

*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: kataliz@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 подготовлен в Институте
биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины.

Напечатано в типографии
ООО “Лазурит-Полиграф”,
тел. (044) 417-21-70

Етаноліз ріпакової олії на модифікованих кремнеземах з поверхневими $-\text{SO}_3\text{H}$ -групами

С.І. Левицька, Д.В. Шістка, В.В. Брей

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

Досліджено стаціонарний процес переестерифікації ріпакової олії етанолом на синтезованих кремнеземах з поверхневими $-\text{SO}_3\text{H}$ -групами. Показано, що ці катализатори активніші, ніж Amberlyst 15. За даними рідинної хроматографії та ^{13}C ЯМР-спектроскопії конверсія олії досягає 100 % за 130 °С.

Основні недоліки гомогенно-каталітичної метанольної переестерифікації олій, яка є основою промислового виробництва біодизелю, – висока токсичність метанолу, проблема відокремлення цільового продукту від катализатора і побічних продуктів реакції та пов'язане з цим утворення значної кількості забруднених стічних вод [1]. З огляду на це, актуальним є пошук ефективних гетерогенних катализаторів і заміна метанолу етанолом, який є відновлювальною сировиною. Нині досліджено значну кількість твердих кислот і основ як катализатори [2], серед яких іонообмінні смоли із сульфогрупами виявились досить ефективними [3–6]. Так, конверсія олії в процесі метанолізу на Amberlyst 15 за 60 °С досягала 85 % із селективністю за метиловими естерами до 80 % [3]. У цій роботі представлено результати по етанолізу ріпакової олії на Amberlyst 15 і сульфовмісних кремнеземах, синтезованих різними способами.

Матеріали і методи досліджень

Синтез зразків силікагелів, які містили групи $-\text{SO}_3\text{H}$, проводили двома методами:

1) сульфуванням фенільних груп фенілсилікагелю хлорсульфоновою кислотою;

2) поліконденсацією фенолсульфофосфатної кислоти з формальдегідом на поверхні широкопористого силікагелю.

Для синтезу фенілсилікагелів використовували тетраетоксисилан (ТЕОС) (Aldrich) і фенілтриетоксисилан (Aldrich). Фенілсилікагелі отримували гідролізом сумісного водно-спиртового розчину ТЕОС і фенілтриетоксисилану (мольне співвідношення 3:1) за наявності соляної кислоти або гідроксиду амонію. Отримані гелі промивали декантацією до нейтрального рН, сушили за 120 °С, прокалювали за 200 °С. Сульфування фенілсилікагелів проводили хлорсульфоновою кислотою за кімнатної температури, після чого зразки промивали до негативної реакції на хлорид-іони, відфільтровували і сушили за 120 °С. Далі в тексті ці зразки будуть позначатися як СФ-SiO₂-1 (фенілсилікагель, отриманий за наявності HCl) і СФ-SiO₂-2 (фенілсилікагель, отриманий за наявності NH₄OH).

Для отримання сульфованих фенолформальдегідних олігомерів, нанесених на SiO₂, використовували силікагель КСК ($S_{\text{шт}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$; середній радіус пор 4,9 нм) і *n*-фенолсульфофосфатної кислоти, синтезовану на основі методики [7]. Необхідну кількість *n*-фенолсульфофосфатної кислоти за кімнатної температури розчиняли у 37 %-му формаліні, потім додавали ТЕОС або метилтриетоксисилан у мольному співвідношенні *n*-фенолсульфофосфатної кислота : силан = 1:0,2. Цими розчинами просочували силікагель і проводили термообробку за вибраних умов (120 °С протягом 20 год). Зразки відмивали етанолом для видалення легкорозчинних продуктів реакції і висушували за 120 °С. Далі в тексті ці зразки будуть позначатися як ФСК/SiO₂-1 (без додавання силану), ФСК/SiO₂-2 (з ТЕОС) і ФСК/SiO₂-3 (з метилтриетоксисиланом).

Питому поверхню і параметри пористої структури синтезованих зразків визначали з ізотерм адсорбції/десорбції азоту за методом БЕТ (установка Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer).

Для визначення загальної концентрації кислотних центрів використовували метод зворотнього титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків із розчину циклогексану, 0,05 М розчином соляної кислоти за наявності бромтимолового синього.

Для реакції переестерифікації використовували рафіновану ріпакову олію виробництва ВАТ “Ніжинський жиросполучення” і абсолютизований етанол. Згідно з даними хроматографічного аналізу, ця олія містить 98 % тригліцеридів. Процес проводили за 90–130 °С протягом 1,5–5,0 год в автоклавах із тефлоновими вкладишами (25 мл) при обертанні зі швидкістю 60 об/хв. В автоклав вміщували наважку (5–7 г) олії, відповідну кількість етанолу (мольне співвідношення олія: етанол – 1:6, 1:9, 1:14) і катализатора (15 % маси олії). Продукт відділяли від катализатора і випарювали за 70 °С для видалення надлишку етанолу. При цьому утворений гліцерин виділявся у окрему фазу.

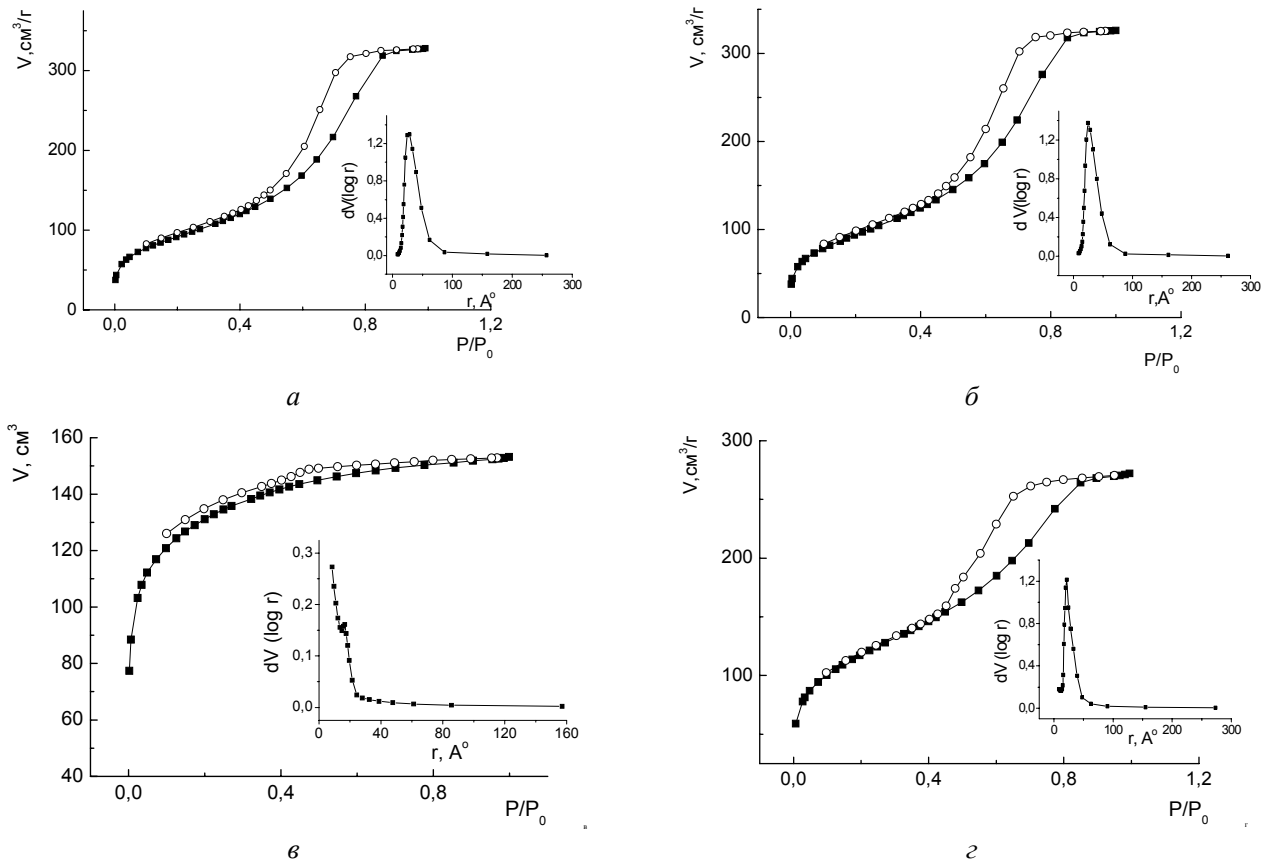


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту і розподіл пор за радіусами, розраховані за методом ВДН для зразків: ФСК/SiO₂-1 (а); ФСК/SiO₂-3 (б); СФ-SiO₂-1 (в); СФ-SiO₂-2 (г)

Продукти аналізували з використанням методу рідинної хроматографії високого тиску та ¹³C ЯМР-спектроскопії. Хроматограми знімали на приладі Waters System Brees Model 717 з рефрактометричним детектором, елюент – тетрагідрофуран / ацетонітрил, колонка Symetry C₁₈ 150 x 4,6 мм, наповнювач – силікагель 5 мкм. Конверсію олії розраховували за співвідношенням площі піків олії і продуктів реакції. Ідентифікацію продуктів реакції та оцінку конверсії олії і селективності етилових естерів вищих жирних кислот проводили на основі ¹³C ЯМР-спектрів, які записували на спектрометрі Bruker Avance 400. Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів

органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 наведено ізотерми адсорбції-десорбції азоту на зразках синтезованих сульфокремнеземів, а в таблиці – їх текстурні параметри, концентрацію кислотних центрів, дані щодо конверсії олії. Ізотерми зразків ФСК/SiO₂-1 (рис. 1, а), ФСК/SiO₂-3 (рис. 1, б), СФ-SiO₂-2 (рис. 1, г) є типовими для мезопористих систем, а ізотерма СФ-SiO₂-2 (рис. 1, в) – для мікропористих. Зразки, синтезовані методом нанесення активної фази на поверхню широкопористого силікагелю, характеризуються доволі високими значеннями питомої

Текстурні параметри, кислотність сульфокремнеземів і дані щодо конверсії ріпакової (130 °С, 3 год, олія : спирт = 1:14)

Зразок	Мас. частка нанесеної фази, %	S ₂ , м ² /Г	V _{пор} , см ³ /Г	r _{ср.} , нм	r _{ВДН} , нм	[H ⁺], ммоль/Г	Конверсія олії, %	Селективність за етиловими естерами, %
СФ-SiO ₂ -1	–	480	0,23	1,0	0,8	1,4	15	70
СФ-SiO ₂ -2	–	395	0,42	2,0	2,0	1,5	86	92
ФСК/SiO ₂ -1	24	330	0,51	3,0	2,5	1,4	95	91
ФСК/SiO ₂ -2	23	345	0,50	2,9	2,5	1,5	96	91
ФСК/SiO ₂ -3	25	335	0,51	3,0	2,5	1,4	100	96
Amberlyst 15 (Sigma-Aldrich)	–	53	0,40	–	–	4,7	58	86

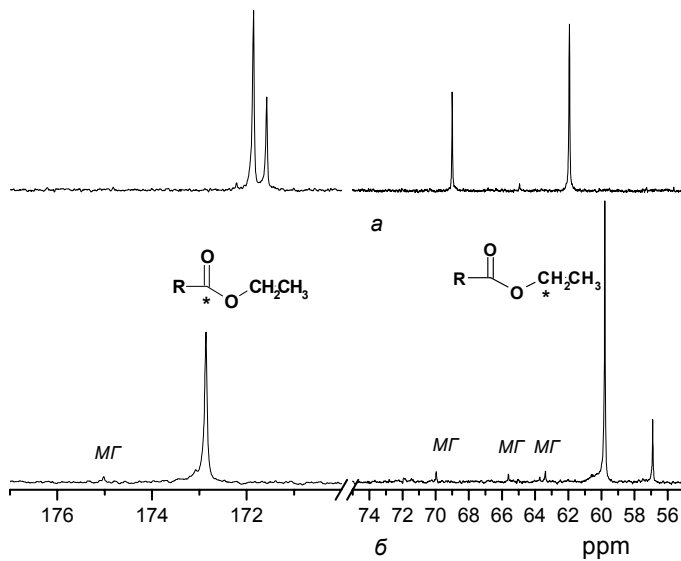


Рис. 2. Спектри ^{13}C ЯМР ріпакової олії (а) та продуктів її етанолізу на ФСК/SiO₂-3 (б) за 130 °С: МГ – моногліцерид

поверхні (330–345 м²/г), однаковим об'ємом (0,5 см³/г), подібним середнім радіусом пор (2,9–3,0 нм) (таблиця). Зразки сульфонованих фенілсилікагелів істотно відрізнялись за цими параметрами, зокрема СФ-SiO₂-2 мав приблизно вдвічі більші об'єм і середній радіус пор, ніж аналогічний зразок СФ-SiO₂-1, отриманий за наявністю соляної кислоти.

Для ідентифікації продуктів етанолізу олії, а саме етилових естерів жирних кислот і моно- і дигліцеридів, досить інформативним є аналіз зсуву та інтенсивності сигналів ядер ^{13}C в естерних групах при 172–175 і 61–72 м. д. Так, в ^{13}C ЯМР-спектрі ріпакової олії спостерігали сигнали карбоксильних груп за 172,6 і 172,2 м. д. і за 62,2 і 69,2 м. д., які відповідають атомам вуглецю гліцеринового фрагмента (рис. 2). У спектрі продуктів

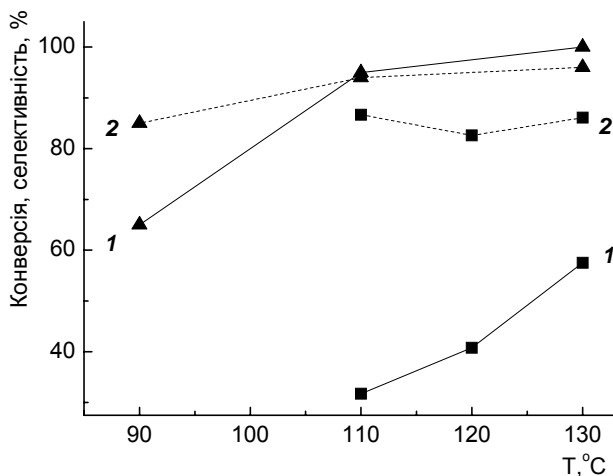


Рис. 3. Конверсія ріпакової олії (1) і селективність утворення етилових естерів (2) за різних температур на Amberlyst 15 (■) і ФСК/SiO₂-3 (▲) (тривалість реакції 3 год, співвідношення олія: спирт 1:14)

(рис. 2) з'являлись інтенсивні лінії етилового естера за 173,1 і 60,1 м. д. При цьому вищевказані сигнали вихідної олії практично зникали. Водночас фіксувались малоінтенсивні лінії за 174,5 м. д. і за 63,4; 65,1 і 70,2 м. д., що відповідають моногліцериду. Таким чином, під час етанолізу ріпакової олії на вивчених катализаторах, що містять –SO₃H-групи, утворюються переважно етилові естери жирних кислот з незначними домішками моногліцеридів як проміжних продуктів.

Усі синтезовані –SO₃H-вмісні кремнеземи, за виключенням СФ-SiO₂-1, за однакових умов експерименту виявили вищу активність в процесі етанолізу, ніж Amberlyst 15 (таблиця). За 110–130 °С конверсія олії на цій сульфосмолі становила 32–58 % (рис. 3) із селективністю по етиловому естеру 82–86 %. Ці значення менші за конверсію на сульфосмолах, які спостерігали автори [3, 6] в процесах переестерифікації олій з метанолом, але перевищують конверсію триолеїну в процесі його етанолізу на сульфокатіоніті РК 208 [8]. Також слід зазначити, що синтезовані сульфокремнеземи та Amberlyst 15 ефективніше катализують реакцію переестерифікації ріпакової олії з етанолом в порівняно з іншими твердими кислотами. Так, в аналогічних умовах проведення експерименту конверсія олії на сильноокислотних WO₃/ZrO₂-SiO₂ та ZrO₂-SiO₂ оксидах за 120 °С становила усього 7–5 %.

Зазначимо, що каталітична активність зразків сульфокремнезему в досліджуваному процесі істотно відрізняється, хоча значення концентрації їх кислотних центрів подібні (таблиця). Конверсія олії на мікропористому зразку СФ-SiO₂-1 (таблиця) майже в 5 разів

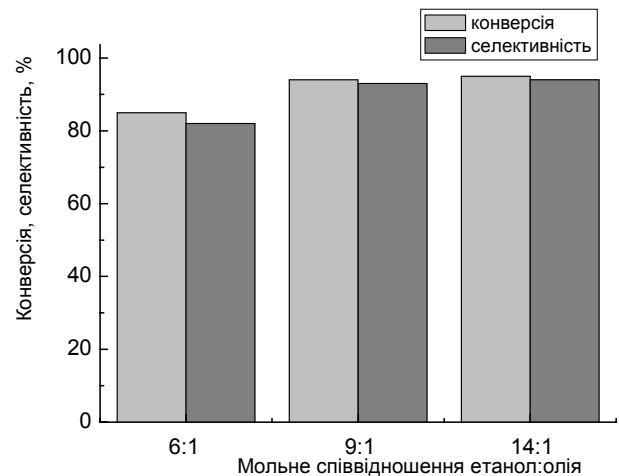


Рис. 4. Конверсія ріпакової олії та селективність утворення етилових естерів за різного мольного співвідношення олія:етанол на ФСК/SiO₂-3 (110 °С, 3 год)

менша, ніж на подібному за хімічним складом мезопористому СФ-SiO₂-2, що свідчить про значний вплив розміру пор каталізатора на його активність в реакціях алкоголізу достатньо великих молекул тригліцеридів.

Кращі результати показали зразки, в яких активна сульфогеніформальдегідна фаза була нанесена SiO₂. Конверсія олії на них досягала 95–100 % за 110–130 °С (таблиця, рис. 3). Досить різке зменшення конверсії до 65 % на найактивнішому ФСК/SiO₂-3 спостерігали в разі зниження температури до 90 °С (рис. 3). При збільшенні часу реакції до 5 год конверсія зростала до 72 %. Таким чином, високий вихід цільового продукту спостерігали за 110–130 °С.

Досліджено вплив зміни мольного співвідношення олії: етанол на конверсію олії та селективність утворення етилових естерів. Триразовий надлишок етанолу (співвідношення 1:9) є достатнім для забезпечення високої конверсії олії (рис. 4).

Експерименти зі стабільності роботи синтезованих каталізаторів показали, що для всіх зразків у разі повторного використання спостерігали зниження активності. На Amberlyst 15 за 110 °С конверсія олії становила 32 %, при повторному використанні – 21, а під час третього циклу – 15 %, тобто за два цикли роботи ця сульфосмола втрачала приблизно половину своєї активності. Для сульфогеніформальдегідно СФ-SiO₂-2 відповідні значення конверсії були вищими: 53, 29 і 20 %. На найактивнішому ФСК/SiO₂-3 з нанесеною сульфогеніформальдегідною фазою конверсія олії у другому циклі роботи каталізатора дорівнювала 66 %.

Відомо, що сірчану кислоту і контакти Твітчела, які отримують сульфонуванням сумішей жирних кислот з бензолом або нафталіном, давно використовують для

гідролізу олій [9], зокрема при виробництві мила. Наведені дані підтверджують, що сульфогені є специфічним каталізатором реакцій гідролізу та алкоголізу естерних груп тригліцеридів.

Таким чином, встановлено, що синтезовані кремнеземи, які містяться на поверхні –SO₃H-групи, ефективно каталізують етанолізу ріпакової олії з конверсією 95–100 % за 110–130 °С.

1. Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., *Каталіз и нефтехимия*, 2009, (17), 87–95.
2. Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K., *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 2151–2161.
3. Reis S.C., Lachter E.R., Nascimento R.S., et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2005, **82** (9), 661–665.
4. Yun L., Ling W., *Chem. and Technol. of Fuels and Oils*, 2009, **45** (6), 417–423.
5. Feng Y., He B., Cao Y., Li J. et al., *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1518–1521.
6. Lopes D.E., Goodwin Jr. J.G., Bruce D.A., Lotero E., *Appl. Catal., A*, 2005, **295** (2), 97–105.
7. Юрьев Ю.К., *Практические работы по органической химии*, Под ред. Г.С. Гольденберга, Москва, Изд-во Моск. ун-та, 1961.
8. Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H. et al., *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 416–421.
9. Неницеску К.Д., *Органическая химия*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1962, Т. 1.

Надійшла до редакції 16.09.2011 р.

Этанолиз рапсового масла на модифицированных кремнеземах с поверхностными $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами

С.И. Левицкая, Д.В. Шистка, В.В. Брей

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

Изучен стационарный процесс переэтерификации рапсового масла этанолом на синтезированных кремнеземах с поверхностными $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами. Показано, что эти катализаторы более активны, чем Amberlyst 15. По данным жидкостной хроматографии и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, конверсия масла достигает 100 % при 130 °С.

Ethanolysis of rapeseed oil on modified silica samples with surface $-\text{SO}_3\text{H}$ -groups

S.I. Levitska, D.V. Shistka, V.V. Brei

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

A steady-state process of rapeseed oil transesterification with ethanol over synthesized silica samples with surface $-\text{SO}_3\text{H}$ -groups has been studied. It has been shown that these catalysts are more active than Amberlyst 15. According to liquid chromatography and ^{13}C NMR analysis, oil conversion achieves 100 % at 130 °C.

Теория Дж.А. Ола и гетерогенный катализ

К.И. Патриляк, Л.К. Патриляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; тел. 559-70-93; факс: (044) 559-98-00

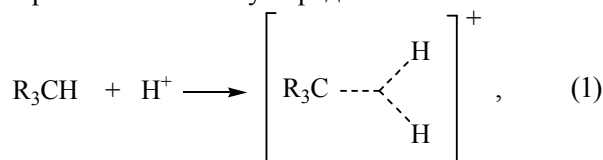
Проанализированы первоисточники, из которых вытекает, что идеи Дж.А. Ола, окончательно сформулированные в 1973 г. для суперкислотного гомогенного катализа, внедрены в гетерогенный катализ в 1982 г. На примере гетерогенно-каталитических реакций крекинга углеводородов различных классов, алкилирования изобутана бутенами, ароматизации и изомеризации *n*-гексана, диспропорционирования толуола показано, что с учетом силы кислотности, стерических и кинетических факторов теория Ола является весьма продуктивной для всего спектра карбоний-ионных превращений углеводородов на твердых катализаторах с точки зрения раскрытия механизмов этих превращений.

Введение

Теория лауреата Нобелевской премии 1994 г. Джорджа А. Ола стала поворотной вехой в органической химии, в частности химии углеводородов. Она сняла ряд важных затруднений и противоречий, присутствующих в прежних теориях. Например, неразрешимая проблема прежних теорий каталитического крекинга – зарождение реакции, требовавшей наличия олефиновых молекул в крекируемом сырье или льюисовских кислотных центров на катализаторе для обеспечения образования карбокатионов как начала цепного превращения – оказалась легкоразрешимой в рамках теории Ола [1–5], согласно которой возникновение карбокатионов возможно непосредственно из насыщенных структур, что кроме преодоления затруднений более ранних теорий крекинга позволило рассматривать эти структуры как активные компоненты реакционных систем.

Теория Ола базируется на экспериментальных данных по превращению главным образом углеводородов в присутствии таких жидких суперкислотных систем, как HF–SbF₅ в SO₂ClF, FSO₃H–SbF₅ в SO₂ClF и некоторых других при низких (–50... –80 °C) температурах.

Основой теории Ола является представление об образовании в указанных условиях карбониевого иона с двухэлектронной трехцентровой связью и пентакоординированным атомом углерода:



где R – углеродсодержащие группы или водород.

При этом атаке протона подвергаются не атомы H или C в углеводородной молекуле, а связи C–H или C–C.

В общем случае реакционная способность связей, например к протонированию, уменьшается в ряду *третичная C–H* > *C–C* > *вторичная C–H* >> *первичная C–H*.

Однако относительная реакционная способность данных связей сильно зависит от стерических факторов, определяемых природой как катализатора, так и углеводорода. Например, в случае суперкислотной композиции FSO₃H–SbF₅ в SO₂ClF протонируется преимущественно третичная C–H-связь, тогда как при использовании более компактной молекулярной структуры HF–SbF₅ в качестве суперкислоты, наблюдается главным образом протолиз C–C-связей [4]. При метилировании разветвленных алканов метилфторидом сурьмы CH₃F–SbF₅ даже вторичная и первичная связи C–H проявляют более высокую реакционную способность, чем связь C–C [3]. Поэтому весьма важным представляется вывод [4], что не только C–C-, но и C–H-связи всех типов (т. е. третичные, вторичные и первичные) демонстрируют существенную реакционную способность в электрофильных реакциях в целом и в реакциях протолиза в частности. Более того, для некоторых суперкислотных систем обнаружена [5] легкость протолиза именно первичных связей. Особое ударение сделано [4] на том, что природа каждой системы (например, наличие стерических препятствий) может влиять на относительную реакционную способность связей вплоть до изменения порядка этой способности. В связи с этим относительную реакционную способность связей некоторой конкретной реакционной системы следует увязывать с ее спецификой, подразумевая не только стерические, но и кинетические факторы [1].

Основным ориентиром для суждения о механизме протекания того или иного превращения Дж.А. Ола выбрал распределение продуктов реакции. В частности, отмечается, что реальный состав продуктов алкилирования изобутана пропеном или бутенами не соответствует составу, прогнозируемому на основе механизма Шмерлинга [2, 5], прочно утвердившегося в теории реакции алкилирования изопарафиновых углеводородов олефинами.

Условия осуществления экспериментов Дж.А. Ола

с сотрудниками весьма далеки от реальных условий реализации таких каталитических процессов, как крекинг нефтяных фракций, изомеризация нормальных парафинов, упомянутое алкилирование изопарафинов олефинами и других, т. е. процессов, осуществляемых на твердых кислотных катализаторах. Тем не менее, значимость идей Дж.А. Ола для кислотного гетерогенного катализа, прежде всего для каталитического крекинга, была понята довольно рано. Обычно приоритет связывают с именами Гаага и Дессау [6–8], опубликовавшими работу [9] в 1984 г. Однако справедливости ради следует подчеркнуть, что пионером внедрения идей Дж.А. Ола в каталитический крекинг был С.Н. Хаджиев [10]: два факта позволили ему перенести подходы Дж.А. Ола прежде всего на природу активации молекул всех классов углеводородов при их крекинге в присутствии цеолитных катализаторов.

Первый факт – глубокая аналогия в составе продуктов превращения углеводородов в системах Ола при указанных выше условиях и в углеводородных системах при высоких температурах на цеолитах, второй – кислотная природа цеолитов, используемых в качестве катализаторов.

Таким образом, именно С.Н. Хаджиев на основе идей Дж.А. Ола преодолел основное затруднение прежних теорий каталитического крекинга.

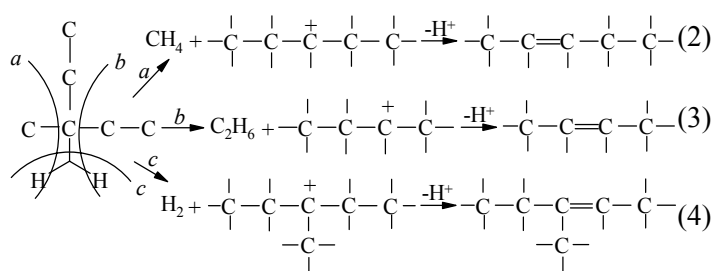
Гааг и Дессау [9] предложили конкретные механизмы распада карбониевых ионов с пентакоординированным атомом углерода (неклассических карбокатионов), отличные от β -распада в теории классических карбокатионов.

Целью настоящей работы является анализ особенностей, которые обычно не учитываются при применении теории Ола к карбоний-ионным гетерогенно-каталитическим превращениям углеводородов.

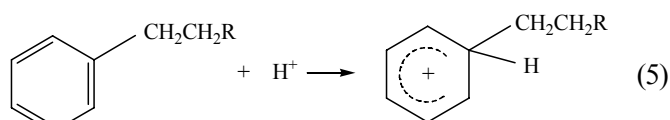
Каталитический крекинг

Разным аспектам реакций расщепления углеводородов из-за их большой значимости посвящено много работ. Ограничимся рассмотрением тех из них, в которые проанализированы механизмы крекинга в связи с теорией Ола.

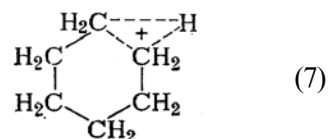
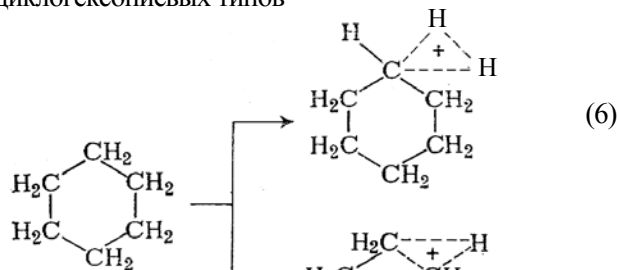
По мнению Гаага и Дессау, неклассический карбониевый ион, образовавшийся вследствие протонирования 3-метилпентана, распадается по трем возможным направлениям с разрывом связей при заряженном атоме углерода [7–9]:



Для алкилароматических углеводородов предполагается [10] протонирование положения 1:



При активации нафтенов постулировано [10] образование карбониевых ионов Н-циклогексониевого и С-циклогексониевых типов



которые в результате разрыва С–Н- или С–С-связей могут превращаться в циклические или линейные карбониевые ионы.

Уравнения (2)–(5) написаны, как нам кажется, без учета той существенной особенности, которая определяющим образом может влиять на механизмы превращения различных классов углеводородов на твердых, в частности цеолитных, катализаторах. Эта особенность состоит в том, что превращения осуществляются в пространственно весьма стесненной пористой системе катализатора в отличие от пространственно свободной системы растворов суперкислот, хотя даже для этих жидких систем, как уже говорилось, возможно изменение реакционной способности С–Н-связей в результате возникновения стерических затруднений.

В связи с этим активация изоалканов протонированием связи С–Н при третичном атоме углерода, от чего отталкиваются схемы (2)–(4), может не быть доминирующим направлением атаки протона, поскольку данная связь в значительной степени экранирована другими фрагментами молекулы 3-метилпентана. Более вероятной представляется активация С–Н-связей метильных групп, расположенных в непосредственной близости к кислотному центру катализатора.

В работе [11] высказана мысль о возможном перемещении протона от метильной группы по углеводородной цепочке к метиленовым группам в зависимости от силы кислотного центра: чем выше последняя, тем дальше кислотный центр может “отпускать” протон от позиции первоначальной атаки. Продолжая данную мысль, можно предположить перемещение протона и к метиновой группе с реализацией расщепления активированной молекулы по Гаагу и Дессау, но это следует рассматривать не как общий, а как частный случай.

По стерическим же соображениям не вполне убедительно представление о протонировании алкилароматических углеводородов по положению 1, т. е. по связи С–С между бензольным ядром и алкильной группой, уравнение (5). Данная связь, несмотря на со-

средоточение на ней избыточной электронной плотности [12], также не является самой доступной в молекулах алкилбензолов. Значительно более доступны метиновая группа ядра в *para*-положении и терминальная метильная группа алкильного радикала благодаря возможности непосредственного их контакта с активным центром катализатора. Учитывая возможность упомянутого перемещения протона в пределах активированной молекулы, легко прийти к реально наблюдаемому набору продуктов крекинга, например кумола [13–16].

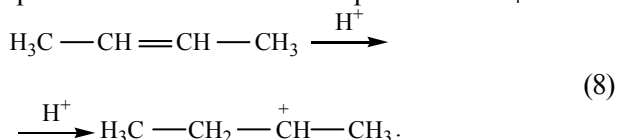
Алкилирование изопарафинов олефинами

Механизм активирования молекул реакционной системы. Алкилирование изопарафинов олефинами, главным образом изобутана бутенами и пропеном, лежит в основе важного промышленного процесса, который позволяет утилизировать газы каталитического крекинга с получением высокооктанового компонента бензинов – алкилата, состоящего преимущественно из триметилпентанов (ТМП), поэтому теория алкилирования привлекает внимание исследователей с самого начала открытия данных реакций.

