1.

Результати аналізів, наведених в табл. 1 і 2, засвідчують, що нафтові забруднювачі ґрунту на різних рівнях від поверхні деструктують під дією природних мікроорганізмів, як це має місце при зберіганні та експлуатації нафтопродуктів [10]. Утворені легкі вуглеводні й сірковмісні сполуки C_1-C_5 , а також утворені кисневмісні сполуки випаровуються в повітря і забруднюють його.

Пошаровий структурно-груповий склад сполук, що википають понад $70\text{ }^\circ\text{C}$, досліджено комплексним застосуванням методу екстракції в апараті Сокслета з подальшим мас-спектральним аналізом виділених екстрактів. Отримані результати аналізів (табл. 3) засвідчують, що основними забруднювальними компонентами ґрунту на глибині до $7,5\text{ м}$ є нафтопродукти різного походження, бензинові та дизельні палива, а також

Таблиця 3. Пошаровий структурно-груповий склад органічних забруднювачів ґрунту на території будівельного майданчика

Тип сполук	Вміст, % відн. на глибині			
	1 м	3 м	5 м	7,5 м
1. Парафіни	17,6	26,3	26,3	29,9
2. Нафтени,	41,9	39,9	39,9	40,7
в тому числі:				
моноциклічні	26,4	26,0	26,0	29,4
біциклічні	9,4	6,4	6,4	7,0
трициклічні	3,4	5,3	5,3	2,2
тетрациклічні	1,6	1,1	1,1	1,3
пентациклічні	0,9	1,1	1,1	0,5
гексациклічні	0,2	–	–	0,3
3. Ароматичні вуглеводні,	21,4	23,7	23,7	21,9
в тому числі:				
алкілбензоли	4,4	3,6	3,6	4,6
мононафтенбензоли	1,7	1,9	1,9	1,8
динафтенбензоли	2,5	1,7	1,7	1,7
нафталіни	2,6	4,6	4,6	5,0
аценафтени	2,2	2,4	2,4	2,9
флуорени	2,3	2,0	2,0	1,8
фенантрени	2,1	5,4	5,4	2,4
нафтофенантрени	1,3	0,7	0,7	0,8
пірени	0,9	1,4	1,4	0,5
хризени	0,4	–	–	0,4
4. Аліфатичні кисневмісні сполуки (спирти, кислоти, кетони альдегіди)	7,6	4,3	4,2	2,5
5. Діалкілфталати	9,9	3,9	3,9	4,0
6. Сірковмісні аліфатичні сполуки (меркаптани і сульфіди)	1,6	1,9	1,9	1,1
Загальна концентрація в ґрунті, мг/кг	210	2000	150	140

відпрацьовані оливи. Наявність у виділених гексанових екстрактах кисневмісних сполук (вторинних спиртів, аліфатичних жирних кислот, кетонів та альдегідів) свідчить про глибоке окиснення парафінових вуглеводнів, причому вони окиснюються в найбільшій кількості на глибині до 1 м – концентрація кисневмісних сполук 7,6 %, а з глибиною (7,5 м) вміст останніх зменшився до 2,5 %. Відповідно відносний вміст парафінів (17,6 %) був найнижчим на глибині до 1 м, збільшувався до 29,9 % на глибині 7,5 м за рахунок послаблення процесів їх окиснення внаслідок низького вмісту кисню та води, а, можливо, і міграції парафінів у глибину.

Аналогічно внаслідок складного мікробіологічного окиснення бензолу і його гомологів у верхньому шарі ґрунту (до 1 м) утворилися діалкілфталати (9,9 %), концентрація яких зменшується з глибиною до 3,9 %.

Максимальна загальна концентрація нафтозабруднень знаходилася на глибині 3 м (2000 мг/кг). Вона значно нижча на глибині до 1 м (210 мг/кг), де мають

місце інтенсивні процеси мікробіологічної деструкції внаслідок високої концентрації в приповерхневих шарах ґрунту кисню і води. На глибині 5,0 і 7,5 м концентрація сполук у ґрунті також знижувалася відповідно до 150 мг/кг (5 м) і 140 мг/кг (7,5 м) внаслідок їх втрат при дифузії в глибину.

Треба зауважити, що як в цій, так і в інших свердловинах на території будівельного майданчика сумарний вміст гексанових екстрактів був значно нижчим (0,2–0,3 %), ніж спирто-бензольних екстрактів (0,7–0,8 %). В останніх методом мас-спектрометрії не визначено аліфатичних кисневмісних сполук, а ідентифіковані за даними ІЧ-спектрального аналізу високомолекулярні продукти окиснювальної конденсації та ущільнення поліциклічних нафтонових, нафто-ароматичних і ароматичних сполук – компоненти гумусу. Це високомолекулярні (1300–1500 а. о. м.) конденсовані та ущільнені наведені вище структури, які характеризуються наявністю в них фенольних гідроксилів, карбоксильних, карбонільних і ацетогруп, а також простих ефірних зв'язків тощо [11].

За результатами досліджень процесів природної мікробіологічної деструкції нафтозабруднень ґрунту та у зв'язку з можливою дифузиею з ґрунту в підвальні приміщення забудови сірководню, вуглекислого газу, метану та інших низькомолекулярних сполук, які витісняють повітря, потрібно передбачити в підвальних приміщеннях приточно-витяжну вентиляцію.

б) Нафтопродукти, що тривалий час зберігаються на території військових частин, і застарілі нафтозабруднення ґрунтів цих територій потребують досконалого вивчення їх складу з метою розробки проекту природовідновлювальних робіт, локалізації і ліквідації нафтових забруднень території.

У цьому напрямі проведено пошукову роботу, зокрема, вивчено й ідентифіковано застарілі нафтопродукти у двох сховищах паливно-мастильних матеріалів (СПММ) та вміст і склад нафтозабруднень у сумішеві пробі ґрунту з різних ділянок на території військової частини в м. Умань (табл. 4). Результати дистиляційної перегонки і мас-спектрального аналізу засвідчують, що за структурно-груповим складом нафтопродукти з обох сховищ відповідають типовому паливу для реактивних двигунів ТС-1, але в ньому виявлено продукти окиснення вуглеводні (3,0 і 3,8 %), та смоли (0,5 і 1,0 %). Для вирішення питання використання такого палива за призначенням необхідно провести його сертифікацію за показниками ГОСТ 10227-86 на палива ТС-1.

Результати дослідження складу і концентрації органічних сполук у приповерхневому шарі ґрунту (табл. 4) засвідчують, що ґрунт забруднений реактивним паливом ТС-1, але внаслідок природної мікробіологічної деструкції в складі забруднювачів відбулися певні зміни:

– внаслідок деструкції алкільних радикалів усіх типів нафтонових і ароматичних вуглеводнів збільшився

Таблиця 4. Структурно-груповий склад палив із складів військової частини та нафтохімічних забруднювачів проби ґрунту на їх території

Тип сполук	Вміст, мас. частка, %			Вміст, % відн.	
	Проба палива зі складу ПММ-1	Проба палива зі складу ПММ-2	Типове паливо ТС-1	Гексановий екстракт із проби ґрунту	Ізопропанольно-бензолний екстракт із проби ґрунту
1. Парафіни	49,4	46,6	48,4	61,9	49,9
2. Нафтени,	30,9	32,6	31,8	25,0	26,5
в тому числі:					
моноциклічні	25,3	27,3	28,6	16,2	16,5
біциклічні	3,7	3,8	3,0	6,7	5,4
трициклічні	1,5	1,7	0,2	2,1	3,2
тетрациклічні					1,4
3. Ароматичні вуглеводні,	16,8	16,8	19,8	11,4	9,1
в тому числі:					
алкілбензоли	14,6	14,8	17,2	5,6	4,1
мононафтенбензоли	2,2	2,0	2,3	4,2	3,2
динафтенбензоли	0,3	0,2	0,4	1,6	0,1
нафталіни	–	–	сліди	сліди	1,7
4. Кисневмісні сполуки,	3,0	3,8	–	1,7	14,5
в тому числі:					
альдегіди і кетони	2,0	2,9	–	1,0	6,7
вторинні спирти і кислоти	1,0	0,9	–	0,7	7,8
Кінець кипіння палив, °С	241	240	Не вище 250		
Вихід палива при дистиляції, мас. частка, %	99,0	99,5	100,0		
Смолистий залишок у колбі, мас. частка, %	1,00	0,50	Не передбачено		
Концентрація забруднювачів в ґрунті, мг/кг				7380	860

вміст парафінових вуглеводнів;

– значно знизився відносний вміст моноциклічних нафтових вуглеводнів внаслідок деструкції нафтового кільця з утворенням парафінів вищої молекулярної маси (табл. 5);

– разом з тим, окиснення парафінових вуглеводнів призвело до утворення в складі забруднювачів ґрунту (ізопропанольно-бензолний екстракт) аліфатичних кисневмісних сполук: вторинних спиртів, альдегідів, кетонів і кислот.

Наявність у гексановому екстракті з ґрунту більш високомолекулярних парафінів, ніж у паливі ТС-1, свідчить, як зазначено вище, про деструкцію нафтових кілець (табл. 5): в паливі зі сховищ ПММ парафінові вуглеводні представлені гомологами C_9 – C_{13} , а в екстракті з ґрунту – гомологами C_9 – C_{16} . Крім того, молекулярно-масовий розподіл (ММР) інтенсивностей піків моноізотопних молекулярних і перегрупованих іонів у ряду парафінів та відповідних йому рядів альдегідів і кетонів підтвердив наявність у ізопропанольно-бензолному екстракті з ґрунту альдегідів (пік перегрупованих іонів масою 44 а. о. м. і кетонів з піками перегрупованих іонів 58, 72, 86, 100, 114 а. о. м. [5], а також піків молекулярних іонів цих кисневмісних сполук у гомологічному ряду піків з масами 142–240

а.о.м. Інтенсивність піку масою 44 характеризує вміст альдегідів у пробах, а сума інтенсивностей піків масами 58...114 – вміст кетонів (курсив табл. 5).

Вміст вторинних спиртів і кислот у зразках досліджуваних проб (табл. 4) визначали за сумарною інтенсивністю піків осколочних і молекулярних іонів з масами 45, 46, 59, 60, 73, 74, 87, 88, 101, 102 а. о. м.

Очевидно, для утилізації забруднювачів ґрунту на території цієї військової частини необхідно буде вивчити пошаровий вміст і склад забруднювачів ґрунту, а також підґрунтової води з можливою лінзою нафтопродуктів.

Як приклад ефективної утилізації нафтозабруднень хоча б приповерхневих шарів забруднених територій нижче наведено результати мікробіологічної очистки ґрунту, забрудненого трансформаторною оливою.

в) Мікробіологічну утилізацію нафтових забруднень з приповерхневих шарів ґрунту вивчено на прикладі очистки промплощадки Іллінецьких РЕМ ВАТ “АК “Вінницяобленерго”, де зберігались відпрацьовані та пошкоджені трансформатори.

Об’єктом дослідження були сумішеві проби ґрунтів із різних ділянок промплощадки, а також із крихти забрудненого трансформаторною оливою біодеструктованого шару асфальтованої ділянки після зняття з неї

Таблиця 5. Молекулярно-масовий розподіл парафінів (% відн.) та інтенсивностей піків перегрупованих іонів альдегідів і кетонів (мм) у пробах палива зі сховищ ПММ і в екстрактах із проби ґрунту

Молекулярна маса, а. о. м.	Кількість атомів вуглецю в молекулі	Вміст, % відн.			
		Проба палива зі СПММ-1	Проба палива зі СПММ-2	Гексановий екстракт із проби ґрунту	Ізопропанольно-бензольний екстракт із проби ґрунту
44	3	68*	74*	27*	720*
58	4	12	8	2	210**
72	5				63**
86	6		1		110**
100	7				38**
114	8				29**
128	9	34,0	36,3	3,7	
142	10	29,4	31,2	9,3	14,7***
156	11	19,6	19,4	24,1	24,0***
170	12	12,3	10,5	25,7	32,8***
184	13	4,7	3,2	16,7	11,8***
198	14			11,6	8,9***
212	15			7,4	5,2***
226	16			1,9	1,5***
240	17				1,1***

* Моноізотопні інтенсивності піків перегрупованих іонів у мас-спектрах альдегідів.

** Моноізотопні інтенсивності піків перегрупованих іонів у мас-спектрах кетонів з різним розташуванням кетогрупи в молекулі.

*** Моноізотопні інтенсивності піків молекулярних іонів у мас-спектрах альдегідів та ізобарних їм кетонів (за відсутності в пробі парафінів).

верхнього шару товщиною 1,5–2,0 см. Для досліджень відбирали проби ґрунту конвертним методом на площі 25 м² з шарів ґрунту 0–15 см і 15–40 см.

Для мікробіологічної очистки забрудненого відпрацьованою трансформаторною оливою ґрунту застосовано препарат Ладжинського заводу біо- та ферментних препаратів, а саме адаптований препарат-деструктор нафтозабруднень ДНЗ (1-ї та 2-ї груп), який застосовувався в технологічних схемах біологічних методів утилізації нафтошламів та екологічного екранування за патентами України [12, 13].

Особливістю цієї роботи з біологічного знешкодження нафтопродуктів на промплощадці Іллінецьких РЕМ є те, що проводилася одна комплексна обробка території біостабілізаторами, препаратом ДНЗ, екрануючими інгредієнтами, активаторами аерації тощо. Погодні умови: у перші 1,5 міс температура становила 25÷39 °С (без спеціального зволоження ґрунту), упродовж наступних 7–10 діб температура ґрунту становила 8–10 °С при тривалих дощах, а протягом останніх 20 діб до відбирання проби ґрунту була суха погода до появи заморозків.

Як свідчать результати досліджень (табл. 6 і 7), у приповерхневому шарі ґрунту (0–15 см) після двомісячної мікробіологічної очистки вміст гексанового екстракту зменшився з 8440 мг/кг до 6810 мг/кг, а ізопропанольно-бензольного екстракту – з 1400 мг/кг до 880

мг/кг. У глибшій пробі ґрунту (шар 15–40 см) після 2,5 міс біодеструкції вміст обох екстрактів був дещо вищий, ніж у приповерхневій пробі ґрунту, що зумовлено більш високим вмістом у ній кисню й води.

Проте навіть за таких малих термінів взаємодії мікроорганізмів з вуглеводневим середовищем у складі останнього відбулися відносно значні зміни, що розкривають механізм і подальший напрям перетворення вуглеводнів у кисневмісні компоненти гумінових кислот.

Як засвідчують мас-спектральні дослідження (табл. 6), в складі гексанових екстрактів з обох проб ґрунту після біодеструктивної очистки зменшився відносний вміст парафінів, нафтенів та нафтенароматичних вуглеводнів.

Більш повно зміну в складі ароматичних вуглеводнів видно з результатів аналізу ізопропанольно-бензольних екстрактів з вихідної і біодеструктованих проб ґрунту порівняно зі складом ароматичного концентрату трансформаторної оливи, якою забруднена промплощадка (табл. 7). Індени і аценафтилени (сполуки з подвійним зв'язком у нафтеновому циклі), відсутні в трансформаторній оливі, під дією природних мікроорганізмів з'явилися у вихідній пробі ґрунту (1,7 %), а також під дією введеного препарату-деструктора у пробах ґрунту з шару 1–15 см (1,4 %) та з шару 15–40 см (1,9 %).

Таблиця 6. Вміст і структурно-груповий склад гексанових екстрактів із вихідної проби забрудненого трансформаторною оливою ґрунту і проб ґрунту після біодеструктивної очистки

Тип сполук	Вміст, % відповідно вихідної проби		
	Вихідна проба ґрунту (шар 0–15 см) від 28.07.2008 р.	Проба ґрунту після біодеструктивної очистки	
		з шару 0–15 см від 23.09.2008 р.	з шару 15–40 см від 15.10.2009 р.
1. Парафіни	13,2	8,3	8,9
2. Нафтени,	71,5	57,5	63,9
в тому числі:			
моноциклічні	20,2	16,2	18,8
біциклічні	21,4	18,2	20,6
трициклічні	15,7	13,7	15,7
тетрациклічні	12,9	9,2	8,8
пентациклічні	1,3	0,1	–
3. Ароматичні вуглеводні	12,8	11,9	11,9
в тому числі:			
алкілбензоли	6,2	6,1	5,5
мононафтенбензоли	2,8	2,3	2,3
динафтенбензоли	2,3	1,6	1,7
алкілнафталіни	1,5	1,9	2,4
4. Кисневмісні сполуки,	2,5	3,0	2,0
в тому числі:			
вторинні спирти	0,9	1,3	1,4
альдегіди і кетони	1,0	0,9	0,4
аліфатичні жирні кислоти	0,6	0,8	0,2
Загальна концентрація гексанового екстракту в пробі ґрунту, мг/кг	8440	6810	7320
Загальний вміст, % відн.	100	80,7	86,7

Це свідчить про те, що мікроорганізми під час взаємодії з нафтовими вуглеводнями найбільш легко видаляють атом водню з різних зв'язків $-C-H$ в парафінах, нафтенах і їх алкільних радикалах, а також нафтових циклах нафто-ароматичних сполук в їх алкільних радикалах. У результаті, наприклад, алкіліндан може деструктувати по зв'язку $C-C$ в нафтовому циклі й перетворюватись в алкілбензол, а в разі видалення з нафтового циклу двох атомів водню алкіліндан перетворюється в алкеніліндан [14], здатний до реакції полімеризації або конденсації з іншими ненасиченими і кисневмісними поліциклічними нафтенами, нафто-ароматичними й ароматичними сполуками. При цьому в алкільних радикалах усіх типів сполук внаслідок мікробіологічного видалення атомів водню утворюються подвійні зв'язки з наступним окисненням радикалів.

Відсутні в трансформаторній оливі аценафтени, вірогідно, утворюються внаслідок взаємодії дегідрованих моноциклічних нафтенів з алкілнафталінами з наступним утворенням аценафтилена з подвійним зв'язком у нафтовому циклі (табл. 7).

Ці приклади взаємодії мікроорганізмів з нафтовими, нафтоароматичними й ароматичними вуглеводнями за наявності кисню повітря й води призводять

до окиснювальної конденсації згаданих поліциклічних сполук з наступною конденсацією і подальшим ущільненням до високомолекулярних компонентів гумінових кислот.

Голоядерні поліциклічні ароматичні вуглеводні, наприклад, фенантрен окиснюються під дією мікроорганізмів до ізомерів дигідроксифенантренив з їх деструкцією до низькомолекулярних сполук [15].

Після мікробіологічної очистки, наприклад в гексановому екстракті приповерхневої проби суттєво зменшився загальний вміст нафтових вуглеводнів (на 14 %) та змінилось співвідношення окремих нафтових структур. Так, внаслідок деструкції нафтових циклів значно зменшився вміст тетра- і пентациклічних нафтенів відповідно на 3,7 і на 1,2 %. Внаслідок цих процесів дегідрування і деструкції також зменшився вміст трициклічних нафтенів з 15,7 % до 13,7 %, а біциклічних – з 21,4 % до 18,2 % (табл. 6).

Вміст моноциклічних нафтенів майже не змінився. Очевидно тут має місце конкуренція таких процесів:

– деструкція моноциклічних нафтенів з переходом їх у парафінові та олефінові вуглеводні з подальшим їх окисненням до вторинних спиртів, кетонів, альдегідів і аліфатичних жирних кислот;

– дегідрування моноциклічних нафтенів і перетворення їх в алкілбензоли;

– деструкція одного з нафтових циклів біциклічних нафтенів з утворенням відповідних моноциклічних нафтових структур, які далі деструктують та окиснюються.

Аналогічні процеси біодеструктивного перетворення нафтенів відбулися і в пробі ґрунту з шару 15–40 см. Але відмінний для першого випадку перерозподіл вуглеводнів можна пояснити складнішим розвитком мікробіодеструктивних процесів через нижчий вміст води і кисню зі збільшенням глибини.

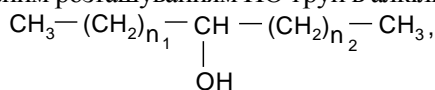
У першій пробі збільшився відносний вміст усіх типів кисневмісних сполук на 1,2 %, а у другій – лише вторинних спиртів (на 0,7 %) як продуктів першого етапу окиснення парафінів при децю меншому загальному вмісті, ніж у вихідній пробі. Основна ж частина кисневмісних сполук і ароматичних вуглеводнів сконцентрована в ізопропанольно-бензольних екстрактах (табл. 7).

Результати мас-спектрального аналізу типів сполук

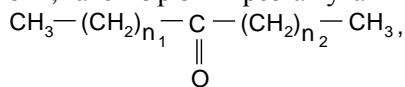
Таблиця 7. Вміст і структурно-груповий склад ізопропанольно-бензольних екстрактів із проб забрудненого трансформаторною оливою ґрунту

Тип сполук	Вміст, % відносно вихідної проби			
	Ароматичний концентрат з трансформаторної оливи Т-1500	Вихідна проба ґрунту (шар 0–15 см) від 28.07.2008 р.	Проби ґрунту після біодеструктивної очистки	
			з шару 0–15 см від 23.09.2008 р.	з шару 15–40 см від 15.10.2008 р.
1. Кисневмісні сполуки,		56,7	20,8	27,3
в тому числі:				
вторинні спирти		43,5	16,2	22,7
альдегіди і кетони		7,6	2,4	2,4
аліфатичні жирні кислоти		5,6	2,4	2,2
2. Ароматичні сполуки,	100	43,3	42,1	53,9
в тому числі:				
алкілбензоли	27,4	9,7	10,2	13,3
індени	–	1,7	1,4	1,9
індани і тетраліни	35,3	4,7	4,9	5,6
динафтенбензоли	25,3	5,0	4,7	7,2
нафталіни	6,0	4,7	4,2	4,6
аценафтилені	–	1,8	1,6	1,2
аценафтени	–	4,4	2,0	3,6
флуорени	–	4,7	4,9	4,5
фенантрени	3,2	4,2	3,8	4,9
нафтенофенантрени	1,1	1,2	2,1	3,5
пірени	1,1	0,8	0,8	1,1
хризени	–	0,4	0,3	0,3
Загальний вміст ароматичних вуглеводнів у трансформаторній оливі, мас. частка, %	15,08			
Вміст ізопропанольно-бензольних екстрактів у пробах ґрунту, мг/кг		1400	880	1150
Вміст, % відн.		100,0	62,9	82,1

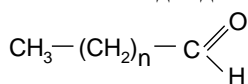
(табл. 7) засвідчують (з урахуванням досліджень [16]), що до складу цих екстрактів входять вторинні спирти з різним розташуванням НО-груп в алкільному ланцюгу



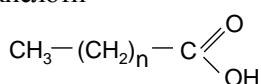
кетони, також з різним розташуванням кето-груп



так само як і альдегіди



й кислоти



(як продукти подальшого деструктивного окиснення згаданих спиртів і кетонів).

З даних табл. 7 видно, що до складу вихідної проби входить більше кисневмісних сполук (56,7 %), ніж до обох проб ґрунту після біодеструктивного очищення (20,8 % і 27,3 %). Із них частка вторинних спиртів у

вихідній пробі становить 43,5 %, альдегідів і кетонів 7,6 %, а кислот – 5,6 %. Частка ж вторинних спиртів в екстрактах з біодеструктивних проб ґрунту дорівнює 16,2 % і 22,7 % відповідно. У цих екстрактах зменшилася також вміст альдегідів, кетонів і кислот.

Вірогідно, що упродовж 8–10-тижневої витримки після обробки промплощадки препаратом ДНЗ за відпрацьованою технологічною схемою [12, 13] утворені вищезазначені кисневмісні сполуки внаслідок подальших процесів деструкції, окиснювальної конденсації та ущільнення перетворилися в інші високомолекулярні структури – компоненти гумусу (гумінові кислоти) [11], які не випаровуються навіть за умов мас-спектрального аналізу (вакуум 10^{-6} мм рт. ст.).

Як і в парафінових вуглеводнях у вихідних кисневмісних сполуках під дією мікроорганізмів далі утворюються подвійні зв'язки за рахунок мікробіологічного видалення атомів водню. Завдяки наявності подвійних зв'язків виникають просторові зшивки з іншими кисневмісними сполуками, при цьому зменшується вміст усіх типів аліфатичних кисневмісних сполук.

Отримані результати зміни складу нафтенових, аро-

Таблиця 8. Молекулярно-масовий розподіл алкілбензолів у трансформаторній оливі Т-1500 і в гексанових екстрактах із забруднених нею проб ґрунту

Молекулярна маса, а. о. м.	Кількість атомів вуглецю в молекулі	Вміст, % відн.			
		Ароматичний концентрат з трансформаторної оливи Т-1500	Вихідна проба ґрунту (шар 0–15 см) від 28.07. 2008 р.	Проба ґрунту після біодеструктивної очистки	
				з шару 0–15 см від 23.09. 2008 р.	з шару 15–40 см від 15.10. 2008 р.
148	11	–			
162	12	–	4,2		
176	13	7,5	5,0		
190	14	7,7	7,0		
204	15	8,2	5,9		
218	16	8,4	9,3		
232	17	8,2	9,9	2,9	6,1
246	18	5,3	9,7	1,7	6,4
260	19	8,9	8,4	2,9	11,2
274	20	10,4	9,9	5,7	14,4
288	21	10,6	9,3	6,8	14,0
302	22	11,6	7,3	8,5	14,0
316	23	6,3	5,3	7,4	10,2
330	24	4,2	3,2	5,7	8,2
344	25	1,7	2,1	4,0	6,4
358	26	0,6	1,5	10,8	3,8
372	27	0,4	1,3	14,6	2,5
386	28		0,7	11,9	1,5
400	29			10,8	0,7
414	30			6,3	

матичних і нафтоароматичних вуглеводнів у ґрунті (табл. 6 і 7) засвідчують, що під дією мікроорганізмів індени, моно- і динафтобензоли виникають внаслідок ущільнення алкілбензолів з моноциклічними нафтенами після їх попереднього дегідровання. Аналогічно аценафтилені, аценафтени і нафтофенентрени утворюються в результаті взаємодії відповідно нафталінів і фенатренів також з моноциклічними нафтенами. При цьому під дією мікроорганізмів з нафтового кільця видаляються два атоми водню, і за рахунок подвійного зв'язку в циклі проходить взаємодія з ароматичним циклом.

Складніші продукти окиснювальної конденсації і ущільнення поліциклічних нафтових, нафтоароматичних і ароматичних структур формуються в результаті окиснення за схемою [16] та ідентифікуються методом ультрафіолетової ІЧ-спектроскопії (рис. 3) як компоненти гумусу [11] або як осад при зберіганні й експлуатації нафтопродуктів [16].

При цьому низькомолекулярні алкілбензоли C_{12} – C_{16} з вихідної проби ґрунту, як найбільшніші, під дією мікроорганізмів взаємодіють з моно- і біциклічними нафтовими вуглеводнями, і в результаті перетворюються в моно- і динафтобензоли (табл. 7 і 8).

Порівняно з вихідною пробою ґрунту в обох біодеструктованих упродовж 2,0–2,5 міс. пробах ґрунту алкілбензоли C_{12} – C_{16} під дією мікроорганізмів зникли

(табл. 8). У приповерхневій пробі ґрунту зменшився вміст гомологів алкілбензолів C_{17} – C_{21} і значно збільшився вміст високомолекулярних сполук C_{22} – C_{30} , особливо високомолекулярних сполук C_{26} – C_{30} (табл. 8). На відміну від приповерхневої проби, у пробі ґрунту з шару 15–40 см після біодеструкції переважали гомологи алкілбензолів C_{19} – C_{25} , що пов'язано, імовірно, з утрудненням мікробіологічних процесів перетворення вуглеводнів на цій глибині та ще й при низькому вмісті кисню і води в ґрунті (проба була суха).

Іншим напрямом утворення високомолекулярних алкілбензолів є дегідровання моноциклічних нафтових вуглеводнів, вміст яких у системі поповнюється внаслідок поетапної деструкції поліциклічних нафтенів.

Аналогічно внаслідок деструктивного перетворення поліциклічних нафтових вуглеводнів до моноциклічних, а останніх, з розкриттям нафтового кільця, до парафінів, у біодеструктивних пробах ґрунту збільшився вміст високомолекулярних парафінових вуглеводнів з масами 282–394 а.о.м. (табл. 9). Інтерес також викликає зіставлення ММР інтенсивностей піків характеристичних перегрупованих іонів альдегідів і кетонів (курсив), нафталінів (жирний шрифт) і парафінів (звичайний шрифт) в гексанових екстрактах із проб вихідного мікробіологічно очищеного ґрунту). Утворені високомолекулярні парафіни далі також окиснюються до високомолекулярних вторинних спиртів, кетонів,

Таблиця 9. Молекулярно-масовий розподіл інтенсивностей піків молекулярних іонів парафінів, нафталінів і ізобарних їм піків характеристичних перегрунтованих іонів альдегідів і кетонів в екстрактах із проб забрудненого трансформаторною оливою ґрунту

Молекулярна маса, а. о. м.	Вміст, % відн.	
	Гексановий екстракт зихідної проби ґрунту (шар 1–15 см) від 28.07. 2008 р.	Гексановий екстракт біоочищеної проби ґрунту (шар 1–15 см) від 28. 09. 2008 р.
44*	9,0*	13,6*
58**		1,2**
72**	0,6**	2,2**
86**	0,9**	1,4**
100**	0,9**	2,6**
114	1,0	2,2
128	26,5	18,5
142	12,0	10,1
156	9,9	5,5
170	4,9	3,4
184	5,0	2,8
198	2,3	1,6
212	2,2	1,2
226	1,7	1,2
240	4,4	2,2
254	5,1	1,6
278	4,7	2,2
282	3,4	3,9
296	2,3	4,3
310	1,1	3,7
324	0,7	3,0
338	0,5	2,4
352	0,4	2,2
366	0,3	2,2
380	0,3	2,0
384	–	1,8

альдегідів і кислот.