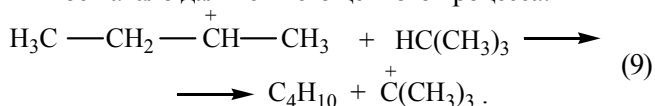
Промышленные процессы алкилирования осуществляют, как известно, с использованием в качестве катализаторов концентрированных серной и фтористоводородной кислот. Вместе с тем, реакции алкилирования протекают и на цеолитных катализаторах [17–20], сочетающих в составе активного центра кислотность Бренстеда и Льюиса [20].

В теории алкилирования утвердился четырехстадийный механизм Шмерлинга [21–26]. Если алкилирующим агентом является бутен-2, то данный механизм состоит в следующем.

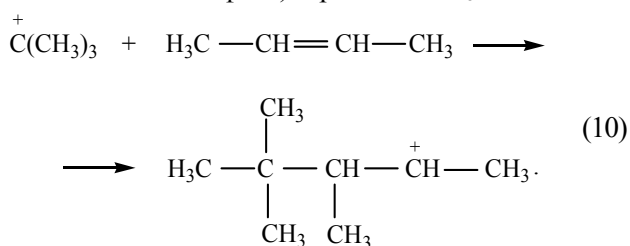
На первой стадии молекула бутена-2 протонируется с образованием классического карбокатиона C_4 :



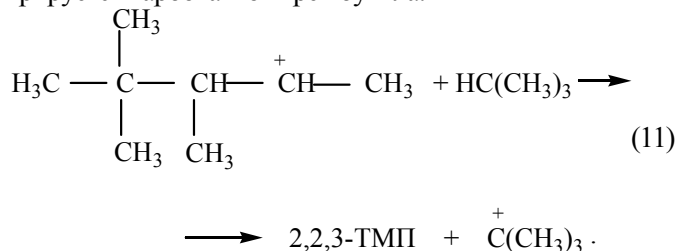
Образовавшийся карбокатион элиминирует гидрид-ион от третичного углеродного атома молекулы изобутана, продуцируя карбокатион *трет*-бутила как активное начало дальнейшего цепного процесса:



Карбокатион *трет*-бутила образует с молекулой бутена-2 (предполагается прямое его взаимодействие с двойной связью олефина) карбокатион C_8 :



Последний опять-таки элиминирует гидрид-ион от третичного С-атома молекулы изобутана, в результате чего образуется насыщенный продукт – ТМП и генерируется карбокатион *трет*-бутила:



Он и продолжает цепь превращения в соответствии с уравнением (10).

Данный механизм был перенесен [17] на цеолитное алкилирование благодаря близости состава продуктов сернокислотного и фтористоводородного процессов, с одной стороны, и цеолитного алкилирования – с другой. Однако ряд экспериментальных фактов заставил усомниться в правомерности такого переноса [20].

Прежде всего, цеолитный катализатор, предварительно обработанный олефином, полностью теряет алкилирующую активность.

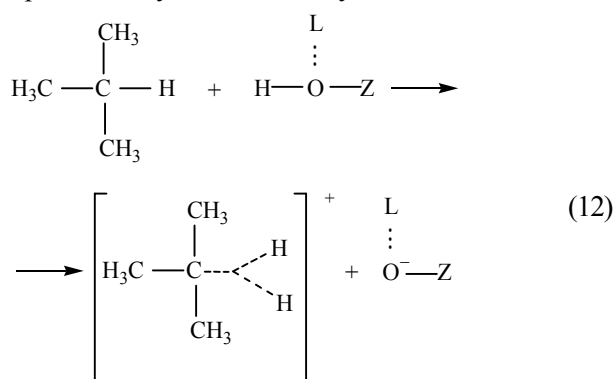
Далее. Чем выше соотношение изобутан/бутены в зоне превращения на цеолитном катализаторе, тем лучше показатели алкилирования и тем продолжительнее работа катализатора с такими показателями.

Еще один факт. Длительность работы одного и того же цеолитного катализатора в реакции алкилирования бензола низшими олефинами примерно на два порядка превосходит длительность его работы при алкилировании изобутана бутенами. Однако, предварительный контакт такого катализатора как с бензолом, так и с изобутаном не приводит к потере им активности. Напрашивается вывод о более эффективном протектирующем действии молекул бензола, чем изобутана по отношению к активным центрам катализатора, т.е. о более эффективной их защите от проникновения молекул олефинов, которые, скорее всего, являются каталитическими ядами для активных центров. Данный факт согласуется с упомянутым благоприятным влиянием высоких соотношений изобутан/бутены в зоне превращения на показатели алкилирования.

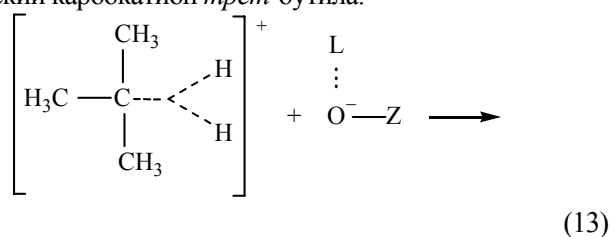
Наконец, с позиций механизма Шмерлинга, не вполне понятна необходимость сочетания кислотности Бренстеда и Льюиса в активном центре цеолитного катализатора алкилирования изобутана бутенами: из данного механизма – уравнения (8)–(11) – очевидна только функциональная роль бренстедовских кислотных центров (БКЦ).

Перечисленные факты привели авторов статьи [27] к выводу о суперкислотном механизме алкилирования изобутана бутенами на цеолитах. Согласно предложенному механизму, первой стадией превращения является активация молекулы не олефина, а изобутана с образованием двухэлектронной трехцентровой связи с пентакоординированным атомом углерода. В соответ-

ствии с приведенным ранее рядом относительной реакционной способности С–Н-связей в молекулах изопарафинов, в качестве непосредственного объекта активации рассмотрена С–Н-связь при третичном атоме углерода в изобутановой молекуле:



Следующей стадией является элиминирование льюисовским кислотным центром (ЛКЦ) двух атомов водорода совместно с электронной парой от неклассического карбокатиона, возникшего в соответствии с уравнением (12), в результате чего образуется классический карбокатион *трет*-бутила:



В дальнейшем карбокатион *трет*-бутила взаимодействует с молекулой бутена до образования карбокатиона С₈.

Превращение последнего в нейтральный продукт и восстановление активного центра катализатора происходит в результате возвращения ЛКЦ элиминированного по уравнению (13) водорода в виде гидрид-иона карбокатиону С₈ и в виде протона активному центру катализатора. Следовательно, данный механизм иллюстрирует роль ЛКЦ в реализации реакции алкилирования.

По обоим механизмам состав продуктов реакции идентичен. Так, в случае бутена-2 как алкилирующего агента основным продуктом превращения должен быть 2,2,3-ТМП, как следует из уравнения (11).

В последующем данный подход был перенесен [28] на реакцию алкилирования бензола этиленом. В соответствии с этим подходом, первой стадией реакции является протонирование молекулы бензола, а не этилена.

Таким образом, согласно подходам, изложенным в работах [27, 28], при алкилировании изобутана и бен-

зола олефинами активируются молекулы изобутана и бензола, но не олефинов.

Природа переходных состояний при взаимодействии изобутана с бутенами. В работах [27] и [28] не уделено надлежащего внимания компонентному составу продуктов реакции, хотя еще Дж.А. Ола и соавт. [2, 5], как уже говорилось, отметили несоответствие состава реально получаемых продуктов составу, вытекающему из механизма Шмерлинга. Некоторая неопределенность механизма Шмерлинга состоит также в предположении свободного перемещения метильных групп в прекурсорах образующихся ТМП [26], вследствие чего представляется возможным выйти на любой изомерный набор продуктов алкилирования.

Проанализируем распределение продуктов реакции в зависимости от условий ее осуществления.

В табл. 1 [20] приведен компонентный состав продуктов алкилирования изобутана со степенью чистоты 99,9 % индивидуальными бутенами на катализаторе 0,23NiO,57LaO,16CaNaX при 80 °С и давлении 1,3 МПа. В качестве бутенов использовали [20] специально синтезированные бутен-1 с содержанием основного компонента 97,44 % и примесью бутенов-2 в количестве 2,34 %, смесь бутенов-2, содержащую 40,3 и 58,6 % соответственно *цис*- и *транс*-изомеров с примесью бутена-1 в количестве 1,1 %, а также товарный изобутен с содержанием основного вещества 99,9 % (ГОСТ 10679-76). Данные получены в прецизионном проточно-циркуляционном реакторе при соотношении изобутан/бутены на слое катализатора (500–600)/1. В таких условиях побочные реакции сильно подавлены, поэтому довольно четко выявляется алкилирующая функция катализатора [20, 29].

Отметим три особенности в составе продуктов превращения.

Первая – значительное (до 10 %) содержание фракции С₅–С₇ в алкилате (в действительности ее содержание даже несколько выше из-за частичной потери углеводородов С₅ в процессе стабилизации алкилата). Образование данной фракции возможно лишь в результате протекания процессов расщепления промежуточных или конечных продуктов конверсии и свидетельствует о крекирующей способности катализатора.

Вторая особенность – незначительное (4–5 % на фракцию ТМП) содержание 2,2,3-ТМП во всех алкилатах независимо от природы алкилирующего агента, в том числе и в случае бутенов-2 как алкилирующих агентов, тогда как, согласно приведенным выше механизмам, 2,2,3-ТМП для бутенов-2 должен однозначно превалировать в продуктах превращения.

Третья особенность – содержание около 16 % диметилгексанов (ДМГ) во фракции ТМП, полученной в течение 10 ч работы катализатора с применением в качестве алкилирующего агента изобутена, в то же время при алкилировании изобутана линейными бутенами их содержание было в 3–4 раза меньшим (3,59 и

Таблица 1. Показатели процесса и состав продуктов алкилирования изобутана индивидуальными бутенами [20]

Показатель	Бутен-1	Бутен-2	Изобутен
Продолжительность реакции, ч	12	8	10
Объемная скорость по бутенам, ч ⁻¹	0,23	0,21	0,27
Выход алкилата на пропущенные бутены, %	192,5	143,4	158,1
Конверсия бутена, %	99,5	77,3	91,0
Содержание насыщенных углеводородов, %	4,98	17,3	26,0
Состав алкилата, %			
C ₅	0,09	Следы	0,57
C ₆	3,40	0,70	3,12
C ₇	6,73	9,21	8,51
C ₈	85,24	72,44	55,87
C ₉ и больше	4,45	17,69	31,93
Состав фракции C ₈ , %			
триметилпентаны	96,41	93,94	84,36
диметилгексаны	3,59	6,06	15,64
Состав триметилпентанов, %			
2,2,4-ТМП	58,76	21,47	68,73
2,2,3-ТМП	4,70	5,19	3,84
2,3,4-ТМП	14,60	31,82	14,21
2,3,3-ТМП	21,94	41,52	13,22

6,06 %). Впоследствии установлено [30], что при большей (51 ч) продолжительности реакции, т. е. в меру потери катализатором активности, концентрация фракции ДМГ возрастала до 65–70 % вследствие резкого уменьшения содержания фракции ТМП. Такая инверсия концентраций ТМП и ДМГ тем более непонятна, что по механизму Шмерлинга при алкилировании изобутана изобутином единственным продуктом взаимодействия должен быть 2,2,4-ТМП. По крайней мере, логичнее ожидать более высокого содержания ДМГ в продуктах алкилирования изобутана линейными бутенами, а не их разветвленным изомером.

В этой связи весьма интересны также данные об алкилировании изобутана бутенами на катализаторе 0,25Ni0,55La0,17CaNaY при 250 °С в проточной системе в вакууме, т. е. при очень малом (доли секунды) времени пребывания сырьевых компонентов, промежуточных и конечных продуктов в зоне реакции [31]. Процесс осуществляли с использованием изобутана указанной выше степени чистоты и технической смеси бутенов. В последней содержание бутена-1 составляло 22 %, бутена-2-*цис* – 25,2, бутена-2-*транс* – 32,2, изобутена – 3 % при суммарном содержании пропана, изобутана и *n*-бутана 17,2 %. Смесь содержала также

0,4 % диеновых углеводородов. Выход алкилата в указанных условиях проведения процесса невелик (7–8 % теоретического), однако состав полученного продукта, прежде всего компонентный состав фракции C₈ (табл. 2), отличался большим своеобразием.

Впечатляет отсутствие во фракции C₈ продуктов вакуумного алкилирования одного из трех основных компонентов реакции – 2,2,4-ТМП. Нам неизвестны работы по алкилированию как на твердых, так и на жидких катализаторах, в которых не обнаруживали бы данный изооктан. Другим неожиданным фактом явилось примерно на порядок более высокое содержание фракции ДМГ. Наконец, в этих продуктах не обнаружен также 2,2,3-ТМП.

Осмыслить результаты, приведенные в табл. 1 и 2, не удастся ни на основе механизма Шмерлинга, ни с привлечением изложенных выше представлений об активации молекул изобутана, а не бутенов. Необходимы новые подходы.

Применение теории Ола к таким высокотемпературным процессам, как крекинг (450–500 °С), ароматизация легких парафинов (примерно такие же температуры) или изомеризация *n*-парафинов (250–300 °С) не может встречать возражений, поскольку в указанных

Таблица 2. Сравнительный компонентный состав фракции C₈ продуктов вакуумного и проточно-циркуляционного алкилирования [31]

Условие реакции	Массовая доля во фракции C ₈ , %				
	2,2,4-ТМП	2,2,3-ТМП	2,3,4-ТМП	2,3,3-ТМП	ΣДМГ
Проточная система, (3 мм рт. ст., 250 °С)	0	0	29,4	21,0	49,6
Проточно-циркуляционная система (1,3 МПа, 80 °С)	24,9	4,0	28,7	36,6	5,8

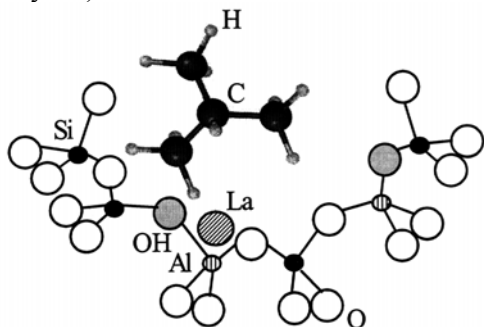
диапазонах температур сила кислотных центров на цеолитах, как уже отмечалось, возрастает. Реакция же алкилирования при обычных режимах ее осуществления сравнительно низкотемпературная (50–100 °С). Возникает вопрос о правомерности рассмотрения цеолитной каталитической системы в данных условиях как суперкислотной.

Значение функции Гаммета ($-H_0$) для цеолита HY лежит в пределах $-11,3 \dots -8,7$ [32] и несопоставимо со значением этой функции для суперкислотной системы HF–SbF₅ (на уровне -20) [33].

Вместе с тем образцы фожазитов с катионами редкоземельных элементов содержат кислотные центры, для которых $H_0 \leq -12,8$ [10]. Если же учесть, что температура осуществления реакции алкилирования все-таки существенно выше температуры проведения реакций в суперкислотных средах ($-50 \dots -80$ °С), то правомерно заключение о возможности реализации суперкислотного механизма активации молекул изобутана при алкилировании. Упомянутая выше значительная крекинговая активность катализаторов алкилирования, как и заметное крекирование на них 2,2,4-ТМП при 80 °С [34], подтверждают наличие на применяемых поликатион-декатонированных формах фожазитов сильных кислотных центров – по крайней мере, на уровне нижней части шкалы суперкислотности.

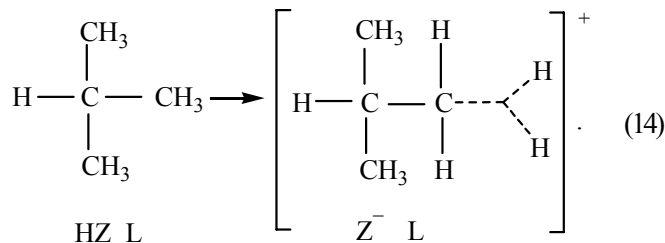
В связи с этим суперкислотный механизм активации молекул изобутана вполне обоснован, однако в изложенном виде – уравнения (12) и (13) – он не объясняет реально получаемого распределения продуктов алкилирования, что также свидетельствует о его неадекватности. Причина последнего кроется, по-видимому, в том, что ни в одной из анализируемых работ по алкилированию на цеолитах не учтены стерические факторы, которые могут играть здесь решающую роль.

В частности, несмотря на более высокую реакционную способность третичной С–Н-связи в молекуле изобутана, как уже отмечалось при анализе крекирования изопарафинов, она менее доступна для атаки протоном, чем С–Н-связи метильных групп, непосредственно контактирующих с кислотными центрами, которые располагаются на стенках цеолитных полостей [35] (рисунок).

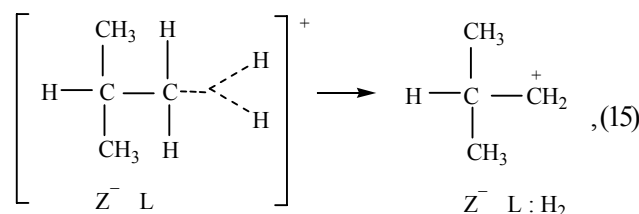


Возможная локализация молекулы изобутана в пространстве фрагмента большой полости цеолита типа Y, включающего БКЦ и ЛКЦ (ОН-группу и катион лантана)

Отталкиваясь от многократно подчеркнутого в работах Дж.А. Ола утверждения об активности первичных С–Н-связей в случае низкой доступности для атаки протоном третичных, вполне оправдан подход к активации молекул изобутана с пентакоординированием не третичного, а первичного атома углерода [35]:

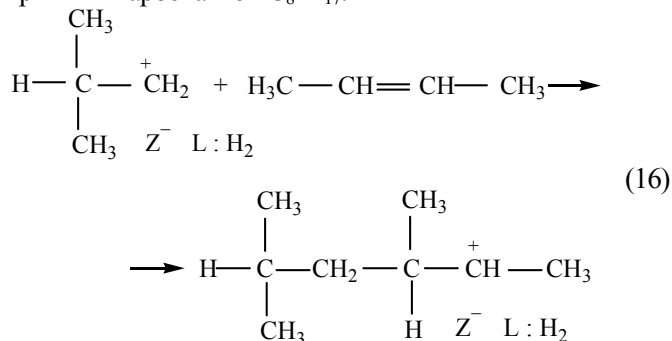


Аналогично уравнению (13), ЛКЦ элиминирует от данной структуры два атома водорода совместно с электронной парой. В результате образуется классический первичный бутильный карбокатион



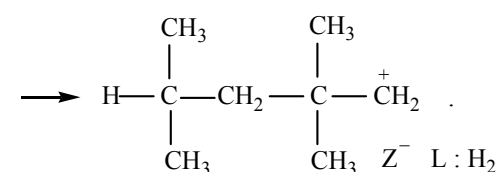
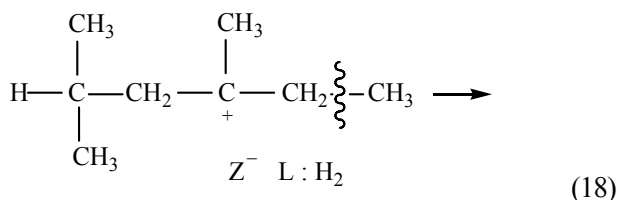
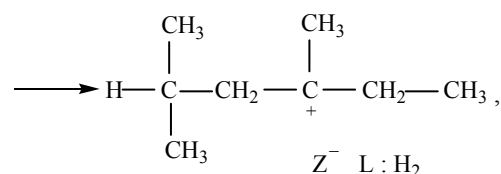
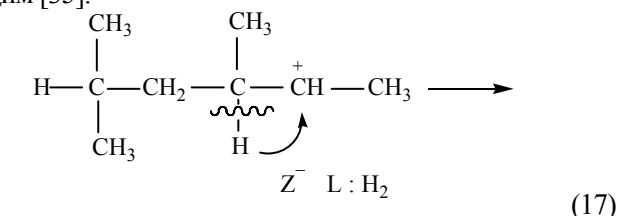
который скорее всего стабилизируется отрицательно заряженной позицией кристаллической решетки цеолита [11]. Не существует каких-либо пространственных препятствий для непосредственного контакта обоих ингредиентов, поэтому по степени стабильности данный первичный карбокатион вполне может быть приравнен ко вторичному.

При взаимодействии с молекулой бутена-2 карбокатион, образовавшийся по уравнению (15), дает вторичный карбокатион C₈H₁₇⁺:



Превращение последнего в нейтральный продукт с одновременным восстановлением кислотного центра катализатора путем возврата водорода, как это предполагалось ранее [27], от ЛКЦ в виде гидрид-иона и протона опять-таки может оказаться весьма затрудненным или вообще неосуществимым. Причина такая же, что и при затрудненности протонирования третичной С–Н-связи изобутановой молекулы: отсутствие непосредственного контакта заряженного углеродного атома карбокатиона последней стадии с ЛКЦ, поэтому для продолжения цепи превращения необходима изомеризация этого, вторичного карбокатиона в первичный. Та-

кая изомеризация возможна вследствие β -распада [36] (трактовка скелетной изомеризации карбокатионов через классический β -распад устраняет произвольность в распределении продуктов алкилирования, которая привнесена представлением о свободном перемещении метильных групп по углеводородной цепочке [26]). Поэтому простейший маршрут от карбокатиона стадии (16) к прекурзору 2,2,4-ТМП представляется следующим [35]:



Положительно заряженная терминальная метиленовая группа уже не будет испытывать затруднений в получении гидрид-иона от ЛКЦ, поэтому карбокатион, образовавшийся по уравнению (18), превратится в 2,2,4-ТМП с одновременным восстановлением активного центра катализатора.

Действительно, согласно данным табл. 1, 2,2,4-ТМП является одним из основных продуктов алкилирования изобутана бутенами-2.

Однако уравнениями (14)–(18), не исчерпываются все маршруты протекания алкилирования изобутана бутенами-2: на основе карбокатионов, образовавшихся по уравнениям (16), (17), легко прийти [35] к 2,3,4- и 2,3,3-ТМП соответственно, которые наряду с 2,2,4-ТМП являются основными продуктами реакции. Т.е. превращение, начатое по уравнению (16), может иметь три продолжения, ведущие к трем основным, реально получаемым триметилпентанам (табл. 1).

Согласно изменению свободных энергий образования из элементов, самой высокой термодинамической стабильностью среди ТМП обладает 2,2,4-изомер, за ним следует 2,2,3-ТМП, потом 2,3,4- и 2,3,3-ТМП одинаковой стабильности [37]. Однако соотношение ТМП в алкилатах зависит, по-видимому, не только от отно-

сительной термодинамической стабильности отдельных ТМП, но и от легкости реализации соответствующего реакционного маршрута.

Образование трех основных ТМП при алкилировании изобутана бутенами-2 обобщенно можно представить потоками промежуточных состояний при одном ответвлении и одном разветвлении (схема 1). Ответвление реализуется на основе карбокатиона, возникшего по уравнению (16), которое через две стадии – уравнения (19) и (20) – приводит к прекурзору 2,3,4-ТМП. Разветвление же реализуется на основе карбокатиона, образовавшегося по уравнению (17): всего через одну стадию – уравнение (21) – приходим к прекурзору 2,3,3-ТМП или к 2,2,4-ТМП по уравнению (18).

Вероятности возникновения прекурсоров всех трех рассмотренных ТМП, по-видимому, близки: к каждому из них ведут несложные реакционные маршруты. Тем не менее содержание этих изомеров в алкилате обусловлено некоторыми особенностями каждого из маршрутов.

Ответвление, реализуемое по уравнениям (19), (20) и ведущее к прекурзору 2,3,4-ТМП, по-видимому, энергетически не самое выгодное, поскольку требует двукратной скелетной изомеризации через β -распады. Более выгодными представляются маршруты (18) и (21) с общим третичным карбокатионом, образовавшимся из вторичного вследствие перемещения гидрид-иона от вторичного атома углерода к соседнему – третичному. Каждый из этих маршрутов ведет к прекурзору соответствующего ТМП через один-единственный β -распад третичного карбокатиона. Вместе с тем сложно отдать предпочтение одному из маршрутов – (18) или (21). С одной стороны, маршрут (21) предпочтительнее, поскольку дает прекурсор 2,3,3-ТМП через β -распад третичного карбокатиона на два более-менее равноценных по размеру фрагмента с отщеплением пропильной группы, тогда как по уравнению (18) данный карбокатион распадается более асимметрично, отщепляя метильную группу. С другой стороны, скелетная изомеризация третичного карбокатиона предполагает перемещение упомянутых изопропильной и метильной групп. Можно ожидать, что перемещение последней в стесненном пространстве цеолитной структуры будет осуществляться легче.

Судя по распределению трех основных ТМП, для бутенов-2 как алкилирующих агентов, когда отдельные ТМП убывают (табл. 1) в направлении от 2,3,3-ТМП до 2,2,4-ТМП, лимитирующей стадией маршрутов (18) и (21) будет стадия расщепления, которая по маршруту (18) осуществляется легче.

Однако проанализированная схема 1 не является единственно возможной: образовавшийся по уравнению (16) ключевой карбокатион вследствие отрыва вторичным заряженным углеродным атомом гидрид-иона от терминальной метильной группы может превратиться в первичный карбокатион – прекурсор

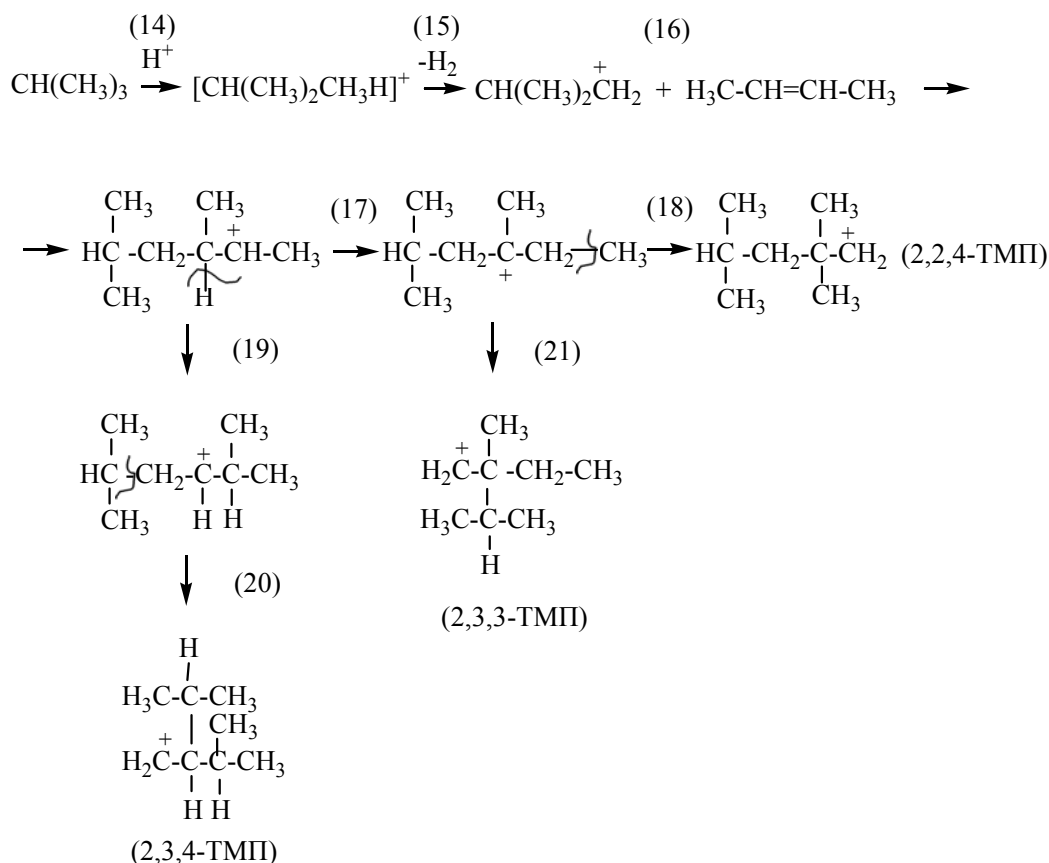
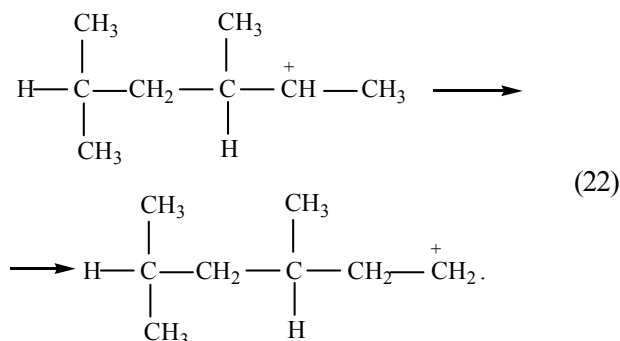


Схема 1. Механизм алкилирования изобутана бутенами-2

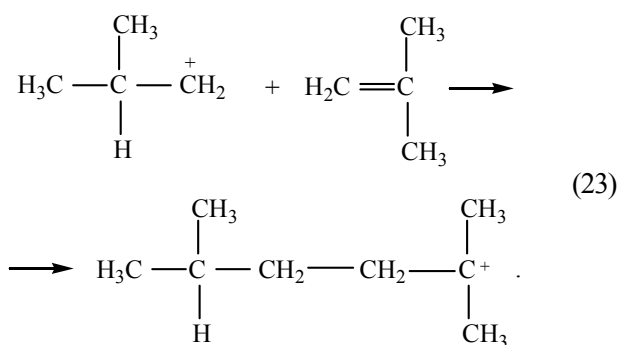
2,4-ДМГ по уравнению (22):



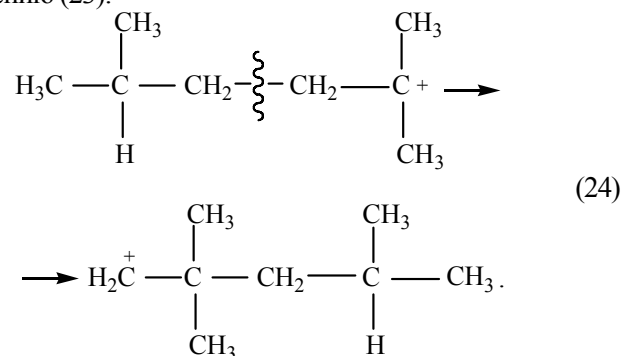
Действительно, ДМГ в тех или иных количествах, как уже отмечалось, всегда сопутствуют основным продуктам алкилирования. Более того, согласно изменению свободных энергий образования из элементов, термодинамически они значительно устойчивее ТМП [37].

С этой точки зрения особого внимания заслуживает алкилирование изобутана изобутоном. Выше показано, что при использовании данного алкилирующего агента в продуктах алкилирования наблюдаются повышенные количества ДМГ, особенно при большой длительности реакции. Тем не менее, на свежем катализаторе основным продуктом алкилирования является 2,2,4-ТМП.

Если исходить из карбокатиона первичного бутила, то при взаимодействии с молекулой изобутена он не дает прекурсора 2,2,4-ТМП [35]:



Однако к нему ведет одно единственно возможное превращение карбокатиона, образовавшегося по уравнению (23):

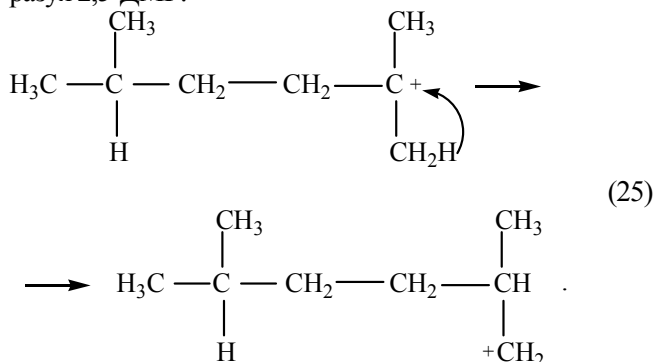


На свежем катализаторе, скорее всего преобладает именно такой маршрут реакции. Однако в меру потери образцом активности сила кислотных центров становится недостаточной для обеспечения изомеризации посредством β-распада по уравнению (24), тогда тре-

тичный карбокатион, образовавшийся по уравнению (23), отрывает гидрид-ион от одной из соседних метильных групп и превращается в соответствующий первичный карбокатион – прекурсор 2,5-ДМГ.