Таким чином, зміна структурно-групового складу ароматичних і парафінових вуглеводнів вихідної проби ґрунту в бік збільшення вмісту поліциклічних структур й молекулярної маси парафінів (табл. 9) у пробах ґрунту після обробки нафтозабрудненої ділянки препаратом-деструктором ДНЗ і супутніми інгредієнтами згідно з патентами [12, 13]: активатори аерації, біогенний комплекс, сорбційний комплекс, біопрепарати-деструктори, в тому числі “Девиройл” і “Динал” (табл. 7), а також зміна в ММР на прикладі алкілбензолів (табл. 8) і парафінів (табл. 9) дає змогу зробити висновок, що у процесі біодеструктивної очистки ґрунту відбуваються інтенсивні процеси розщеплення нафтових кілець і деструкції алкільних радикалів різних типів нафтових і ароматичних вуглеводнів. При цьому зміна ММР на прикладі парафінів і алкілбензолів у бік збільшення молекулярних мас є закономірною для динаміки біоутилізації інших типів вуглеводнів і зумовлена поетапною де-

струкцією й дегідруванням та окисненням високомолекулярних поліциклічних нафтових, нафтоароматичних і ароматичних сполук до компонентів гумусу. В результаті навесні наступного року промплощадка заросла густою травою.

Утворені більш високомолекулярні вуглеводні, а також продукти їх окиснення в середовищі ґрунту під дією мікроорганізмів далі окиснюються та ущільнюються або розщеплюються в результаті деструкції до простіших структур, які далі природним шляхом окиснюються і, в свою чергу, включаються в процес утворення компонентів гумусу.

Більш тривалий процес динаміки зміни складу і вмісту вуглеводнів наведено на прикладі біоутилізації нафтошламомаси.

Мікробіологічна утилізація нафтошламомаси

Серед нафтових забруднювачів ґрунту на підприємствах нафтовидобутку і нафтопереробки особливу екологічну небезпеку становлять нафтозабруднення у вигляді нафтошламів, які накопичуються в спеціальних нафтошлямових амбарах. Для їх знешкодження і біоутилізації в нафтошлями вводять комплекс технологічних інгредієнтів згідно з патентами [12, 13]. При цьому протягом року ковшами екскаваторів, бульдозерами, струйними та дощувальними способами в нафтошламомасу добавляли активатори аерації, біогенний комплекс, сорбційний комплекс, біопрепарати-деструктори, в тому числі “Девиройл” і “Динал”, торф, ґрунтові кондиційні добавки (біодобрива) тощо.

Нижче наведено результати досліджень зміни загального вмісту та складу вуглеводнів при біодеструктивній утилізації нафтошламомаси амбару місткістю 4000 т “Факельного господарства головних споруд цеха видобутку нафти і газу (ЦВНГ-1)” нафтогазовидобувного управління (НГВУ) “Охтирканафтогаз”. Роботу проводили впродовж майже двох років з ідентифікацією вихідної нафтошламомаси і продуктів її біодеструктивної очистки (загальний вміст вуглеводнів, їх структурно-груповий і гомологічний склад).

Після досягнення екологічно безпечного вмісту залишкових вуглеводнів прибережні (площа амбару близько 15 га) маси біодеструктованих нафтошламів вивозили на спеціально підготовлені майданчики аерації на сільськогосподарських полях. Далі під дією кисню, повітря і вологи роздрібнена і біодеструктована нафтошламомаса доходить до екологічно безпечного стану.

Як приклад динаміки біоутилізації вуглеводнів у нафтошламомасі підприємства, в табл. 10 наведено зміну загального вмісту і структурно-групового складу вуглеводнів, а в табл. 11 – зміну гомологічного складу алкілбензолів – одного з компонентів, які найбільшою мірою характеризують деструктивно-ущільнювальні процеси мікробіологічної очистки ґрунту (табл. 6–8).

Як видно з табл. 10, лише впродовж двох осінніх місяців біодеструктивної очистки загальний вміст вуглеводнів у пробі нафтошламомаси зменшився з 2600

Таблиця 10. Зміна структурно-групового складу гексанових екстрактів з проб нафтошламомаси амбара – 4000 т “Факельного господарства головних споруд ЦВНГ-1” НГВУ “Охтирканафтогаз” у процесі її біодеструктивної очистки

Типи сполук	Вміст, % відн.								
	Вихідна проба від 09.1997 р.	Проба біодеструктованої нафтошламомаси							Контрольна проба грунту
		від 11.1997 р.	від 03.1998 р.	від 07.1998 р.	від 10.1998 р.	від 02.1999 р.	від 08.1999 р.	від 10.1999 р.	
Парафіни	26,7	24,1	22,4	22,8	24,0	22,0	13,9	10,5	13,8
Нафтени,	29,9	30,9	27,6	26,3	26,7	28,6	31,8	34,1	19,6
в тому числі:									
моноциклічні	14,8	14,6	11,0	10,6	9,4	9,1	8,3	8,1	8,2
біциклічні	2,9	6,6	5,5	5,7	6,0	5,8	5,0	7,1	5,3
трициклічні	9,1	5,0	7,9	5,2	6,2	9,4	6,2	6,2	1,7
тетрациклічні	3,1	3,9	3,2	4,8	5,0	4,3	9,8	12,7	1,8
пентациклічні	–	0,4	–	–	0,1	–	2,5	–	2,6
Ароматичні вуглеводні,	43,4	45,3	50,0	50,5	49,3	49,4	47,2	47,5	26,4
в тому числі:									
алкілбензоли	12,7	13,4	13,6	14,5	12,3	13,0	10,9	11,1	4,1
мононафтенбензоли	5,0	4,7	6,1	6,4	5,1	5,0	5,2	3,6	8,0
динафтенбензоли	4,0	4,4	5,2	5,0	5,0	4,5	4,5	3,4	2,8
нафталіни	8,6	6,8	9,1	7,5	8,2	7,3	5,8	5,7	3,0
аценафтени	3,9	4,1	5,1	5,4	5,7	5,1	5,6	5,6	3,7
флуорени	3,5	4,1	3,2	4,7	5,0	4,9	4,9	5,8	1,6
фенантрени	3,0	4,2	4,7	4,0	4,2	5,5	5,4	6,2	1,5
нафтенфенантрени	1,5	1,8	1,5	1,9	2,0	2,2	2,9	3,8	0,7
пірени	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,5	1,6	0,4
хризени	0,4	0,8	0,5	0,5	0,6	0,7	0,5	0,7	0,6
Аліфатичні кисневмісні сполуки	–	–	–	–	–	–	7,1	7,9	47,5
Вміст екстракту з 10 г проби, мг	2600	1440	95	391	115	11,0	23,7	27,2	3,6

до 1440 мг у 10 г ґрунту, а протягом ще 3–4 зимових місяців – до 95 мг у 10 г проби. При цьому поетапно за рахунок окиснювально-деструктивних процесів знижується в пробах нафтошламомаси вміст парафінів з 26,7 до 22,4 %, а моноциклічних нафтенів – з 14,8 до 11,0 %. На відміну від насичених вуглеводнів загальний вміст ароматичних сполук, в тому числі поліциклічних (основних компонентів, що окиснюються до гумінових кислот), збільшився з 43,4 до 50,0 %. Як засвідчують ІЧ-спектри (рис. 2, 3), у пробі біоочищеного нафтошламу від 03.1998 р. поряд зі залишковими вуглеводнями (рис. 1, 2) сконцентровано високомолекулярні кисневмісні сполуки – компоненти гумусу (рис. 3).

Проба нафтошламомаси від 07.1998 р., відібрана на деякій відстані від берега амбару, містить у своєму складі 391 мг вуглеводнів у 10 г нафтошламомаси. Ця концентрація вуглеводнів далі упродовж 2-х міс. знизилась до 115 мг, а ще протягом 3–4 зимових місяців – до 11 мг у 10 г шламомаси. Упродовж останніх літніх місяців у пробах від 08.1999 р. і від 10.1999 р. з'явилися аліфатичні кисневмісні сполуки (відповідно 7,1 і 7,9 %) як продукти деструктивного окиснення залишкових парафінів, а можливо, і утворених гумінових кислот.

Інтерес викликає відмінність у ММР алкілбензолів

в екстрактах залишкових вуглеводнів при мікробіологічній утилізації в ґрунті трансформаторної оливи (табл. 8) і у пробах дослідженої шламомаси (табл. 11). В першому випадку алкілбензоли взаємодіють з дегідрованими моно- й біциклічними нафтенами (загальний вміст нафтенів (табл. 6) 71,5 %), і в результаті у складі залишкових вуглеводнів (табл. 8) низькомолекулярні гомологи C_{12} – C_{16} відсутні. Навпаки, внаслідок низького вмісту нафтових вуглеводнів (29,9 %) у нафтошламомасі (табл. 11) до складу залишкових вуглеводнів входять низькомолекулярні гомологи алкілбензолів C_{12} – C_{25} як продукти деструкції високомолекулярних алкілбензолів.

Таким чином, наведені в табл. 10 і 11 результати дослідження динаміки біоутилізації вуглеводнів у нафтошламомасі з амбару 4000 т засвідчують, що застосована технологія біоутилізації нафтошламомас є надійною і може застосовуватись при вирішенні зазначених вище екологічних проблем. Вміст залишкових вуглеводнів у біодеструктованій нафтошламомасі (11,0 мг на 10 г проби) на небагато перевищує їх вміст у контрольній незабрудненій пробі ґрунту (3,6 мг в 10 г ґрунту).

Біодеструкцію, знешкодження і біоутилізацію нафтошламів бурових амбарів проводять упродовж

Таблиця 11. Зміна молекулярно-масового розподілу алкілбензолів у гексанових екстрактах з проб нафтошлямомаси амбара – 4000 т “Факельного господарства головних споруд ЦВНГ-1” НГВУ “Охтирканафтогаз” у процесі її біодеструктивної очистки

Молекулярна маса, а. о. м.	Кількість атомів вуглецю в молекулі	Вміст, % відн.								Контрольна проба грунту
		Вихідна проба від 09.1997 р.	Проба біодеструктованої нафтошлямомаси						Контрольна проба грунту	
			від 11.1997 р.	від 03.1998 р.	від 07.1998 р.	від 10.1998 р.	від 02.1999 р.	від 08.1999 р.		
148	11				6,4	5,1	5,0			
162	12	5,4	10,3	11,3	10,9	5,3	9,9	13,4	9,4	
176	13	11,5	13,3	15,9	9,9	8,0	8,3	16,1	10,7	
190	14	14,3	11,9	14,0	6,7	9,3	7,8	7,1	12,0	
204	15	7,9	9,7	11,2	9,9	9,6	6,6	7,1	7,1	
218	16	13,1	12,6	11,2	7,2	9,7	11,4	14,9	18,4	
232	17	6,9	10,7	10,3	7,2	8,2	8,3	7,4	6,9	1,7
246	18	5,4	7,4	8,5	5,9	7,1	7,3	5,7	5,9	8,1
260	19	4,9	7,4	8,5	5,1	5,8	6,9	6,3	2,3	3,4
274	20	4,4	5,4	5,5	3,2	5,3	2,6	6,0	6,1	1,7
288	21	4,0	3,7	3,6	3,2	5,1	5,2	4,8	4,8	1,7
302	22	2,5	3,0		2,7	3,3	5,2	4,2	4,6	3,4
316	23	3,0	2,3		2,7	2,4	2,6	3,3	3,3	4,7
330	24	3,5	2,3		2,7	2,4	2,6	3,3	6,2	6,4
344	25	2,5			2,7	2,2	0,9	0,4	2,3	7,3
358	26	2,0			4,5	2,2	0,9			6,4
372	27	2,5			3,2	2,4	1,7			12,8
386	28	2,0			2,7	1,8	1,7			13,7
400	29	1,7			2,2	2,4	2,1			9,0
414	30	1,5			1,0	1,3	2,1			7,3
428	31	1,0				0,7	0,9			3,4
442	32									9,0
Загальний вміст алкілбензолів у 10 г нафтошлямомаси, мг		858	193	13	57	14	1,4	2,3	3,0	0,15

12–30 діб, нафтошламів амбарів нафтовидобутку – впродовж 5–9 міс., а шламів амбарів нафтопереробних підприємств – впродовж 5–18 міс. При цьому відновлюються забруднені території, а отримані екологічно безпечні органо-мінеральні субстрати можна використати для екологічного екранування бурових свердловин, покриття поверхні ґрунту після пожеж, як органо-мінеральне добриво для піщаних ґрунтів тощо.

Отже, у роботі розглянуто можливості сучасних методів екстракції нафтових забруднень ґрунту та нафтошлямомас з амбарів підприємств нафтовидобутку і нафтопереробки, а також можливості методів хроматографії, мас-спектрометрії та інфрачервоної спектроскопії для аналізу як летких продуктів біодеструкції нафтових вуглеводнів, так і екстрактів високомолекулярних продуктів біодеструктивних перетворень нафтових забруднювачів ґрунту при їх біоутилізації.

1. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Панигина И.А. *Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде, Справочник*, Москва, Химия, 1989.
2. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. *Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды*, Москва, Химия, 1990.
3. Бойченко С.В., Вихрестюк Н.И., Лютий С.М., Мартинюк Н.А., *Экология и ресурсосбережение*, 2002, (5), 53–57.
4. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф., *Техника лабораторных работ*, Ленинград, Химия, Ленинградское отделение, 1982.
5. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д., *Интерпретация масс-спектров органических соединений*, Москва, Мир, 1966.
6. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., *Масс-спектрометрия в органической химии*, Ленинград, Химия, 1972.
7. Полякова А.А., *Молекулярный масспектральный анализ нефтей*, Москва, Недра, 1973.
8. Закупра В.А., Крыгина П.М., Рыбалкин В.Н., Та-
насов И.И., *Химия и технология топлив и масел*, 1988 (9), 35.
9. Миронов Е.А., Янковский С.А., *Спектроскопия в органической химии*, Москва, Химия, 1985.
10. ДСТУ 4247:2003. Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності (SECL 33-A-93. NEQ).
11. Горювая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В., *Гуминовые вещества*, Киев, Наукова думка, 1995.
12. Дуброва О.А., Андрющенко А.В. *Пат. № 71599* України, опубл. 31.08.01.
13. Дуброва О.А., Дубров Ю.В., Дубров Є.В. та ін., *Пат. № 79436* України, опубл. 18.03.04.
14. Поединок Н.Л., Выхрестюк Н.И., *Химия и технология воды*, 2002, **24** (2), 174–184.
15. Сорока Я.Н., Самойленко Л.С., Павленко М.І. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 59–67.
16. Вихрестюк М.І., Іщук Ю.Л., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 29–35.

Надійшла до редакції 29.06.2010 р.

Исследование нефтяных загрязнений грунтов и процессов их биологической утилизации методами экстракции, хроматографии, инфракрасной и масс-спектрометрии

Н.И. Выхрестюк¹, О.А. Дуброва², В.И. Кашковский³,
Н.А. Никуличева¹, Н.С. Никитина¹, В.В. Скороход⁴, Д.А. Ткаченко¹

¹Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев 142, просп. Академика Палладина, 46, тел. (044) 424-02-64

²ООО "Энзим-Эко",

Украина, 21050 Винница, ул. 1-го Мая, 60, факс: (0432)52-53-20

³Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,

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

⁴ООО "Торговый дом "Энзим",

Украина, 21050 Винница, ул. 1-го Мая, 60, факс: (0432)52-53-31

Рассмотрены возможности методов экстракции, хроматографии, хромато-масс-спектрометрии масс-спектральной термодесорбции и инфракрасной спектроскопии для исследования содержания и состава нефтяных загрязнений грунтов и нефтешламомасс. Исследованы механизм и динамика взаимодействия микроорганизмов (препарата-деструктора производства Ладзыжинского завода био- и ферментных препаратов) с углеводородами разной молекулярной массы и структуры. На примере исследований процессов биоутилизации нефтезагрязнений грунта и нефтешламомассы показано, что нефтяные углеводороды деструктируют, окисляются и уплотняются до компонентов гумуса и образования из нефтешламов экологически безопасных органоминеральных субстратов.

Research of the oil pollution of soils and processes of their biological utilization by methods of extraction, chromatography, infrared and mass-spectrometry

M.I. Vykhrystyuk¹, E.A. Dubrova², V.I. Kashkovsky³, N.O. Nikulicheva¹,
N.S. Nikitina¹, V.V. Skorochod⁴, D.O. Tkachenko¹

¹Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil-refining Industry, "MASMA",
46, Acad. Palladin Avn., 03680, Kyiv 142, MSP, Ukraine, Tel. (044) 424-02-64

²OJSC "Ensim-Eko",

60, 1st of May Str., 21050, Vinnitsa, Ukraine, Fax.: (0432) 52-53-20

³Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,

1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

⁴OJSC "Trading House "Enzim",

60, 1st of May Str., 21050, Vinnitsa, Ukraine, Fax.: (0432) 52-53-31

The possibilities of methods of extractions, chromatography, chromatography-mass spectrometry of mass spectrometric thermodesorption and infrared spectroscopy for study of the contents and composition of the oil contamination of soil and oil-slime have been considered. The mechanism and dynamics of interaction of microorganisms (the preparation-destructor produced by Ladyzhinskiy plant of bio- and enzymatic preparations) with hydrocarbon of the different molecular mass and structures have been researched. The studies of the processes of bio recycling of oily coat and oil-slime have shown that oil hydrocarbons destruct, oxidize and consolidate up to humus components and formation of ecologically pure organic and mineral substratum from oil-slime.

**XXV наукова конференція
з біоорганічної хімії та нафтохімії
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України**

*Присвячується світлій пам'яті наших колег – відомих учених і вихователів наукової зміни –
Драча Бориса Сергійовича і Ковтуна Григорія Олександровича*

Київ

25–26 березня 2010 р.

Тези

УДК 546.17+546.21

© 2010

N-фенілантранілати лужноземельних металів – стабілізатори окиснення біодизельного моторного палива

О.В. Суховєєв¹, В.С. Пилявський¹, В.В. Суховєєв², Є.В. Полункін¹

*¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ гомогенного каталізу і присадок до нафтопродуктів;*

²Ніжинський державний університет ім. Миколи Гоголя, Ніжин

Останнім часом в ролі альтернативних моторних палив для дизельних двигунів використовують естери олій. Одним з недоліків таких палив є погіршення їх експлуатаційних властивостей внаслідок окиснення киснем повітря при зберіганні. Традиційні антиоксиданти (фенольного типу, ароматичні аміни) у слабополярних естерових середовищах малоефективні, а відомі металокомплексні антиоксиданти для нафтопродуктів токсичні, оскільки містять важкі метали.

В роботі досліджено антиоксидантні властивості N-фенілантранілатів лужноземельних металів при окисненні біопалив. Процеси окиснення та інгібування в реальних нафтопродуктах можуть проходити складніше, ніж в індивідуальних модельних середовищах. Так, деякі автори відзначають нерівномірний характер процесів окиснення в нафтових моторних паливах (Харитонов В.В., Інститут проблем хімічної фізики, Черногловка; Паренаго О.П., Інститут нафтохімічного синтезу ім. Топчієва, Москва). Виявлене ними явище пульсації у часі поглинання кисню пояснюється періодичним структуруванням досліджуваного середовища з виникненням зон мікрогетерогенності – нанореакторів з полярних проміжних продуктів окиснення.

З метою виявлення можливості таких ефектів в біопаливах ми провели порівняльні дослідження процесів окиснення у двох субстратах: метилолеаті (індивідуальне модельне середовище) та суміші етилових естерів ріпакової олії (реальне біопаливо). Метилолеат синтезовано за відомою методикою та очищено подвійною перегонкою. Контроль чистоти продукту проводили за значеннями показника заломлення. Етилові естери синтезовано у відділі професора Патриляка К.І. (ІБОНХ НАН України, Київ).

Встановлено, що синтезовані N-фенілантранілати неперехідних металів інгібують процеси окиснення біопалив. Виявлено різний хід процесів окиснення залежно від природи досліджуваних субстратів. Так, у метилолеаті спостерігається рівномірне поглинання кисню, а в сумішевому біопаливі процес окиснення іде з пульсацією в часі.

Для пояснення цих відмінностей перебігу процесів окиснення досліджено вплив N-фенілантранілатів лужноземельних металів на такі структурочутливі показники середовища, як показник заломлення та динамічна міцність. Встановлено, що дані характеристики метилолеату під дією металокомплексів змінюються лінійно, а процеси окиснення ідуть рівномірно. В етиловому ж біодизелі спостерігався стрибок цих характеристик у діапазоні концентрацій металокомплексів 0,01–0,1 % мас. Максимальну інгібуючу дію металокомплексів спостерігали також у цьому діапазоні концентрацій. Зі збільшенням концентрації досліджуваних комплексів у розчині даного субстрату зафіксовано послаблення їх антиоксидантної дії. Виявлена кореляція пояснюється утворенням мікрозон упорядкування у досліджуваному субстраті під дією N-фенілантранілатів лужноземельних металів.

Отримані результати засвідчують, що фенілантранілати лужноземельних металів можуть бути застосовані як нетоксичні стабілізатори альтернативних моторних палив з рослинної сировини.

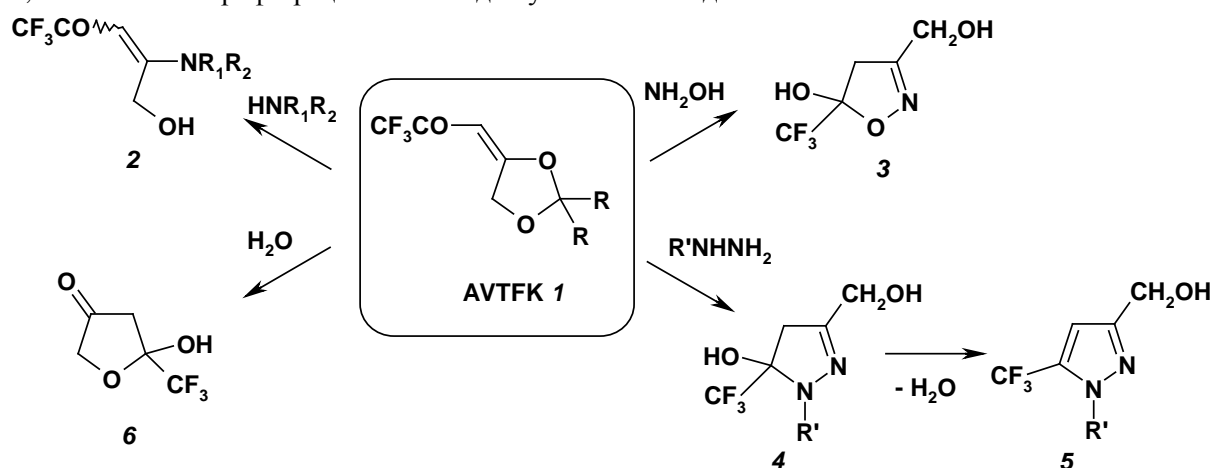
Нові циклічні трифторометилвмісні єрони

О.О. Балабон¹, І.І. Герус², І.С. Кондратов², В.П. Кухар²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Україна, 01033 Київ, вул. Володимирська, 64;

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ тонкого органічного синтезу

Такі фторовмісні синтони, як доступні *b*-алкоксивініл(трифторо-метил)кетони (AVTFK), є замаскованими 1,3-дихарбонільними сполуками, які раніше були успішно використані в синтезі різноманітних трифторометилвмісних сполук. З метою додаткової функціоналізації AVTFK ми розробили зручний та ефективний метод синтезу нових синтонів **1**, заснований на трифторацетилюванні доступних метилендіоксаланів.



Синтезовані AVTFK **1** є перспективними синтонами для отримання нових трифторометилвмісних сполук **2–6** з додатковою спиртовою групою, що може бути використано для подальшої функціоналізації.

Будова отриманих сполук була доведена на основі ¹H, ¹³C, ¹⁹F ЯМР та ІЧ спектроскопії та хроматомаспектрометрії.

УДК: 546.4+612.11-076:001.5

Структурні та функціональні зміни імуноглобуліну G людини за дії важких металів

Н.М. Дмитруха¹, Г.В. Шевченко¹, Т.Ю. Громовий²

¹ДУ "Інститут медицини праці АМН України", м. Київ

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ

Метою роботи було дослідження взаємодії іонів свинцю і кадмію з імуноглобуліном G сироватки крові людини в модельних умовах *in vitro* з використанням методу MALDI-ToF мас-спектрометрії. Для досліджень використовували імуноглобулін G людини та солі металів (ацетат свинцю й сульфат кадмію). Мас-спектри імуноглобуліну вимірювали на приладі Autoflex II–(Bruker). Отримані мас-спектри імуноглобуліну людини дозволяють констатувати, що свинець і кадмій здатні приєднуватися до молекули IgG та її фрагментів і впливати на процеси іоноформування в модельній системі білок–метал. Іони кадмію виявляли більшу активність до імуноглобуліну G людини, ніж іони свинцю, що може свідчити про більшу спорідненість останніх до сульфгідрильних груп цього білка. Кадмій виявляв більшу активність у стабілізації молекули імуноглобуліну G, що може впливати на його функцію і здатність до утворення імунних комплексів. Паралельні дослідження в реакції радіальної імунодифузії за Манчіні показали, що інкубація імуноглобуліну з ацетатом свинцю майже не змінювала його антиген-зв'язувальну активність, тоді як з сульфатом кадмію зменшувала при збільшенні концентрації металу в розчині. Отже, отримані дані можуть свідчити про те, що конфірмаційні зміни імуноглобуліну G, які виникають при взаємодії з іонами металів, можуть впливати на розміщення антигенних детермінант на поверхні глобули імуноглобуліну G та їх доступність для розпізнавання і зв'язування специфічними антигенами з утворенням імунних комплексів антиген–антитіло, що знижує їхню захисну функцію.

Вплив іонної активації на процес гідротермальної газифікації вугілля за субкритичних умов

*В.О. Євдокименко, Н.Ю. Хімач, Д.С. Каменських, С.Л. Мельникова,
Р.В. Корж, В.А. Бортишевський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
лабораторія цеолітних катализаторів та сорбентів*

З розвитком досліджень властивостей води в суб- і надкритичному станах поширюється інтерес до процесів парової газифікації вугілля з утворенням суміші газів (H_2 , CO , CO_2 , CH_4), які є цінною сировиною для отримання моторних палив. Склад продуктів реакції залежить від умов перебігу процесу: за температур 800–1300 °С утворюється переважно суміш монооксиду вуглецю й водню, нижче 600 °С – суміш діоксиду вуглецю й водню. Остання може розглядатися як альтернатива синтез-газу в реакції одержання сучасного дизельного палива – диметилового етеру. Економічна доцільність процесу визначається температурою й тиском його перебігу. Показано, що температуру можна знизити створенням умов для підвищення ступеня дисоціації води, наприклад додаванням до води солей лужних металів. Ідея роботи полягає у іонній активації процесу газифікації вугілля за субкритичних умов.

Дослідження здійснювали на лабораторній каталітичній установці при 340 °С і зміні тиску в системі від 4,0 до 8,0 МПа за наявності іонів води, отриманих електролізом. Показано, що при постійному потенціалі 40 В і силі струму 0,05 А відбувається окиснення вуглецю з утворенням водню й діоксиду вуглецю у мольному співвідношенні (2,10–2,14)/1. Зі зростанням тиску від 4,0 до 8,0 МПа швидкість конверсії вуглецю підвищується від 1 до 10 мг/год, що пояснюється зростанням інтенсивності вилучення протонів і зростанням концентрації гідроксил-іонів у зоні реакції.

УДК 544.47:547.7

Механізм гідрокрекінга кумола на трифункціональних катализаторах

Д.С. Каменських, В.А. Бортишевський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
лабораторія цеолітних катализаторів та сорбентів*

Гідрокрекінг – складний процес, що поєднує одночасне протікання реакцій крекінга та гідридування в присутності бифункціональних катализаторів, що містять окислювально-відновлювальні та кислотні центри. Широко відомим промисловим катализатором гідрокрекінга є алюмонікельмолибденовий (АНМ) катализатор, активний ансамбль якого включає оксиди алюмінія, молибдена та металічний нікель.

Взаємозв'язок між кислотними та гідридувальними центрами виникає за рахунок спилловера водороду з металічного нікеля на поверхню оксиду. Відомо, що спилловеру водороду сприяють углеродисті відкладення на катализаторі. В роботі досліджували активність АНМ катализатора в реакції гідрокрекінга кумола при додатковому введенні в склад бифункціонального катализатора третього компонента – углеродсодержащого матеріала, що володіє протонпровідними властивостями.

Гідрокрекінг здійснювали на лабораторній каталітичній установці в проточному реакторі в температурному діапазоні 240–290 °С під тиском 4,0 МПа.

Установлено, що введення в склад катализатора протонпровідного матеріала підвищує активність катализатора в 2–3 рази. Цей результат свідчить на користь спилловера водороду в об'ємі катализатора в формі протона. Движущою силою в цьому випадку, по-видимому, є мікроелектричні поля, що виникають завдяки наявності дефектів в структурі катализатора, а протонпровідна добавка підвищує швидкість спилловера водороду, виконуючи роль переносчика протонів між окислювально-відновлювальними та кислотними центрами.

Вплив кавітації на фракційний склад нафти та нафтопродуктів

С.О. Зубенко, Є.В. Полункін, Л.І. Старжинська

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

Кавітація – це розрив суцільності середовища. Основними стадіями кавітації є зародження бульбашки (утворення надкритичних бульбашок), розвиток бульбашки, зникнення бульбашки (зхлопування). Якщо після реалізації перших двох стадій різко підвищити статичний тиск у рідині до значення, що перевищує тиск її насиченої пари, яка заповнює кавітаційні бульбашки, миттєво виникають конденсація цієї пари на стінках бульбашок та їх зхлопування. При зхлопуванні бульбашки в результаті несферичного стискання виникають кумулятивні струмінці, а навколо місця зникнення бульбашки виділяється енергія: температура підвищується на 500–800 °С, тиск навколо бульбашки досягає 200–400 МПа, а у точці зхлопування – 800–1000 МПа. Можна очікувати, що такі умови повинні позначитись на складі вуглеводневої суміші.

Проведені теоретичні розрахунки показали, що за таких умов у вуглеводневих сумішах мав би реалізуватись процес крекінгу, основними продуктами якого є бензинові фракції та важкий полімерний залишок. Таким чином, кавітаційний вплив має підвищити кількість легкокиплячих вуглеводнів. При кавітаційній обробці бензолу у електромагнітному полі повинен змінюватись молекулярний склад речовини.