Если же алкилирование изобутана изобутоном протекало бы через третичный карбокатион, то пути образования ДМГ на основе изложенных подходов не рассматриваются.

Сравнительно небольшие количества ДМГ в условиях проточно-циркуляционного алкилирования изобутана линейными бутенами обусловлены, по-видимому, трудностью реализации какой-то стадии реакционного механизма. Возможно, это как раз стадия образования первичного карбокатиона $C_8H_{17}^+$ по уравнению (22), когда гидрид-ион от метильной группы отщепляется вторичным заряженным атомом углерода, тогда как при алкилировании изобутана изобутоном по уравнению (23) он отщепляется более активным третичным заряженным углеродным атомом, образуя 2,5-ДМГ:



При достаточном времени пребывания ингредиентов реакционной системы на слое катализатора и достаточной силе кислотных центров скелетная изомеризация прекурсора 2,4-ДМГ до прекурсора 2,3,4-ТМП по уравнению (20) (схема 1) может быть предпочтительнее образования первичного карбокатиона. При недостаточном времени реализуются простейшие маршруты, что сопровождается низкими конверсиями с образованием промежуточных продуктов – ДМГ. По этой причине в продуктах вакуумного алкилирования (табл. 2) они преобладают.

Несмотря на то, что алкилирование в вакууме осуществляли смесью бутенов, а не чистыми бутенами-2, сравнение данных табл. 1 и 2 вполне корректно, поскольку бутены-2, как показано выше, существенно преобладают в смеси бутенов.

Преобладание же 2,3,4-ТМП над 2,3,3-ТМП в продуктах вакуумного алкилирования обусловлено скорее всего определенным истощением потока промежуточных состояний ответвлением по уравнениям (19) и (20) (схема 1), с одной стороны, и весьма малым временем контакта в случае вакуумного алкилирования – с другой. В результате прекурсор 2,3,4-ТМП (ответвление на схеме 1) успевает сформироваться в больших количествах, тогда как прекурсор 2,3,3-ТМП (одна из вет-

вей разветвления) – в меньших.

Образование 2,2,4-ТМП в условиях дефицита времени (алкилирование в вакууме) не реализуется вовсе по той же причине истощения потока промежуточных состояний, а также из-за более низкой реакционной способности бутена-1 по сравнению с таковой бутенов-2 [20].

Однако изложенные выше механизмы, базирующиеся на рассмотрении главным образом бутенов-2 как алкилирующих агентов, не исчерпывают маршруты основных превращений. В частности, до сих пор остается загадкой неизменное, хотя и в небольших концентрациях, образование 2,2,3-ТМП.

По существу, бутены-2 и изобутен предстают своего рода реперными агентами алкилирования для проверки адекватности механизма реакции через карбокатион *трет*-бутила, поскольку бутены-2, согласно уравнениям (8)–(11), должны давать исключительно прекурсор 2,2,3-ТМП, чего на самом деле не происходит, а изобутен – столь же исключительно прекурсор 2,2,4-ТМП [35], без каких-либо интермедиатов, отличающихся своим строением от 2,2,3- и 2,2,4-ТМП.

Бутены-2 уже изучены в качестве такого репера, поэтому представляет значительный интерес новая работа [38] по изучению распределения продуктов реакции с использованием второго реперного агента – изобутена. В дополнение к работе [30], в которой алкилирование осуществляли в проточно-циркуляционной системе (51 ч), в работе [38] применяли также проточно-вакуумную систему (5 ч).

В табл. 3 [38] представлены данные по распределению изооктанов во фракции алкилата C_8 , из которых следует резкое различие по большинству компонентов для тех и тех условий осуществления реакции, особенно по 2,2,4- и 2,2,3-ТМП. Авторами работы [38] предложены механизмы образования всех изооктанов, в том числе 2,2,3-ТМП, исходя из представления о главных маршрутах реакции через протонирование изобутана по C–H-связи метильной группы, хотя не исключена возможность образования незначительного количества карбокатиона *трет*-бутила, равно как и возможность в условиях проточно-циркуляционной системы незначительной изомеризации бутена-1 в бутены-2.

Таблица 3. Распределение продуктов алкилирования изобутана изобутоном [38]

Условие алкилирования	Массовая доля во фракции C_8 , %				
	2,2,4-ТМП	2,2,3-ТМП	2,3,4-ТМП	2,3,3-ТМП	$\Sigma_{\text{ДМГ}}$
Проточная система (3 мм рт.ст., 250 °C)	3,6	8,5	18,8	14,5	54,7
Проточно-циркуляционная система (1,3 МПа, 80 °C)	19,5	0,5	5,2	7,0	67,8

Таким образом, переходными состояниями в реакциях алкилирования изобутана бутенами являются карбокатионы первичного бутила на начальной стадии превращения и первичные карбокатионы C_8 на завершающих стадиях, тогда как вторичные и третичные карбокатионы играют роль переходных состояний на всех промежуточных стадиях. Такая ситуация обусловлена исключительно стерическими факторами. С одной стороны, это недоступность третичной С–Н-связи в молекуле изобутана для ее атаки протоном и беспрепятственность для такой атаки первичных С–Н-связей, с другой – невозможность непосредственного контакта между заряженными С-атомами карбокатионов C_8 и ЛКЦ. Вместе с тем внутримолекулярные преобразования промежуточных карбокатионов путем соответствующих β -распадов проходят беспрепятственно, приводя к необходимым первичным карбокатионам, которые обеспечивают завершающие стадии превращения.

Следует отметить, что алкилирование изобутана этиленом на хлориде алюминия по Шмерлингу [26] также осуществляется с образованием первичного 3,3-диметилбутильного карбокатиона, дальнейшая трансформация которого через вторичный и третичный карбокатионы ведет к 2,3-диметилбутану. Однако при переходе к алкилированию изобутана бутенами автору пришлось прибегнуть к сомнительному представлению о свободном перемещении метильных групп в прекурсорах ТМП для объяснения реально получаемого распределения продуктов реакции [26].

Следовательно, опора на теорию Ола с учетом оговорок автора, касающихся относительной реакционной способности С–Н-связей в зависимости от стерических факторов, явилась вполне плодотворной в плане устранения противоречий между реально получаемым распределением продуктов алкилирования и прогнозируемым их распределением на основании предложенных реакционных механизмов.

Прямая дегидроциклизация *n*-гексана до бензола

В последние 20–30 лет реакции ароматизации легких парафиновых углеводородов уделяют большое внимание с перспективой создания соответствующих промышленных процессов.

С небольшими исключениями продуктом ароматизации является смесь бензола, толуола и ксилолов с преобладанием последних. Однако при ароматизации *n*-гексана в H_2 -среде на водородной форме высококремнеземного цеолита, модифицированного некоторыми элементами в механической смеси с $\gamma-Al_2O_3$, фракция ароматических углеводородов состояла лишь из бензола и толуола с примесью *o*-ксилола при преобладании бензола [39, 40]. В дальнейшем удалось получить катализат, ароматическая часть которого полностью состояла из бензола [11]. Приведенные результаты подтверждают возможность прямой дегидроциклизации *n*-гексана в бензол. Однако такой процесс возмо-

жен только с образованием первичного карбокатиона



как промежуточного состояния.

В работах [39, 40] активация молекул *n*-гексана рассмотрена через протонирование второй метиленовой группы с формированием в дальнейшем карбокатиона (I). По мнению авторов работы [11], как уже упоминалось, возможно непосредственное протонирование метильной группы *n*-гексановой молекулы с глубокой последующей дегидрогенизацией образовавшегося первичного неклассического карбокатиона до карбокатиона (I) как прекурсора бензола.

С позиций рассмотренного механизма активации изобутана в реакции его алкилирования бутенами при учете стерических препятствий и силы кислотных центров катализатора авторы настоящей работы убедились, что в ароматизации *n*-гексана реализуется механизм активации именно через протонирование первичных С–Н-связей гексановых молекул.

Изомеризация *n*-гексана

Реакция изомеризации *n*-парафинов, в том числе на цеолитных катализаторах, лежит в основе процесса облагораживания фракции прямогонных бензинов, выкипающей до 70 °С, путем превращения содержащихся в ней *n*-пентана и *n*-гексана в соответствующие разветвленные изомеры. Последние обладают значительно более высокой антидетонационной стойкостью, чем исходные, линейные аналоги. В случае *n*-гексана – это 2-метилпентан (2-МП), 3-метилпентан (3-МП), 2,2-диметилбутан (2,2-ДМБ), 2,3-диметилбутан (2,3-ДМБ). Их равновесные концентрации в катализате при 300 °С составляют 26,2; 14,2; 32,2 и 10,4 % соответственно [41].

Катализаторы изомеризации бифункциональны: они содержат кислотную основу с нанесенным гидрирующе-дегидрирующим элементом, которым обычно служит палладий.

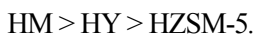
Выполнена серия работ [36, 42, 43] с использованием морденит-клиноптилолитовой породы как основы, цеолитные составляющие которой переведены в водородные формы. Во всех трех упомянутых работах образцы тестировали в проточной системе со стационарным (4 см³) слоем катализатора. Среди продуктов изомеризации при 300 °С преобладали 2-МП и 3-МП с концентрациями (в зависимости от конверсии *n*-гексана) 10,67–35,77 и 6,55–26,82 % соответственно [43]. При этом соотношения 2-МП/3-МП находились в диапазоне 1,23–2,09, что согласуется с относительной термодинамической стабильностью 2-МП и 3-МП, но в начале указанного диапазона выходит за пределы равновесного соотношения данных компонентов (1,845) в пользу 3-МП [41]. В некоторых системах на основе сульфатированного оксида циркония содержание 3-МП также заметно (на 20–25 % относительных) превосходило его равновесное содержание [44]. Наоборот, на цеолите типа L с нанесенным палладием при температурах реакции 300–320 °С соотношение

2-МП/3-МП составляло более 50 [45], т.е. в данном случае изомеризат по существу представлял собой чистый 2-МП. Максимальное содержание 2,2-ДМБ при 300 °С достигало 13 % [43], что значительно ниже равновесной концентрации данного компонента [41].

Механизм изомеризации остается дискуссионным. В работе [46], в которой тестирование образцов также проводили в проточной системе экстраполированием конверсии к нулевым значениям, первичными продуктами превращения найдены как 2-МП и 3-МП, так и 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ, а сама реакция трактована как бимолекулярная. Нам, однако, представляется, что в стесненном пространстве цеолитных каналов или полостей бимолекулярность с образованием громоздких промежуточных структур маловероятна.

С целью реального получения первичных продуктов конверсии авторы работы [47] изучили данную реакцию в микроимпульсном режиме (малые времена пребывания ингредиентов реакции на слое катализатора и соответственно низкие конверсии *n*-гексана), когда вторичные превращения исключены [48]. В качестве катализаторов использовали три образца синтетической цеолитной основы в водородных формах (морденит, фожазит Y, ZSM-5) с нанесенным палладием, характеризующиеся различной силой кислотности.

Со ссылками на соответствующие литературные источники авторы работы [47] расположили цеолитные основы синтезированных образцов в порядке убывания силы кислотности в такой ряд:



Практически единственными, а следовательно, и первичными в силу реализованных экспериментальных условий продуктами конверсии являются 2-МП и 3-МП. При этом соотношение 2-МП/3-МП оказалось самым низким (1,1–1,4) для катализатора морденитовой основы, несколько более высоким (до 1,7) – для образца фожазитовой основы и самым высоким (до 3,5) – для образца пентасильной основы, т.е. чем ниже кислотность, тем выше содержание 2-МП. Лишь в отдельных случаях в следовых количествах обнаружен 2,2-ДМБ.

На основе полученного распределения продуктов конверсии сделан вывод [47], что изомеризация *n*-гексана реализуется через протонирование не метиленовой [36], а метильной группы с перемещением протона ко второй (при самой низкой силе кислотных центров) или третьей (при более высокой их силе) метиленовым группам.

В связи с этим, опираясь на механизмы, предложенные в работе [47], реакцию изомеризации *n*-гексана наподобие реакции алкилирования изобутана бутенами можно представить как поток соответствующих активированных состояний с возможными ответвлениями.

При этом позиции авторов работы [47] можно суммировать следующим образом:

– после суперкислотной активации гексановой молекулы по метильной группе в образовавшемся активированном комплексе, представляющем собой первичный неклассический карбокатион, протон сразу смещается на C–H-связь второй или третьей (в зависимости от силы кислотного центра [11]) метиленовых групп, превращаясь во вторичный неклассический карбокатион;

– от соответствующего неклассического карбокатиона, гидрирующе-дегидрирующий центр элиминирует два атома водорода, превращая данный неклассический карбокатион в классический;

– скелетная изомеризация карбокатиона гексила осуществляется по механизму β -распада [36]; несложно убедиться, что такая изомеризация возможна лишь при локализации заряда на втором или третьем атоме углерода в цепочке, поскольку иначе β -распад приведет опять-таки к линейной гексановой структуре;

– последней переходной структурой перед образованием конечного продукта является первичный карбокатион с зарядом на атоме углерода метиленовой группы, поскольку именно такой карбокатион способен возратить хемосорбированный водород от палладия в виде гидрид-иона и протона с образованием конечного продукта и восстановлением кислотного центра катализатора.

В соответствии со сформулированными позициями механизм изомеризации *n*-гексана можно изобразить схемой 2, включающей следующие стадии:

а) суперкислотная активация молекулы *n*-гексана по метильной группе с образованием неклассического первичного карбокатиона;

б) смещение протона от метильной группы на первую метиленовую группу с формированием вторичного неклассического карбокатиона;

в) смещение протона от первой метиленовой группы на вторую – также с возникновением вторичного неклассического карбокатиона;

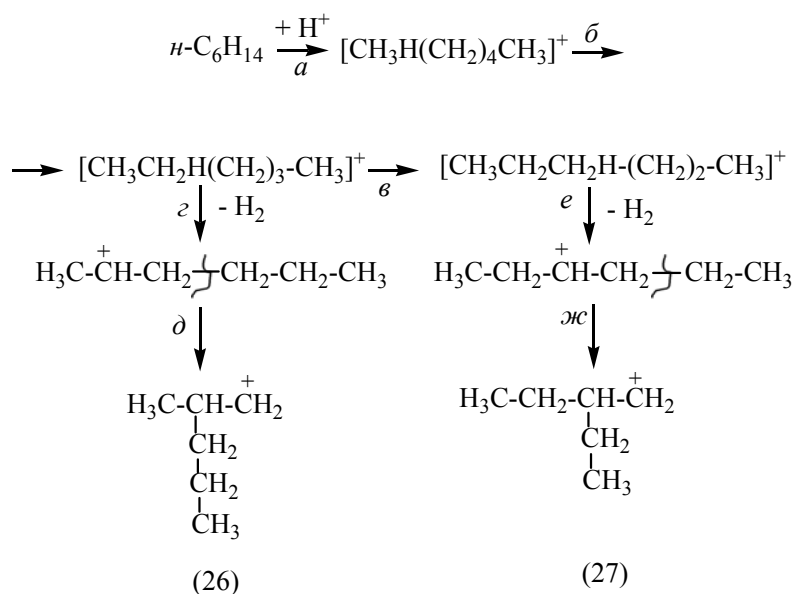
г) элиминирование палладием от образовавшегося на стадии б) вторичного неклассического карбокатиона двух водородных атомов с превращением его в классический вторичный карбокатион;

д) образование прекурсора 2-МП путем скелетной изомеризации карбокатиона стадии г) по механизму β -распада [36] – уравнение (26);

е) элиминирование палладием от образовавшегося на стадии в) вторичного неклассического карбокатиона двух водородных атомов с превращением его в классический вторичный карбокатион;

ж) образование прекурсора 3-МП скелетной изомеризацией карбокатиона на стадии е) по механизму β -распада [36] – уравнение (27).

Из приведенного механизма вытекает первичность 2-МП, 3-МП. На прекурсоры 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ можно выйти лишь путем суперкислотного протонирования 2-МП и 3-МП, т.е. 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ являются

Схема 2. Механизм изомеризации *n*-гексана

вторичными продуктами. В связи с этим авторы работы [47] пришли к заключению, что из линейного интермедиата возможно лишь образование монометилразветвленного изомера, тогда как ди-, три-, ... *n*-метилразветвленные продукты могут возникать только из (*n* - 1)-метилразветвленных интермедиатов как продукты вторичного, третичного и *n*-превращения. Отсюда, по мнению авторов работы [47], – отсутствие или следовые количества диметилразветвленных изомеров, представленных только 2,2-ДМБ при высокой равновесной концентрации последнего, как и образование незначительного количества триметилразветвленных изомеров в случае *n*-нона в качестве сырьевого компонента [49]. Добавим попутно, что по числу возможных вариантов образования на основе 2-МП и 3-МП прекурсор 2,2-ДМБ имеет большие преимущества по сравнению с прекурсором 2,3-ДМБ.

Помимо протонирования молекул *n*-гексана по метильным группам решающее значение для распределения продуктов изомеризации имеет сила кислотных центров несущей основы катализатора. Эта сила, по-видимому, определяет не только возможность перемещения протона от метильной группы к метиленовой, но и скорость такого перемещения, равно как и скорость скелетной изомеризации карбокатионов стадий δ) и жс), т.е. в зависимости от силы кислотных центров возможны соотношения 2-МП/3-МП в широком диапазоне значений.

Диапазон силы кислотности катализатора, синтезированного авторами работы [45], по-видимому, настолько узок, что позволяет протону переместиться практически не далее второй метиленовой группы: 2-МП/3-МП < 50 – образование некоторого количества 3-МП свидетельствует лишь о том, что абсолютная селективность по 2-МП не достигнута. Следовательно, чем больше сила кислотных центров, тем больше соотно-

шение 2-МП/3-МП изменяется в пользу 3-МП.

Согласно данным работ [36, 42, 43, 47], по кислотной силе цеолитной основы катализаторы изомеризации сравнимы с системами на основе сульфатированного оксида циркония [44]. И те, и другие способны смещать протон в неклассическом карбокатионе не только на вторую, но и на третью метиленовую группу.

Таким образом, самая высокая термодинамическая устойчивость 2,2-ДМБ или более высокая – 2-МП по сравнению с устойчивостью 3-МП [41] (то же самое распространяется и на промежуточные продукты превращения) не свидетельствует в пользу образования более устойчивого конечного или промежуточного продукта в максимальных количествах. Равновесное распределение продуктов изомеризации, как и в рассмотренном выше процессе алкилирования, не достигается. Чтобы это произошло, необходим ряд дополнительных условий: надлежащая сила кислотных центров, достаточное время пребывания ингредиентов системы в реакционной зоне, отсутствие стерических препятствий, осуществимость соответствующих стадий и т.п. Если какого-либо из этих элементов недостает, то реакция идет в направлении образования термодинамически менее выгодного, но формирующегося с уменьшением свободной энергии (и не испытывающего других препятствий) конечного или промежуточного продукта. Поэтому в максимальных концентрациях может возникать и не самый устойчивый изомер, если к нему ведут легче осуществимые или с меньшим числом стадий механизмы реакции.

Диспропорционирование толуола

Реакция диспропорционирования толуола до бензола и ксилолов весьма значима практически ввиду избыточных количеств нефтяного толуола, с одной стороны, и более востребованных, но дефицитных бензола и ксилолов – с другой. Среди ксилолов самым большим спросом пользуется *para*-изомер, поэтому усилия исследователей направлены на улучшение показателей непосредственного *para*-диспропорционирования толуола [50]. Немаловажное значение в рамках этих усилий приобретает понимание механизма селективного образования *para*-ксилола. Наиболее эффективным катализатором процесса является водородная форма цеолита ZSM-5, поскольку размеры каналов последнего допускают образование лишь *para*-ксилола. Однако даже на этом цеолите, вопреки ожиданию, образуется равновесная смесь ксилолов, основным компонентом которой является наименее востребованный *meta*-изомер. Данный факт обусловлен тем, что *para*-ксилол, формирующийся внутри структуры HZSM-5, при выходе из каналов, с высокой скоростью

изомеризуется до равновесной смеси на кислотных центрах внешней поверхности. Поэтому повышение *para*-селективности катализаторов достигают избирательной дезактивацией внешней поверхности цеолитных кристаллов, покрытием ее, например, слоем кокса или оксида кремния [50].

Насколько нам известно, механизм собственно *para*-селективного диспропорционирования толуола в литературе не описан. Предложены два альтернативных механизма диспропорционирования как такового [51], выведенные на основе данных по неселективному протеканию реакции в обычной проточной системе.

Согласно первому из них, молекула толуола активируется протонированием связи метильной группы с бензольным ядром. О недостатках такого механизма мы упоминали при рассмотрении активации алкилароматических углеводородов в реакции крекинга по уравнению (5).

Суть активирования толуола по второму механизму состоит в элиминировании БКЦ HZSM-5 гидрид-иона от метильной группы молекулы толуола с образованием бензильного карбокатиона, который в дальнейшем дает карбокатион метилдифенилметана (МДФМ) в качестве переходного состояния [51]. Одним из доказательств предложенного механизма авторы считают МДФМ, детектируемый в продуктах реакции. Слабым местом второго механизма является весьма высокая энергозатратность элиминирования гидрид-иона от метильной группы [52].

В работе [53] диспропорционирование толуола изучено на двух образцах HZSM-5. На образце 1 селективно дезактивировали внешнюю поверхность цеолитных кристаллов обработкой паробразным SiCl_4 , образец 2 использовали как таковой. Реакцию изучали в диапазоне температур 400–500 °С при малых (микроимпульсная система) и очень малых (проточно-вакуумная система) временах контакта ингредиентов реакции с катализатором с целью выявления первичных продуктов диспропорционирования. Установлено два интересных факта.

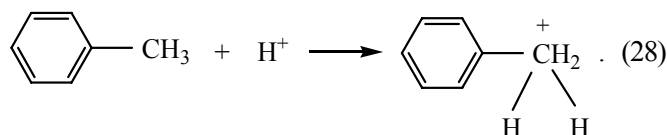
В микроимпульсном варианте селективность образца 1 по *para*-ксилолу в указанном диапазоне температур варьировала в пределах 88–90 %. Для образца 2 в этом же температурном диапазоне она находилась в пределах 29–30 %, т.е. была на уровне равновесного содержания данного изомера в продуктах превращения, что свидетельствовало о неселективном протекании процесса. В обоих случаях в катализатах обнаруживали следовые количества этилбензола.

В вакуумном варианте реализации процесса, т.е. при резко сокращенном времени контакта ингредиентов реакции со слоем катализатора, *para*-селективность образца 2 возрастала до 68 %, что однозначно подтверждало версию первичности *para*-ксилола. При резко сокращенном времени контакта с активными центрами внешней поверхности цеолитных кристаллов

последний не успевал переходить в другие изомеры ксилола в той мере, как при достаточном времени контакта. Содержание этилбензола в условиях вакуума также стремительно возрастало – от следов до 2,5–3,0 %, что авторы этой статьи считают доказательством первичности данного продукта наряду с бензолом и *para*-ксилолом.

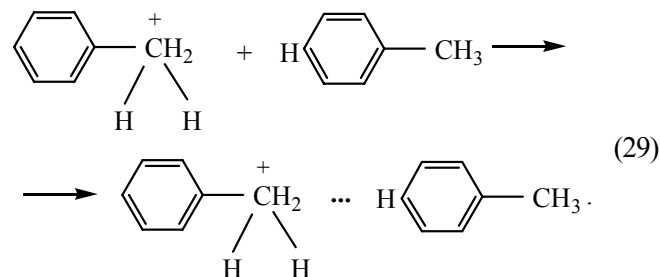
Ни в том, ни в другом вариантах осуществления диспропорционирования МДФМ в продуктах реакции не обнаружен.

На основании установленного распределения продуктов реакции, в частности наличия среди них этилбензола, предложен [54] механизм реакции с суперкислотным протонированием С–Н-связи метильной группы молекулы толуола:

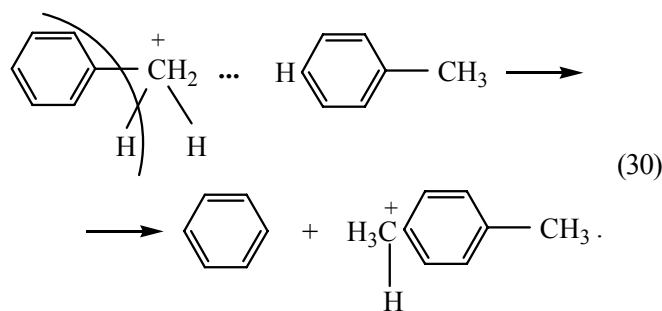


Дальнейшее превращение данного карбокатиона с учетом распределения электронной плотности в молекуле толуола [12] возможно в двух вариантах в зависимости от ориентации той молекулы толуола в каналах HZSM-5, с которой этот карбокатион вступает в контакт.

Вариант 1 предполагает образование следующего активированного комплекса:

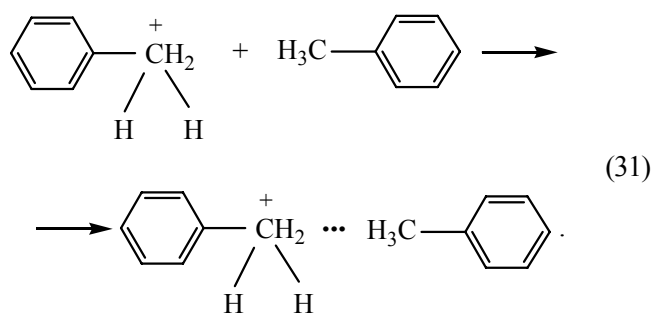


В таком активированном комплексе можно предположить ослабление связи заряженной группы с бензольным ядром, что будет способствовать реализации стадии распада данного комплекса по Гаугу и Дессау:

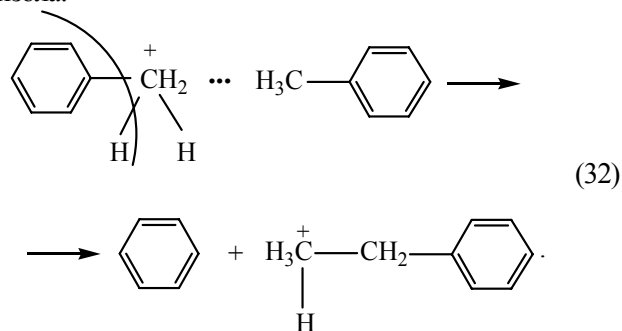


После возвращения последним карбокатионом протона активному центру образуется *para*-ксилол.

В случае противоположной ориентации следующей молекулы толуола реализуется вариант 2:



Подобным образом приходим к прекурзору этилбензола:



В работе [54] показано, что на основании предложенного механизма активации молекул толуола не сложно прийти также к МДФМ, обнаруженному в продуктах диспропорционирования [51], однако авторы работы [54] склонны считать, что если МДФМ и образуется, то он также является первичным, а не побочным продуктом превращения.

Вместе с тем образование этилбензола при диспропорционировании толуола возможно только на основании рассмотренного [54] механизма реакции. Другие механизмы активации молекул толуола [51] не позволяют прийти к этилбензолу, что дополнительно подтверждает важность базирования реакционных механизмов на реально получаемом распределении первичных продуктов превращения.

Заключение

Теория Ола, впервые нашедшая применение в гетерогенном катализе в 1982 г., с учетом особенностей реализации гетерогенно-каталитических карбоний-ионных превращений углеводородов является весьма продуктивной научной основой этих превращений, важной для углубления представлений о природе активности твердых катализаторов, для анализа соответствующих процессов, а также для дальнейшего совершенствования как кислотных катализаторов, так и гетерогенно-каталитических карбоний-ионных процессов.

1. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1251.

2. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo Y.K., *Ibid.*, 1971, **93**, 1256.

3. Olah G.A., De Member J.R., Shen J., *Ibid.*, 1973, **95**, 4952.

4. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *Ibid.*, 1973, **95**, 4960.

5. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44**, 793.

6. Bremer H., Wendlandt K.-P., Vogt F. et al., *Proc. Int. Symp. on Zeolite*, Shiofok (Hungary), 1985, 369.

7. Kotrel S., Knozinger H., Gates B.C., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **35–36**, 11.

8. Corma A., Orchilles A.V., *Ibid.*, 2000, **35–36**, 21.

9. Haag W.O., Dessau R.M., *Proc. 8th Int. Cong. Catalysis*, Berlin, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, 305.

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

11. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41**, 417.

12. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. Москва, Химия, 1985.

13. Патриляк Л.К., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 16.

14. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, **18**, 399.

15. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., Манза И.А. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 9.

16. Патриляк Л.К., *Там же*, 2003, (12), 16.

17. Kirsh F.W., Potts J.D., Varmby D.S., *J. Catal.*, 1972, **27**, 142.

18. Мортиков Е.С., Зеньковский С.М., Мостовой Н.В. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, 1551.

19. Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Лютер А.В. и др., *Применение цеолитов в катализе*. Тез. докл. первой Всесоюзн. конф., Новосибирск, 26–28 марта 1976, Новосибирск, Ин-т катализа Сиб. отд-ния АН СССР, 1976, Т. 1, 17.

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

21. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1422.

22. Schmerling L., *Ibid.*, 1945, **67**, 1152.

23. Schmerling L., *Ibid.*, 1945, **67**, 1778.

24. Schmerling L., *Ibid.*, 1946, **68**, 275.

25. Schmerling L., *Ibid.*, 1947, **69**, (5), 1121.

26. Schmerling L., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1447.

27. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Гутыря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **282**, 1398.

28. Байбурский В.Л., Хаджиев С.Н., Анохина Т.А. и др., *Журн. приклад. химии*, 1989, **62**, 1820.

29. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Байбурский В.Л. и др., *Там же*, 1985, **58**, 600.

30. Патриляк Л.К., *Гетерогенно-каталитические карбоний-ионные превращения углеводородов*, Дис. ... д-ра. хим. наук, Киев, 2006.

31. Патриляк Л.К., Манза И.А., Ионин В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 10.

32. Umansky B.S., Hall W.K., *J. Catal.*, 1990, **124**, 97.

33. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559.
34. Бортышевский В.А., Патриляк К.И., Гутыря В.С., Байбурский В.Л., *Докл. АН СССР*, 1985, **282**, 1382.
35. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперимент. химия*, 2003, **39**, 172.
36. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65**, 129.
37. Справочник химика, 1963, Ленинград, Москва, ГХИ, Т. 1, 867.
38. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2011, **47**, 199.
39. Patrylak K.I., Manza I.A., Urusova N.P., Zub Yu.L., *Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42**, 773.
40. Патриляк К.И., Манза I.A., Зуб Ю.Л., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Серія Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 227.
41. Егiazаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
42. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General.*, 1998, **174**, 187.
43. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72**, 1836.
44. Iglesia E., Stuart L.S., Kramer G.M., *J. Catal.*, 1970, **18**, 1.
45. Степанов В.Г., Пословина Л.П., Малоземов Ю.В. и др., *Нефтехимия*, 2002, **42**, 441.
46. Bolton A.P., Lanewala M.A., *J. Catal.*, 1970, **18**, 1.
47. Патриляк Л.К., Манза I.A., Выпирайленко В.И. и др., *Теорет. эксперимент. химия*, 2003, **39**, 255.
48. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134**, 583.
49. Kinger G., Vinek H., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **218**, 139.
50. Tsai T.-C., Liu S.-B., Wang I., *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **181**, 355.
51. Xiong Yu., Rodewald P. G., Chang C.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9427.
52. Demuth Th., Raybaud P., Lacombe S., Toulhoat H., *J. Catal.*, 2004, **222**, 323.
53. Волошина Ю.Г., Иваненко В.В., Патриляк Л.К. и др., *Теорет. и эксперимент. химия*, 2009, **45**, 108.
54. Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К., Иваненко В.В., Патриляк К.И., *Ibid*, 2009, **45**, 249.

Поступила в редакцию 26.10.2011 г.

Теорія Дж.А. Ола та гетерогенний каталіз

К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел. 559-70-93; факс: (044) 559-98-00*

Проаналізовано першоджерела, з яких випливає, що ідеї Дж. А. Ола, остаточно сформульовані в 1973 р. для суперкислотного гомогенного каталізу, було впроваджено в теорію гетерогенного каталізу в 1982 р. На прикладі гетерогенно-каталітичних реакцій крекінгу вуглеводнів різних класів, алкілування ізобутану бутенами, ароматизації та ізомеризації *n*-гексану, диспропорціонування толуолу показано, що з урахуванням сили кислотності, стеричних і кінетичних факторів теорія Ола є вельми продуктивною для всього спектра карбоній-іонних перетворень вуглеводнів на твердих каталізаторах з погляду розкриття механізмів цих перетворень.

G.A. Olah's Theory and Heterogeneous Catalysis

K.I. Patrylak, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel. 559-70-93; Fax: (044) 559-98-00*

The original sources proving that G.A.Olah's idea, formulated finally in 1973 for super acid homogeneous catalysis, were introduced in the heterogeneous catalysis theory in 1982 have been analyzed. Using as examples the heterogeneous catalytic reactions of different classes hydrocarbons cracking, alkylation of isobutane with butenes, *n*-hexane aromatization and isomerization as well as the toluene disproportionation, it has been shown, that with due regard for acidity strength, steric and kinetic factors Olah's theory is very productive for the whole spectrum of carbonium ion transformations of hydrocarbons on the solid catalysts from the standpoint of disclosing the mechanisms of these transformations.

Синтез і властивості поверхнево-активних речовин на базі вищих жирних кислот і продуктів їх хімічної трансформації

Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська

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

Огляд присвячено аналізу сировинних ресурсів вищих жирних кислот синтетичного і природного походження, шляхів і методів їх хімічної трансформації в олійнорозчинні поверхнево-активні речовини у поєднанні з комплексним підходом до створення, дослідження властивостей і використання інвертних дисперсних систем у нафтогазовидобувній галузі.

В утворенні дисперсних систем (емульсії, суспензії, піни, наноматеріали) основну роль відіграє емульгатор – поверхнево-активна речовина (ПАР), здатна знижувати міжфазний поверхневий натяг на межі поділу вуглеводневої рідини – водна фаза так, щоб під час перемішування водна фаза диспергувала у вуглеводневому середовищі до наночастинок. Адсорбуючись на їх поверхні, емульгатор виконує і другу важливу функцію – створює захисний бар'єр, що запобігає коалесценції новоутворених частинок і забезпечує стабільність дисперсних систем. Отже, ПАР – найвідповідальніша за тип, стійкість і структурно-механічні показники цих систем. Тому залежно від складу, призначення та умов використання дисперсних систем, підбору емульгатора-стабілізатора, його хімічної природи, розчинності, агрегативної і термічної стійкості, розподілу й взаємодії в адсорбційному шарі приділяється головна увага.

За прийнятими уявленнями, оскільки роль дифільних речовин зводиться до об'єднання взаємонерозчинних рідин у квазіоднорідну систему, окремі чи кілька композиційно взаємодоповнювальних речовин, мусять мати:

- дифільну структуру;
- добру емульгувальну здатність, яку під час вибору виявляють за зниженням міжфазового натягу на межі водної та олійної (вуглеводневої) фаз: до 5 мН/м за умов інтенсивного диспергування, 0,5 мН/м при слабкому механічному перемішуванні, 10^2 – 10^3 мН/м у процесі самовільного утворення мікроемульсій;
- значну здатність швидко утворювати міцний стабілізуючий адсорбційний шар як на мікрогетерогенних поверхнях у процесі емульгування, так і на макротілах у процесі гідрофобізації для утримання твердої фази в об'ємі суспензій. При цьому важливими є як енергія взаємодії з приміжовими поверхнями, головню з дисперсною фазою, так і динаміка формування стабілізуючого шару;
- екологічно прийнятні властивості за комплексно-

го поєднання низьких токсичності й канцерогенності, відсутності біоаккумуляції, включно з продуктами їх деструкції в живих організмах, пожежо- й вибухобезпечності, швидкого і повного розкладання в навколишньому середовищі мікроорганізмами;

– належні економічні показники в ряду якостей – ефективність – екологічність.

Нині відома і використовується під час створення інвертних технологічних систем – емульсій, суспензій, пін та їх сумішей – велика кількість олійнорозчинних емульгаторів-стабілізаторів. Із них найширше застосовують ПАР, основним компонентом яких є вищі жирні кислоти та їх численні азотовмісні похідні, що зумовлено як доступністю сировинних ресурсів, так і розробленістю синтетичних методів їх отримання, низькою вартістю. Узагальненню робіт щодо використання вищих жирних кислот (ВЖК), шляхів і методів їх хімічної трансформації у поєднанні з комплексним підходом до створення, стабілізації і застосування інвертних дисперсних систем і присвячена ця праця.

За джерелами походження кислоти, а відповідно і ПАР на їх основі, поділяють на три великі групи.

У першу з них входять синтетичні жирні кислоти (СЖК) – продукти каталітичного окиснення 101–105 °С нафтових або синтетичних парафінових вуглеводнів із температурою кипіння 320–450 °С за мінімальної кількості домішок олій і нафтенів киснем повітря з наступним розкладанням натрових мил кислотами і фракційною дистиляцією з виділенням фракцій СЖК: C_{5-6} , C_{7-9} , C_{10-13} , C_{14-16} , C_{17-20} , C_{17-22} та кубового залишку C_{22} і вище (КЗСЖК). Згідно з ТУ 38.1071231-89, виділені фракції є плавкими пластичними продуктами від сніжнобілого до світло-коричневого кольору, КЗСЖК – твердий продукт від коричневого до темно-коричневого кольору з масовою часткою жирних кислот не менш як 77 % і кислотним числом (к.ч.) 70–100 мг КОН/г.

За іншим, менш поширеним способом СЖК отримують окисненням суміші парафінових, нафтонових і

високомолекулярних ароматичних вуглеводнів киснем повітря за 140–160 °С і наявності перманганату калію. Добута суміш кислот після розчинення у дизельному паливі (ДП) у співвідношенні 1 : 1 (для забезпечення текучості) стала основою одного з перших у колишньому Радянському Союзі промислових емульгаторів-стабілізаторів гідрофобно-емульсійних бурових розчинів СМАД-1 (ТУ 38-30196-83) [1]. Процес окиснення з труднощами піддається належному контролю і супроводжується термічною полімеризацією, тому утворений продукт характеризується неоднорідним складом і зумовлює нестабільність властивостей різних партій СМАД-1. Оскільки міжфазовий натяг 1%-го розчину СМАД-1 у ДП на межі поділу з водою становить усього 20 мН/м, то зрозуміло, що емульгуючі властивості його вкрай низькі, а стійкість інвертної дисперсії (ІД) визначається виключно високими структурно-реологічними властивостями. Змінні концентрація і склад утвореної суміші кислот негативно позначаються на емульгувальній та стабілізаційній здатності мил, а отже приготування ІД потребує значних енергетичних затрат, а стабілізовані ними зворотні емульсії недостатньо стійкі.

Згодом у зв'язку з доступністю почали ширше використовувати емульгатори на основі фракцій кислот C_{17-20} ; C_{17-22} та КЗСЖК [2]. Самі по собі високомолекулярні кислоти в розчині практично не дисоціюють і належать до нейногенних ПАВ, тому, як правило, використовують їх солі (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), які утворюються безпосередньо в процесі приготування ІД за загально визнаною схемою: СЖК розчиняють в олійній фазі, в яку за інтенсивного перемішування вносять заздалегіть приготовлену водну фазу заданого складу з вмістом розчиненого гідроксиду кальцію. Кальцієві мила СЖК, що утворюються, стабілізують емульсію і надають їй необхідних структурно-реологічних і фільтраційних властивостей.

Вибір вказаних фракцій ґрунтується на численних дослідженнях, у яких встановлено, що зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі СЖК посилюються структуроутворювальні властивості мил на їх основі. Оптимальний діапазон за числом атомів вуглецю для солей Ca^{2+} і Mg^{2+} знаходиться в межах C_{17-25} . При цьому СЖК мають високе число омилення (ч.о., частка неомилювальних становить всього 3–4 % – достатню для структуроутворення довжину молекул. Так звані м'які кислоти фракції C_{17-20} , як і солі Fe^{3+} , Al^{3+} , не забезпечують належної термостійкості емульсії і вже при 80–90 °С повністю руйнуються, а в СЖК з довгими вуглеводневими радикалами (C_{25} і більше) число неомилюваних стрімко зростає до 30 % і структуротворні властивості мил на їх основі також погіршуються.

Надати емульгаторам комплексної дії з підвищенням термостабільності інвертних емульсій і зм'яшувальних властивостей в'язкопластичних рідин для бу-

ріння вдається конденсацією СЖК і триетаноламіном (ТЕА) при 150–170 °С [3, 4]. При цьому утворюється продукт, активною основою якого є естери кислот і ТЕА. З'ясовано, що з подовженням вуглеводневого радикала від C_{7-9} до C_{21} і більше стабілізуюча дія емульгатора і термостійкість емульсії зростають, а фільтраційні втрати дещо знижуються. Проте навіть за концентрації синтезованого естеру 10–15 % показники фільтрації емульсії, їх стійкість і реологічні властивості залишаються незадовільними.

Взаємодією КЗСЖК (масова частка СЖК 77–85 %, к.ч. ≥ 90 мг КОН/г) з побічним продуктом виробництва левоміцетину – 1-*n*-нітрофеніл-2-амінопропандіолом-1,3, відомим під назвою „декстрамін” (ТУ 64-6-184-81), за співвідношення реагентів 2 : 1 і температури реакції 130 °С синтезовано широковживаний у нафтодобувній галузі комплексний реагент із товарною назвою емульгатор-стабілізатор ЕС-2 (ТУ 38201351-81), активна частина якого складена амідами кислот загальної будови $RCO-NH-CH(CH_2OH)-CH(OH)-C_6H_5-NO_2$ [5]. Реакцію проводять упродовж 5,5–6,0 год до досягнення к.ч. = 45–50 мг КОН/г, міжфазового натягу $\sigma \leq 9$ мН/м (тут і далі на межі поділу 1%-го розчину ДП з дистильованою водою) та електростабільності $E > 120$ В за концентрації емульгатора 1 %. Встановлено, що симбатне зменшення к.ч. і σ емульгатора з одночасним лінійним зростанням E стабілізованих ним емульсій вказує на перебіг основної реакції з утворенням поверхнево-активних алкілоламідів. Хроматографічними дослідженнями підтверджено, що за вказаних оптимальних умов концентрація ПАВ у продукті реакції становить близько 75 %, решта – 15 % естерів і 10 % так званих дегідратованих алкілоламідів (етери, утворені дегідратацією ОН-груп) є побічними продуктами. Саме зростання σ з одночасним різким зменшенням E , на думку авторів праці [5], вказує на початок інтенсивного утворення побічних продуктів. Це підтверджує також погіршення розчинності продукту у вуглеводнях за тривалішого витримування реакційної суміші, активування процесу полімеризації з утворенням нерозчинних у вуглеводнях етероамідів, що виділяються в окрему фазу при 140–150 °С.

З метою підвищення адсорбційної активності відносно твердих обважнюючих і структуротворних добавок ці ж автори отримали ЕС-4 [6]. Для синтезу його замість декстраміну використано кубові залишки виробництва гексаметилендіаміну (КЗГМД), які за ТУ 113-03-20-71-83 містять близько 85 % власне ГМД і характеризуються: $T_{пл}$ 40–41 °С, $T_{кпл}$ 202–204 °С, аміне число (а.ч.) не менш як 500 мг НСІ/г. Реакцію проводили за співвідношення КЗСЖК : КЗГМД = 2 : 1 при 140 °С протягом 4–5 год. Як і в синтезі ЕС-2, процес контролювали за змінами к.ч. та σ . За зазначених оптимальних умов вони досягали мінімальних значень: к.ч. = 35–40 мг КОН/г, σ = 6,4–7,2 мН/м. Заміна води на розчини електролітів впливала на міжфазовий натяг, проте визнача-

льним залишається рН середовища. Так, 1–2 % розчин ЕС-4 в ДП на межі поділу з концентрованими розчинами CaCl_2 (3 М) і NaCl (5 М) за зміни рН від 5,4 до 7,2–7,6, а міжфазовий натяг σ збільшувався до 17–23 мН/м, тоді як за рН 9,5–10,5 був мінімальним – 2,4–0,3 мН/м. Поліпшені поверхнево-активні й адсорбційні властивості полегшували приготування і підвищували стабільність ІД, а висока тиксотропність (статичне напруження зсуву через 1 і 10 хв ($\text{CHZ}_{1/10}$) становила 16/26 дПа, тоді як для ЕС-2 – 1/1 дПа) забезпечувала утримування у завислому стані тонко- і грубодисперсної твердої фази в процесі зберігання й використання технологічних систем.

У патенті [7] обґрунтовано, чому синтез емульгаторів бажано проводити за нижчих температур. Зокрема встановлено, що перемішуванням КЗСЖК з ТЕА за атмосферного тиску і співвідношення інгредієнтів 4 – 5 : 1 протягом 4 – 8 годин у розчині дизельного палива чи гасу, найвищий вихід естеру досягався за 120–150 °С, про що свідчить низьке к.ч. (< 8 мг КОН/г) і поліпшені технологічні властивості емульгатора – термостабільність бурового розчину з його використанням становила 125–145 °С, $\text{CHZ}_{1/10}$ – 0,4–7,5/7,5 – 9,2 дПа, фільтрація (Ф) – 29 см³/30 хв. За температур нижчих від 120 °С подовжувався процес утворення триетаноламінових моноестерів СЖК, за більш вищих температур – погіршувались фізико-хімічні характеристики продукту. Кількість вуглеводневого розчинника впливала не на саму реакцію, а на температуру застигання розчину. Оскільки для синтезованого естеру вона становила 1–10 °С, оптимальний вміст розчинника визначено на межі 15–42 % за масою. Готувати більш розбавлені розчини недоцільно через зростання витрат на її транспортування, використання більш концентрованих – пов'язане з технологічними труднощами, необхідністю розігрівання реагенту й приготування емульсії за підвищених температур.

Поліпшено витривалість бурових доліт у результаті облагороджування бурових розчинів розробленими реагентами СМАД-1М (ТУ 245801-50780546-2001) і СЕТ-1 (ТУ 2458-005-57014766-2002) [8, 9], що є продуктами конденсації КЗСЖК з етаноламінами чи напівпродуктами хімічних виробництв ВАТ “Салаватнафтооргсинтез” у вуглеводневному розчиннику. Дослідженням основних закономірностей перебігу реакції встановлено, що оптимальним температурним діапазоном синтезу є 65–95 °С, вище якого колоїдно-хімічні характеристики ПАР погіршуються. Добута за оптимальних умов ПАР виявляє комплексні властивості, що використано для поліпшення структуроутворення у соленасичених розчинах і стабілізації зворотних емульсій з високим вмістом водної фази, а також для гідрофобізації твердої фази в глинистих бурових розчинах.

Для отримання термозагущуваних інвертних емульсій, які збільшують свою в'язкість із підвищенням

температури і тому бажані для використання як бурові промивальні рідини, рідини глушіння і гідророзриву в свердловинах з високими вибірними температурами, автори праць [10, 11] рекомендували до продукту взаємодії КЗСЖК і ТЕА за масового співвідношення 4–5 : 1 (31,4–35,4 %) у вуглеводневному розчиннику (до 100 %) додатково добавляти естер, добутий змішуванням оксипропілованого гліцерину (ОПГ) загальної формули $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3-y}[\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x\text{H}]_y$, із середньостатистичною довжиною поліпропіленоксидних ланцюгів x , ступенем оксипропілювання $n = xy = 5–8$ і числом пропіленоксидних ланцюгів $y = 1, 2$ чи 3 , з продуктом взаємодії КЗСЖК/ТЕА за масового співвідношення ОПГ : КЗСЖК/ТЕА, що дорівнює 1 : (4,56–12,18) з масовою часткою 14,6–18,6 %. Синтез ПАР проводили нагріванням при перемішуванні КЗСЖК з ТЕА, подальшим змішуванням отриманого продукту з ОПГ за зазначеного співвідношення реагентів і температури 115–120 °С, з подальшим розчиненням добутої суміші за співвідношення 1 : 1 в гасі чи дизельному паливі.

Запропонований емульгатор-стабілізатор густиною 920–930 кг/м³ підвищує якість інвертної емульсії. У разі добавлення ОПГ знижуються к.ч. і σ продукту КЗСЖК/ТЕА відповідно з 15 до 5,6–1,7 мг КОН/г та з 21,2 до 3,5–1,6 мН/м за співвідношення СЖК/ТЕА: ОПГ (4,56–12,18) : 1. При зміні співвідношення КОСЖК/ТЕА : ОПГ до 12,18 : 1 міжфазовий натяг, ефективна в'язкість і тиксотропність зростають, коефіцієнти температурного розрідження і фільтратовіддачі інвертної емульсії зменшуються, а її термостійкість проходить через максимум, що пов'язано зі збільшенням ступеня заміщення й молекулярної маси утворених естерів ОПГ. За подальшого зростання співвідношення зменшується вихід естерів.

У Російському державному університеті нафти і газу ім. І.М. Губкіна (ЗАТ “Хімеко-ГАНГ”) розроблена й набула широкого різнопланового використання серія оливоорозчинних ПАР типу нафтенол. Це стосується зокрема, емульгатора інвертних емульсій нафтенолу НЗ6 (ТУ 2458-057-17197708-01) [12], що є розчином оливоорозчинних солей СЖК фракції C_{8-24} та алкілполіамінів, які утворюються приєднанням до вищих амінів акрилонітрилу з наступним гідруванням алкіламініонітрilів загальної формули $R-[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3]_n\text{NH}_3^+[\text{R}_1\text{COO}]_n^-$ у вуглеводневному розчиннику, де R і R_1 – вуглеводневі радикали, $n = 2–3$.

Для підвищення поверхневої активності до нафтенолу НЗ6 додатково додають, як співПАР жирні спирти C_{5-8} або побічні продукти виробництва бутанолу й етанолу (сивушні масла) з концентрацією 4–6 %. Для збереження текучості за низьких температур як розчинник використовують низькозастигаючі фракції й товарні середньодистилятні палива. Отриманий продукт – оліїста рідина темного кольору із вмістом оли-

ворозчинних солей алкілполіамінів і жирних кислот 10–30 %, випускається під товарною назвою нафтенол НЗт [13].

Подальшого поліпшення термостабільності, агрегативної стійкості та (при температурах понад 100 °С) реологічних властивостей інвертних систем на основі емульталу та нафтенолу досягають додатковим введенням до їхнього складу твердої фази, що представлена органомонтонітом (3,6–10,8 %) чи модифікованою четвертинними амонійними солями (ЧАС –1,2–4,3 %) загальної формули $[R_4N]^+Cl^-$ бентонітовою глиною (2,4–7,2 %) [14]. Вміст ПАР у композиціях становить 20–40 %. Органічними модифікаторами слугують алкілбензилдиметиламонійхлорид (АБДМАХ) або гідрофобізатор нафтенол-ГФ (ТУ 2484-035-17197708-97) на його основі. Структура й розмір молекул ЧАС відповідають розмірам міжпакетних шарів ґратки глинистого мінералу, що сприяє проникненню й закріпленню їх у матеріалі та набрухання останнього. В результаті адсорбційної та розклинувальної дії катіонні ПАР витісняють із міжпакетного простору шаруватого алюмосилікату обмінні катіони лужних металів. Закріплюючись на вивільненій поверхні, вони розпушують кристалічну ґратку, збільшують загальну пористість мінералу, тому внутрішня поверхня стає доступною для проникнення неполярних вуглеводнів, що зумовлює диспергування бентоніту, збільшення числа структуроформуючих елементів в одиниці об'єму з подальшим формуванням органогеля. Найефективнішими модифікаторами виявилися ЧАС з одним або двома радикалами з числом вуглецевих атомів C_{12-18} , або із сумарним вмістом атомів вуглецю близько 40 (для алкіларилпохідних). Якщо органічні радикали займають понад 50 % поверхні мінералу, то сусідні шари глинозему неспроможні зближуватись на відстань, меншу за два діаметри n – алкільного ланцюга. Чим більша можливість роз'єднання й віддалення шарів глини, тим вища загущувальна здатність їхніх органопохідних у вуглеводнях. Із цих міркувань підбирають довжину вуглеводневого радикала. Обмеження його довжини поза C_{18} зумовлене погіршенням розчинності ЧАС.

При 230–260 °С перебіг реакції дещо інший і замість солей та амідів унаслідок циклоконденсації СЖК фракції C_{17-20} із поліетиленполіаміном $NH_2(CH_2CH_2NH)_nCH_2CH_2NH_2$ (ПЕПА) утворюється суміш імідозолінів із домішками амідамінів, відома під технічною назвою пеназолін [15]. Останній є воскоподібним продуктом від світло-жовтого до світло-коричневого кольору із температурою плавлення 50–55 °С, розчинний у вуглеводнях і у воді за $pH < 7$. Це катіонактивна ПАР, добрий емульгатор-гідрофобізатор вуглеводневих емульсійних розчинів. Його критична концентрація міцелоутворення (ККМ) дорівнює 0,125 %, поверхневий натяг за цієї концентрації – 3,5–4 мН/м. Пеназоліну, як і іншим емульгаторам імідозолінової будови, властиві низькі концентрації для

стабілізації інвертних емульсій, висока термостабільність, сумісність із катіонними й аніонними ПАР, інгібіторні властивості щодо чорних металів. Унаслідок гідролізу імідозолінів у лужному середовищі утворюються аміноаміди, тому ефективність ПАР-стабілізатора зворотних емульсій не погіршується. Разом з тим імідозоліни використовують в обмежених кількостях, оскільки алкілполіаміни на даний час ні Україна, ні Росія не виробляють, а їх експорт із-за кордону значно підвищує вартість кінцевого продукту. Крім того, хоча за ступенем впливу на організм людини описані ПАР за класифікацією ГОСТ 12.1.007-76 належать до речовин IV класу безпечності, вони токсичні, бо як самі алкілполіаміни, так і їх солі мають виражену канцерогенну і шкірно-резорбтивну дію.

У ВАТ НВО „Буріння” (м. Краснодар, Росія) додаванням до нафтенолу НЗ кальцієвих мил високомолекулярних СЖК розроблено ІД для буріння свердловин, відомі під технічними назвами емультон та емульгар із фільтрацією 1,5–3,0 $cm^3/30$ хв за 20 °С і граничною термостійкістю 140 і 200 °С відповідно [16].

При розбурюванні продуктивних пластів з ознаками наявності сірководню до складу емультону додають вапно з активністю > 60 % (2–4 %), за потреби обважнення – барит до густини 1600–2250 kg/m^3 , попередньо оброблений гідрофобізатором. Для нейтралізації H_2S до складу емульгару додають тонкодисперсний оксид заліза ЖС-7.

Для проведення технологічних робіт на родовищах з помірними температурами й тисками в ролі робочих рідин рекомендують використовувати ІД емульсин з густиною 960–1400 kg/m^3 і $\Phi = 1,5–3,0$ $cm^3/30$ хв. Основною ПАР слугують кальцієві мила, які утворюються взаємодією КЗСЖК і побічного продукту від виробництва себацинової кислоти з оксидом кальцію безпосередньо на межі олійної і водної фаз у процесі приготування емульсії, що значно підвищує ефективність емульгатора.

До другої обширної групи емульгаторів-стабілізаторів ІД належать ПАР, синтезовані на базі ВЖК, що містяться в побічних продуктах сульфатного варіння целюлози деревини хвойних порід. Серед останніх найширше використання знаходять:

– талова олія (ТО) – темнозабарвлена в'язка рідина густиною 960–990 kg/m^3 , що є сумішшю 30–60 % насичених і ненасичених жирних кислот та 60–30 % смоляних кислот (ізомерні циклічні карбонові кислоти загальної формули $C_{19}H_{29}COOH$), 8–20 % нейтральних речовин, 4–10 % нерозчинних у петролейному етері окиснених речовин, до 8 % вологи і невеликої кількості інших домішок;

– дистильована талова олія (ДТО, ТУ 13-00281074-26-95), яка містить близько 95 % кислот, а з використанням вакуум-ректифікації на багатоколонних апаратах – до 99 %, у тому числі 30–45 % смоляних і 50–65 % жирних кислот, головним чином пальмітинової,

олеїнової, лінолевої та ліноленової кислот; К.ч.= 165–170 мг КОН/г, Ч.о.= 170–175 мг КОН/г, масова частка неоміляємих речовин – 6–9 %, масова частка води – до 1 %.

– легка талова олія (ЛТО, ТУ 38201463-86) із вмістом понад 50 % ВЖК, переважно лінолевої, олеїнової, ліноленової та деяких інших кислот, К.ч. \geq 120 мг КОН/г.

– таловий пек з середньою молекулярною масою 550 (ТУ 13-4000177-184-84) – плавкий, темного кольору, малорухливий кубовий залишок від ректифікації талової олії з температурою розм'якшення 25–43 °С, К.ч.= 30–40 мг КОН/г, Ч.о.= 90–120 мг КОН/г. До складу його входить: до 15 % смоляних і жирних кислот, до 50 % естерів, 10–15 % дитерпенових спиртів (бегеновий, лігноцеріловий, церіловий та ін.), 6–8 % стеринів і окиснені речовини.

Серед цієї групи, завдяки простоті виготовлення, доступності та дешевизні одним із перших емульгаторів інвертних емульсій був 60 %-ний розчин талового пеку в гасі чи катализаті риформінгу нафти – тарін [17]. Активною основою його є окиснені й полімеризовані жирні та смоляні кислоти, які через недостатні стабілізуючі властивості приводять до утворення нестійкої до температурної дії коагуляційної структури і вже при температурі понад 60 °С емульсії руйнуються. Він непридатний і до створення технологічних рідин з дрібнодисперсними наповнювачами, оскільки не забезпечує седиментаційної стійкості суспензій, а через кислотну природу не може використовуватися на родовищах з підвищеним вмістом сірководню.

Невдалими виявилися також спроби використання талового пеку у вигляді мідно-аміачних солей [18] чи омилених розчином кальцінованої соди натрієвих солей [19]. Хоча вони підвищували термостійкість, стабільність і поліпшували реологічні властивості інвертних бурових розчинів на їх основі, однак були занадто чутливими до солей твердості. В зв'язку з цим, за наявності кальцію і магнію у водній фазі для приготування емульсій чи в обводнених пластах залежно від мінералізації, зв'язування карбонових кислот емульгатора з утворенням солей лужноземельних металів може змінюватись у широких межах, що призводить до втрати стабільності емульсії та непрогнозованої зміни в'язкості. Це зумовлено тим, що смоляні кислоти погано утворюють мила і важче окиснюються киснем повітря, ніж вільні жирні кислоти, тому для поліпшення робочих характеристик емульгаторів необхідна хімічна модифікація кислот талової олії.

Зокрема, для посилення стабілізуючих властивостей талового пеку його поступово обробляють за 160–170 °С ТЕА за масового співвідношення пек: ТЕА = 1 : (0,1–0,25), моноетаноламіном (МЕА) і діетаноламіном (ДЕА) за масового співвідношення пек: МЕА(ДЕА) = 1 : (0,01–0,025) і нагрівають суміш за 180 °С протягом 6 год [20]. Добуту масу охолоджують до 80–60 °С, роз-

чиняють у вуглеводневому розчиннику, який містить до 50 % нижчих ароматичних сполук, і отримують товарний продукт із масовою часткою 20–80 % активної основи – амідів й моноестерів триетаноламіну жирних і смоляних кислот. Останні надають ПАР високої емульгувальної здатності, усувають їх чутливість до солей магнію, кальцію і сірководню, а значна кількість (58,6–81,6 %) більшої поверхневої активності алкілоламідів МЕА, ДЕА забезпечує високу стабільність інвертних емульсій за зменшення мінімального вмісту ПАР у них з 0,8–0,6 % до 0,2–0,3 %.

Серед багатонажних емульгаторів гідрофобних емульсій на основі кислот ТО найширше застосовують естеро- й амідопохідні ДТО. Зокрема, естерифікацією кислот ДТО триетаноламіном за оптимального співвідношення ДТО : ТЕА = 1 : 2, температури 155–165 °С, постійного перемішування впродовж 16 год з відгонкою реакційної води, добувають суміш естерів вищезначених кислот і ТЕА із середньою молекулярною масою 413,5 та к.ч. не більш як 10 мг КОН/г [21]. Продукт, що отримав назву „емультал”, має загальну формулу:



де $n = 15-17$, $m = 1,2$. Крім естерів до складу емульталу входять невеликі кількості амідів – продуктів взаємодії кислот із домішками моно- та діетаноламінів, а також непрореаговані кислоти. Замість ДТО в реакції можна використовувати продукти естерифікації ТО низькомолекулярними спиртами, наприклад метанолом, з наступною конденсацією метилових естерів жирних кислот з аміноетанолом. При цьому зменшується кількість побічних продуктів, поліпшується технологічні характеристики процесу.

Відповідно до ТУ 6-14-1035-79, емультал – масляниста рідина від світло-коричневого до чорного кольору, густиною 980 кг/м³, з $T_{\text{квп}}$ понад 200 °С, $T_{\text{пл}}$ -25 °С, температурою спалаху у відкритому тиглі 201 °С, температурою займання 221 °С, міжфазним натягом σ на межі поділу вуглеводневий розчин – вода 3,5–0,9 мН/м. Це малотоксична речовина, погано розчинна у воді, добре розчинна в оліях і органічних розчинниках. Вона погано гідролізується, практично не окиснюється на повітрі, з кислотами утворює солі.

Перевагами наведеного способу отримання емульгатора є заміна олеїнової кислоти у відомому продукті емульфор [22] на дешевші й доступніші кислоти ТО, а також значне спрощення технологічного процесу: реакційна маса не спінюється, тому зникає потреба в обережному ступінчастому нагріванні з витримуванням за заданих температур для запобігання викиду реакційної маси.

Порівняльними дослідженнями інвертних систем на основі ДП і розчину CaCl₂ густиною 1200 кг/м³ за однакового співвідношення олійної й водної фаз встановлено, що стабільність емульсій зростає пропорційно концентрації емульгаторів у ряду

емультал > СМАД-1М > Са-КЗСЖК > КЗСЖК. За фільтраційними втратами ці емульгатори розміщуються в іншому порядку:

Са-КЗСЖК < СМАД-1М < КЗСЖК < емультал [23]. Як впливає з аналізу технологічних властивостей, емультал характеризується слабкою стабілізуючою дією в інтервалі практично прийнятних (1–2 %) концентрацій, має незадовільну емульгувальну здатність відносно вуглеводневого середовища з низьким вмістом ароматичних вуглеводнів, що призводить до збільшення експлуатаційних витрат емульгатора, не забезпечує належної стійкості коагуляційної структури емульсії при температурах понад 90 °С, що супроводжується фільтраційними втратами більш ніж 40 см³/30 хв. Він непридатний і для створення технологічних рідин із дрібнодисперсними наповнювачами, оскільки не забезпечує седиментаційної стійкості суспензій, його не можна використовувати на родовищах із підвищеним вмістом сірководню, а через порівняно високу температуру застигання проблематичним є застосування у північних районах із низькими цілорічними температурами.

Аналогом емульталу є нафтенол НЗ – маслянистий вуглеводневий розчин естерів ТЕА і кислот ТО (40–60 %) від світло-коричневого до коричневого кольору з густиною при 20 °С 900–930 кг/м³ [24], що виробляється і постачається уже згадуваним ЗАТ „Хімеко-ГАНГ”, відповідно до ТУ 2483-007-17197708-97. Його відмінною особливістю крім вихідної сировини є використання арктичного дизельного палива або авіаційного гасу ТС-1 (40–60 %), що знижує температуру застигання продукту до –40 °С.

Іншим прикладом емульгатора-стабілізатора ІД, що випускається за ТУ 2483-022-17197708-94 під назвою гідрофобізатор нафтохімеко-1, є поліетиленполіамід кислот ТО, який утворюється шляхом високотемпературної конденсації ДТО і ПЕПА. Продукт є однорідною рідиною темно-коричневого кольору з температурою застигання –21 °С і густиною при 20 °С ≥ 822 кг/м³. Масова частка загального азоту в ньому становить не менш як 2 %, а к.ч. – в межах 8–24 мг КОН/г. Міжфазовий натяг на межі поділу 1%-го розчину емульгатора в дизельному паливі з водою дорівнює 3,2–3,6 мН/м. Крім доброї емульгувальної здатності нафтохімеко-1 виявляє високі захисні властивості від вуглекислотної і кисневої корозії нафтогазопромислового обладнання, сталевих комунікацій.