Всупереч очікуванню, при дослідженні фракційного складу отриманих продуктів обробки шести різних за складом нафт та відпрацьованої трансформаторної оливи резонансною кавітаційно-магнітною дією не виявлено підвищення вмісту легкокиплячих фракцій, а у випадку з відпрацьованою трансформаторною оливою навіть підвищувалась температура початку кипіння. Також не помічено значного приросту масової частки ненасичених вуглеводнів, що становила 0,36 %. При математичній обробці кривих розгонки нафт встановлено, що кавітаційна обробка усереднює склад вуглеводневої суміші, тобто спрямовує криві розгонки до лінійної залежності. До того ж з підвищенням часу кавітаційної дії цей вплив підсилюється прямо пропорційно.

З отриманих даних можна зробити такі висновки: кавітаційна дія на вуглеводневу суміш усереднює її склад; збільшення часу обробки вуглеводнів підсилює дію кавітації прямо пропорційно; при кавітації сумішей вуглеводнів не виникає значного приросту ненасичених вуглеводнів; виходячи з отриманих результатів, можна стверджувати, що при резонансній кавітаційно-магнітній дії не відбувається крекінгу вуглеводнів.

УДК 549.67: 665.652.4

Шляхи підвищення селективності цеолітних каталізаторів у карбоній-іонних перетвореннях вуглеводнів

*І.А. Репецький, Ю.Г. Волошина, Л.К. Патриляк,
К.І. Патриляк, В.Й. Випирайленко, С.В. Коновалов*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ каталітичного синтезу*

Видалення кислотних центрів із зовнішньої поверхні кристалів цеолітів різних типів позитивно впливає на їх ефективність як каталізаторів регіоселективних карбоній-іонних перетворень вуглеводнів, зокрема *para*-диспропорціонування моноалкілароматичних вуглеводнів до бензолу та діалкілароматики, алкілування ізопарафінових вуглеводнів олефінами, тощо. Один з найефективніших методів пригнічення зовнішньоповерхневої активності цеолітних каталізаторів – ізоморфне заміщення алюмінію зовнішньої поверхні на кремній з використанням пароподібного SiCl_4 , а також NaCl як тампонуєчого агента – не позбавлений суттєвих недоліків, на усунення яких було спрямовано цю роботу. У результаті розроблено технологічно прийнятніший спосіб селективного ізоморфного заміщення у водному розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ з попереднім тампонуванням внутрішньопористого простору цеоліту *n*-тетрадеканом. Продемонстровано зростання конверсії ізобутену і зменшення вмісту небажаної фракції C_{9+} в каталізі на синтезованому за даним методом каталізаторі алкілування, а також зростання на ~15 % *para*-селективності каталізатора диспропорціонування при збереженні величини конверсії на рівні немодифікованого зразка. Зроблено висновок про перспективність розробленого способу у застосуванні до каталізаторів інших карбоній-іонних перетворень вуглеводнів, чутливих до наявності зовнішньоповерхневої кислотності.

Еволюція коксових відкладень на дезактивованих цеолітах

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

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ каталітичного синтезу*

У низці провідних процесів нафтопереробки та нафтохімії однією з основних технологічних проблем є мала тривалість міжрегенераційних періодів роботи цеолітних кислотних каталізаторів. Цю проблему спричинено переважно блокуванням активних центрів коксовими відкладеннями, які утворюються в процесі роботи каталізатора.

Разом з тим, дослідження процесів, які відбуваються під час дезактивації цеолітів, є дуже важким завданням: навіть використання десятків фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів дослідження, до яких вдаються для її вирішення, не дає змоги, наприклад, диференціювати коксові відкладення на зовнішньоповерхневі та внутрішньопористі, а тим більше визначати розподіл цих останніх за окремими елементами цеолітних структур. На відміну від цього, розроблений у відділі каталітичного синтезу метод дискретно-последовного мікроокиснення коксу дав змогу вперше у практиці гетерогенного каталізу розгорнути процес окиснення коксових відкладень у послідовність окремих стадій, що відбивають перебіг окиснення відкладень різної локалізації, в тому числі в окремих елементах цеолітної структури, а також виявити високу рухливість коксу в процесі старіння дезактивованих зразків, тобто еволюцію коксу в часі.

Встановлено, що залежно від характеру кислотності зовнішньої поверхні цеолітних кристалів вектор міграції коксу може бути спрямований як у напрямку цієї поверхні, так і углиб тих елементів цеолітних структур, які характеризуються найменшими розмірами пор.

УДК 665.753.4:66.095.134

Енергоекологічні характеристики продуктів переестерифікації ріпакової олії етанолом

*¹М.В. Охріменко, ¹Л.К. Патриляк, ¹К.І. Патриляк, ²А.М. Левтеров,
²В.П. Мараховський, ¹В.В. Іваненко, ¹І.А. Репецький, ¹Ю.Г. Волошина*

*¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ каталітичного синтезу;*

*²Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,
відділ поршневих енергоустановок*

Альтернативою звичайним нафтовим паливам для двигунів внутрішнього згорання на сьогодні є палива на основі сировини біологічного походження, що вигідно вирізняються екологічною безпекою та, по суті, невичерпністю ресурсів. Для дизельних двигунів таким біопаливом є продукт метанольної переестерифікації олій і жирів, відомий як біодизель.

Запропонована в ІБОНХ НАН України оригінальна технологія одержання біодизельного палива базується на заміні метанолу як одного з реагентів етанолом. За цією технологією вперше виготовлено укрупнену партію палива олійно-етанольної основи.

Цетанове число синтезованого продукту, що встановлено моторним методом в 10-му Хімотологічному центрі Міністерства оборони України, знаходиться на рівні 51 пункту, що, як і фізико-хімічні властивості, відповідає вимогам євростандарту на метанольний біодизель. За іншими енергоекологічними характеристиками, визначеними в ІПМ ім. А.М. Підгорного НАН України на тракторному дизельному двигуні Д21А (2Ч 10,5/12), а саме значенням максимальної потужності двигуна, величиною максимального крутячого моменту, коефіцієнтом корисної дії двигуна, складом вихлопних газів сумішеві палива на основі синтезованого біодизелю та дизпалива марки Євро Супер, переважають останнє, як і біодизельне паливо метанольної переестерифікації. Особливою перевагою є суттєве – понад 30 % – зменшення викидів оксидів NO_x, на відміну від їх зростання на 2–10 % для продукту метанольної переестерифікації.

Дослідження комплексоутворення калікс[4]аренів з похідними урацилу, амінокислотами і тетрапептидом методом високоефективної рідинної хроматографії

*О.І. Кальченко, С.О. Черенок, В.І. Бойко, Р.В. Родік,
А.Б. Драпайло, С.І. Мірошніченко, В.І. Кальченко*

*Інститут органічної хімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 5*

Макроциклічні сполуки каліксарени широко використовують як молекулярні платформи при створенні штучних рецепторів для селективного зв'язування катіонів, аніонів і органічних молекул. У роботі представлено результати систематичних досліджень комплексоутворювальних властивостей ряду калікс[4]аренів відносно похідних урацилу, амінокислот і пептиду методом високоефективної рідинної хроматографії. Визначено константи асоціації комплексів, встановлено кореляцію між структурою каліксаренів та їх рецепторними властивостями, кореляцію між константами асоціації амінокислот і гідрофобністю амінокислотних залишків.

Строение и биологическая роль фурина – важнейшего фермента семейства пропротеинконвертаз

В.К. Кибирев, Т.В. Осадчук

*Інститут біоорганічної хімії і нефтехімії НАН України,
відділ хімії білків і пептидів*

В обзоре рассмотрены свойства фурина (КФ 3.4.21.75) – представителя семейства пропротеинконвертаз (ПК), которые участвуют в ограниченном расщеплении белков на заключительном этапе формирования функционально активных протеинов из их неактивных предшественников. К настоящему времени известно 9 представителей ПК животных, но наиболее охарактеризованным среди указанных энзимов является фурин – кальций-зависимая внутриклеточная сериновая эндопротеаза, которая активирует предшественники таких белков, как гормоны, факторы роста и дифференциации, рецепторы клеток, белки плазмы и системы свертывания крови и т.д. Фурин играет первостепенную роль в эмбриогенезе, гомеостазе и других важных биологических процессах. Он также способен активировать экзотоксины бактерий и гликопротеины вирусов (например, вируса Эбола, гр 160 ВИЧ-1, вируса птичьего гриппа и т.д.), а также предшественники ферментов, участвующих в патогенезе раковых заболеваний, болезни Альцгеймера и других патологий. Исследование структуры фурина, выяснение его биологической роли, синтез специфических ингибиторов фермента – важная и актуальная проблема биоорганической химии.

Фурин является весьма специфическим энзимом: он расщепляет полипептидную цепь белковых субстратов на участке –Arg-X-Lys/Arg-Arg- после пары остатков с положительно заряженными боковыми цепями: -Arg-Arg- или -Lys-Arg-.

Как и другие ПК, энзим является мультидоменным протеином, который экспрессируется в виде неактивного предшественника, состоящего из сигнального пептида, пропептида (отщепляемого при активации фурина), каталитического домена, содержащего триаду аминокислот Ser, His, Asp. Он также включает так называемый Р-домен, который играет существенную роль в реализации ферментативной активности фурина и, наконец, С-концевой участка с трансмембранной спиралью.

Для фурина идентифицировано всего несколько эндогенных ингибиторов белковой природы. Приемами направленного мутагенеза создано ряд весьма эффективных его биоинженерных белковых ингибиторов. Синтезированы также низкомолекулярные соединения, например пептидил-хлорметилкетоны (необратимые ингибиторы), полиаргинины и короткие пептиды или псевдопептиды, являющиеся обратимыми ингибиторами фурина. Из лекарственного растения *Andrographis paniculata* выделен лактон – андрографолид – незаряженное соединение, не относящееся к пептидам, но способное тормозить активность фермента. Среди низкомолекулярных соединений непептидной природы ингибиторами фурина оказались производные пиридина, образующие комплексы с ионами цинка или меди, производные 2,5-дидезоксистрептамина, а также ряд дикумаролов.

Фурин является важной мишенью для синтеза эффективных и селективных ингибиторов фермента и создания на их основе новых современных биологически активных соединений.

Техногенні відходи – енергетичне та сировинне джерело

В.І. Каишковський, Ю.В. Безуглий, В.В. Вахрін,

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ органічного та нафтохімічного синтезу*

Одним із ключових завдань сьогодення є пошук енергетичних і сировинних джерел, які хоча частково могли б замінити традиційні викопні вуглеводневі джерела. Ми напрацювали значний експериментальний матеріал, який дає підстави віднести низку техногенних відходів до розряду одних із найперспективніших. Їхній потенціал у багатьох випадках порівняльний з потенціалом класичних об'єктів, який через сучасні ефективні технологічні рішення може бути реалізований за призначенням. Так, рідкі продукти термолізу термопластичних і терморективних відходів за характеристиками не можуть бути класифіковані як альтернативне паливо без серйозної переробки, але можуть знайти застосування як ефективна добавка до дизельного чи пічного палива, мазуту або нафти-сирцю. На основі поліетилентерефталатної пляшки та інших відходів різної природи як наповнювачів можна отримувати конструкційні матеріали із заданими властивостями. На основі шламів Миколаївського глиноземного заводу одержано низку коагулянтів, які показали високу ефективність при очищенні стічних вод. Показано, що через зміну природи вихідної кислоти, взятої для обробки шламів, та умов обробки можна змінювати співвідношення кремній : алюміній : залізо в кінцевому продукті, а, отже, регулювати властивості коагулянтів. Практичне застосування запропоновано для золи-виносу, продукту згоряння кам'яного вугілля на теплоелектростанціях. Так, зола Трипільської ТЕС застосована при закріпленні високотоксичних концентрованих осадів, одержаних при очищенні, наприклад, стічних вод звалищ твердих побутових відходів (фільтрату). Отриманий при цьому матеріал є практично водонерозчинним і може бути використаний як будівельний матеріал нежитлового призначення. Ця ж зола є доброю сировиною для одержання діоксиду кремнію, вміст якого становить понад 65 %. Розроблений нами підхід дає змогу отримувати продукт високої чистоти, який знаходить широке застосування як такий, так і як вихідна сировина для одержання надчистого кремнію. Показано можливість застосування інших кремнієвмісних золових відходів для отримання діоксиду кремнію.

УДК 547.912:546.221

Адсорбційно-каталітичний спосіб глибокого знесірчення транспортних палив

В.І. Каишковський, Ю.В. Безуглий, В.П. Кисельов

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ органічного та нафтохімічного синтезу*

Сучасні вимоги до транспортних палив передбачають досить жорсткі нормативи до вмісту сірки. Крім транспортних проблем, слід враховувати також зростаючу потребу в паливах з низьким і ультранизьким вмістом сірки з метою використання в паливних елементах (нижче 10 ppm для оксидних твердопаливних елементів і нижче 1 ppm для протонно-обмінних мембранних паливних елементів). Найперспективнішими методами, які можуть забезпечити досягнення поставленої мети є адсорбційно-каталітичні. Це зумовлено, насамперед, тим, що сірка у цьому випадку представлена бенз-, дибензтіофенами та їх алкільними похідними, тобто сполуками, які іншими методами практично не видаляється. Ми відпрацювали спосіб глибокої десульфурізації транспортних палив з початковим високим або низьким вмістом сірки, який полягає в тому, що для глибокого знесірчення застосовують адсорбційно-каталітичну систему, в якій на першій стадії проводять змішування рідких палив з адсорбентом-каталізатором, наприклад монтморилонітом К-10, а на другій – змішування суспензії паливо-адсорбент-каталізатор та окиснювача (одного або суміші кількох), яким може бути наногідрат тривалентного заліза, біхромат або перманганат калію або оксиди азоту. Процес знесірчення проводили в реакторі з перемішуванням або в проточному, або проточно-циркуляційному реакторі з нерухомим шаром адсорбенту-каталізатора до окиснення сірковмісних компонентів палива і адсорбції продуктів окиснення цих компонентів на адсорбенті та відділення відпрацьованого адсорбенту-каталізатора з адсорбованими на ньому продуктами окиснення сірковмісних компонентів від очищеного палива.

Розроблений спосіб дає змогу досягти практично повного вилучення сірки із досліджуваних систем за рахунок окиснення метильної групи молекули сірковмісної сполуки з наступною адсорбцією окисненого продукту.

Ініціація біосинтезу вторинних метаболітів в культурі *in vitro* ряду лікарських рослин

Л.Г. Льошина, О.В. Булко, А.П. Галкін

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ біоінженерії*

Цілюща дія лікарських рослин на людський організм обумовлена наявністю в них біологічно активних речовин, які належать до продуктів спеціалізованого (вторинного) обміну. До основних класів вторинних метаболітів рослин входять алкалоїди, ізопреноїди й фенольні сполуки, у тому числі флавоноїди, глікозиди, вітаміни тощо. Структура цих речовин досить складна, що стає перешкодою для їх хімічного синтезу. Перевагою одержання біологічно активних речовин з культури клітин є екологічна чистота продукту, стерильність отриманих препаратів і незалежність вирощування від погодних і кліматичних умов.

Одним із методів підвищення вмісту вторинних метаболітів у культурі клітин є одержання культури генетично трансформованого коріння ("hair roots") рослини. Таку культуру ми отримали для барвінку рожевого (*Catharanthus roseus*), барвінку малого (*Vinca minor*) і наперстянки пурпурової (*Digitalis purpurea*) трансформацією листових експлантів різними штамами *Agrobacterium rhizogenes* (агробактеріальні штами люб'язно надані І.М. Кузовкіною, ІФР ім. К.А. Тімірязєва РАН).