За м'якших умов взаємодією попередньо зневодненої ЛТО з ПЕПА (а.ч. = 509,1 мг КОН/г) за їх мольного співвідношення 1 : 1, температури 120–130 °С і постійної відгонки реакційної води отримують реагент комплексної дії (емульгатор-стабілізатор, інгібітор корозії) нафтохім-1 (ТУ 2415-001-0015816-94), що має загальну формулу $RCONH(C_2H_4NH)_1.5C_2H_4NH_2$ [25]. За зазначених умов уже через 2 год реакції реагент характеризується к.ч. = 38,8 мг КОН/г, $\sigma \leq 1,4$ мН/м на межі 1%-го

розчину в ДП, а в емульсійних системах на межі поділу з мінералізованою водою – до 10⁻¹ мН/м. Згідно з результатами досліджень властивостей ІД в широкому діапазоні зміни рН середовища, високої стабільності за мінімальних енергетичних витрат досягають у разі використання нейтральної чи слабколужної високомінералізованої водної фази при температурі до 90 °С. У кислих розчинах нафтохім-1 як активний нуклеофіл утворює полярніші солі, що, з одного боку, полегшує диспергування емульгатора в мінералізованих пластових водах, зокрема за умов сірководневої чи вуглекислотної агресії, а з іншого він адсорбуючись на поверхні сталевого обладнання, забезпечує останнього захист від корозії. Проте структурно-механічні властивості і термостабільність ІД на основі нафтохіму-1 в усьому діапазоні зміни концентрації ПАР і співвідношення олійної й водної фаз залишаються незадовільними.

У Санкт-Петербурзькому державному гірничому інституті імені Г.В. Плеханова з використанням продукту взаємодії ЛТО і ПЕПА, власне нафтохіму-1 [25] (хоча в працях [26, 27] це подано як новосинтезовані ПАР), розроблено емульсії, які за низького вмісту водної фази застосовані як гідрофобізатори порового середовища породи-колектора, що виражається в збереженні коефіцієнта проникності вуглеводневої фази ($K_{ВП} = 80–100$ %), збільшенні опору фільтрації водної фази ($K_{П} \sim 50$ %). За вмісту дисперсної фази 78–80 % високоструктурована ІДС вже практично не фільтрується крізь зразок гірської породи і тим самим зберігаються її фільтраційні властивості. Технологію приготування й використання таких БС для глушіння нафтових свердловин перед підземним ремонтом спільно з ТОВ “ОТО” (Ойл Технолоджи Оверсиз) впроваджено на нафтових родовищах Західного Сибіру. Згідно з результатами промислових випробувань, проведених на 290 свердловинах Покачівського, Північно- й Південно-покачівського, Ур'євського та Нівагальського родовищ, їх продуктивність збільшилась у середньому на 5–10 м³/добу, терміни виходу свердловин на робочий режим скоротились до 1–3 діб, обводнення продукції зменшилось на 20–30 %.

Для нафтодобувних підприємств із пластовою температурою 80 °С автори праці [27] із використанням продукту конденсації кислот ріпакової олії й триетаноламіну розробили ІДС, які виявилися не лише агрегативно й термічно стійкішими, а й ефективними як кислотні емульсії для відновлення і поліпшення фільтраційних характеристик ПЗП. На родовищах із розкритими середньо- і високопроникними карбонатними колекторами продемонстровано можливість поєднання операцій глушіння свердловин із дією на ПЗП інвертними кислотно-емульсійними композиціями, що дає можливість не лише зберегти, а й поліпшити фільтраційні характеристики ПЗП з високим ступенем охоплення продуктивного колектора. Враховуючи

частоту проведення підземних ремонтів (частіше як 1 раз у рік), перспективність використання такої технології очевидна.

Властивості ПАР поліпшують не лише зміною їх хімічної будови, а й композиційним добром різних функціональних присадок, що спрямовано впливають на досягнення бажаних показників. Наприклад, до нафтохіму-1 у промислових умовах рекомендують додавати стабілізуючі та структуротворні суміші, зокрема на основі високоокисненого бітуму [28], а до емульталу (4–5 %) – додавати естери кислот ТО і кубового залишку виробництва алкілетаноламінів, що містить 85–95 % оксиетілованих алкіламінів (1–5 %), оксиетілованого алкілфенолу з алкілним ланцюгом завдовжки C_{8-9} і ступенем оксиетилування 4–10 (1–10 %), а також ароматизовану вуглеводневу фракцію із вмістом ароматичних вуглеводнів 25–50 % і температурою кипіння 170–320 °С (до 100 %) [2]. Естери ДТО і кубового залишку виробництва диметилетаноламіну з масовим співвідношенням 1,5 : 1,0 отримують нагріванням суміші за 160–180 °С протягом 6 год. Утворений продукт – в'язка рідина темно-коричневого кольору з густиною 940 кг/м³, температурою застигання -20 °С, міжфазним натягом 1%-го розчину у дизпаливі на межі поділу з дистильованою водою – 2,8 мН/м. Отриману активну основу вносять у попередньо підігріту до 60 °С суміш емульталу й вуглеводневого розчинника, перемішують до утворення гомогенного продукту, що має густину 914 кг/м³, температуру застигання -40 °С і міжфазний натяг 1,7 мН/м. Такий емульгатор порівняно з емульталом має не лише низьку температуру застигання, а й вищу емульгуючу здатність. Проте термостабільність інвертних систем на його основі залишається низькою.

Стійкість до дії температури частково вдається підвищити застосуванням алкілполіамінів – мастилоподібних речовин від світло коричневого до коричневого кольору з густиною при 20 °С 935–950 кг/м³ [29]. Для утворення однорідної суміші й забезпечення високих споживчих характеристик до складу вуглеводневої емульсійної композиції додатково вводять полярний співрозчинник 4–6 % за молекулярною масою жирних спиртів C_{5-8} (сивушні оливи), що є кубовим залишком виробництва бутанолу й етанолу. Отриманий емульгатор має низьку температуру застигання, високу емульгуючу здатність при температурі понад 100 °С.

ПАР на основі ТО і талового пеку, хоча й належить до речовин IV класу токсичності шкідливі для навколишнього середовища й людини, бо дуже повільно піддаються біологічному розкладанню. Жорстке екологічне законодавство розвинених країн, яке суворо регламентує межі токсичності й канцерогенності нових реагентів, здатність до біоаккумуляції ПАР нафтохімічного походження, продуктів їх деструкції в живих організмах, небезпека залучення їх у колообіг речовин у природі, оскільки біорозщепленню мікроорганізмами в

навколишньому середовищі піддається всього 30–40 %, зобов'язало численних дослідників із позицій сьогодення – поглиблених знань і технологічних можливостей – із використанням напрацьовань минулого повернутись до розробки нових ПАР і технологічних систем на основі відтвореної біосировини.

З метою зменшення техногенного навантаження на ґрунти, поверхневі водойми, підземні води в останні роки значну увагу приділяють використанню тваринних жирів, олій та побічних продуктів їх виробництва. Саме ці продукти є третьою численною групою джерел ВЖК для синтезу ПАР. Здебільшого їх отримують гідролізом чи омиленням гліцеридів, які утворюють олії і жири. Насичені кислоти ($C_nH_{2n+1}COOH$) представлені в них в основному фрагментами лауринової, міристинової, пальмітинової, стеаринової та арахінової кислот, ненасичені (з одним чи кількома подвійними зв'язками в молекулі – від $C_nH_{2n-1}COOH$ до $C_nH_{2n-g}COOH$) – фрагментами олеїнової, лінолевої, арахідонової й лінолевої. Склад кислотних фрагментів і їх співвідношення різняться залежно від походження і природи тригліцериду, умов його отримання і можуть змінюватись під час зберігання. Ацильні залишки визначають гідрофобні властивості синтезованих ПАР, а карбоксильна група і подвійні зв'язки – гідрофільні.

ПАР на основі тригліцеридів отримують у результаті зв'язування кислот з йонами металів чи органічними основами з утворенням солей, які здатні до дисоціації і зумовлюють гідрофільність продуктів, одночасно добувають функціональні похідні жирних кислот і побічного продукту – гліцерину.

Історично першими ПАР були речовини, отримані омиленням жирів поташем (золою) чи содою. Калієві й натрієві солі карбонових кислот, загальновідомі як мила, широко використовують досі у різноманітних галузях народного господарства [30].

Для технологічних цілей під час розроблення систем на вуглеводневій основі як основні ПАР використовують солі полівалентних металів. Додатковими ПАР, які слугують не лише емульгаторами-стабілізаторами, а й структуроутворювачами і регуляторами реологічних властивостей ІД, є переважно продукти взаємодії індивідуальних та сумішей ВЖК, їх естерів або безпосередньо олій і жирів з моно-, ди-, три-, тетра- й поліамінами, спиртами, аміноспиртами, а також їх численні оксиетіловані похідні.

Оскільки склад і технологія отримання цих продуктів є власністю фірм-розробників, інформація щодо їх синтезу і фізико-хімічних властивостей в опублікованій літературі майже відсутня. В окремих повідомленнях [31] наведено загальні відомості про нові емульгатори. Технологічні властивості їх подано під шифрами, не зв'язаними з хімічною будовою, а розроблені зарубіжними фірмами зворотні системи охарактеризовані в довіднику [32] і композит-каталозі [33] в рамках комерційної інформації. Хоча ці відомості не містять конк-

ретних даних щодо методів отримання ПАР і створення технологічних композицій, у них чітко проглядається екологічна спрямованість досліджень і створення технологічних систем переважно на основі відтвореної сировини.

Серед синтетичних емульгаторів-стабілізаторів ІД на базі природної сировини для різних технологічних процесів при будівництві, експлуатації і ремонті нафтових, газових, газоконденсатних свердловин одними з перших були продукти конденсації олеїнової кислоти з пентаеритритом – емульфор і пентол [22], потім олеїнової кислоти з триетаноламіном – оленол [33]. Відповідно до ТУ 2458-008-18947160-2001, оленол відноситься до важкогорючих речовин і являє собою в'язку рідину від коричневого до темно-коричневого кольору, з к.ч. не більш як 10 мг КОН/г, а.ч. – не менш від 30 мг НСІ/г, температурою спалаху – понад 200 °С. За токсичністю він належить до IV-го класу – малонебезпечна речовина. Для приготування 1 м³ ІД реагенту потрібно від 10 до 40 кг залежно від складу емульсійного розчину, виду і складності технологічного процесу.

Численні емульсійні системи з ГЛБ 1,8–4,7 розроблено з використанням емульгаторів “Span”, що є продуктами естерифікації шестиатомного спирту сорбітолу олеїновою чи стеариною кислотами [34]: Span-60, Span-65 – моно- і тристеарат сорбітану, Span-80, Span-85 – моно- і триолеат сорбітану. Оксидуванням цих ПАР отримано етоксилати естерів сорбітану з вищими ГЛБ, відомі під торговою назвою Tween [34]. Ці емульгатори забезпечують високу стійкість ІД за концентрації водної фази до 90 %.

Систематичними дослідженнями естерів як сорбітану, так і пентаеритриту встановлено, що естери олеїнової кислоти мають вищу поверхневу активність (на межі розчин ПАР у ксиліолі – вода $\sigma = 6,7$ мН/м) і забезпечують утворення більш тонкодисперсних емульсій ніж аналогічні естери стеаринової кислоти ($\sigma = 8,0$ – $9,3$ мН/м). Проте останній виявляє вищу стабілізаційну здатність і за менших концентрацій. Так, діаметр крапель води d , утворених діолеатом пентаеритриту у вазеліні дорівнює $2,2 \cdot 10^{-6}$ м, період піврозпаду ІД – 3 доби, тоді як емульсія, стабілізована аналогічним дістеаратом за $d = 31,8 \cdot 10^{-6}$ м, стійка довше року. Прикметно, що добавляння до діолеату пентаеритриту естерів насичених кислот приводить до стрімкого підвищення як стійкості емульсій, так і дисперсності внутрішньої фази, й досягає за 40 %-го вмісту глобул з $d = 1,1 \cdot 10^{-6}$ м.

З метою здешевлення ПАР ВЖК виділяють лужним гідролізом жирів чи олій, чи їх трансестерифікацією метанолом чи етанолом [35, 36] з наступною взаємодією з МЕА при 120–130 °С чи з амінами за наявності в системі СаО як каталізатора й підтримування мольного відношення ВЖК (естер) : амін = 1 : 1,1–1,3. Згідно з промисловим способом [37], процес проводять у три стадії, на першій з яких температуру підтримують у межах 25–90 °С, на другій – 90–160 і на третій

– 140–260 °С протягом 6–8 год. Синтезовані амідні насичених і ненасичених ВЖК належать до НПАР і є вихідними сполуками для отримання солей сульфостерів алкілоламідів жирних кислот – одного з найважливіших класів аніонних ПАР.

Звісно, що попереднє отримання метилових чи етилових естерів ВЖК як і необхідність відділення від продуктів реакції низькомолекулярних спиртів, особливо пожежонебезпечного і отруйного метанолу, ускладнюють технологію. Ці недоліки усунули автори праць [38], які піддали взаємодії олію (соняшникову, ріпакову), яловичий жир й аміни (етилендіамін, діетилентріамін, триетилентетрамін, поліетиленполіамін) в одну стадію за мольного співвідношення триацилглицерини : аміни рівному 1 : 1 – 1 : 3 при 50–160 °С протягом 30–150 хв зі ступенем перетворення вихідних речовин 90–98 %.

За подібних умов синтезовано низку катіонних ПАР – комплексних сполук кислот олій із МЕА та α -алкілетиленамінами (алкіл = фракції C_{8–20} та C_{11–15}), які за концентрації 100 мг/л виявляють високу бактеріцидну активність щодо сульфатвідновлювальних бактерій пластових вод та інгібіторний захист (до 91,5 %) Ст.3 від корозії у фоновому 0,05 М розчині НСІ внаслідок протонування амінів СГ-йонами, перезарядження поверхні сталі й посилення адсорбції амінів [39].

За твердженням авторів патенту [40], добрі емульгувальні властивості мають і продукти кислотного гідролізу жирів чи олій, піддані наступній конденсації жирних кислот (ЖК) з вуглеводневим радикалом C_{8–24} і діетаноламіну за мольного співвідношення компонентів 1 : 1–3 при 90–180 °С протягом 4–5 год. Під час взаємодії вихідних компонентів спочатку утворюється триборатдіетаноламін, який із жирними кислотами дає амідоестери, що є активною основою емульгатора. Триборатдіетаноламін одночасно слугує каталізатором для розщеплення триглицеридів жирних кислот із вивільненням глицерину з об'ємною часткою 0,5–2,5 %. Отримана таким чином активна основа емульгатора при розчиненні у вуглеводневих розчинниках (нефрас, дизельне паливо тощо) набуває товарної форми такого складу, масова частка %: оливозчинний ПАР – 10–30, вуглеводневий розчинник – до 100 або олієрозчинний ПАР – 10–30, глицерин – 0,5–2,5, вуглеводневий розчинник – до 100. Вміст ПАР 10–30 % є оптимальним, оскільки за концентрації < 10 % властивості емульсій погіршуються, а > 30 % – змінюються дуже мало. Отриманий емульгатор характеризується низькою температурою застигання, високими емульгуючою здатністю і термостабільністю.

Німецькі дослідники [41] довели, що методом прямого амідкування триглицеридів з ацильними залишками C_{6–22} моно- й діалканоламінами в присутності наявності кислотного каталізатора можна отримати алканоламідні жирних кислот із більш високим виходом

порівняно з тим який одержується методом, коли вихідною сировиною слугували метилові естери відповідних карбонових кислот. За цим методом на базі ріпакової олії синтезовано широкий спектр всіх видів ПАР [42, 43].

Естери й аміносолі кислот шерстного жиру і ТЕА (еком) концентрацією 2–5 % ефективні в технологічних системах для підвищення продуктивності нафтових і газових свердловин [44], а в поєднанні з нафтенатом натрію (15–18 %) перевершують аналогічні ПАР на основі СЖК у рідинах для глушіння і консервації свердловин ускладнених обводненням [45].

Сировиною для отримання різних видів ПАР можуть слугувати не лише базові продукти, а й відходи виробництва. Так, суміш гудронів рослинних і тваринних жирів (СГ), що утворюються в результаті дистиляції жирних кислот із соапстоків олій (бавовняної, соняшникової) чи тваринних жирів, які переважно складаються з високомолекулярних ненасичених і насичених кислот, стеаринів, естерів, госиполу, інших високомолекулярних сполук, використовують як природний емульгатор чи як допоміжні речовини у поєднанні зі СМАД-1, бітумом, емульталом, іншими ПАР у розроблених композиціях різного призначення або як вуглеводневий розчинник [44]. За фізико-хімічними характеристиками СГ – однорідна в'язка маса від темно коричневого до чорного кольору, йодне число – 60–85 мг КОН/г, естерне число – 50–165 мг КОН/г, к.ч. – 50–60 мг КОН/г, ч.о. – 160–220 мг КОН/г, температура застигання – не вища 40 °С, густина – 930–970 кг/м³, вміст води – до 5 %. Загальний вміст органічних речовин в СГ досягає 99 %, неорганічних небагато – 0,5–2,5 %. Більша частина продукту розчиняється у вуглеводнях (від 80 до 100 %) і майже не містить водорозчинних компонентів (0,40–0,65 %). Відносна молекулярна маса СГ – в межах 475–520. Реагент має слабо виражені емульгуючі, стабілізуючі і гідрофобізуючі властивості, ефективний лише за концентрації близько 30 %.

У результаті трансформації гудронів рослинних і тваринних жирів моноетаноламіном утворюється суміш складних алкілоламідів, відома під товарною назвою Украмін [46, 47], це паста темно коричневого кольору з температурою плавлення 45 °С, густиною 950 кг/м³, добре розчинна у вуглеводнях, майже нерозчинною у воді. Емульгатор-стабілізатор інвертних емульсій Украмін теж не позбавлений недоліків, основними з яких є:

- низька емульгуюча здатність, що призводить до збільшення як його витрат до 3–4 %, так і часу на приготування емульсії;

- слабка стабілізуюча здатність, що відобивається у швидкій фільтрації – понад 16 см³/30 хв, низьких ефективній в'язкості й структурній міцності ІД, тому їх не можна використовувати у процесах капітального ремонту свердловин;

- необхідність добавляння активного твердого дрібнозернистого наповнювача типу крейди у кількості 100–200 г/л для сповільнення фільтрації;

- утворення в результаті взаємодії моноетаноламіну з альдегідною групою госиполу, які містяться в гудронах, колоїдно набрякають у вуглеводнях сполук й разом із фосфатидами й жирними кислотами, які не прореагували, знижують емульгуючу здатність украміну.

Іншим прикладом побічних продуктів виробництва олій, які вдало використовують у технологічних процесах добування вуглеводнів, є фосфатидний концентрат (ФК) [48]. Це – естери гліцерину з вищими насиченими (пальмітинова, стеаринова) і ненасиченими кислотами (олеїнова, лінолева, ліноленова), холіном – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$, коламіном – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, серином – $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ чи шестиатомним циклічним спиртом інозитом. Відповідно до ДСТУ 4526 (ТУ 9146-203-00334534-97), ФК – в'язкий продукт темно-коричневого кольору з густиною 950–1090 кг/м³, добре розчиняється у вуглеводнях, а з водою та водно-оливними сумішами утворює емульсії. Складається із суміші фосфатидів (40–60 %), ефіронерозчинних речовин (1–5 %) і олії (39–59 %) із залишковою вологістю 0,5–3,0 %. Незважаючи на високий вміст поверхнево-активних фосфатидів, ФК досі не знайшов кваліфікованого використання.

Спроби приготування на основі ФК інвертних емульсій для глушіння і ремонту свердловин показали, що він має низьку емульгуючу здатність, тому подовжується час приготування емульсії за значних витрат реагенту – 3–10 % за масою [49]. Низька ефективна в'язкість і слабка структурованість інвертних емульсій на основі ФК спричинюють швидке розділення фаз, у зв'язку з чим безпосередньо використовувати ці емульсії у тривалих технологічних процесах, зокрема, для глушіння свердловин та як бурові промивні рідини за умов нестійких колекторів, не можна.

Змішуванням гідратованої емульсії ФК з концентрованим розчином аміаку отримують водну емульсію з масовою часткою амонійно-фосфатидних солей 5,5–33,25 %, яку запропоновано для глушіння і завершення будівництва свердловин [50, 51]. Згідно з результатами досліджень, через водну основу й пришвидчену фільтрацію (понад 4 см³/30 хв) водний розчин солей проникає у привибійну зону свердловин, незворотно погіршує фільтраційні характеристики порового середовища, що істотно ускладнює післяремонтне освоєння свердловин та їх подальшу експлуатацію. Це особливо важливо для високопроникних колекторів із низьким пластовим тиском, з яких після проведення ремонтних робіт часто припиняється надходження флюїду до експлуатаційного вибою, і робочі свердловини виявляються непродуктивними.

Аналогічні недоліки має також розчин для глушіння свердловин [52], в який для поліпшення технологіч-

них властивостей ФК додатково вносять гашене вапно в кількості, достатній для нейтралізації кислот (масова частка 1,5–3,0 %), а також крейду і/або барит (масова частка 1,5–4,2 %) для підвищення густини емульсійно-суспензійних систем. Вміст ФК не має перевищувати 10 %, інакше зростає кислотність, збільшується корозійна активність, а отже, погіршуються експлуатаційні властивості систем. За концентрації ФК < 7 % погіршуються фільтраційні властивості. Незважаючи на зменшення піноутворення й підвищення структурованості, отримані інвертні дисперсії придатні лише для короткотривалих робіт, бо ФК не забезпечує достатньої агрегативної стійкості і вже через 7–10 діб системи розділяються на окремі фази, які відфільтровуються в пласт з усіма негативними наслідками післяремонтного освоєння й необхідності проведення робіт із декільматації привибійної зони пласта і відновлення продуктивності свердловин.

Підвищення активності й комплексного поліпшення емульгуючої і стабілізуючої здатності, термостабільності за одночасного зниження енергетичних і матеріальних витрат добиваються хімічною трансформацією ФК, зокрема етаноламінами. Отримана складна суміш ПАР, переважно з алкілоламідів і аміноестерів із вмістом активної основи від 63 до 90 %, названа фосфатидином, насправді виявилася ефективною [48, 53]. Проте утворення в процесі синтезу 10–37 % за масою нерозчинних у вуглеводнях гідрофільних гліцерину, гліцеролфосфатидів та їх амінних солей з неприємним запахом, які не змішуються з основною масою фосфатидину і потрапляють у відходи, зумовило пошук методів його усунення. Виходили з того, що в процесі обробки кофосу гашеним вапном чи оксидом кальцію (1,5–3,0 %) авторам праці [52] вдалося досягти підвищення агрегативної стійкості інвертних систем без виділення активної частини. Ймовірно, за дії лужного каталізатора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ полегшується гідроліз гліцеридів. Утворені кальцієві мила разом із залишками гідратованих фосфатидів, які сорбуються на наповнювачах-обважнювачах (CaCO_3 , BaSO_4) і краплях гідрофільної фази (вода, гліцерин), формують органогелеві захисні шари. Проте за підвищеної температури захисна структура ослаблюється і вже при 45 °С через 7–10 діб, а при > 80 °С – упродовж доби системи розділяються на окремі фази. Малорозчинні дегідратовані фосфатиди не лише перестають виконувати стабілізаційну функцію, а й істотно погіршують проникність порового середовища привибійної зони в разі тривалого знаходження рідини у свердловині.

Цих недоліків вдається уникнути трансамідуванням кофосу етаноламінами за наявності оксиду кальцію як комплексоутворювача, молярного співвідношення кофос : етаноламін : оксид кальцію = 1 : (2–3) : (0,4–1,0) в температурному діапазоні 90–110 °С протягом 3–3,5 годин [48, 54]. Внесення в реакційну суміш дрібнодисперсного CaO , який утворює із залишковою водою

гідроксид кальцію, з одного боку, сприяє лужному гідролізу гліцеридів і тим самим пришвидчує реакцію, з іншого – дає змогу перевести гліцериди фосфорної кислоти в кальцієву форму. В свою чергу, це сприяє розчиненню гліцерофосфатидів кальцію в алкілоламідах жирних кислот (основному продукті) й утворенню стійкого гомогенного продукту жовто-коричневого кольору, названого Са-фосфатидином [54, 55]. Висока поверхнева активність суміші алканоламідів і амідоестерів пришвидшує утворення тонкодисперсних емульсій, а підвищена стабільність – забезпечує формування Са-гліцерофосфатидами змішаного структурованого адсорбційно-сольватного шару, що запобігає коалесценції крапель води чи високодисперсних твердих матеріалів – карбонату кальцію, сульфату барію, алюмосилікатних, скляних чи полімерних мікрокульок.

Подібного практичного результату досягнуто конденсацією вищих жирних кислот, їх метилових естерів, олій, кофосу з аліфатичними амінами [56], етилендіаміном [57] чи N,N' -*bis*(оксіетил)-етилендіаміном [58]. Вперше встановлено оптимальні умови перетворення олій і фосфатидів та отримання з високими виходами як окремих алкіламідів [56] або моноацилгліцеринів-емульгаторів у процесі виробництва маргаринів [57], так і складної суміші аміоетиленамідів, етилендіамідів, моноацил- і діацилгліцеринів, гліцерол- і моноацилгліцеролфосфатидів, гліцерину, залишкової кількості вихідних реагентів – емульгаторів-стабілізаторів, інгібіторів корозії у складі технічних систем [57, 58].

Доведено, що утворення гомогенної суміші речовин, названої фосфолідином [58], зумовлене системою водневих зв'язків між гідроксидними групами ПАР і гліцеролфосфатидами. Гідрофільні поліспиртові групи разом із малополярними С–О–С-залишками гліцеридів у вуглеводневому розчині формують міцели незвичайної еліпсоїдальної чи циліндричної форми, які надійно екрановані довгими вуглеводневими ланцюгами насичених і ненасичених кислот. Останні взаємодіють з вуглеводневою фазою і утворюють сольватований гідрофобний шар. У концентрованих розчинах міцели трансформуються у в'язкі високоструктуровані рідиннокристалічні мезофази з почерговими прошарками гідрофільної і гідрофобної (вуглеводневої) фаз, які і визначають їх специфічні властивості як ПАР комплексної дії.

Синтезовані на основі рослинної сировини нові ПАР практично повністю розчиняються або диспергуються в рідких аліфатичних і ароматичних вуглеводнях, легких нафтах, нафтопродуктах, газоліні, газовому конденсаті, мінеральних і рослинних оліях. Дослідженням їхніх властивостей вперше встановлено, що в результаті утворення незвичайної міцелярної структури в розчині й гелеподібної – в адсорбційному шарі вони посилюють стабілізуючу дію в емульсіях і емульсійно-суспензійних системах, тобто заважають

коагуляції і флокуляції глобул дисперсної фази.

Оптимізацію дисперсних систем за складом багатокомпонентних композицій так численими властивостями проводили методом математичного моделювання причинно-наслідкових залежностей між багатозначними вхідними $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ і вихідними $Y = (y_1, y_2, \dots, y_m)$ параметрами. Сумарний результат багатокритеріально оптимізованих систем визначався індексом ефективності [62]:

$$I(X, Y) = \max_v \max_w \frac{v^T Y / w^T X}{\chi},$$

$$\chi = \max_{k=1,180} (v^T Y^k / w^T X^k),$$

де v^T – вектор вагових коефіцієнтів v для покомпонентного зважування кількісних характеристик системи, Y^k – числові значення якісних характеристик k -ої системи, w^T – вектор вагових коефіцієнтів w для покомпонентного зважування характеристик якості системи, X^k – значення кількісних характеристик k -ої системи.

Множина близьких до Парето-оптимальних систем здійснювалася за агрегованим критерієм

$$J(Y) = \min_{\|v\|=1} \max_{k=1,180} (v^T (Y^k - Y)).$$

Знайдений критерій дає кількісну оцінку ефективності j -ї системи $x^j = (x_1^j, x_2^j, \dots, x_m^j)$ по всій множині x^1, x^2, \dots, x^k параметрів, тобто в усьому діапазоні концентрацій чисельних інгредієнтів технологічних систем для ефективного розкриття продуктивних пластів, запобігання виникненню і ліквідації флюїдопроявів, стимуляції припливу вуглеводнів, тимчасового закриття, освоєння, консервації свердловин, екологічного моніторингу, очищення доквілля від техногенних забруднень у процесі видобутку, підготовки й транспортування вуглеводневої сировини.

Одже, проведено всебічні дослідження й виявлено особливості хімічної будови колоїдної структури синтезованих ПАР, зміну властивостей дисперсних систем, встановлено важелі їх спрямованого регулювання у поєднанні з математичним моделюванням складних технологічних процесів, умов використання, розроблено низку емульсійно-суспензійних систем, прямих і зворотних емульсій з регульованими густиною, стійкістю, структурно-механічними та іншими важливими практичними властивостями [59–61].

1. Кистер Э.Г., *Химическая обработка буровых растворов*, Москва, Недра, 1972.

2. Рябоконт С.А., Герцева Н.К., Бурдило Р.Я. и др., *Пат.* 2201498 РФ, Опубл. 27.03.2003.

3. Кадырова Л.Г., Греков А.Н., Хабибуллина А.Ф., *Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков, Тез. докл. юбил. науч. конф. молодых ученых*, Уфа, 2001, 184–185.

4. Соловьев А.Я., *Дис. ... канд. техн. наук*, Москва, 1985.

5. Глущенко В.Н., Кендис М.Ш., Вакуленко Т.Е., Бондаренко А.И., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1986, (30), 44–49.

6. Глущенко В.Н., Кендис М.Ш., Вакуленко Т.Е., Бондаренко А.И., *Там же*, 1988, (34), 44–48.

7. Докичев В.А., Конесев Г.В., Мулюков Р.А. и др., *Пат.* 2201950 РФ, Опубл. 10.04.2003.

8. Истомин Н.Н., Ферлюдин Ю.П., Машков В.И. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003, (10), 53–54.

9. Конесев В.Г., Докичев В.А., Мулюков Р.А. и др., *Пат.* 2199570 РФ, Опубл. 27.02.2003.

10. Янгиров Ф.А., Конесев Г.В., Соловьев А.Я. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003, (55), 195.

11. Соловьев А.Я., Благовещенский В.А., Докичев В.А. и др., *Пат.* 2236286 РФ, Опубл. 20.09.2004.

12. Акционерное общество “Химек-Ганг”, *Пат.* 2062142 РФ, Опубл. 20.06.1996.

13. Гаевой Е.Г., Крянев Д.Ю., Магаданов Р.С. и др., *Пат.* 2140815 РФ, Опубл. 10.11.1999.

14. Истомин Н.Н., Ферлюдин Ю.П., Машков В.И. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003, (10), 53–54.

15. Розенгафт А.Г., Гинковская З.Ю., Титаренко Н.Х., *Вопросы повышения скоростей бурения скважин на нефть и газ*, Львов, 1980, 56–59.

16. Шишков С.Н., Купман А.В., Лузин С.Н. и др., *Новые технологии, технические средства и материалы в области промывки при бурении и ремонте нефтяных и газовых скважин, Сб. науч. тр. ОАО НПО „Бурение”*, Краснодар, 2001, (6), 29–40.

17. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глущенко В.Н., *Применение обратных емульсий в нефтедобыче*, Москва, Недра, 1991.

18. А.с. СССР 1177327, 1984 г.

19. А.с. СССР 1134594, 1983 г.

20. Миков А.И., Шипилов А.И., Чабина Т.В., Казакова Л.В., *Пат.* 2269375 РФ, Опубл. 02.10.2006.

21. Файнштейн И.З., *Хим. пром.-сть*, 1990, 2 (77), 13–14.

22. Кистер Э.Г., Файнштейн И.З., Шумилова Е.П., *Химическая обработка буровых и цементных растворов*, Москва, Недра, 1971, 163–170.

23. Соловьев А.Я., *Дис. ... канд. техн. наук*, Москва, 1985.

24. Сахраи Эгбаль, *Дис. ... канд. техн. наук*, Москва, 2005.

25. Глущенко В.Н., Бойко В.В., Вакуленко Т.Е., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1989, (36), 11–16.

26. Рогачев М.К., Рогачев М.К., Мардашов Д.В., Стрижнев К.В., Зейгман Ю.В., *Нефтегаз. дело*, 2007, 5 (2), 55–58.

27. Мардашов Д.В., Рогачев М.К., Стрижнев К.В., *Зап. Гор. ин-та*, 2008, 20–22.