Адвентивне коріння, що сформувалось після прояву ознак генетичної трансформації, проаналізовано за біохімічними параметрами на наявність вторинних метаболітів. У результаті виявлено підвищення біосинтезу алкалоїду вінкаміну для *V. minor* і глікозиду дигітоксину для *D. purpurea* у середньому на 30 %. Показано, що біомаса регенованих рослин перевищує біомасу нетрансформованих рослин у 2 рази.

УДК 546.+612.11-076:001.5

Дослідження взаємодії гідроксиапатитів з імуноглобуліном G та альбуміном методом MALDI-ToF

Є.В. Циличчук, Т.Ю. Громовий, В.М. Міщенко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Київ, вул. Наумова, 17*

Дослідження взаємодії білків плазми крові із штучними наночасточками актуальне з погляду створення і використання нових імплантатів.

Метою роботи було дослідження змін у молекулах імуноглобуліну (Ig G) та альбуміну людини після контакту (адсорбції) зі штучним і природним гідроксиапатитами методом мас-спектрометрії MALDI-ToF.

У роботі досліджували супернатант, отриманий після інкубації протягом визначеного часу (від 1 до 24 год) відповідних білків з гідроксиапатитами. Показано, що результатом взаємодії Ig G зі штучним гідроксиапатитом є утворення комплексів Ig G (та його фрагменти) з фрагментами гідроксиапатиту. Спостерігалось приєднання двох часточок останнього до молекули Ig G. Натомість утворення будь-яких комплексів у системах Ig G–природний гідроксиапатит, а також, альбумін–гідроксиапатит (природний і штучний) не спостерігалось. Утворення комплексів Ig G –фрагменти штучного гідроксиапатиту є результатом взаємодії Ig G з його поверхнею. При інкубуванні Ig G у супернатанті, утвореного після контакту з гідроксиапатитом, комплекси не виявлено. Взаємодія Ig G–гідроксиапатит відбувається також і за "легким" фрагментом імуноглобуліну (~ 23000 Da), який є антигензв'язувальним. Такий підхід може слугувати одним із критеріїв оцінки біологічної активності/пасивності штучних імплантатів.

Поиск новых ингибиторов фурина в ряду некоторых природных соединений

Т.В. Осадчук¹, В.К. Кибирев¹, О.Б. Вадзюк², М.М. Гаразд¹

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, отдел химии белков и пептидов;*

²*Институт биохимии им. А.В. Палладина НАН Украины*

Фермент фурин (КФ 3.4.21.75) является родственной субтилизину пропротеинконвертазой животных и важнейшей фармацевтической мишенью для синтеза ингибиторов, подавляющих развитие многих бактериальных и вирусных заболеваний человека.

Цель работы – поиск нового класса низкомолекулярных ингибиторов фурина непептидной природы в ряду биологически активных соединений, выделенных из растений, для чего проведен скрининг некоторых флавоноидов и продуктов растительного происхождения. Тестирование фурина показало, что исследуемые соединения действительно тормозят активность энзима. Найдено, что рутин, нарингин и другие гликозилированные флавоноиды, не содержащие в своей молекуле положительно заряженных группировок, отвечающих субстратной специфичности фурина, способны, однако, ингибировать фермент со значениями $K_i \sim 80\text{--}200$ мкМ. Построение графиков в координатах Лайнуивера–Бэрка показало, что, например, рутин ингибирует фермент конкурентно, а торможение нарингином имеет смешанный характер. Значения констант ингибитора K_i определяли из графиков Диксона, используя флуорогенный субстрат $\text{Woc-Arg-Val-Arg-Arg-AMC}$. Хотя исследованные нами флавоноиды проявляют лишь умеренную ингибиторную активность, изучение взаимосвязи между их структурой и ингибиторным эффектом может дать ценную информацию, необходимую для разработки более мощных ингибиторов фурина, отличающихся от пептидов иным молекулярным механизмом действия.

Динамическая прочность жидких спиртов в связи с их молекулярной структурой

В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, отдел гомогенного катализа и присадок к нефтепродуктам

Одним из недостатков этанольных моторных топлив, препятствующих широкому использованию их в бензиновых автомобильных двигателях, является низкая несущая способность. Эта проблема особенно острая для двигателей последнего поколения с раздельным впрыском топлива непосредственно в камеры сгорания. Несущая способность жидких смазочных материалов характеризует свойство жидкостей обеспечивать гидродинамический режим трения, при котором полное разделение контактных поверхностей обеспечивается за счет давления, самовозбуждаемого в смазочном слое при относительном перемещении поверхностей. При работе с этанольными топливами из-за износа и заклинивания быстро выходят из строя топливные насосы инжекторных двигателей.

В работе рассмотрена природа генерирования скачка давления – “масляного клина” в маловязких жидкостях при гидродинамическом режиме трения. Предложена и экспериментально подтверждена гипотеза, объясняющая динамическую несущую способность маловязких жидкостей дискретными гидравлическими ударами при торможении потоков молекул у контактной поверхности. Впервые экспериментально выявлена зависимость несущей способности различных классов жидких спиртов (одноатомных спиртов нормального строения, циклоспиртов, многоатомных спиртов) от структуры молекул. Полученные результаты объяснены с позиций динамической ориентации и ассоциации молекул в жидкости. Установлено, что введение в этанольное топливо присадок – ориентантов (наноразмерных полярных или легко поляризующихся молекул) в малых концентрациях позволяет в 4–5 раз повысить несущую способность такого топлива. В качестве таких присадок к этанольному топливу Е85 исследованы металлокомплексные соединения, длинноцепные карбоновые кислоты и нанокарбоновые кластеры фуллерена. Показано, что зависимости несущей способности топлива от концентрации этих присадок имеют вид кривой с насыщением. Оптимальное значение концентрации присадки, при которой достигается максимальная величина несущей способности дисперсионной среды, зависит от индуцированного дипольного момента молекулы присадки. Для кластеров фуллерена, наведенный дипольный момент которых составляет сотни дебаев, максимальная несущая способность топлива наблюдалась при массовой доле присадки 0,02–0,05 %. Для металлокомплексной присадки диалкилдитиофосфата цинка и длинноцепных карбоновых молекул, дипольный момент которых составляет порядка нескольких дебаев, массовая доля на порядок больше и соответствует 0,2–0,5 мас. %.

Нові аспекти технології очищення рідких радіоактивних відходів з об'єкту "Укриття"

Л.І. Руденко¹, В.Є. Хан², О.А. Гуменна¹, О.В. Джуґа¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
лабораторія очистки неструктурованих рідин;

²Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України

Розроблено принципову схему поводження з рідкими радіоактивними відходами (РРВ). Для ефективного зниження концентрації трансуранових елементів (ТУЕ) і урану пропонується виконання таких технологічних стадій: 1) застосування методу комплексоутворення ТУЕ і урану з водорозчинними фосфо- і гуанідинофосфатними олігоетерами, синтезованими в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України; 2) видалення утворених комплексів ТУЕ і урану з олігомерами методом ультрафільтрації; 3) окиснення вказаних комплексів ТУЕ і урану киснем в печі з розплавленими солями (на зразок пілотної установки на Білоярській АЕС). Органічна (спалована) частина комплексів (олігоетери) перетворюється у газові відходи, які після аерозольного очищення викидаються в атмосферу. Основна частина α -випромінюючих радіонуклідів концентрується у розплаві солей, який потім може перероблятися з виділенням ТУЕ і урану або відправлятися на захоронення у геологічні сховища після омонолічення солей.

Для суттєвого зменшення концентрації полімерних речовин (силаксинакрилатного зв'язуючого) пропонується метод, заснований на використанні оригінального коагулянту – флокулянту. Залишки органічних речовин окиснюються реактивом Фентона і перманганатом калію.

УДК 541.127/128: 547.689

Екзодральні фулерени (C₆₀) в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук

Є.В. Полункін¹, Т.М. Каменєва¹, Р.С. Жила¹, П.А. Трошин²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів;

²Інститут проблем хімічної фізики РАН

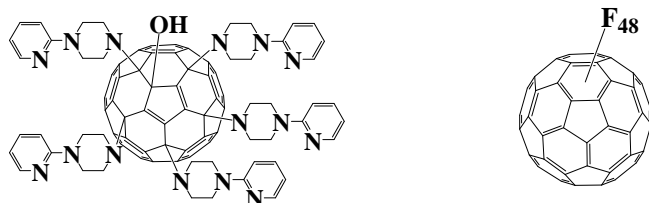
Раніше проведені нами дослідження виявили, що фулерен C₆₀ обриває ланцюги окиснення органічних сполук (бензиловий спирт, гексаметилтриамідофосфат, метилолеат, оливи, олії, біодизель) при 323–453 К, одночасно взаємодіючи з алкільними і пероксильними радикалами. Ініційоване окиснення бензилового спирту ми використали як метод дослідження реакційної здатності екзодральних фулеренів C₆₀ в актах обриву ланцюгів окиснення. Швидкість окиснення субстратів досліджували волюмометричним методом на газометричній установці за відомими методиками.

За даними кінетичних досліджень інгібування ініційованого окиснення бензилового спирту екзодральними фулеренами C₆₀ при 323 К визначено:

- стехіометричний характер обриву ланцюгів окиснення;
- константи швидкості обриву ланцюгів окиснення по алкільних радикалах;
- константи швидкості обриву ланцюгів окиснення по пероксильних радикалах;
- частки взаємодії інгібіторів з пероксильними радикалами за різних парціальних тисків кисню (0,02–0,1 МПа);
- бруто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення.

На основі отриманих результатів проведено аналіз залежності структура – антиоксидантна активність серед екзопохідних фулерену C₆₀.

Серед досліджених інгібіторів найбільшу ефективність в обриві ланцюгів окиснення бензилового спирту виявили екзомодифіковані фулерени такої структури:

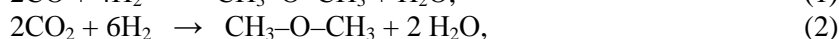


Дослідження взаємодій оксидів вуглецю з водою і воднем на мідно-цинкових контактах

Н.Ю. Хімач, В.О. Євдокименко, Д.С. Каменських, Р.В. Корж, В.А. Бортишевський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
лабораторія цеолітних каталізаторів та сорбентів*

Питання про перспективу одержання синтетичних моторних палив із синтез-газу було поставлене ще в минулому столітті, але й на сьогодні залишається відкритим. Стрімке зростання попиту на моторне паливо разом із вичерпуванням сировинних запасів нафти та подорожчанням природного газу привело до потреби пошуку альтернативи. Актуальним є розгляд можливості використання низькосортного вугілля та/або біовідновлювальних вуглеводнів як джерел синтез-газу. Основні реакції, що ідуть на мідно-цинкових контактах, представлені такими схемами рівнянь:



Дослідження взаємодії оксидів вуглецю з водою й воднем проводили з використанням промислового мідно-цинкового контакту типу СНМ-У в діапазоні температур 200–260 °С під тиском 4,0 МПа. Показано, що процес одержання диметилового етеру здійснювався при застосуванні як СО, так і при СО₂. Склад отриманого каталізатору при цьому не змінювався, але у випадку з СО₂ спостерігались загальне зниження маси продуктів (майже на порядок) і збільшення витрат водню. При заміні водню на воду в суміші з СО пригнічувалась реакція утворення диметилового етеру, а отримані продукти в основному склались із спиртів такого складу, мг/(л год): метанол – 0,15; етанол – 0,06; *n*-пропанол та *n*-бутанол – сліди. Утворювані продукти можуть бути використані як синтетичне дизельне паливо або як добавка до бензинів. Для дослідження реакції Будуара проведено гідротермальну обробку активованого вугілля, вуглецевмісних сполук за наявності біфункціонального алюмонікельмолібденового каталізатора під атмосферним тиском при 340 °С. Показано, що окиснення вуглецю й вуглецевмісної сполуки водою забезпечує утворення СО₂ і водню, які можна використовувати в процесі одержання диметилового етеру.

Отже, проведені дослідження відкривають можливість застосовувати Н₂О та СО₂, при тому що джерелом останнього може бути вугілля або/та вуглецевмісна сполука.

УДК 577.125.53

Участь фосфатидилхолінзалежних фосфоліпаз С у реакції рослин на дію патогенних бактерій

Покотило І.В.

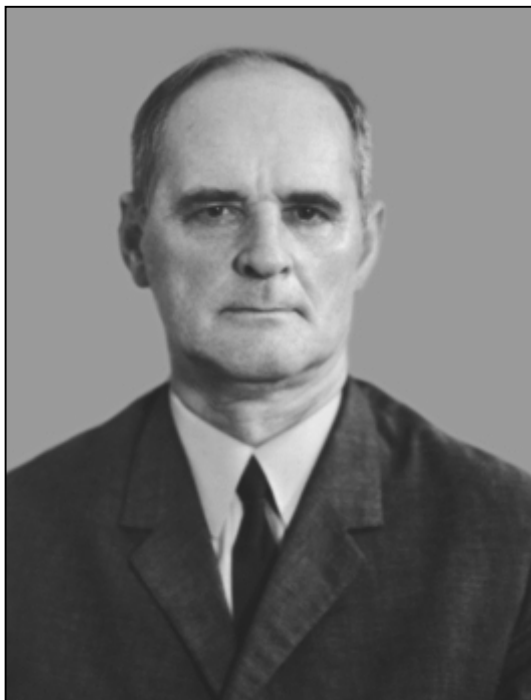
*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
відділ молекулярних механізмів регуляції метаболізму клітини*

Механізми внутрішньоклітинного сигналізування, що залучають продукти каталізу фосфоліпідів за участю фосфоліпаз, на сьогодні постають головними чинниками регуляції метаболізму клітин рослин як за фізіологічних умов, так і за умов дії стресових факторів. Дослідження з використанням флуоресцентно-міченого субстрату дали змогу встановити, що діацилгліцерол (ДАГ) є продуктом конверсії фосфатидилхоліну за участю фосфатидилхолінзалежних фосфоліпаз С (ФХ-ФЛС), ферментів, залучених до регуляції протеїнкінази С ссавців, але які лише нещодавно ідентифіковані у рослин.

Продемонстровано швидку зміну рівня ДАГ у культурах клітин тютюну та арабідопсису за умов впливу неспецифічних елісаторів ліпополісахаридів і термо-інактивованих бактерій *Pseudomonas syringae*, а також за дії специфічного N-кінцевого 22-амінокислотного пептиду флагеліну. Дія фітогормонів саліцилової кислоти і метилжасмонату, залучених до процесів регуляції взаємодій рослина-патоген, також впливали на активність продукції ДАГ. Показано, що мутантні рослини арабідопсису з нокаутованими генами ФХ-ФЛС характеризувались достовірно зниженим рівнем стійкості до атаки патогенних бактерій.

У дослідженні розглядається можлива участь ФХ-ФЛС як нового компонента рослинного фосфоліпазного сигналізування, залученого до регуляції клітинних захисних механізмів, спрямованих на захист проти дії патогенів.