28. Токунов В.И., Саушин А.З., Круглов Ю.И. и др., *Нефтяное хоз-во*, 2000, (7), 19–21.
29. Силин М.А., Магадов Р.С., Гаевой Е.Г. и др., *Пат.* 2200056 РФ, Опубл. 10.03.2003.
30. Тютюнников Б.Н., *Химия жиров*, Москва, Пищ. технология, 1974.
31. Клаппер Д.К., Соллсбери Д., *Нефть, газ и нафтехимия за рубежом*, 1984, (11), 34–38.
32. Drilling, completion and workover fluids, *Нефтегазовые технологии*, 2007, (1), 1–48.
33. *Композит-каталог нефтегазового оборудования и услуг*, Москва, Топливо и энергетика, 2006, (1).
34. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др., *Поверхностно-активные вещества*, Львов, Химия, 1979.
35. Файнгольд С., Кууск Ф., Кийк Х., *Химия анионных и амфолитных поверхностно-активных веществ*, Таллин, Валгус, 1984.
36. Ковальов В.М., Шкваренина С., Кралик М. и др., *Хім. пром-сть України*, 2007, (3), 10–13.
37. Бухштаб З.И., Мельник А.П., Ковалев В.М., *Технология синтетических моющих средств*, Москва, Лебгипромиздат, 1988.
38. Мельник А.П., Сенишин Я.И., Слесар П.Ф., *Пат.* 38027 Україна, Опубл. 15. 05.2001.
39. Аббасов В.М., Самедов А.М., Гусейнова Н.М., *Процессы нафтехимии и нефтепереработки*, 2001, 4 (7), 6–10.
40. Селезнев А.Г., Крянев Д.Ю., Макашкин С.В., *Пат.* 2203130 РФ, Опубл. 27.04.2003.
41. Marten Oskar, Sato Setsuo, Filho Arnaldo Ferreira, *Пат.* 19827304 Німеччина, Опубл. 25.05.1998.
42. Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Rev.*, 2007, (107), 2411–2502.
43. Пунегова Л.Н., Шитова Т.С., Курбанова И.М., Альфонсов В.А., *2-я Всерос. конф. „Химия и технология растительных веществ”*, Сб. материалов конф., Казань, 2002, 80–81.
44. Токунов В.И., Саушин А.З., *Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин*, Москва, ООО “Недра” Бизнесцентр, 2004.
45. Рябоконт С.А., Герцева Н.К., Бурдило Р.Я. и др., *Пат.* 2201498 РФ, Опубл. 27.03.2003.
46. Токунова В.В., Токунов В.И., Хейфец И.Б. и др., *Тр. УкрГІПРОНИИнефть*, 1979, (24), 78–82.
47. Токунов В.И., Хейфец И.Б. *Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы*, Москва, Недра, 1983.
48. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л., *Хім. пром-сть України*, 2008, (3), 39–42.
49. Бачеріков О.В., Бульбас В.М., Лігоцький М.В. та ін, *Пат.* 30388 Україна, Опубл.15.11.2000.
50. Зезекало И.Г., Тищенко В.И., Троцкий В.Ф., Серга О.И., *Пат.* 2092516 РФ, Опубл. 10.10.97.
51. Троцкий В.П., Зезекало И.Г., *Нафтова і газова пром-сть*, 1995, (4), 45–47.
52. Вінярський Р.В., Гаркот В.С., Лилак Р.В. та ін., *Пат.* 39503 Україна, Опубл. 15.06.2001.
53. Поп Г.С., Біленька В.І., Вечерік Р.Л. та ін., *Пат.* 81369 Україна, Опубл.26.11.2007.
54. Поп Г.С., Біленька В.І., Вечерік Р.Л. та ін., *Пат.* 80658 України, Опубл.10.10.2007.
55. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Біленька В.І., *Пат.* 52981А Україна, Опубл. 15.01.2003.
56. Бодачівська Л.Ю., *Каталіз і нафтехімія*, 2009, (17), 84–90.
57. Діхтенко К.М., *Дис. ... канд. техн. наук*, Київ, 2008.
58. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Мала Р.І., *Каталіз і нафтехімія*, 2009, (17), 78–83.
59. Бодачівська Л.Ю., *Зб. наук. праць 3-го міжнар. Енергоекол. конгресу „Енергетика. Екологія. Людина”*, Київ, 2003, 86–89.
60. Бодачівська Л.Ю., *Зб. наук. праць міжнар. конф. „Моделювання та дослідження стійкості динамічних систем”*.– DSMSI, Київ, 2003, 158–159.
61. Бодачівська Л.Ю., *Каталіз і нафтехімія*, 2008, (17), 50–57.
62. Бодачівська Л.Ю., *Дис. ... канд. техн. наук*, Київ, 2007.

Надійшла до редакції 02.11.2011 р.

Синтез и свойства поверхностно-активных веществ на базе высших жирных кислот и продуктов их химической трансформации

Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачевская

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

Обзор посвящен анализу сырьевых ресурсов высших жирных кислот синтетического и природного происхождения, путей и методов их химической трансформации в жирорастворимые поверхностно-активные вещества в сочетании с комплексным подходом к созданию, исследованию свойств и применению инвертных дисперсных систем в нефтегазодобыче.

Synthesis and properties of surface-active substances based on higher fatty acids and products of their chemical transformation

G.S. Pop, L.Ju. Bodachivska

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

Review deals with a generalization of raw materials for higher fatty acids of synthetic and natural origin, ways and means of their chemical transformations into surface-active substances in combination with a comprehensive approach to creating, properties testing and application of invert disperse systems in oil and gas recovery.

Новітні уявлення щодо перебігу процесу карбонатації в мікроемульсіях

Г.С. Поп

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

Дано нову інтерпретацію перебігу процесу карбонатації в поліморфних міцелах незвичайної двошарової форми. Доведено достойнства при трактуванні як стадії синтезу колоїдних дисперсій при аналізі реальних умов високих концентрацій різних поліморфних модифікацій CaCO_3 , так і фізико-хімічних і тривалих експлуатаційних властивостей надлужних тиксотропних мастил.

Останніми роками процесу карбонатації в інвертних мікроемульсіях приділяється підвищена увага, що зумовлено утворенням в них, як реакторах, ультрадисперсних речовин, які надають дисперсним матеріалам унікальних експлуатаційних властивостей. До таких матеріалів відносяться дисперсії карбонату кальцію, стабілізовані алкіл(C_{16-40})арілсульфонатами, алкіл(C_{16-18})саліцилатами чи алкіл($i\text{-C}_9$)фенолятами – багатоцільові високотемпературні, комплексні надлужні мастила з покращеними трибологічними властивостями і підвищеною стабільністю до окиснення, температур і навантажень в агресивних середовищах.

Першим серед таких систем був ультрадисперсний золь карбонату кальцію. За початковими уявленнями, в процесі карбонатації, за надлишкової кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дисперсія CaCO_3 складається з карбонатного ядра, вкритого мономолекулярним шаром $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Утворений колоїдний розчин у вуглеводневому середовищі нестабільний і вже за кімнатної температури впродовж кількох годин перетворюється в прозорий гель, який через добу викристалізовується і випадає в осад [1].

На основі відмінностей, виявлених при взаємодії алкілбензолсульфонатів і алкілсаліцилатів з мурашиною кислотою, зокрема через значне зниження лужності і збільшення кількості осаду у випадку алкілсаліцилатів, автори [2] зробили висновок про стабілізацію цієї високолузної системи в оливі за рахунок налипання CaCO_3 на міцели ПАР.

О. Главаті [3], узагальнюючи відомі на той час механізми утворення колоїдних дисперсій у двофазовій системі, в одній з яких знаходиться ПАР і вуглеводень, а в іншій – вода, гідроксид кальцію і метанол, трактував стабільність ультрадисперсного CaCO_3 адсорбцією на його поверхні іонів Ca^{2+} і OH^- , які “затрудняють подальший ріст частинок і створюють іонно-сольватні оболонки, що перешкоджають утворенню крупних частинок внаслідок агрегування дрібних”. Далі, обмінна адсорбція аніонів OH^- на аніони ПАР приводить до

ліофілізації поверхні частинок відносно вуглеводневого середовища і утворення навколо ядра CaCO_3 адсорбційно-сольватного шару ПАР-олива. Причому, для отримання стійкої дисперсії колоїдного CaCO_3 процес бажано вести за умов, що забезпечують утворення фатеритної кристалічної модифікації і водночас запобігають коагуляції та утворенню кристалічної структури кальциту і арагоніту. Грубодисперсний CaCO_3 переважно кальцитної модифікації в обсязі 7–10 % відфільтровували у вигляді сульфатного шламу і скидали у відвали чи спалювали, а недовзі стабілізували низькомолекулярними кислотами – відходами виробництва СЖК і створили присадку “Дісін” (дисперсія інвертна) – базовий концентрат чисельних високоякісних дисперсних систем для нафтогазовидобувної галузі [4], який до цього часу широко використовується Західносибірським паливно-енергетичним комплексом Росії.

Значно ближчою до реальної картини є модель, за якою процес карбонатації проходить в оберненій мікроемульсії – системі, в якій внутрішня дисперсна фаза з крапель метанольно-водної суміші зв’язана з оливнотолуольним середовищем (нафтові чи синтетичні оливи) в єдину квазіоднорідну систему поверхнево-активною речовиною. Постадійно розглядаючи перебіг процесу карбонатації автори [5–8] доводять, що на початковій стадії введення CO_2 в метанольно-водній фазі міцел-реакторів за максимальної концентрації сольобілізованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється фатеритне ядро. Зі зниженням концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і поступовим збільшенням реакційної води на його поверхні починають формуватися кальцитні пелюстки, які збираються в пакети. На поверхні утвореного позитивно зарядженого кальцію, так званого ектокальцитного карбонатного ядра, в нанореакторі формується компенсуючий гідроксидний шар (OH^-). Далі, проходить “спричинене молекулярно-кінетичне переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, яке супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливнорозчинними ПАР” [8, с. 82–86].

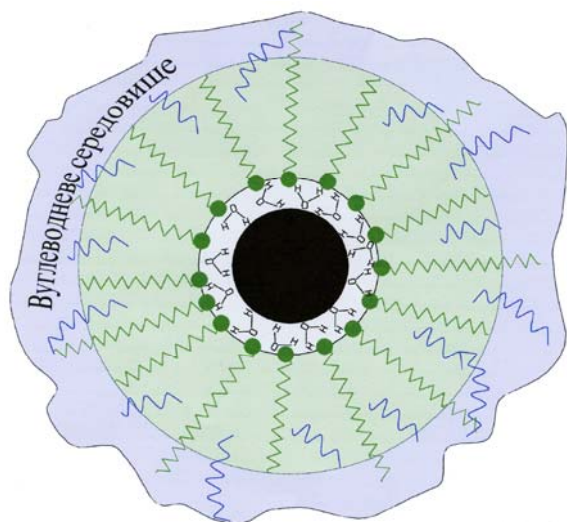


Рис. 1. Міцелярна модель формування фатеритного ядра

Оскільки мікроемульсійний реактор є системою високодинамічною, ні про яке “переміщення гідрофільної міцели (правильніше сказати ультрадисперсних частинок твердої фази з мікроемульсії) в олеофазу” не може бути й мови. Очевидно, після досягнення міцелю певного розміру, проходить миттєва перебудова адсорбційно-сольватного шару мікроемульсії з виділенням ектокальцитних частинок, обгорнутих стабілізаційним шаром молекул ПАР, в окрему псевдофазу. Цьому сприяє підвищена сорбційна активність CaCO_3 і, безумовно, здатність досліджуваних ПАР хімічно зв’язуватись з його поверхнею.

Описані хибні уявлення щодо “Дифузії CH_3OH в олійну фазу. Солюбілізації ПАР молекулами CH_3OH . Дифузійного перенесення солубілізованої ПАР у водно-метанольну фазу” чи “Дифузії міцел надлужного сульфону кальцію в олійну фазу” [7], не відображають суті перебігу процесів і не пояснюють механізму утворення колоїдних дисперсій в реальних умовах за високої концентрації CaCO_3 різних поліморфних модифікацій та впливу останніх на фізико-хімічні властивості, як і не дають відповіді на причину високих тривалих експлуатаційних властивостей синтезованих надлужних тиксотропних систем.

Проведені нами багаторічні дослідження з розроблення мікроемульсій та синтезу в них ультрадисперсних речовин дають підстави запропонувати дещо інше бачення перебігу процесу карбонатації з використанням переконливо доведеної нами методами малокутового рентгенівського і нейтронного розсіювання незвичної двошарової міцели: “гідрофільне ядро – внутрішній гідрофільно-ліпофільний шар – зовнішній гідрофобний шар” [9–11].

За аналогією з оксіетильованими діізоналфенолами [9–11], об’єднуючою особливістю з алкілбензолсульфонатами, -саліцилатами і -фенолятами кальцію яких є наявність двох алкілароматичних ланцюгів, у малокоцентрованих розчинах групи SO_3^{2-} , COO^- , OH ,

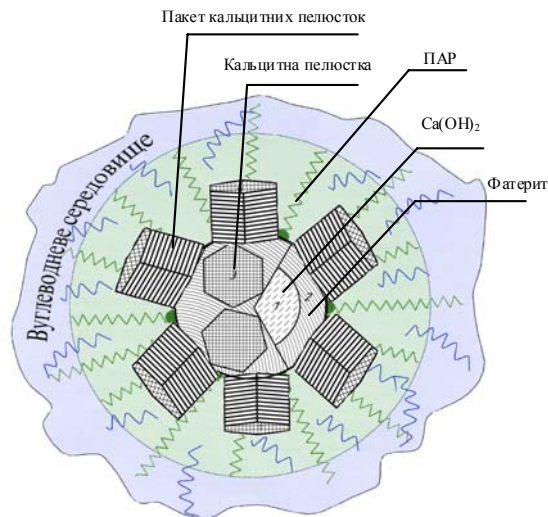


Рис. 2. Міцелярна модель утворення фатеритно-кальцитної нанодисперсії.

зв’язані з водою, метанолом і Ca(OH)_2 водневими зв’язками, утворюють об’ємне гідрофільне ядро, а довгі вуглеводневі ланцюги $\text{C}_9 \dots \text{C}_{40}$ – формують зовнішню гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну частину і забезпечує спорідненість міцел з вуглеводневим середовищем. Водночас наявність ароматичного кільця через спорідненість його, завдяки π -зв’язкам, до вказаних гідрофільних складових системи, утворює перехідний гідрофільно-ліпофільний шар (ГЛШ), об’єм і роль якого посилюються від сульфонату до саліцилату (OH -група) і феноляту (групи NH , OH та чисельні CH_3 в ізобутильних ланцюгах).

В описаній міцелі, як це показано на рис. 1, спочатку утворюється фатерит. Після досягнення певної величини, яка визначається природою ПАР, концентрацією води і метанолу як співПАР, за підвищеної концентрації води починається утворення кальцитних пелюсток. Водночас ГЛШ збагачується водним розчином гідроксиду кальцію і метанолом (оптимально 4–6 % і 45–55 %, в розрахунку на ПАР), функція якого, на наш погляд, не зводиться до ролі проміжного стабілізатора чи речовини, що підвищує розчинність ПАР у гідрофільній фазі [3], а полягає в додатковому ущільненні адсорбційно-сольватного шару при забезпеченні його пластичності й провідності для CO_2 . Завдяки цьому саме у ГЛШ формується пакет кальцитних пелюсток, як це проілюстровано на рис. 2.

З огляду на вищевказане, поза межами мікрореактора [5–8] нанодисперсний CaCO_3 утворюватися не може. Більше того, за реальних умов з високою концентрацією ПАР (5,5–8,0 %), в об’ємі вуглеводневого розчину утворюється суцільна двовимірно гексагональна смектична чи пластинчаста нематична фаза, паралельні шари якої згортаються в так звані сигароподібні радіально замкнуті коклеати [12], які зображені на рис. 3. Утворені надмолекулярні анізотропні структури, завдяки неврівноваженим високоенергетичним кін-

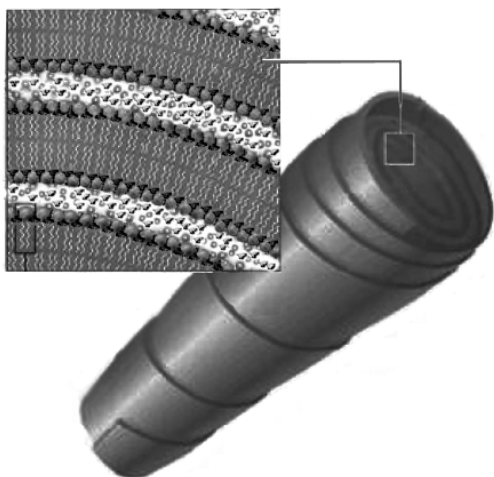


Рис. 3. Модель радіально замкнутої пластинчастої міцели-коклетату

цевим групам здатні взаємодіяти між собою з утворенням зворотних суцільних желеподібних систем з довжиною ланцюжків – складових тиксотропної структури сульфонатних комплексних надлужних мастил – 120–160 нм [8].

Запропонована коклеатна міцелярна модель ультрадисперсних надлужних систем пояснює не лише їх високі трибологічні властивості, а й дає відповідь на тривалість роботи мастил при збереженні покращених антиокислювальних і захисних характеристик. Коклеати в зоні тертя, орієнтуючись гідрофільною поверхнею до поверхні металу чи інших гідрофільних поверхонь тертя, заповнюють на них найменші нерівності нанодисперсним карбонатом кальцію з формуванням найміцніших серед відомих граничних плівок. Таким чином, за низьких навантажень стійкість граничного шару забезпечує не гідроксид кальцію за твердженням [8, с. 18], а нанодисперсні кальцитні пелюстки. За високих – коклеат розгортається в міру збільшення навантаження. При цьому міцелярні агрегати ектокальцитної будови не руйнуються [8], а вивільняються за необхідності з кальцитних пелюсток з утворенням ефективних захисних плівок типу “риб’ячої луски” [1]. Цікавим і важливим є зворотність цього процесу, тобто за зменшення навантажень чи припинення роботи вузла тертя основна маса мастила згортається в коклеат і в такий спосіб захищає його від окиснення в період простою чи зберігання.

Безумовно, завдяки присутнім у міцелах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 – депо лужного запасу, основи не

лише зв’язують продукти окиснення, а й запобігають їх зародженню. Втім, визначальна роль в забезпеченні антиокислювальних і захисних властивостей належить, безперечно, будові й колоїдній структурі самих ПАР. Саме завдяки послабленню кислотних властивостей просте надлужне алкілсаліцилатне мастило за стійкістю до окиснення переважає сульфонатне в три рази, а завдяки фрагменту просторово-екранованого фенолу, аміно- і додаткової ОН-групи, які потужно впливають на формування двошарових міцел і утворення хелатних комплексів з іонами перехідних металів, фенолятне мастило у два рази стійкіше до окиснення і в чотири рази краще за захисними характеристиками за алкілсаліцилатне [8].

1. Mackwood W., Muir R., Dunn W., *NLGI Spokesman*, 2003, **67** (2), 17–22.
2. Лашхи В.Л., Фукс И.Г., Боренко Л.В. *Успехи коллоидной химии*, Ташкент, Фан, 1987, 289–301.
3. Главати О.Л. *Физико-химия диспергирующих присадок к маслам*, Киев, Наукова думка, 1989, 184.
4. Поп Г.С., Курило С.М., Главати О.Л. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1992, (9), 6–9.
5. Galsworthy J., Hammond S., Hone D., *Coll.Interface Sci; Current Opinion*, 2000, **5** (5–6), 274–279.
6. Kobylyansky E., Ishchuk Yu., Altshuler M. et al., *Eurogrease*, 2004, (4), 5–13.
7. Кобилянський Є.В., Ішук Ю.Л., Альтшулер М.А., *Каталіз і нефтехімія*, 2005, (13), 1–8.
8. Кобилянський Є.В., *Дис. ...д-р хім. наук*, Київ, 2011.
9. Поп Г.С., Лебовка Н.И., Манк В.В. та ін., *Коллоидный журнал*, 1993, **55** (6), 96–102.
10. Pop G.S., Mischenko N.I., Kurilo S.M., *Journale de Physique IV*, 1993 (dec.), **3**, 129–132.
11. Поп Г.С., Гарамус В.М., Мищенко Н.И. и др., *Коллоидный журнал*, 1994, **56** (3), 416–421.
12. Meyer H.W., Richter W., *Micron 32*, 2001, 615–644.

Надійшла до редакції 16.09.2011 р.

Новые представления о протекании процесса карбонатации в микроэмульсиях

Г.С. Поп

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

Дана новая интерпретация протекания процесса карбонатации в полиморфных мицеллах необычной двухслойной формы. Доказаны преимущества такого похода как на стадии синтеза коллоидных дисперсий в реальных условиях высоких концентраций разных полиморфных модификаций CaCO_3 , так и физико-химических и длительных эксплуатационных свойств сверхщелочных тиксотропных смазок.

Modern Concept of Carbonatation Process Progress in Microemulsions

G.S. Pop

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

We suggest a new interpretation of the carbonatation process in polymorphic micelles of unusual two-layer form. In the new interpretation it was proven advantages of both synthesis stage of colloidal dispersions during analysis of real conditions with high concentration of different polymorphic modifications of CaCO_3 , and physic-chemical and continuous performance properties of over-alkaline thixotropic lubricant.

Характеристики біодизельного палива різних способів приготування

*Л.К. Патриляк¹, К.І. Патриляк¹, М.В. Охріменко¹,
А.М. Левтеров², В.П. Мараховський², В.Д. Савицький²,
В.В. Іваненко¹, С.В. Коновалов¹, Ю.Г. Волошина¹*

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ 94, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 559-98-00; E-mail: patrylak@visti.com

²Інститут проблем машинобудування ім. А.М.Підгорного НАН України,
Україна, 61046 Харків, вул. Дмитра Пожарського, 2/10, E-mail: adm1@ipmach.kharkov.ua

Наведено характеристики продуктів переестерифікації ріпакової олії етанолом двома способами. За екологічними показниками обидва зразки перевершують нафтове дизпаливо, тоді як за енергетичними характеристиками знаходяться на одному рівні з ним.

Енергія є, як відомо, основою продуктивності економіки й запорукою комфортного життя людини. Поруч з п'ятьма енергетичними джерелами глобального значення – вугіллям, нафтою, природним газом, ядерним паливом і великими водними артеріями – все більше зростає вага додаткових джерел енергії: Сонця, вітру, малих річок і гідротермальних потоків, приливів-відливів, морських і океанічних хвиль, побутових і промислових відходів тощо.

Особливе місце серед джерел енергії посідають рідкі палива для двигунів внутрішнього згорання – бензини й дизельні палива. Поки що їх не вдається повноцінно замінити на газоподібні палива, наприклад на стиснутий метан або диметиловий етер, навіть на зріджене під тиском пропан-бутанове паливо.

Однак недоліком енергоносіїв нафтового походження є вичерпність запасів нафти і екологічна небездоганність нафтопродуктів: зокрема, за теперішнього річного споживання нафти (близько 4 млрд. т) лише щорічне привнесення діоксиду вуглецю в повітряний басейн становить понад 12 млрд. т, невпинно посилюючи парниковий ефект атмосфери, у якій вміст цього продукту згорання зріс за останні десятиліття від 0,03 до 0,0384 %. Однак окрім CO₂ навколишнє середовище забруднюють токсичні компоненти відпрацьованих газів: NO_x, CO, CH₄, продукти згорання вміщуваних нафтою сполук сірки тощо.

А тому як палива для двигунів внутрішнього згорання на передній план виходять природно відновлювальні й екологічно безпечніші енергоносії, ресурс яких, по суті, є невичерпним. Це – так звані біоетанол і біодизельне паливо (біодизель) як замітники бензину й дизельного палива нафтового походження. Їх можна віднести до розряду додаткових джерел енергії, значущість яких, як зазначено, за останні десятиліття стрімко зростає.

Масштаби застосування біоетанолу й біодизелю для тої чи іншої країни визначаються наявністю й потужністю власних нафтових покладів, екологічним станом, а також можливостями їх власного виробництва.

На сьогодні накопичено значний досвід застосування біоетанолу як моторного палива передусім у Бразилії з її великими можливостями щодо вирощування цукрової тростини як біоетанольної сировини. Річне виробництво біоетанолу у цій країні сягає 10 млн. т, що становить приблизно чверть його світового виробництва. Навіть така, здавалось би, благополучна країна, як США, продукує приблизно 4 млн. т біоетанолу в рік. Загалом у світовому споживанні бензину (~ 500 млн. т у рік) частка біоетанолу наближається до 5 %. Для Бразилії біоетанол замінює понад 50 % бензину.

Щодо біодизелю, який є сумішшю естерів нижчих спиртів і жирних кислот, то його світовий випуск, незважаючи на значно пізніший інтерес до цього продукту з боку промисловості, досягає 10 млн. т і продовжує стрімко зростати.

Згідно з існуючими прогнозами, до 2030 р. світове виробництво біопалива має зрости до 150 млн. т. Особливо актуальна проблема біопалива для України, бідної нафтовими ресурсами.

Біодизель отримують метанольною, зазвичай гомогенно-каталітичною, переестерифікацією олій і жирів. Лідерство належить Німеччині, тоді як Україна є лише відомим продуцентом олійних культур. Достойнством метанольної, гомогенно-каталітичної переестерифікації олій і жирів є самочинне розшарування реакційної суміші на естерову та гліцеринову фази, завдяки чому безпроблемним є розділення цих фаз, тоді як суттєвими недоліками цієї технології є токсичність метанолу та його біологічна невідновлювальність. Сюди необхідно віднести також зростання вмісту оксидів

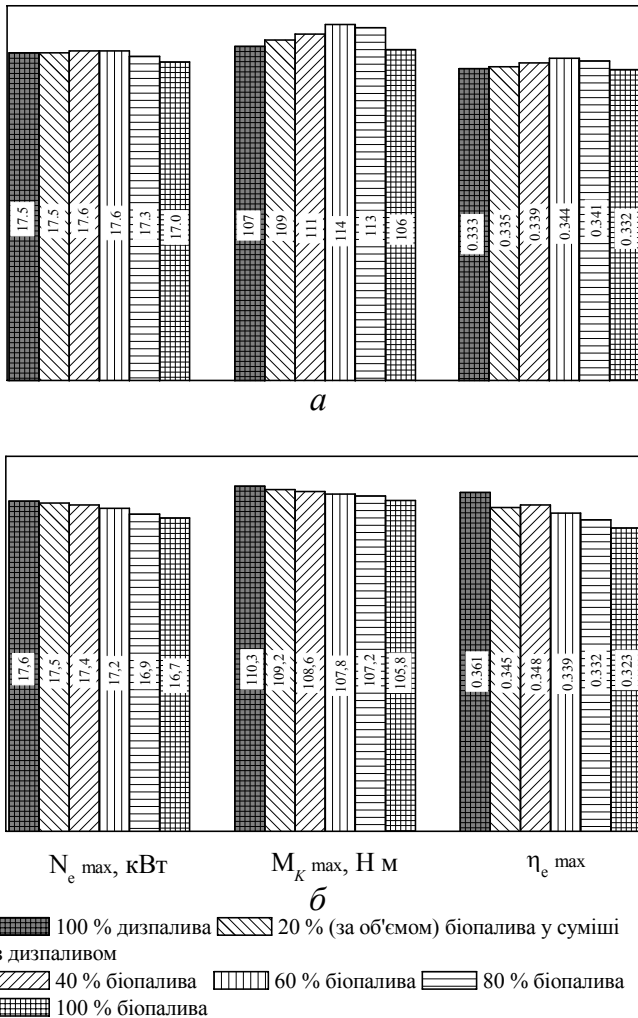


Рис. 1. Енергетичні характеристики (максимальна потужність двигуна $N_{e \max}$, максимальний крутний момент $M_{k \max}$, коефіцієнт корисної дії $\eta_{e \max}$) для сумішей з різним вмістом продуктів 1 (а) та 2 (б) у зразках 3 (а) та 4 (б) нафтового дизпалива

азоту у вихлопних газах дизельних двигунів, які працюють на такому паливі [1, 2]. Привабливим є заміна метанолу на біовідновлювальний і нетоксичний етанол, однак у разі такої заміни самочинне розшарування реакційної суміші вже не має місця.

Метою цієї роботи було показати достоїнства продуктів етанольної переестерифікації ріпакової олії.

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ) НАН України створено гомогенно- й гетерогенно-каталітичну етанольні технології (технології 1 і 2), у яких досягнуто самочинного розділення фаз. При цьому у технології 1 (20–50 °С, атмосферний тиск, тривалість реакції до 1 год, етанол спеціальної підготовки [3, 4]) застосовано традиційний, лужний каталізатор, тоді як у технології 2 (175–185 °С, 1,95–2,05 МПа, тривалість реакції 24 год, етанол – товарний із вмістом води 4,5 %) використано нетрадиційний твердий каталізатор. В обох технологіях етанол брали зі 100%-м молярним надлишком для досягнення належної конверсії олії.

На пілотних установках за обома технологіями напрацьовано по 100–500 л продуктів 1 і 2. При цьому надлишковий етанол розподілявся між естеровою і гліцериною фазами. Хоча основна кількість спирту переходила у гліцеринову фазу, тим не менш, масова частка його у продуктах 1 і 2 становила 7 і 15 % відповідно. Із останніх надлишковий етанол не відділяли, а самі продукти не піддавали жодному додатковому очищенню. Цетанове число (моторний метод) напрацьованих продуктів знаходиться в межах вимог Європейського стандарту на біодизель метанольної технології.

Енергоекологічні характеристики, зняті в Інституті проблем машинобудування (ІПМаш) НАН України на стендовій установці з двоциліндровим дизельним двигуном (потужність – 18 кВт, робочий об'єм циліндрів – 2,1 дм³, ступінь стискування – 16,5) для двох зразків дизельного палива нафтового походження (зразки 3 і 4, які відповідали вимогам ДСТУ 3868–99 та ДСТУ 4840:2007 відповідно), для чистих продуктів 1 і 2, а також для сумішей продуктів 1 і 2 зі зразками нафтового дизпалива 3 і 4 відповідно в межах концентрацій 20–80 % наведено на рис. 1 і 2.

Як енергетичні, так і екологічні достоїнства продукту 1 на фоні зразка 3 нафтового дизпалива є очевидними. Так, для концентрацій 40–60 % він переважає (рис. 1, а) нафтове дизпаливо дещо (до 1 %) вищими значеннями максимальної ефективної потужності двигуна, для концентрацій 20–80 % – вищими на 2–7 % значеннями максимального крутного моменту, а також вищими на 1–3 % значеннями ККД. Щодо екологічних показників, то в усьому діапазоні концентрацій, включаючи 100 %, продукт 1 характеризується (рис. 2, а) на 1–5 % меншими значеннями рівня викидів в атмосферу діоксиду вуглецю, в 1,3–1,5 раза – оксидів азоту, в 1,2–1,3 раза – оксиду вуглецю, в 1,9–3,3 раза – фрагментів СН, в 1,1–2 рази нижчою димністю.

Для продукту 2 і зразка 4 нафтового дизпалива отримано дещо іншу енергетичну картину. Так, максимальна ефективна потужність двигуна зменшилась (рис. 1, б) до 5 %, максимальний крутний момент – до 4 %, ефективний коефіцієнт корисної дії – до 10 %. Разом з тим, продукт 2 у цілому зберіг екологічні достоїнства двигуна під час використання біодизеля: для всього діапазону його концентрацій у відпрацьованих газах двигуна має місце деяке зменшення (рис. 2, б) вмісту діоксиду та оксиду вуглецю, для концентрації 80 % – істотне (до 19 %) зменшення оксидів азоту, в 1,6 раза фрагментів СН, а для діапазону 20–80 % теж істотне (до 25 %) зменшення димності.

З наведених характеристик особливо цінним нам видається зменшення рівня викидів оксидів азоту двигуном, який працює на синтезованих продуктах, оскільки, як зазначено, згідно з літературними даними, від-

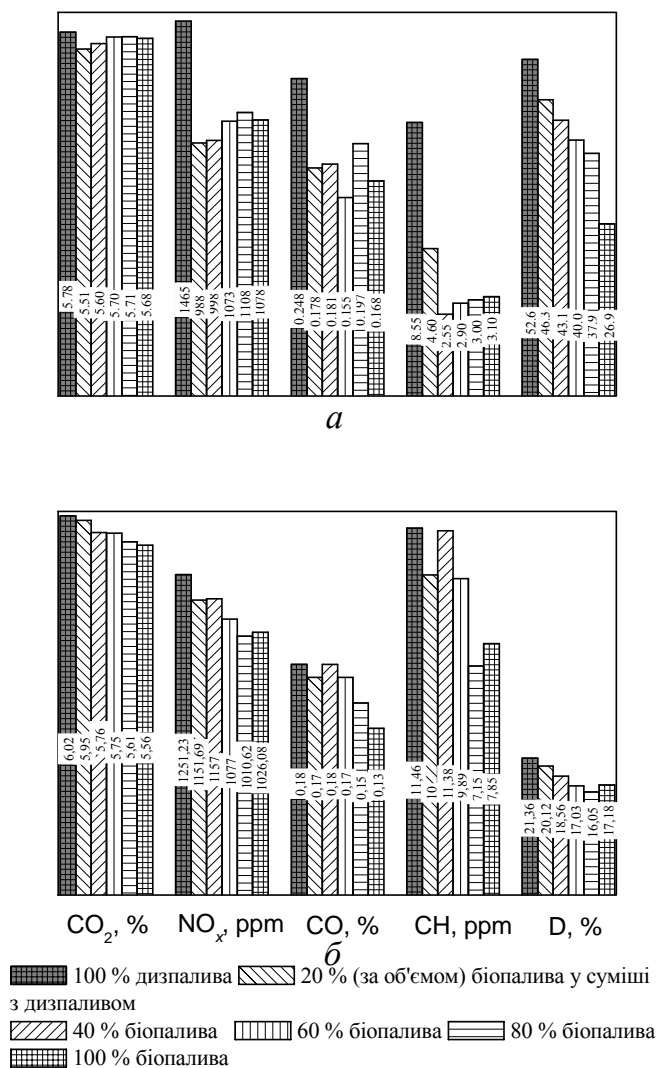


Рис. 2. Екологічні характеристики (вміст CO₂, NO_x, CO, CH-фрагментів і твердих часток D у відпрацьованих газах) для сумішей з різним вмістом продуктів 1 (а) та 2 (б) у зразках 3 (а) та 4 (б) нафтового дизпалива нафтового дизпалива

працьовані гази дизельного двигуна в процесі використання біодизелю метанольної технології мають гірші на 2–10 % показники за рівнем викидів оксидів азоту, ніж відпрацьовані гази двигуна, який споживає нафтове паливо.

Отже, за екологічними характеристиками двигун, що працював на синтезованих продуктах 1 і 2, мав переваги над двигуном, який працював на обох взятих для порівняння зразках нафтового палива, тоді як за енергетичними показниками кращі показники мав двигун, який використовував продукт 1, ніж двигун, що працював на дизпаливі українського стандарту. Енергетичні показники двигуна, працюючого на продукті 2, дещо гірші, ніж такі ж показники двигуна, що працював на дизпаливі 4. Проте це відбулося через те, що для

синтезованого продукту 2 як еталон було взято нафтове дизпаливо 4 з високим цетановим числом і збалансованим фракційним складом.

Таким чином, в БОНХ НАН України розроблено дві охороноспроможні технології отримання біодизельного палива етанольною переестерифікацією ріпакової олії з використанням як традиційного, лужного, каталізатора, так і нетрадиційного, але доступного твердого. Привабливість обох технологій у тому, що як біодизель в обох із них використовують верхні, естерові шари реакційних сумішей як такі, без жодного додаткового очищення і вилучення вміщуваного ними надлишкового етанолу. Крім спрощення технологій у цілому, це означає залучення помітної кількості етанолу як компонента біодизелю. При цьому в обох випадках біодизель зберігає високі екологічні характеристики. Щодо енергетичних характеристик, то якби порівняння продуктів гомогенно- і гетерогенно-каталітичної технологій проводили з одним і тим самим видом нафтового дизпалива, то енергетичні показники синтезованих за обома технологіями продуктів були б близькими, тобто обидва синтезовані продукти характеризуються високими енергоекологічними показниками.

У цілому кожна із технологій має певні достоїнства та недоліки. Для вибору між ними слід залучати додаткові, передусім економічні фактори.

Наявність власних охороноспроможних технологій отримання біодизелю є вельми важливим фактором, особливо коли взяти до уваги ту обставину, що Європа в цілому із продуктованих приблизно 12 млн. т олій, понад 4 млн. т використовує як сировину для виробництва біодизелю. А також ту додаткову обставину, що значну, якщо не більшу частину із цих 4 млн. т становить наша вітчизняна олія, оскільки 95 % продуктованої в Україні ріпакової олії експортується у Європу.

1. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75-81.
2. *Brazilian Biodiesel Yearbook*, 2008.
3. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Пам. на винахід* № 85034 Україна, МПК (2006) С 10 L 1/00, С 07 С 69/00, С 10 L 1/02 (2008.01), С 07 С 51/42, *Оубл.* 10.12.2008, Бюл. № 23.
4. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І. та ін., *Пам. на винахід* № 88409 Україна, МПК (2009) С 10 L 1/02 (2009.01), С 07 С 67/02 (2009.01), С 07 С 67/03 (2009.01), С 11 С 3/00, С 07 С 69/003 (2009.01), *Оубл.* 12.10.2009, Бюл. № 19.

Надійшла до редакції 14.11.2011 р.

Характеристики биодизельного топлива различных способов получения

*Л.К. Патриляк¹, К.И. Патриляк¹, М.В. Охрименко¹,
А.М. Левтеров², В.П. Мараховский², В.Д. Савицкий²,
В.В. Иваненко¹, С.В. Коновалов¹, Ю.Г. Волошина¹*

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 559-98-00;
E-mail: patrylak@visti.com*

²*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины,
Украина, 61046 Харьков, ул. Дмитрия Пожарского, 2/10, E-mail: adm1@ipmach.kharkov.ua*

Приведены характеристики продуктов переэтерификации рапсового масла этанолом двумя способами. По экологическим показателям оба образца превосходят нефтяное дизтопливо, тогда как по энергетическим характеристикам находятся на одном уровне с ним.

Characteristics of biodiesels of different production ways

*L.K. Patrylak¹, K.I. Patrylak¹, M.V. Okhrimenko¹,
A.M. Levterov², V.P. Marakhovskiy², V.D. Savytskyi²,
V.V. Ivanenko¹, S.V. Konovalov¹, Yu.G. Voloshyna¹*

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660, Kyiv, Ukraine; Tel./Fax: (044) 559-98-00; E-mail: patrylak@visti.com*

²*A.N. Podgorny institute for mechanical engineering problems, of NAS of Ukraine,
2/10 Dm. Pozharsky Str., 61046, Kharkiv, Ukraine; E-mail: adm1@ipmach.kharkov.ua*

The characteristics of products of two roots of ethanol rape seed oil transesterification have been listed. As to ecological indices, both samples excel petroleum diesel; as regards the power characteristics, bio- and petroleum diesels are comparable ones.

Водно-паливні мікроемульсії, стабілізовані оксіетильованими аміноамідами кислот ріпакової олії

Г.С. Поп, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська

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

Створено однофазні прозорі мікроемульсійні водно-паливні системи за об'ємної частки води 5–20 % із використанням оксіетильованих аміноамідів кислот ріпакової олії. Досліджено їх фізико-хімічні властивості залежно від концентрації ПАР, типу вуглеводневого розчинника, вмісту водної фази і розчинів електролітів. Показано, що колоїдно-розчинна водна фаза підвищує температуру спалаху палив, поліпшує їх горіння завдяки додатковому подрібненню крапель, мінімізує шкідливі викиди оксидів NO_x, CO, SO_x, твердих часточок, вуглеводнів, а також поліпшує вогнестійкість систем.

Загальноприйнятим є визначення нанохімії як науки, що займається розробкою нових способів синтезу і технологій отримання нанооб'єктів, вивченням їхніх властивостей, застосуванням у різних галузях. Типовим прикладом нанорозмірних організованих систем є мікроемульсії, які розглядають як колоїдні мікрогетерогенні чи ультрадисперсні системи із взаєморозчинних водної й олійної фаз, зв'язаних у квазіоднорідну систему молекулами колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). Товщина поверхневого шару зіставна з розміром міцелярних агрегатів ПАР, а за наявності в середовищі електролітів – із товщиною дифузійної частини подвійного електричного шару. Основною перевагою наносистем порівняно з емульсійними є збільшення дисперсності від 15–25 мкм до 10–100 нм і підвищення ролі поверхневих сил, що надає дисперсним системам принципово нових властивостей [1]. Насамперед це наднизький міжфазовий натяг на поверхні поділу водної й вуглеводневої фаз (10⁻⁵ мН/м для йонних ПАР, 10⁻⁴ мН/м – для нейоногенних ПАР); висока сольобілізаційна ємність, завдяки якій мікроемульсії здатні розчинити великі кількості як гідрофобних, так і гідрофільних речовин; можливість регулювання в'язкості систем і полярності мікрооточення сольобілізованих субстратів у широкому діапазоні; термодинамічна стійкість.

Одним із найважливіших напрямів прямого використання унікальних властивостей мікроемульсій є створення мікроемульсійного палива. Нині розроблено багато мікроемульсійних паливних систем [2–5]. Усі вони, як правило, включають дизпаливо (бензин) воду і ПАР, а в окремих випадках і низькомолекулярні спирти – метанол, ізопропанол, бутанол та ін. Незважаючи на наявність широкої інформації, склад оптимальних композицій водно-паливних систем, технологія їх отримання є власністю фірм і не розголошуються.

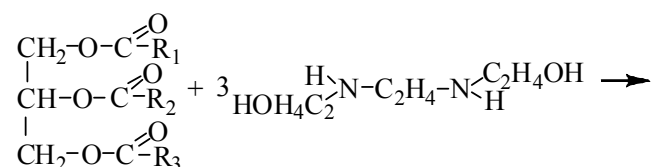
Здебільшого при одержанні мікроемульсій для ста-

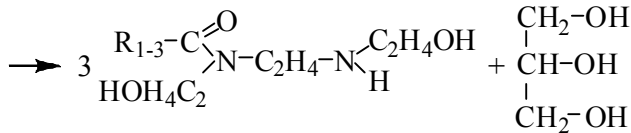
білізації водної та вуглеводневої фаз застосовують синтетичні емульгатори, які отримують з нафтохімічної сировини. Їх вплив на довкілля й живі організми в цілому не лише шкідливий, а й недостатньо з'ясований. Крім того, аерозоль-ОТ (АОТ), цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) або діалкіл(C₈–C₁₀)диметиламоній хлорид, хоча й забезпечують високу розчинність води у мікроемульсійному паливі, під час згоряння утворюють значні кількості небажаних кисневмісних сполук [6]. Зокрема, в разі використання систем на основі АОТ виділяються газоподібні оксиди сірки, ЦТАБ і діалкілдиметиламоній хлориду – оксиди азоту. Біосинтетичні ПАР, утворені взаємодією жирних кислот соєвої олії й такими азотистими основами, як моноетаноламін, діетаноламін, моноізопропаноламін, триетиламін мало-ефективні, оскільки паливні мікроемульсії на їх основі містять не більш як 5 % води і з підвищенням температури їх колоїдна розчинність погіршується [7].

Метою цієї роботи був пошук токсикологічно й екологічно сприятливих ПАР, які б забезпечували високі емульгуючу і стабілізуючу властивості сольобілізованих систем типу вода в олії і створення на їх основі термостабільних водно-паливних мікроемульсій.

Матеріали і методи дослідження

З-поміж синтезованих в ІБОНХ НАН України ПАР, у процесі численних досліджень їх розчинності та колоїдно-хімічних властивостей для виготовлення водно-паливних систем обрано олеодін – продукт конденсації кислот ріпакової олії з N,N'-біс(2-гідроксіетил)етиленадіаміном, взятих у мольному співвідношенні 1:3,3, за такою схемою:





де R_1-R_3 – алкільні залишки насичених і моно/поліненасичених вищих карбонових кислот із масовими частками, %: $C_{14:0} = 0,2$; $C_{16:0} = 4,5$; $C_{16:1} = 0,3$; $C_{18:0} = 1,5$; $C_{18:1} = 56,2$; $C_{18:2} = 19,6$; $C_{18:3} = 10,3$; $C_{20:0} = 1,5$; $C_{20:1} = 3,8$; $C_{22:0} = 0,4$; $C_{22:1} = 1,7$.

Синтезований олеодін – мастилоподібна маса жовтувато-коричневого кольору з густиною 915 кг/м^3 і температурою застигання $-7 \text{ }^\circ\text{C}$. За кімнатної температури ($20-25 \text{ }^\circ\text{C}$) добре розчиняється у вуглеводнях, а з водою утворює дисперсії молочного кольору. Методами елементного аналізу, ІЧ-, ПМР та мас-спектроскопії встановлено, що активною основою олеодіну є N,N' -біс(2-гідроксіетил)етиленмоноаміди жирних кислот (75,0 %) – переважно олеїнової, лінолевої, ліноленової і гондоїнової кислот із двома гідроксогрупами. Інша частина включає гліцерин (25,0 %).

Мікроемальсійні палива готували диспергуванням водної фази у вуглеводневому розчині ПАР заданої концентрації до отримання прозорої термодинамічно стійкої системи. Для доведення ефективності утворених мікроемальсій як палива досліджували їх фізико-хімічні властивості: кінематичну в'язкість (ГОСТ 33-2000), температуру спалаху (ГОСТ 6356-75), температуру застигання, термостабільність. Останню визначали витриманням систем у запаєних скляних ампулах (для запобігання випаровуванню) у термостатованій сушильній шафі протягом 3 діб при $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результати досліджень та їх обговорення

Головною відмінністю мікроемальсійних палив від їх вуглеводневих аналогів є зниження температури горіння, що сприяє мінімальному утворенню оксидів азоту, вуглецю, а також вуглецевих відкладень [8] у зв'язку з наявністю у складі мікроемальсії водної фази. Колоїдно-розчинна водна фаза, замкнена у капсулах-краплях і утримувана силами поверхневого натягу, закипає в межах $200-250 \text{ }^\circ\text{C}$. Частина внутрішньої енергії перегрітої краплі йде на випаровування води, реш-

та – перетворюється на кінетичну енергію, яка передається до зовнішньої поверхні краплі. Остання приблизно у 20 разів більша за енергію поверхневого натягу, тому створює всі передумови для мікроруйнування – раптового руйнування крапель палива через закипання мікрокрапель води й утворення навколо них парових бульбашок. Схематично мікроруйнування, згідно з працею [9], ілюструє рис. 1.

Унаслідок мікроруйнування, з одного боку, пришвидшується процес горіння палива через ефективне перемішування дрібних часточок води (бульбашок), палива й повітря, з іншого – поверхні нагрівання очищуються від застарілих сажових відкладень після вибуху на них мікроемальсійних крапель [9]. Мікроруйнування відбувається лише тоді, коли температура зародкоутворення бульбашок в емульсії нижча за температуру кипіння палива, причому чим крупніші часточки дисперсної фази, тим більша вибухова сила кожної сформованої бульбашки. За низького вмісту води, краплі емульсії займаються гірше й виявляють слабку тенденцію до мікроруйнування. Тому для забезпечення ефективного горіння в кожному виді палива мають бути оптимальні розміри дисперсної фази, які насамперед визначаються природою і концентрацією ПАР.

До складу олеодіну входять гідрофільні гідроксіетильні залишки й гідрофобні вуглеводневі ланцюги, тому він добре змочується як водною, так і вуглеводневою фазами, а в процесі концентрування на міжфазній поверхні забезпечує емульгування й стабілізацію крапель дисперсної фази. Готувати мікроемальсійні системи на його основі легко і швидко, при цьому формуються як мікроемальсії типів I – III за класифікацією Вінзора, так і однофазні системи, що належать до типу IV. Найвагомішою особливістю останніх є те, що вони перебувають у стані термодинамічної рівноваги і характеризуються інтенсивною динамікою внутрішньої структури. Мікроемальгування супроводжується різким збільшенням площі поверхні поділу між взаємно нерозчинними рідинами, що повністю компенсується підвищенням ентропії диспергування чи зменшенням міжфазового натягу. З урахуванням цих особливостей на противагу відомим ПАР [6, 7], які потребують додавання стабілізуючих низькомолекулярних

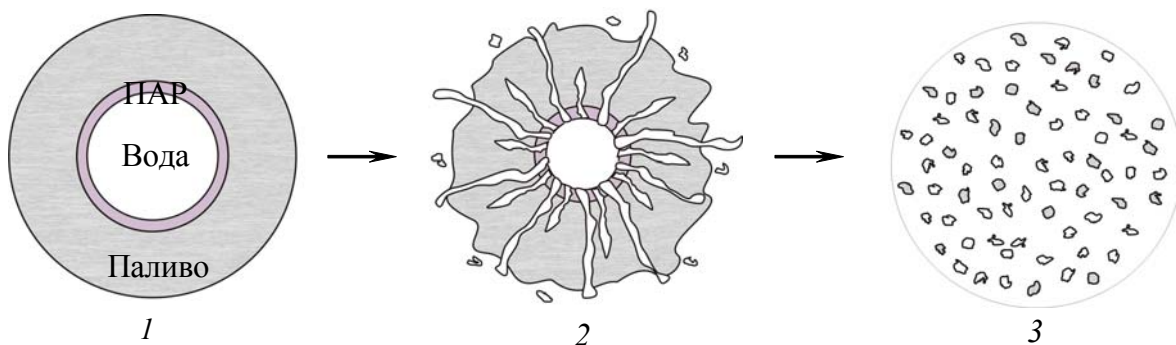


Рис. 1. Динаміка процесу горіння палива: 1 – емульсійна крапля палива; 2 – мікроруйнування краплі; 3 – водно-паливно-повітряна суміш

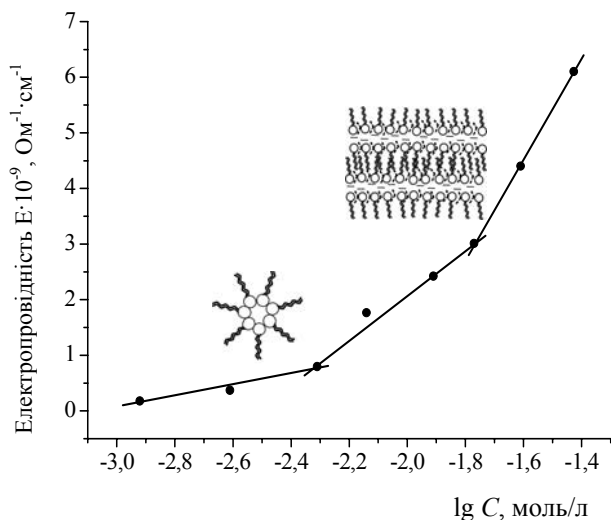


Рис. 2. Залежність електропровідності вуглеводневих розчинів гептан/олеодін від концентрації ПАР і фазові переходи мицелярних структур

спиртів (метанол, етанол, ізопропанол, бутанол, октанол) [10, 11], олеодін має високу емульгуючу здатність (до 80 % H₂O за об'ємом). Підвищені стабілізуючі й гідрофобізуючі властивості зумовлені наявністю у його складі разом із N,N'-бис(2-гідроксіетил)-етиленмоноамідами вищих жирних кислот гліцерину, який власне і є співПАР і сприяє зниженню міжфазового натягу до ультранизьких значень.

Оптимальну концентрацію олеодіну підбирали за критичною концентрацією мицелоутворення (ККМ). На напівлогарифмічній концентраційній залежності електропровідності чітко відстежуються дві ділянки агрегації, що відповідають ККМ₁ і ККМ₂ (рис. 2). Очевидно, ККМ₁ за 0,0045 моль/л (мас. частка 0,18 %) вказує на

формування монодисперсної системи зі сферичними асоціатами завбільшки 5–10 нм, згідно з даними динамічного світлорозсіювання, які з підвищенням концентрації ПАР до 0,017 моль/л (мас. частка 0,7 %) ККМ₂ трансформуються у циліндричні чи дископодібні двошарові мицели розміром 15–60 нм з високою упорядкованістю внаслідок об'єднання низки мицелярних угруповань. Визначено, що прозорі, однофазні композиції утворюються в результаті надтонкого диспергування крапель водної фази з наступною їх сольобілізацією в усьому об'ємі. Залежно від вмісту ПАР, кількості водної фази, співвідношення водної й вуглеводневої фаз, типу вуглеводневого розчинника властивості паливних мікроемульсій відрізняються (таблиця).

Згідно з наведеними даними (зразок 1), за відсутності ПАР сольобілізація невеликої кількості водної фази природними оксигенатами дизельного палива надто повільна – мікроемульгування водної фази триває 40 хв і більше. За цих умов вода диспергується лише внаслідок інтенсивного механічного перемішування з утворенням в кінцевому підсумку стійких прозорих розчинів. Додавання до вуглеводня 0,25 % олеодіну не лише вдвічі підвищує концентрацію сольобілізованої води, а й полегшує її диспергування, скорочує тривалість приготування мікроемульсії (зразок 2). Збільшення концентрації ПАР і вмісту води у 2 рази (зразок 3) майже не змінює тривалості колоїдного розчинення водної фази, проте в околі ККМ₂ не через розбухання сферичних мицел, а внаслідок їх трансформування у двошарові біцели (рис. 2), колоїдна розчинність зростає за істотного скорочення тривалості приготування (зразки 3, 4). І якщо на цій ділянці швидкість сольобілізації становить 0,5 % за об'ємом, то швидкість подальшого додавання до 20 % води (зразки 5–8) залишається практично сталою і дорівнює 0,37 % за

Склад і властивості водно-паливних мікроемульсій

Номер зразка	Об'ємна частка в мікроемульсії, %			Тривалість приготування мікроемульсії, хв	Властивість мікроемульсії			
	ПАР	Водна фаза	Дизельне паливо		В'язкість за 20 °С, мм ² /с	T _{спалаху} , °С	Стабільність за температури	
							< 0 °С	> 0 °С
1	0,00	2,5	97,50	40	3,63	58	-9,0	>80
2	0,25	5,0	97,25	35	3,81	61	-6,3	>80
3	0,50	5,0	94,50	33	4,12	63	-7,2	>80
4	0,70	7,0	92,30	24	4,20	65	-6,6	>80
5	0,70	9,0	90,30	28	4,38	69	-5,8	>80
6	0,70	12,0	87,30	35	4,45	71	-5,1	>80
7	0,70	15,0	84,30	45	4,80	77	-4,6	>80
8	0,70	20,0	79,30	58	5,33	84	-3,8	>80
9	0,70	25,0	74,30	85	12,21	89	-2,3	60
10	3,00	9,0	88,00	30	4,67	75	-8,5	>80
11	3,00	15,0	82,00	40	5,42	79	-6,3	>80
12	3,00	20,0	77,00	52	6,05	81	-5,2	>80
13	0,70	12,0	87,30*	45	2,18	57	-2,6	65
14	0,70	12,0	87,30**	25	62,51	90	12,3	>80

* Бензин АИ-95. ** Мазут (за 50 °С).

об'ємом. Отримані мікроемульсійні системи є однофазними, оптично прозорими, термодинамічно стійкими. Внаслідок тонкого диспергування внутрішньої фази вони не змінюються під час зберігання впродовж року і за зовнішнім виглядом настільки подібні до вихідного дизельного палива, на основі якого вони виготовлені, що візуально їх розрізнити неможливо. Водночас концентровані водно-паливні мікроемульсії (об. частка води 20 %) через збільшення розміру мікрокрапель внутрішньої фази до 1 мкм вже обмежено стійкі в часі, наприклад, на основі дизпалива – до 3 міс., мазуту – до 1 року. У таких системах поступово зменшується і потужність двигуна, хоча октанове і цетанове числа палив, наприклад бензину, збільшуються на 5 одиниць [10], що зумовлено зниженням температури горіння паливно-повітряної суміші [12].

Є чимало припущень щодо механізму дії води на антидетонаційні властивості модельних сумішей палив і товарних бензинів. Вважають, що вода за певних концентрацій гальмує розвиток ланцюгових реакцій передполуменевого окиснення вуглеводнів, ймовірно, через утворення між пероксидними радикалами та гідроксильною групою води водневих зв'язків. Природно, що при цьому активність радикалів різко знижується, що, в свою чергу, підвищує детонаційну стійкість паливних сумішей.

У разі додавання понад 20 % води (зразок 9), незважаючи на тривалий час перемішування (85 хв), утворюються грубодисперсні емульсійні системи зворотного типу, різко збільшується в'язкість і втрачається здатність до запалювання відкритим полум'ям за кімнатної температури.

Відомо [1], що концентровані солнобілізовані системи формуються за високих концентрацій ПАВ. Проте в наших дослідженнях це не підтверджено. За вмісту олеодіну у вуглеводневій фазі 3,0 % тривалість мікроемульгування скорочувалась всього на 2–6 хв. (зразки 10–12). Ймовірно, це зумовлено формуванням аміноамідами незвичайної міцелярної структури. За таких умов, як і у варіанті з вмістом води понад 20 %, утворювалась емульсійна система з підвищеною стійкістю через локалізацію навколо крапель дисперсної фази поліадсорбційних шарів. Істинно мікроемульсійні системи формувались лише в результаті потужного перемішування з отриманням дрібнодисперсних агрегатів із вузьким інтервалом розмірів (80–120) нм крапель дисперсної фази.

Простеживши залежність мікроемульгування від природи вуглеводневого середовища, за легкістю і швидкістю приготування їх можна розташувати у ряд: мазут > дизельне паливо > бензин (зразки 6, 13, 14 відповідно). Це закономірно, оскільки мазут містить найбільшу кількість смол, асфальтенів, карбенів, карбоїдів та інших сполук, що сприяють солнобілізації й стабілізації глобул води, тоді як бензин є виключно вуглеводневою сумішшю.

Доведено, що всі мікроемульсії, крім високов'язкої емульсії (зразок 9), стійкі не лише у термобаричних умовах приготування, а й при температурах, вищих 80 °С, чого не можна сказати про температури, нижчі від 0 °С. Тобто розроблені водно-паливні мікроемульсії потрібно використовувати за плюсових температур. Переконливим доказом цього є істотне підвищення температури їх спалаху пропорційно збільшенню вмісту води з інтенсивністю 0,71 °С/% води за об'ємом, що забезпечує високу пожегобезпечність при роботі з ними. Водночас дещо зростає і в'язкість паливних мікроемульсій, проте за об'ємної частки води 20 % вони не перевищують допустимих норм для дизельного палива.

Подібні закономірності ми виявили і для мікроемульсійних систем із розчинами мінеральних солей, які посилюють адсорбцію ПАВ на поверхні поділу фаз, і тим самим сприяють утворенню компактнішого й міцнішого адсорбційного шару. При цьому температура замерзання мікроемульсій знижується до –18 °С, що є позитивним для використання палив за умов із помірних зимових температур. Разом із цим, наявність у паливах будь-яких солей, зокрема кальцію і магнію, небажана, оскільки під час нагрівання вони відкладаються і спрацьовують як активний абразив на поршневій групі автомобіля, засмічують форсунки і всю паливну систему.

Отже, створені мікроемульсійні паливні системи можуть слугувати повноцінними заміниками нафтопродуктів – рідких вуглеводневих палив (бензин, гас, дизельне паливо, мазут), які ресурсно обмежені й екологічно небезпечні. Колоїдно-розчинна водна фаза підвищує температуру спалаху палив, поліпшує їх горіння, мінімізує шкідливі викиди оксидів NO_x, CO, SO_x, твердих часточок, вуглеводнів, також підвищує їх вогнестійкість, що особливо важливо для військової техніки і транспортних засобів спеціального призначення.

1. Шпак А.П., *Коллоидно-химические основы нанонауки*, Под ред. акад., проф. З.Р. Ульберг, 2005.
2. Ding Zhaoyun, Hao Aiyun, Wang Zhongni, *Fuel*, 2007, (86), 597–602.
3. Rivas Hercilio, Gutierrez Xiomara, Gonzalez Manuel A., *Pat. 7276093 USA*, Publ. 02.10.2007.
4. Strey Reinhard, Axel Nawrath, Thomas Sottmann, *Pat. 1656436 Німеччина*, Publ. 17.05.2006.
5. Marelli Ernesto, *Pat. 6997964 USA*, Publ. 14.02.2006.
6. Andheria A.P., Bhagwat S. J., *Colloid Interface Sci.*, 1995, (171), 211–217.
7. Schon Steven G., Hazbun Edward A., *Pat. 5004479 USA*, Publ. 02.04.1991.
8. Lif Anna, Olsson Sara, *Pat. 2008307699 USA*, Publ. 18.12.2008.

9. Иванов В.М., Радовицкий И. В., Ценев В.А., *Химия и технология топлив и масел*, 1980, (6), 18–20.

10. Michio I., Maria S., Edward H., *Pat.* 20020178650 USA, Publ. 5.12.2002.

11. Steinmann Henry W., Sparta Trail, *Pat.* 6017368 USA, Publ. 25.01.2000.

12. Гуннерман Р.В., *Пат.* 2134715 РФ, Опубл. 20.08.1999.

Надійшла до редакції 02.11.2011 р.

Водно-топливные микроэмульсии, стабилизированные оксиэтилированными аминоамидами кислот рапсового масла

Г.С. Поп, В.И. Беленькая, Л.Ю. Бодачевская

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

Созданы однофазные прозрачные микроэмульсионные водно-топливные системы с объемной долей воды 5–20 % при использовании оксиэтилированных аминоамидов кислот рапсового масла. Исследованы их физико-химические свойства в зависимости от концентрации ПАВ, типа углеводородного растворителя, содержания водной фазы и растворов электролитов. Показано, что коллоидно-растворимая водная фаза повышает температуру вспышки топлив, улучшает их горение благодаря дополнительному измельчению капель, минимизирует выбросы вредных оксидов NO_x, CO, SO_x, твердых частичек, углеводородов, улучшает огнестойкость систем.

Water and fuel microemulsions stabilized with oxyethylated amineamides of rapeseed oil acids

G.S. Pop, V.I. Bilenka, L.Ju. Bodachivska

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

Single-phase transparent microemulsion water and fuel systems with 5–20 % water content have been synthesised using oxyethylated amineamides of rapeseed oil acids. Their physicochemical properties have been studied depending on surfactant concentration, type of hydrocarbon solvent, content of aqueous phase and electrolyte solutions. It has been shown that the colloid-soluble aqueous phase increases flash point of fuels, improves combustion through additional fragmentation of drops, minimizes emissions of harmful oxides NO_x, CO, SO_x, particulates, hydrocarbons and increases fire resistance of the systems.

Локалізація коксових відкладень по окремих структурних елементах дезактивованого цеоліту HY

*К.І. Патриляк, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк,
М.В. Охріменко, В.В. Іваненко, Ю.Г. Волошина, І.А. Манза*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ 94, вул. Мурманська, 1, E-mail: patrylak@visti.com
тел./факс: (044)559-98-00*

Каталізатор на основі цеоліту HY дезактивовано в реакції крекінгу *n*-гексану. Методом дискретно-послідовного мікроокиснення вивчено динаміку горіння утвореного коксу і динаміку зміни співвідношення Н/С в залежності від числа поданих імпульсів кисню. Одержано добре структуровану залежність зміни маси коксу від числа імпульсів кисню. Окремі ділянки залежності свідчать про наявність стадій прискорення, максимальної швидкості та сповільнення окиснення коксу різної локалізації. Розраховано кількісний розподіл коксу по окремих структурних елементах цеоліту.

Визначення локалізації вуглецевих відкладень по окремих структурних елементах дезактивованих цеолітних каталізаторів становить дуже важку експериментальну проблему. В літературі такі дані наведено лише для дезактивованого каталізатора на основі цеоліту типу HZSM-5, які одержано з використанням адсорбційних методів, застосовуючи сорбати з молекулами різних розмірів при ступінчастому випалюванні вуглецевих відкладень [1]. Разом з тим, нещодавно запропоновано метод дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК), який дозволяє значно простіше одержувати такі дані для цеоліту даного типу [2, 3].

Однак цеоліт типу ZSM-5 (пентасил) структурно є порівняно простим об'єктом, оскільки складається із двох систем практично однакових за розмірами каналів, які взаємно перетинаються. А тому було цікаво оцінити можливості методу ДПМК щодо структурно складнішої пористої системи, передусім щодо одного з практично найважливіших цеолітів, а саме, цеоліту типу фожазиту, структура якого складена поєднаними між собою великими порожнинами, содалітовими комірками і гексагональними призмами за суттєво різних розмірів кожного із цих структурних елементів.