К 100-летию со дня рождения Виктора Степановича Гутыри



ВЫСОКООКТАНОВАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПОБЕДЫ

В первой половине 1942 г., несмотря на тяжелые военные условия, в СССР наметился рост производства авиационной техники. В этих условиях нефтеперерабатывающая промышленность должна была срочно увеличить выпуск высокооктанового авиационного топлива. По указанию наркома И.К. Седина осенью 1941 г. на Бакинском заводе им. И.В. Сталина была пущена в эксплуатацию первая этилирующая установка для получения высокооктанового бензина по методу компаундирования так называемого товарного бензина с высокооктановыми компонентами, в первую очередь с этиловой жидкостью. Однако снижение объемов поступления сырой нефти на переработку и дефицит этилирующей жидкости поставили перед инженерно-техническим составом завода новую сложную задачу. В итоге выпуск высокооктановых бензинов увеличился за счет перевода части установок атмосферной перегонки нефти на вторичную перегонку бензина широкой фракции, которая предварительно подвергалась плюмбитно-кислотно-щелочной очистке. Кроме того, ряд установок термического крекинга был переведен на процесс реформинга низкооктановых топлив.

Приказом И.К. Седина от 14 июля 1942 г. в Наркомнефти для координации деятельности предприятий и организаций отрасли по увеличению объемов производства высокооктановых бензинов была создана специальная группа во главе с Ф.И. Волынцевым. Вскоре напряженная и самоотверженная работа сотрудников Наркомата принесла плоды и работа М. Горелика, **В. Гутыри**, А. Маркина, Л. Самойлова, Б. Рыбака **“Разработка и внедрение комбинированной жидкофазной очистки со вторичной перегонкой широких бензиновых фракций низкооктановых нефтей с целью увеличения выработки авиационных бензинов”** была удостоена Сталинской премии (*Из истории нефтяной промышленности СССР*). Такое объемное отступление не случайно. Чтобы понять цену этой премии, нужно окунуться в то время, время военного лихолетья, время жесточайшего контроля и надзора, когда вместо признания можно было легко получить нечто иное. Возможно, именно эта награда определила будущее Виктора Степановича Гутыри, родившегося 11 сентября 1910 г. в с. Синявское Ростовской обл.

Среднее образование Виктор Степанович получил в Баку, куда его родители переехали в 1923 г., а в 1928 г. стал студентом Азербайджанского политехнического института.

Именно здесь появилась первая научная работа будущего ученого **“Применение газообразного аммиака для количественного определения алюминия”**. В 1932 г. В.С. Гутыря – младший научный сотрудник Азербайджанского института нефтяной промышленности (АзНИИ НП) Миннефтехимпрома СССР, а через пять лет в возрасте 27 лет – заместитель директора по науке этого же института, который по праву считался одним из крупнейших отраслевых институтов СССР.

Столь стремительной научной и административной карьере В.С. Гутыря обязан своей неумной творческой увлеченности, редкой организованности и работоспособности, высочайшей научной эрудиции, принципиальности и высокой требовательности к себе. Результаты не заставили себя долго ждать. В течение 1932–1935 гг. было создано первое в СССР полупромышленное производство синтетического этилового спирта в комплексе с установкой выделения этилена высокой концентрации из газов пиролиза методом холодного фракционирования и намечены пути получения других алифатических спиртов, в частности изопропилового спирта. А в 1936 г. за разработку и внедрение промышленной технологии синтеза этилового спирта из нефтяных газов В.С. Гутыря был награжден орденом “Знак Почета”. Напомним, что этот орден учрежден для награждения за высокие достижения в **производстве, научно-исследовательской**, государственной, социально-культурной, спортивной и иной общественно полезной деятельности, а также за проявления

гражданской доблести. Целиком заслуженная награда, учитывая резкий рост производства синтетического каучука в предвоенные и военные годы и растущие, в связи с этим потребности в этаноле.

В 1938 г. В.С. Гутыре была присвоена ученая степень кандидата технических наук без защиты диссертации (по совокупности работ), а в 1944 г. он защитил докторскую диссертацию и в этом же году получил звание профессора.

Усилия коллектива АзНИИ НП и лично В.С. Гутыри в предвоенные и военные годы всецело сосредоточены на решении задач оборонного значения. Успешное выполнение задания по изготовлению зажигательных противотанковых смесей; разработка в короткие сроки рецептуры горючих композиций; усовершенствование зажигательных приспособлений; организация на Бакинских предприятиях производства зажигательных бутылок; разработка и промышленная реализация метода получения мононитротолуола из природных ароматических углеводородов и бензинов Бакинских нефтей; разработка технологии получения и организация выпуска тротила; запуск производства водорода для азростатов заграждения – вот далеко не полный перечень работ, выполненных силами небольшого коллектива, возглавляемого В.С. Гутырей. За вклад в оборону страны в мае 1942 г. молодого ученого награждают орденом Ленина – высшей наградой СССР за особо выдающиеся заслуги.

После окончания Великой Отечественной войны В.С. Гутыря возглавил исследования процессов превращения углеводородов на алюмосиликатных катализаторах и уже в 1948 г. начато строительство и освоение опытно-промышленной установки парофазного каталитического крекинга в кипящем слое мелкодисперсного катализатора. В 1949 г. В.С. Гутыря был избран академиком АН АЗССР и награжден вторым орденом “Знак Почета”. Способность В.С. Гутыри видеть проблему через взаимосвязь и развитие явлений практически всегда приводили к ее решению. Не стал исключением и разработанный процесс крекинга, который увидел свет в 1953 г. Практически одновременно с введением в эксплуатацию первой в Советском Союзе промышленной установки крекинга была введена в строй и катализаторная фабрика, призванная производить микросферический катализатор крекинга. В этом же году Виктор Степанович за большие трудовые заслуги в области производства, науки был награжден орденом Трудового Красного Знамени и избран членом-корреспондентом АН СССР.

Пятидесятые годы ознаменовались новыми достижениями ученого. Результатом глубоких исследований процессов переработки мазутов, гудронов, крекинговых остатков стала разработка промышленной технологии двухступенчатого крекинга тяжелых нефтяных остатков. Комплексная технология контактно-каталитической переработки татарских сернистых нефтей; процесс комбинированной каталитической переработки мазутов; одноступенчатый каталитической крекинг нефти в кипящем слое мелкодисперсного алюмосиликатного катализатора; разработка и промышленное внедрение метода сернокислотного алкилирования бензола пропиленом; процессы термического и каталитического дегидрирования углеводородов – вот далеко не полный перечень научных интересов В.С. Гутыри в то время.

В 1954 г. В.С. Гутыря был назначен начальником Технического управления, избран председателем Технического совета и членом коллегии Министерства нефтяной промышленности АЗССР.

С апреля 1959 г. началась новая страница плодотворной научной деятельности Виктора Степановича. Академией наук УССР он был приглашен для работы во вновь организованном Институте полимеров и мономеров АН УССР (ныне – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины), работы непростой, связанной с формированием научного направления, подбором научных кадров, материальным обеспечением, строительством экспериментальной и опытной базы. Организаторский талант и умение находить выход из сложных ситуаций помогли В.С. Гутыре совместно с коллегами решить поставленные вопросы. Всецело отданный нефтехимии, ученый не изменил себе и на новом месте. В институте по его инициативе создается отдел химии нефти, который явился базой для становления и развития нефтехимического направления в Украине. Исследования химического состава бензиновых и керосин-газойлевых фракций украинского нефтяного сырья, начатые в отделе химии нефти, легли в основу научного направления Сектора нефтехимии, созданного в составе ИХВС и ставшего единственным в АН УССР подразделением нефтехимического профиля. Последнему суждено было впоследствии трансформироваться в Отделение нефтехимии при Институте физико-органической химии и углехимии АН УССР, а затем войти в состав Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.

В 1961 г. В.С. Гутыря был избран действительным членом АН УССР и членом Президиума АН УССР, а с 1963 по 1974 г. избирался вице-президентом АН УССР.

Работая в Киеве, Виктор Степанович инициировал ряд работ, ставших самостоятельными научными направлениями созданных им научных школ. Особого внимания заслуживают работы В.С. Гутыри и П.Н. Галича в области катализа на цеолитах, которые принадлежат к пионерским исследованиям и широко известны как у нас, так и за рубежом. Важнейшее значение для развития химии цеолитов имели исследования,

посвященные влиянию природы катионов на каталитические свойства цеолитов в реакциях алкилирования (трансалкилирования) и диспропорционирования. В результате этих работ впервые были сформулированы общие положения и специфические особенности катализа на цеолитах. Установлено определяющее влияние природы ионообменных катионов на формирование кислотности цеолитов и природу их каталитической активности, сформулирован важнейший для цеолитного катализа вывод о том, что высокую каталитическую активность цеолитов определяет наличие и тип кристаллической структуры. Эти работы стали основополагающими в развитии теории подбора цеолитных катализаторов для современных процессов нефтепереработки и нефтехимии. За разработку комплекса теоретических и прикладных исследований в области промышленного гетерогенного катализа В.С. Гутыря совместно с П.Н. Галичем в 1976 г. был удостоен премии АН УССР им. Л.В. Писаржевского. Дальнейшее развитие цеолитного направления позволило разработать два оригинальных отечественных процесса выделения *n*-алканов из бензиновых и керосиногазойлевых нефтяных фракций.

Широкую известность в СССР получили пионерские систематические исследования химии пятичленных циклических сульфонов – сульфолена и сульфолана и их производных, инициированные В.С. Гутырей. Дальнейшее развитие этих работ под руководством Т.Э. Безменовой позволило разработать практические способы получения препаратов для отделки хлопчатобумажных и льняных тканей, внедрить первый в отечественной практике протравитель семян сахарной свеклы и регулятор роста растений, создать биоцидный препарат для смазочно-охлаждающих жидкостей.

Исследования интенсификации добычи нефти и газа поверхностно-активными веществами нефтехимического происхождения, а также создание и организация промышленного производства изоляционных материалов для защиты трубопроводов от коррозии, начатые В.С. Гутырей, остаются актуальными и сегодня.

В 1959 г. Виктор Степанович принимал участие в работе Государственного экспертного совета Госплана УССР, избирался председателем общества “Знание” УССР. В 1960 г. он назначен членом Комитета по Ленинским и Государственным премиям СССР в области науки и техники при Совете Министров СССР. В разное время В.С. Гутыря являлся членом координационных советов и комиссий по различным научным направлениям: исполнял обязанности председателя Республиканской межведомственной комиссии по нефтепереработке и нефтехимии; председателя Океанографической комиссии АН УССР; руководителя Комиссии АН УССР по проблемам Мирового океана; заместителя председателя Научного совета по проблемам биосферы при Президиуме АН УССР; председателя Научно-инженерной комиссии Президиума АН УССР по вторичным методам добычи нефти.

Не менее впечатляющая и редакционно-издательская работа Виктора Степановича: председатель и член редакционно-издательского совета АН УССР, научный редактор 12 монографий, редактор либо член редколлегии 10 сборников.

Два ордена Ленина, орден Октябрьской революции, два ордена Трудового Красного Знамени, два ордена “Знак Почета”, пять медалей, звание лауреата Сталинской премии и премии им. Л.В. Писаржевского – знаковые вехи жизненного пути этого незаурядного Ученого. Ученого, беззаветно преданного науке, создавшего ряд научных направлений, воспитавшего плеяду талантливых последователей и продолжателей своих начинаний, прожившего жизнь обаятельным и ярким, скромным и добрым, интересным и остроумным человеком. 21 октября 1983 г. закончился жизненный путь В.С. Гутыри. Время неумолимо. Нет уже многих учеников Виктора Степановича, однако живут и продолжают развитие его идеи, начинания, добрые дела.

“Благословенной памяти профессора Гутыри Виктора Степановича, чей вклад в украинскую науку и день рождения отмечают его ученики, коллеги, почитатели и вся братия тех, кто с ним работал – ему принадлежит инициатива, внимание и поощрение тематики, которой мы живем и сегодня. Но больше всего – его магическая способность привлекать и удерживать в намеченной работе всех, всех... И все были рады следовать за ним. В 50-е годы, когда была начата процветающая ныне Индустрия Знаний, он руководил в НАШЕМ ГОРОДЕ большим научным коллективом. Затем его отозвали в Москву – Начальником Технического Управления Миннефтехимпрома СССР. Гений ученого, выдающиеся способности организатора и обаяние прекрасного человека – навсегда в нашей памяти. Начиная сегодня инициативу привлечения участников, мы делаем скромную попытку применить на деле то, чему мы были научены в те годы...”. Это оценка Ильи Элиовича, доктора технических наук, профессора Азербайджанской Государственной Нефтяной академии, озвучена им в 2009 г. Оценка без комментариев, потому что В.С. Гутыря, любя беззаветно науку, знал, чего хочет, поэтому стал Ученым. Он знал, как достичь желаемого и достигал его, поэтому получил Признание. Он посвятил свою жизнь служению всем, поэтому заслужил Память.

Внесок Г.О. Ковтуна у створення сучасної наукової школи з металокаталізу в Ніжинському державному університеті ім. Миколи Гоголя

В.В. Суховєєв, О.В. Москаленко, В.С. Пилявський



У травні 2010 року в Ніжинському державному університеті відбулася I Міжнародна конференція: „Координаційні сполуки: синтез та властивості”, яка була присвячена пам’яті члена-кореспондента НАН України, професора Ковтуна Григорія Олександровича.

Минуло уже понад два роки, як немає з нами цього талановитого вченого і педагога, заступника директора Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, професора кафедри хімії Ніжинського державного університету.

Якщо діяльність Г.О. Ковтуна як науковця відома широкому загалу вчених не тільки України, але й близького і далекого зарубіжжя, то як педагог-наставник Григорій Олександрович відомий вужчому колу науковців, хоча багатогранність постаті цієї талановитої та яскравої людини прослідковується у його наукових і педагогічних здобутках також у Ніжинській вищій школі. Він залишив велику науково-педагогічну спадщину в історії природничо-географічного факультету Ніжинського університету. Запровадивши академічні підходи до розкриття сучасних наукових проблем, він створив у цьому вищому навчальному закладі наукову школу з металокаталізу.

Вперше Григорій Олександрович побував на природничо-географічному факультеті НДУ в 1988 році на запрошення завідувача кафедри хімії професора Андрія Володимировича Домбровського з виступом із проблем сучасної нафтохімії перед викладачами Університету. Андрій Володимирович був деканом хімічного факультету Чернівецького університету, який закінчував Григорій Олександрович. Випускника і наставника об’єднували спільні наукові інтереси – металоконплексні сполуки (Андрій Володимирович досліджував у 70-ті роки 20 ст. хімію фероцену). Згодом Григорій Олександрович розвинув сформовані на той час підходи в застосуванні до процесів каталізу.

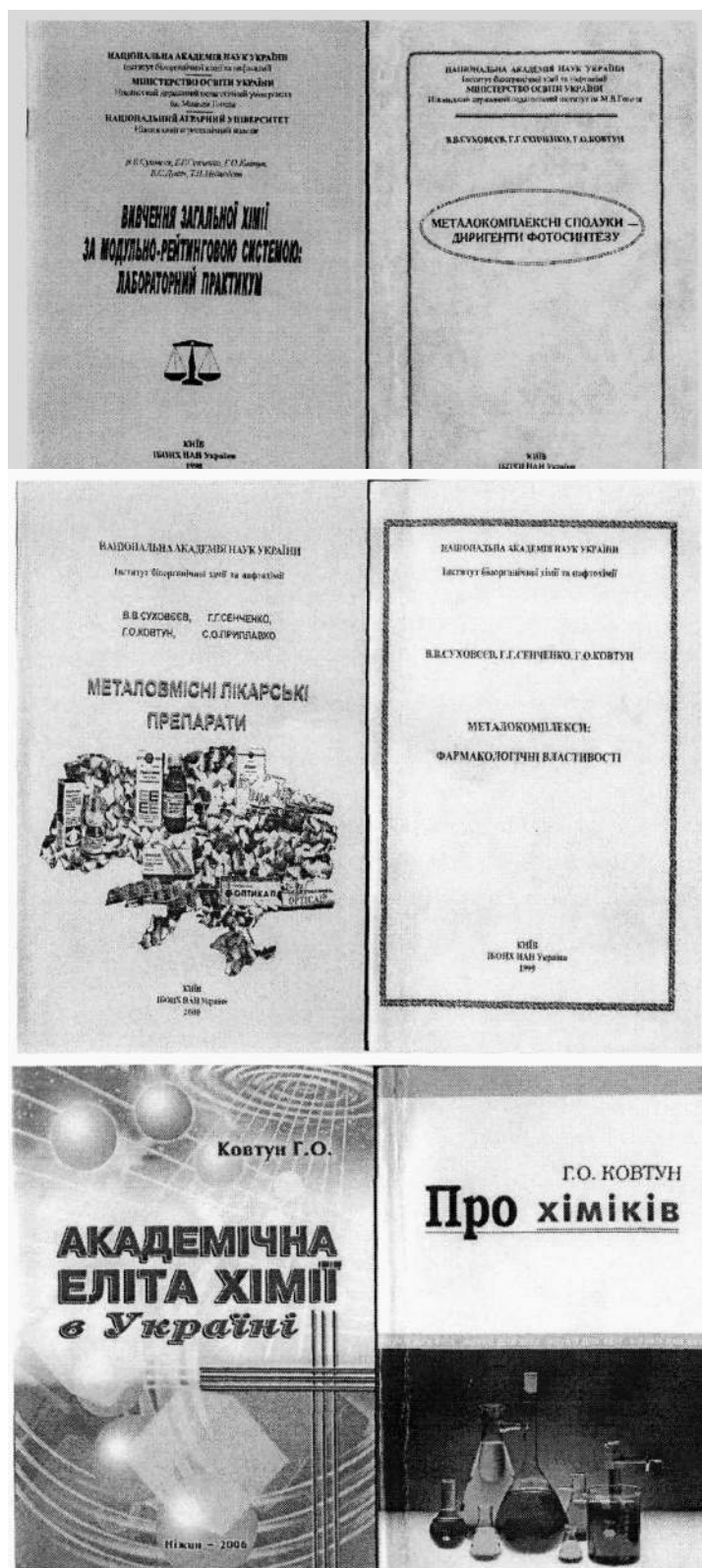
Уже перша доповідь Григорія Олександровича була настільки блискучою, що викладачі НДУ побачили не тільки знаного вже ученого, але й талановитого лектора, який умів зачарувати аудиторію своєю ерудицією, умінням відокремити основні наукові проблеми від другорядних. Легкий гумор робив розповідь цікавою і доступною для широкого загалу аудиторії.

З цієї першої зустрічі Григорій Олександрович гармонійно увійшов до колективу кафедри хімії, а своїм колегам він з гордістю відзначав, що працює в одному з найстаріших вузів України.

Спільні наукові інтереси викладачів кафедри хімії та відділу гомогенного каталізу і присадок до нафтопродуктів, який очолював Григорій Олександрович, дозволили укласти угоду про творче наукове співробітництво між кафедрою хімії НДУ і названим відділом Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії АН України.

У 1994 році на базі кафедр хімії та ботаніки НДУ створюється спільна науково-дослідна лабораторія НДУ та ІБОНХ НАН України, яку очолив доцент кафедри хімії В.В.Суховєєв, а науковим консультантом став Григорій Олександрович. Відкриття цієї спільної лабораторії дозволило не лише підняти рівень наукових досліджень кафедри, але й суттєво поліпшити науково-педагогічну діяльність і кадровий склад факультету.

На сьогодні на базі лабораторії, яка продовжує плідно працювати, виконано цілу низку спільних наукових проектів. Завдяки Григорію Олександровичу, на її базі підготовлено 1 докторську та чотири кандидатські дисертації, захищено понад 30 дипломних і магістерських робіт, виконано численні курсові та наукові роботи студентів. Найкращі випускники рекомендуються до продовження навчання в аспірантурі у провідних наукових центрах України. Підтримка молодих науковців серед студентів, магістрантів і викладачів дозволила сформувану цілу наукову школу з металоконплексного та металокластерного каталізу, яка склала викладацьке ядро не тільки кафедри хімії, але й факультету. Григорієм Олександровичем Ковтуном залишено цілу плеяду вихованців, які формують нині обличчя не лише НДУ, а й інших вищих навчальних закладів і наукових установ України та Росії.



На посадах професора кафедри хімії, наукового консультанта та провідного наукового співробітника НДІ НДУ, Григорій Олександрович плідно займався не лише науковою, а й навчальною та методичною роботою. Ним розроблено навчальні програми та спецкурси з основ нафтохімії, хімії металокомплексних сполук, історії хімії, хімічної освіти в Україні тощо. Разом з колективом НДІ НДУ він брав участь у написанні новаторських навчальних та наукових видань, а саме: “Вивчення загальної хімії за модульно-рейтинговою системою”, “Металокомплексні сполуки – диригенти фотосинтезу”, “Металокомплексні сполуки: фармакологічні властивості”, “Металовмісні лікарські препарати”. Його перу належать також книги “Академічна еліта хімії в Україні”, “Про хіміків” та інші, що популяризують вітчизняну хімію та українських хіміків.

Григорій Олександрович був одним із ініціаторів та членом редколегії наукових збірників “Наукові записки”, “Збірник наукових праць викладачів природничо-географічного факультету НДУ” тощо.

У 2002 році він ініціює проведення Домбровських хімічних читань, присвячених 90-річчю з дня народження А.В. Домбровського, стає співорганізатором і відповідальним редактором збірки наукових праць першої конференції “Актуальні питання органічної та елементоорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі”, яка була проведена у стінах НДУ.

Слід підкреслити, що наукова та педагогічна діяльність пов’язувала Григорія Олександровича не лише з Ніжинським державним університетом, а й з багатьма іншими вищими навчальними закладами України. Це, насамперед, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка і Національний авіаційний університет, де він читав лекційні курси, а також Національний університет „Львівська політехніка”, Харківський університет ім. В.Н. Каразіна, Чернівецький державний університет, Тернопільський національний педагогічний університет тощо. Але лише в Ніжинському університеті він залишив сучасну наукову хімічну школу науковців-однодумців.

Отже, Григорій Олександрович Ковтун залишив багатющу наукову та педагогічну спадщину, яка гідно репрезентує хімічну науку України світовій науковій спільноті. Ми сподіваємось, що його діяльність матиме продовження у роботах його учнів, порадником і наставником яких він був до останнього дня свого життя.

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 символы типа \sin , \max , \exp , \log , \lim , 0 (нуль), названия химических элементов набирать прямо, а не курсивом.

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

Прудис С.В. Синтез мезопористого кислотного оксида ZrO_2-SiO_2	1
Волошина Ю.Г., Меркотун В.К., Коновалов С.В., Манза И.А., Патриляк К.И. Кислотность цеолитных катализаторов алкилирования изобутана бутенами с селективно дезактивированной внешней поверхностью.....	6
Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Кащеев А.С. Изменение эффективности катализаторов крекинга вакуумного газойля в условиях технологии аэрозольного нанокатализа.....	10
Степанов А.В., Матусевич Г.Г., Полункин Е.В. Переработка углей термическим пиролизом.....	17
Дроздова Н.И., Свириденко В.Г., Хаданович А.В. Потенциометрическое изучение процессов гидроксокомплексообразования в растворах $Mn^{2+}-Cu^{2+}(Cd^{2+})-NO_3^- -H_2O$	22
Лявинец А.С., Андрийчук Ю.М. Тиосемикарбазоны ароматических альдегидов – ингибиторы распада кумен гидропероксида.....	27
Кашиковский В.И. Получение фурфурола из растительного сырья.....	31
Пилявский В.С., Полункин Е.В., Каменева Т.М. Динамическая несущая способность жидких спиртов.....	42
Бортышевский В.А., Каменских Д.С., Евдокименко В.О., Мельникова С.Л. Исследование протонпроводящих особенностей углеродных мембран при высоких температурах.....	47
Конюшенко В.П. Особенности сопряженного хлорирования ненасыщенных соединений в тонких пленках высокократной пены.....	51
Шкаранута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П. Оборудование для определяющих стадий производства адгезива.....	54
Бричка С.Я. Химия имоголитных нанотрубок. Часть 1. Синтез и структура.....	58
Поважный В.А., Головки Л.В. Носитель катализатора синтеза винилацетата на базе активированных антрацитов донецких месторождений.....	67
Федевич Е.В., Федевич О.Е., Жизневский В.М. Окисление изоамиленов на теллур-молибден-оксидных катализаторах.....	73
Выхрестюк Н.И., Дуброва О.А., Кашиковский В.И., Никуличева Н.А., Никитина Н.С., Скороход В.В., Ткаченко Д.А. Исследование нефтяных загрязнений грунтов и процессов их биологической утилизации методами экстракции, хроматографии, инфракрасной и масс-спектрометрии.....	78
XXV научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии (тезисы).....	94
К 100-летию со дня рождения академика Гутыри В.С.	106
Суховеев В.В., Москаленко О.В., Пилявский В.С. Вклад Г.А. Ковтуна в создание современной научной школы металлокатализа в Нежинском государственном университете им. Николая Гоголя.....	109
Правила для авторов.....	111

Зміст

Прудіус С.В. Синтез мезопористого кислотного оксиду ZrO_2-SiO_2	1
Волошина Ю.Г., Меркотун В.К., Коновалов С.В., Манза І.А., Патриляк К.І. Кислотність цеолітних каталізаторів алкілування ізобутану бутенами із селективно дезактивованою зовнішньою поверхнею	6
Глікін М.А., Кудрявцев С.О., Глікін І.М., Кащев О.С. Змінення ефективності каталізаторів крекінгу вакуумного газойля в умовах технології аерозольного нанокаталізу.....	10
Степанов А.В., Матусевич Г.Г., Полункін Є.В. Переробка вугілля термічним піролізом	17
Дроздова Н.І., Свириденко В.Г., Хаданович А.В. Потенціометричне дослідження процесів гідросокомплексоутворення у розчинах $Mn^{2+}-Cu^{2+}(Cd^{2+})-NO_3^- -H_2O$	22
Лявинець О.С., Андрійчук Ю.М. Тіосемікарбазони ароматичних альдегідів – інгібітори розпаду гідропероксиду кумену	27
Каишовський В.І. Одержання фурфуролу із рослинної сировини.....	31
Пилявський В.С., Полункін Є.В., Каменєва Т.М. Динамічна несуча здатність рідких спиртів	42
Бортишевський В.А., Каменських Д.С., Євдокименко В.О., Мельникова С.Л. Дослідження протонопровідних властивостей вуглецевих мембран за високих температур.....	47
Конюшенко В.П. Особливості спряженого хлорування ненасичених сполук у тонких плівках високократної піни	51
Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П. Обладнання для визначальних стадій виобництва адгезиву	54
Бричка С.Я. Хімія імоголітних нанотрубок. Частина 1. Синтез і структура	58
Поважний В.А., Головка Л.В. Носій каталізатора синтезу вінілацетату на базі активованих антрацитів донецьких родовищ	67
Федевич Є.В., Федевич О.Є., Жизневський В.М. Окиснення ізоаміленів на телур-молібден-оксидних каталізаторах	73
Вихрестюк М.І., Дуброва О.А., Каишовський В.І., Нікулічева Н.О., Нікітіна Н.С., Скороход В.В., Ткаченко Д.О. Дослідження нафтових забруднень ґрунту та процесів їх біологічної утилізації методами екстракції, хроматографії, інфрачервоної і мас-спектрометрії.....	78
XXV наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії (тези)	94
До 100-річчя від дня народження академіка Гутири В.С.	106
Суховєєв В.В., Москаленко О.В., Пилявський В.С. Внесок Г.О. Ковтуна у створення сучасної наукової школи з металокаталізу в Ніжинському державному університеті ім. Миколи Гоголя.....	109
Правила для авторів	111

Contents

<i>Prudius S.V.</i> Syntheses of mezoporous acid oxides ZrO_2-SiO_2	1
<i>Voloshyna Yu.G., Merkotoon V.K., Konovalov S.V., Manza I.A., Patrylak K.I.</i> Acidity of the ceolite catalysts of alkylation isobutane by butenes with selective deactivated external surface	6
<i>Glikin M.A., Kudriavtsev S.A., Glikina I.M., Kascheev A.S.</i> The changes of catalyst cracking efficiency of vacuum gasoil in condition of aerosol nanocatalysis technologies.....	10
<i>Stepanov A.V., Matusевич G.G., Polunkin E.V.</i> Processing of coal by thermal pyrolysis.....	17
<i>Drozdova N.I., Sviridenko V.G., Khadanovich A.V.</i> Potentiometric study of the processes of hydroxo complex formation in $Mn^{2+}-Cu^{2+}(Cd^{2+})-NO_3^- -H_2O$ solutions	22
<i>Lyavynets O.S., Andriychuk Yu.M.</i> Thiosemicarbazones of aromatic aldehydes – the inhibitors of the decomposition of cumene hydroperoxide	27
<i>Kashkovsky V.I.</i> Receipt of furfural from vegetative raw materials.....	31
<i>Piljavsky V.S., Polunkin E.V., Kameneva T.M.</i> The dynamic load-bearing capacity of liquid alcohols.....	42
<i>Bortyshevskyy V.A., Kamenskyh D.S., Yevdokymenko V.O., Melnykova S.L.</i> The investigation of the carbonic membranes' proton conductive properties under high temperature.....	47
<i>Konjushenko V.P.</i> Particularities of the associate chlorination of the unsaturated join in fine film high-expansion foam.....	51
<i>Shkaraputa L.M., Mitrokhina L.L., Morozova I.P.</i> Equipment for key stages of production of adhesiv	54
<i>Brichka S.Ja.</i> The Chemistry of imogolite nanotube A Part 1. Syntheses and structure.....	58
<i>Povazhny V.A., Golovko L.V.</i> Support of zinc acetate catalyst on the base of activated Donetsk anthracites.....	67
<i>Fedevich E.V., Fedevich O.E., Zhyznevsy V.M.</i> Oxidation of isoamilenes on tellurium-molibdenum-oxidic catalysts.....	73
<u>Vykhrystyuk M.I.</u> , <i>Dubrova E.A., Kashkovsky V.I., Nikulicheva N.O., Nikitina N.S., Skoroход V.V., Tkachenko D.O.</i> Research of the oil pollution of soils and processes of their biological utilization by methods of extraction, chromatography, infrared and mass-spectrometry	78
XXV bioorganic chemistry and petrochemistry scientific conference (theses)	94
The Centenary of Academician Gutirja V.S. birth	106
<i>Sukhoveev V.V., Moskalenko O.V., Pilyavskiy V.S.</i> The investment of G.A. Kovtun in making the modern scientific school of metalcatalysis in Nezhin state university of Nikolay Gogol	109
Regulations for authors.....	111