Метою даної роботи є спроба кількісного визначення коксу різної локалізації, в тому числі його розподілу по різних структурних елементах для цеоліту типу фожазиту, зокрема його кислотної форми – HY.

Зразок одержували на основі порошкоподібного NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. Вихідний NaY піддавали одноразовому обміну катіонів Na^+ на NH_4^+ із 3М розчину нітрату амонію при 85 °С за співвідношення тверда:рідка фази 1:10 з наступним прожарюванням впродовж 3 год при 600 °С. Ступінь декатіонування складав 80 ± 3 % від обмінної ємності. Порошкоподібний зразок формували пресуванням

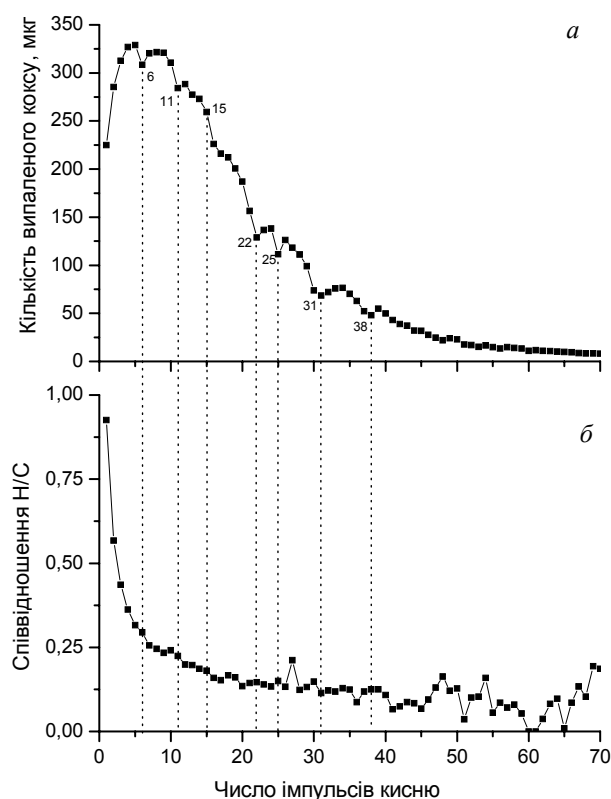
без в'язучих речовин, дробили і відбирали фракцію 1–2 мм.

Дезактивацію зразка проводили на проточній установці заводського виготовлення (Тип OL-105/02. Угорщина. Будапешт. ФОК-ДЕМ. Промисловий кооператив точно-механічних та електронних приладів, 1988 р.).

Перед дезактивацією каталізатор масою 30 г, з обох боків обмежений кварцовою кришкою, дегідрували в потоці азоту. З метою запобігання руйнуванню цеолітної структури температуру в ректорі піднімали поступово – спочатку до 100 °С упродовж приблизно 1 год, відтак протягом такого ж часу до 200 °С і лише після цього – до 500 °С і при цій температурі зразок витримували впродовж 2 год. В ролі дезактивуючого агента використовували *n*-гексан марки „х.ч.". Дезактивацію проводили протягом 2 год при масовій швидкості подачі гексану 1 год⁻¹. По завершенні дезактивації температуру в реакторі впродовж приблизно 3 год понижували до 250 °С, азотний балон міняли на гелійовий і дезактивований каталізатор протягом 1 год продували гелієм для видалення залишків сировини та продуктів крекінгу. Відтак реактор упродовж приблизно 6–7 год охолоджували до температури, що не перевищує 50 °С, і дезактивований зразок вивантажували. Далі готували робочу фракцію (0,063–0,1 мм) для завантаження у реактор установки методу ДПМК.

Роботу установки ДПМК детально описано раніше [2, 3]. Вона зводиться до послідовної подачі при 500 °С на дезактивований зразок (100 мг) імпульсів кисню з хроматографічним визначенням CO_2 і H_2O у продуктах горіння, звідки розраховують втрату маси зразком в результаті окиснення коксу, а також співвідношення Н/С для кожного імпульсу кисню.

На рисунку наведено динаміку кількості випаленого коксу (*a*) та динаміку зміни співвідношення Н/С (*b*) в залежності від числа поданих імпульсів кисню. Су-



Динаміка зміни кількості випаленого коксу (*a*) та зміни співвідношення Н/С (*b*) з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивованій зразок НУ

муванням маси випаленого коксу для всіх імпульсів встановлено його загальну масу – 7860 мкг. Це доволі високий ступінь закоксованості: раніше [2, 3] розглядалися зразки з вмістом коксу у 2–3 рази нижчим.

Одержані залежності видаються вельми інформативними. Особливо перша із них завдяки чіткому поділу на окремі ділянки. Якщо вилучити із розгляду точку, яка відповідає імпульсу 25, то напрошується така інтерпретація ділянок даної залежності щодо розподілу коксу по окремих структурних елементах катализатора.

Ділянка 1–6 залежності *a* відбиває певний, явно завершений процес і з повним правом може бути віднесена до окиснення коксу, розташованого між окремими мікрочастинами, якими складені цеолітні зерна, а також до коксу на зовнішній поверхні цеолітних кри-

сталів. Цікаво, що після точки 6 видно також порушення плавності ходу залежності *b*.

Для проникнення всередину цеолітної структури кисень повинен спочатку розблокувати входи у великі порожнини. При цьому необхідно зауважити, що на входах в окремі структурні елементи цеолітів сконцентрована основна кількість кислотних центрів, а тому входи до каналів чи порожнин того чи іншого цеолітного типу є каталітично найактивнішими ділянками цеолітних структур.

Ділянка 6–11 залежності *a* відбиває, швидше за все, якраз окиснення коксу на входах у великі порожнини фозазиту.

Ділянку 11–22 слід віднести до окиснення коксу у великих порожнинах, але ця ділянка, у свою чергу, ділиться на дві менших, одну з яких (імпульси 11–15) можна трактувати як окиснення коксу у власне великих порожнинах, а іншу (імпульси 16–22) – як розкупорювання входів у содалітові комірки.

Тоді ділянка 22–31 (точка 25 випадає) відбивала б окиснення коксу у содалітових комірках.

Ділянка 31–38 характеризує, швидше за все, окиснення коксових відкладень на входах із содалітових комірок у гексагональні призми.

Нарешті, кінцевою ділянкою 39–70 відбито окиснення коксу у його найменш доступних позиціях – гексагональних призмах.

У таблиці наведено кількісний розподіл коксу, розрахований по проаналізованих ділянках. Основна його маса (38,9 %), локалізована у міжкристалічному просторі, на зовнішній поверхні цеолітних кристалів та на входах у великі порожнини, дещо менша, але теж значна кількість (32,8 %) розташована у великих порожнинах і на входах у содалітові комірки, значно менша кількість (19,4 %) – у содалітових комірках та на входах у гексагональні призми і найменше (9,1 %) – у самих гексагональних призмах. Наведені дані не дають змоги достовірно судити про послідовність коксування в тих чи інших структурних елементах фозазиту. Тим не менше, впевнено можна стверджувати, що в содалітових комірках і гексагональних призмах кокс безпосередньо виникати не може по причині неможливості проникнення у них молекул *n*-гексану. Настільки ж впевнено можна стверджувати про паралельне утво-

Кількісний розподіл коксу по окремих структурних елементах свіжодезактивованого катализатора НУ

Зразок	Міжкристалічний і зовнішньоповерхневий	Входи у великі порожнини	Внутрішньопористий кокс					Сумарний кокс, мкг
			Великі порожнини	Входи у содалітові комірки	Содалітові комірки	Входи у гексагональні призми	Гексагональні призми	
			мкг %	мкг %	мкг %	мкг %	мкг %	
1	1479 18,8 (1–6)*	1582 20,1 (6–11)	1123 14,3 (11–15)	1458 18,5 (15–22)	1044 13,3 (22–31)	478 6,1 (31–38)	698 9,1 (38–70)	7860

Примітка: * Номери імпульсів на рисунку

рення коксу на зовнішній поверхні та у великих порожнинах.

А тому цілком імовірно видається така картина.

Кокс із великих порожнин, зазнаючи втрат водню на кислотних центрах при входах у содалітові комірки і фрагментуючись до малих осколків, може проникати в ці содалітові комірки. Зазнаючи подальших подібних метаморфоз у содалітових комірках, уже в вигляді елементарного вуглецю і, можливо, механічно захопленого водню, кокс починає локалізуватись у гексагональних призмах. Точно так же міжкристалічний чи зовнішньоповерхневий кокс, скоріш за все, буде заповнювати великі порожнини, оскільки адсорбційний потенціал останніх є вищим за адсорбційний потенціал зовнішньої поверхні цеолітних кристалів.

По причині згаданої вже підвищеної каталітичної активності вхідних вікон у всі структурні елементи цеоліту, кокс, зазнаючи на цих входах втрат водню, буде не лише проникати крізь вхідні вікна, але й певною мірою осідати в них, звужуючи тим самим прохідні січення і в, кінцевому підсумку, закупорюючи самі вікна. В результаті відкритою для накопичення коксу може залишатись лише зовнішня поверхня цеолітних кристалів чи міжкристалічний простір.

Що ж стосується характеру окремих ділянок закономірності, поданої на рис. а, то не випадковою є куполовидність більшості з них. Очевидно, по причині великої кількості вуглецевих відкладень вони є достатньо щільними, і процес горіння відкладень кожної локалізації складається зі стадій прискорення (за рахунок, наприклад, розширення фронту горіння), проходження через стадію максимальної швидкості і стадії затухання окиснення відкладень даної локалізації з подальшим проходженням через такі ж стадії окиснення вуглецевих відкладень чергової локалізації.

Окрім міжкристалічного, зовнішньоповерхневого, а також розташованого на входах до великих порожнин і у самих цих порожнинах коксу, коли співвідношення

С/Н падає досить плавно від одиниці до 0,1 (залежність б), це останнє значення витримується як середнє практично до кінця процесу окиснення, хоча в самому кінці окиснення явно проглядається сплеск водню, що може відбивати горіння його механічно захопленої різновидності, яка виділяється у процесі коксоутворення. Найсильніше такий водень утримується, очевидно, гексагональними призмами з їх найвищим серед інших структурних елементів цеоліту типу фожазиту адсорбційним потенціалом.

У випадку правильності зроблених припущень щодо розподілу коксу по різних елементах структури фожазиту, можна зробити один вельми цікавий висновок про послідовність окиснення коксу в содалітових комірках і гексагональних призмах: кисень із великих порожнин фожазиту може проникнути у гексагональні призми лише через содалітові комірки, а не безпосередньо.

Отже, метод ДПМК дозволяє кількісно визначати кокс різної локалізації, в тому числі його розподіл по різних структурних елементах не лише для структурно порівняно простого цеоліту типу пентасилу, але й для значно складнішого цеолітного типу – фожазиту. Наскільки нам відомо, такі дані поки що ніхто не одержував. Більше того, не існує експериментальних методів визначення розподілу коксових відкладень у структурі цеолітів типу фожазиту.

1. Bauer F., Karge H.G., *Science and Technology. Characterization II*, 2006, **5**, 249.
2. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2010, **46** (4), 245.
3. Иваненко В.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2011.

Надійшла до редакції 06.12.2011 р.

Локализация коксовых отложений по отдельным структурным элементам дезактивированного цеолита HY

*К.И. Патриляк, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк,
М.В. Охрименко, В.В. Иваненко, Ю.Г. Волошина, И.А. Манза*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, E-mail: patrylak@visti.com
тел./факс: (044)559-98-00*

Катализатор на основе цеолита HY дезактивирован в реакции крекинга *n*-гексана. Методом дискретно-последовательного микроокисления изучена динамика горения образовавшегося кокса и динамика изменения соотношения H/C в зависимости от числа поданных импульсов кислорода. Получена хорошо структурированная зависимость изменения массы кокса от числа импульсов кислорода. Отдельные участки зависимости свидетельствуют о наличии стадий ускорения, максимальной скорости и замедления окисления кокса различной локализации. Рассчитано количественное распределение кокса по отдельным структурным элементам цеолита.

Localization of coke deposits within the separate structure elements of deactivated HY zeolite

*K.I. Patrylak, S.V. Konovalov, L.K. Patrylak,
M.V. Okhrimenko, V.V. Ivanenko, Yu.G. Voloshyna, I.A. Manza*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine
1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine. E-mail: patrylak@visti.com
Tel./Fax: (044)559-98-00*

Catalyst on HY zeolite base has been deactivated in the reaction of *n*-hexane cracking. Dynamics of formed coke combustion as well as dynamics of H/C ratio change depending on the number of given oxygen impulses have been investigated by discrete consecutive coke microoxidation method. A well structured dependence of coke mass change on the number of oxygen impulses has been obtained. Particular areas of the dependence indicate stages of accelerating, maximum speed and decelerating of coke oxidation in different localization. The quantitative coke distribution within the separate zeolite structure elements has been calculated.

Оптимизация рецептуры адгезива экструдированного покрытия холодного нанесения

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

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-98-00

Предложена регрессионная модель зависимости адгезионной прочности экструдированного покрытия холодного нанесения от состава адгезива. Проведена оптимизация и показано, что наносимое без нагрева трубы покрытие имеет показатели на уровне современных стандартов.

Процессы нанесения изоляционных покрытий для антикоррозионной защиты нефте- и газопроводов характеризуются значительной энергоемкостью. Так, современные трехслойные экструдированные полиэтиленовые покрытия наносят при температуре трубы 180–220 °С [1–3]. В этой связи создание экструдированного покрытия, не уступающего лучшим зарубежным образцам, но наносимого при температуре трубы 5–30 °С, является задачей в полной мере актуальной. В основу разработки покрытия, не требующего нагрева трубы, была положена посылка о создании праймера и адгезива, образующих химические связи в условиях лишь ограниченного теплового потока от адгезионного клея-расплава (КРА). Анализ ряда композиций, содержащих вещества, потенциально способные к образованию химических связей, показал, что лучшие результаты достигаются при наличии в праймере и адгезиве определенных типов каучуков, хотя при этом возникали серьезные трудности с введением каучука в КРА. Было установлено, что доля основного пленкообразующего компонента (сополимера этилена с винилацетатом) в КРА должна быть подавляющей, оправдано введение совместимых с ним полимеров с высокой степенью полярности и показателем текучести расплава, целесообразно введение добавок, повышающих клеящую способность, снижающих вязкость композиции при температурах нанесения, способствующих структурированию композиции (алкилфеноламинные смолы, поливинилбутираль, высокоокисленный битум, оксид цинка, технический углерод). В конечном счете, первоначальная рецептура КРА включала девять компонентов. В дальнейшем был найден способ введения каучуков в адгезив, это позволило получить покрытие, которое после нанесения на трубу с температурой 5–7 °С имело адгезионную прочность 2–4 Н/мм. Устойчивость к длительному воздействию воды, катодной поляризации, когезионный характер разрушения покрытия свидетельствовали о химической природе связей между его элементами. К сожалению, по адгезионной

прочности покрытие существенно уступало известным, что и определило необходимость оптимизации рецептуры.

Анализ показал, что наибольшее влияние на физико-химические показатели покрытия оказывают каучук (X_1), алкилфеноламинная смола (X_2) и адгезионно-активный полимер (X_3). Для выбора рациональных пропорций был использован один из методов планирования экстремальных экспериментов [4] – метод центрального композиционного ротатабельного планирования (ЦКРП). Уровни независимых переменных приведены в табл. 1.

Значение звездного плеча α было выбрано как функцию числа факторов k , при $k = 3$ $\alpha = 1,68$. Для вычисления коэффициентов регрессии использовали известные соотношения [4]

$$b_0 = a_1 \sum_{m=1}^{20} y_m - a_2 \sum_{i=1}^3 \sum_{m=1}^{20} x_{im}^2 y_m$$

$$b_i = a_3 \sum_{m=1}^{20} x_{im} y_m,$$

$$b_{ij} = a_4 \sum_{m=1}^N x_{im} x_{jm} y_m,$$

$$i \neq j; i, j = 1, 2, \dots, k$$

$$b_{ij} = a_4 \sum_{m=1}^N x_{im}^2 y_m + a_6 \sum_{i=1}^k \sum_{m=1}^N x_{im}^2 y_m - a_7 \sum_{m=1}^N y_m.$$

где: $a_1 = 0,1663$; $a_2 = 0,0568$; $a_3 = 0,0732$; $a_4 = 0,01250$; $a_5 = 0,0625$; $a_6 = 0,0069$; $a_7 = 0,0568$; m – номер опыта,

Таблица 1. Характеристика переменных

Характеристика	Содержание, % масс			
	X_1	X_2	X_3	
Основной уровень, X_{j0}	15	5	22	
Интервал варьирования, ΔX_i	3	2	5	
Верхний уровень, +1	18	7	27	
Нижний уровень, -1	12	3	17	
Звездные точки	«-» α	9,96	1,64	13,6
	«+» α	20,04	8,36	30,4

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

№*	x_1	x_2	x_3	$y,^{**}$ Н/мм	$\frac{100(y-yr)}{y}, \%$	$y_1,^{**}$ Н/мм	$\frac{100(y_1-y_1r)}{y_1}, \%$
1	+1	+1	+1	4,9	-4,4	10,2	0,2
2	-1	+1	+1	4,3	20,3	9,3	4,6
3	+1	-1	+1	6,7	23,6	9,8	4,5
4	-1	-1	+1	3,0	-14,2	8,3	3,0
5	+1	+1	-1	3,9	8,4	8,0	-0,6
6	-1	+1	-1	1,8	-74	5,9	-14,3
7	+1	-1	-1	3,4	-5,1	6,1	-9,6
8	-1	-1	-1	3,7	15,3	7,7	1,7
9	-1,68	0	0	2,8	0,7	7,6	-0,1
10	+1,68	0	0	3,5	-30,5	10,0	2,0
11	0	-1,68	0	3,3	-23,1	9,2	-3,2
12	0	+1,68	0	4,4	7,7	10,0	5,0
13	0	0	-1,68	3,7	21,5	6,9	12,8
14	0	0	+1,68	3,8	-17,0	7,5	-9,4
15	0	0	0	3,7	0,7	7,8	-3,2
16	0	0	0	3,6	-2,1	8,0	-0,6
17	0	0	0	3,6	-2,1	7,8	-3,2
18	0	0	0	3,4	-8,1	8,1	0,7
19	0	0	0	4,0	8,1	7,9	-1,8
20	0	0	0	3,8	3,3	8,6	6,4

*очередность проведения опытов определялась случайным образом,

**среднее значение трех измерений

$m = 1, 2, \dots, 20$; N – число опытов, $N = 20$; y – функция отклика; k – число факторов, $k = 3$; i – номер фактора; x_i – кодированное значение переменной, $x_i = (X_i - X_{i0})/\Delta X_i$; b – коэффициент регрессии.

Оценки дисперсий, связанных с определением коэффициентов регрессии, определяли по формулам

$$S_{b_0}^2 = \frac{2AB(k+2)}{N} S_y^2 = 0,1944 S_y^2;$$

$$S_{b_i}^2 = \frac{1}{N - N_0} S_y^2 = 0,0714 S_y^2;$$

$$S_{b_{ij}}^2 = \frac{C^2}{N} S_y^2 = 0,1020 S_y^2;$$

$$S_{b_{ii}}^2 = \frac{AC^2}{N} [B(k+1) - (k-1)] S_y^2 = 0,0661 S_y^2$$

Уравнение регрессии имело вид

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3, \quad (1)$$

значущими считались коэффициенты, удовлетворяющие условиям

$$|b_0| > S_{b_0} t, |b_i| > S_{b_i} t, |b_{ij}| > S_{b_{ij}} t, |b_{ii}| > S_{b_{ii}} t,$$

где: t – значение критерия Стьюдента ($t = 2,57$) при числе степеней свободы $f = 5$ и уровне значимости $P = 95\%$.

Исходя из общепринятого положения о позитивном влиянии адгезионной прочности (в дальнейшем адгезия) на основные физико-химические показатели покрытия, она рассматривалась в качестве функции отклика. В целом, стратегия оптимизации состава КРА

состояла в определении композиции, обеспечивающей наибольшую адгезию при 20 °С с последующим учетом других физико-технических показателей (адгезии при максимальной температуре эксплуатации (60 °С), адгезии после выдержки в воде в течение 1000 часов, радиуса отслаивания при катодной поляризации), а также стоимости композиции. Важнейшей задачей моделирования было выявление тенденций изменения адгезии покрытия с целью уточнения не только количественного, но и качественного, за счет введения иных ингредиентов, состава клея-расплава.

Первая серия экспериментов была проведена с использованием сэвилена марки 11306-075 и адгезионно-активного полимера с показателем текучести расплава (ПТР) равным 4,5–10 г/10 мин при 125 °С. Праймер и адгезив наносили на предварительно очищенные металлические пластины размером 5×15×120 мм при комнатной температуре. Образцы прикапывали роликом, выдерживали под грузом 16–18 часов (компенсация усадки слоя полиэтилена) и после термостабили-

Таблица 3. Адгезионная прочность

№ образца	x_1	x_2	x_3	Адгезионная прочность, Н/мм	
				Расчет	Эксперимент
КО1	1,67	-1,9	0	11,6	11,8
КО3	-1,37	-1,95	1,0	9,0	9,1
КО5	1,23	1,15	0,56	11,6	11,2

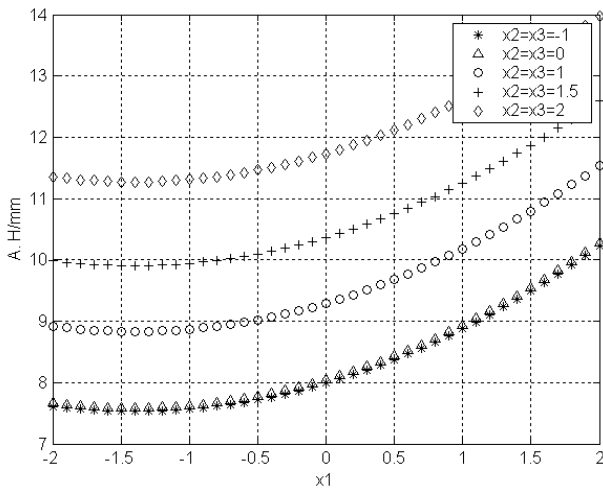


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания каучука в КРА при фиксированных концентрациях смолы и сэвилена марки 11708-210

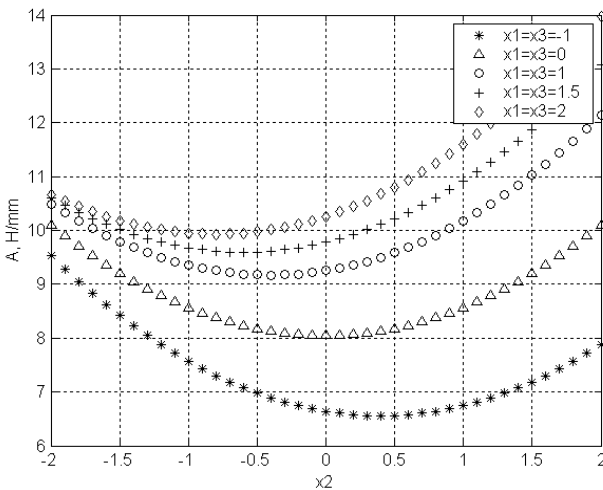


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания смолы в КРА при фиксированных концентрациях каучука и сэвилена марки 11708-210

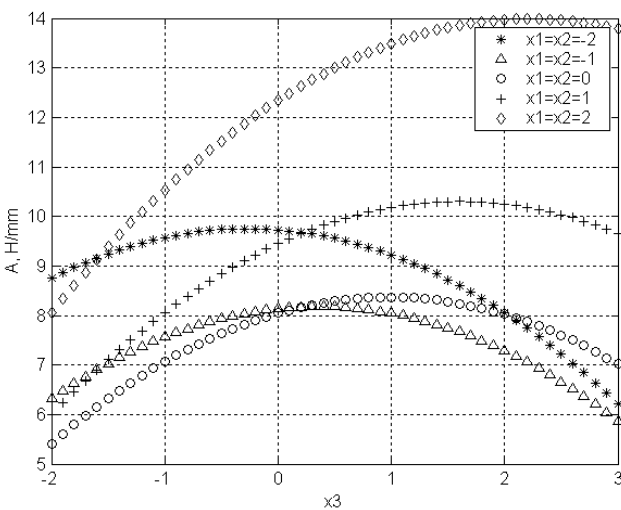


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания сэвилена марки 11708-210 в КРА при фиксированных концентрациях каучука и смолы

зации при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ определяли адгезионную прочность по [5].

В табл. 2 приведена матрица планирования, экспериментально найденные величины адгезии (y) и отклонения расчетных ее значений (y_r) от экспериментальных.

Анализ полученного уравнения регрессии показал, что предложенная композиция КРА может обеспечить адгезию покрытия к стали порядка 5–6 Н/мм. Оправдано использование адгезионно-активного полимера с более высоким показателем текучести расплава и более качественного сополимера этилена с винилацетатом. Были использованы сэвилен марки 11708-210 с ПТР = 15–27 г/10 мин при 125°C и Escorene FI 00714 с узким распределением винилацетатных групп.

Матрица планирования, значения адгезии y_1 и отклонение расчетных данных (y_{1r}) от экспериментальных приведено в табл. 2. Вычисление коэффициентов регрессии было проведено с использованием процедур MATLAB [6].

```

x1=[+1 -1 +1 -1 +1 -1 +1 -1 -1.68 +1.68 0 0 0 0 0 0 0 0];
x2=[+1 +1 -1 -1 +1 +1 -1 -1 0 0 -1.68 +1.68 0 0 0 0 0 0];
x3=[+1 +1 +1 +1 -1 -1 -1 -1 0 0 0 -1.68 +1.68 0 0 0 0];
x11=x1.^2; x22=x2.^2; x33=x3.^2; x12=x1.*x2;
x13=x1.*x3; x23=x2.*x3; y=[10.2 9.3 9.8 8.3 8.0 5.9 8.1
7.7 7.6 10.0 9.2 10.0 6.9 7.5 7.8 8.0 7.8 8.1 7.9 8.6];
y0=[7.8 8.0 7.8 8.1 7.9 8.6]; N=20; n0=6; k=3; s1=x1*y;
s2=x2*y; s3=x3*y; s123=x11+x22+x33; ss123=s123*y;
s11=x11*y; s22=x22*y; s33=x33*y; s12=x12*y;
s13=x13*y; s23=x23*y; s0=sum(y); a1=0.1663;
a2=0.0568; a3=0.0732; a4=0.125;
a5=0.0625; a6=0.0069; a7=0.0568;
b0=a1*s0-a2*ss123; b1=a3*s1; b2=a3*s2;
b3=a3*s3; b11=a5*s11+a6*ss123-a7*s0;
b22=a5*s22+a6*ss123-a7*s0;
b33=a5*s33+a6*ss123-a7*s0; b12=a4*s12;
b13=a4*s13; b23=a4*s23;
yE=(sum(y0))/6; s2y=sum((y0-yE).^2)/(n0-1);
C=N/(N-n0); B=k*C/(k+2);
A=1/(2*B*((k+2)*B-k));
s2b0=2*A*B*(k+2)/N*s2y;
s2bi=1/(N-n0)*s2y; s2bij=C^2/N*s2y;
s2bii=(A*C^2)*(B*(k+1)-(k-1))/N*s2y; t=2.57;
Mbo=t*sqrt(s2b0); Mbi=t*sqrt(s2bi); Mbij=t*sqrt(s2bij);
Mbio=t*sqrt(s2bii); zb0=gt(abs(b0),Mbo);
zb1=gt(abs(b1),Mbi); zb2=gt(abs(b2),Mbi);
zb3=gt(abs(b3),Mbi);
zb11=gt(abs(b11),Mbii); zb22=gt(abs(b22),Mbii);
zb33=gt(abs(b33),Mbii); zb12=gt(abs(b12),Mbij);
zb13=gt(abs(b13),Mbij); zb23=gt(abs(b23),Mbij);
y1=zb0*b0+zb1*b1+zb2*b2+zb3*b3+
zb11*b11*x1.^2+zb22*b22*x2.^2+zb33*b33*x3.^2+
zb12*b12*x1.*x2+zb13*b13*x1.*x3+
zb23*b23*x2.*x3; dyr=y-yr'; Pogr=100*dyr./y
dyr2=dyr.^2; sr=sum(dyr2); sad2=(sr-5*s2y)/5;
Fr=sad2/s2y [x1,x2]=meshgrid(-3:0.1:3,-2:0.1:2); x3=0;

```


Таблица 4. Характеристики покрытий согласно рациональным рецептурам КРА

Композиция (образец)	Состав композиции			Адгезия, Н/мм	Адгезия после выдержки в воде, Н/мм	Радиус отслаива- ния, мм при 40 °С
	каучук	смола	полимер			
	x_1	x_2	x_3			
КО 2	+1,43	+1,65	-0,16	>14,0	14,0	6,6
КО 4	-1,66	+1,05	+1,1	>13,0	12,6	2,9
КО 5	+1,23	+1,15	+0,56	11,2	11,0	2,05
КО 7	+1,0	-1,0	+1,0	12,5	11,9	5,6
КО 8	+1,0	-1,0	+1,0	>13,0	13,0	2,3
КО 9	+1,0	+1,0	+1,0	11,7	11,3	1,9
КО 10	+0,47	+1,15	+0,52	>13,0	12,7	2,2
КО 11	+0,87	-0,05	+0,48	>13,0	13,0	3,2

$yr = zb0*b0 + zb1*b1*x1 + zb2*b2*x2 + zb3*b3*x3 + zb11*b11*x1.^2 + zb22*b22*x2.^2 + zb33*b33*x3.^2 + zb12*b12*x1.*x2 + zb13*b13*x1.*x3 + zb23*b23*x2.*x3;$
 $meshc(x1,x2,yr)$ xlabel('x1,butylrubber') ylabel('x2,Ok-N')
 zlabel('Adhesion,N/mm').

С целью проверки состоятельности полученной модели, помимо известных статистических процедур оценки адекватности, был реализован ряд опытов в наиболее характерных точках поверхности отклика, табл. 3.

Из табл. 3 следует, что полученное с помощью процедуры (2) уравнение регрессии

$$y_1 = 8,0463 + 0,6538 x_1 + 0,6521 x_3 + 0,2325 x_1^2 + 0,5148 x_2^2 - 0,3319 x_3^2 + 0,4125 x_2 x_3$$

дает результаты, удовлетворительно совпадающие с данными эксперимента, который не был источником информации при создании модели. Дополнив соотношения (2) выражениями, фиксирующими последовательность концентраций отдельных ингредиентов, получили семейство зависимостей адгезионной прочности покрытия (А) от содержания каучука (рис. 1), ал-

килфеноламинной смолы (рис. 2) и сэвилена марки 11708-210 (рис. 3). Кривые свидетельствуют, что лишь зависимость адгезии от содержания каучука носит монотонный характер, для двух других ингредиентов эта зависимость носит экстремальный характер – увеличение содержания заведомо адгезионно-активного компонента в КРА может даже ухудшить характеристики покрытия. Совместный анализ полученных закономерностей с учетом адгезионной прочности покрытия после его выдержки 1000 часов в воде при 20 °С, радиуса отслаивания при катодной поляризации, адгезии при 60 °С показал, что оптимальной является композиция КРА при $0,4 \leq x_1 \leq 0,5$; $1,1 \leq x_2 \leq 1,2$; $0,5 \leq x_3 \leq 0,6$. Так, адгезия образцов, полученных в лабораторных условиях, фактически вдвое превышает норматив [7,8,9], она практически не изменяется после выдержки в воде, (табл. 4), а при 60 °С составляет 5 Н/мм при норме не менее 3 Н/мм. Радиус отслаивания даже при 40 °С целиком укладывается в норматив [7,8] для 20 °С, рис. 4. В дальнейшем, в ходе промышленной наработки клея-расплава по рецептуре КО10, табл. 4,



Рис. 4. Состояние образца после отслоения разработанного покрытия (выдержка 30 суток в 3 % NaCl в условиях катодной поляризации (-1,5 В). Для сравнения приведен круг с максимально допустимым радиусом отслаивания

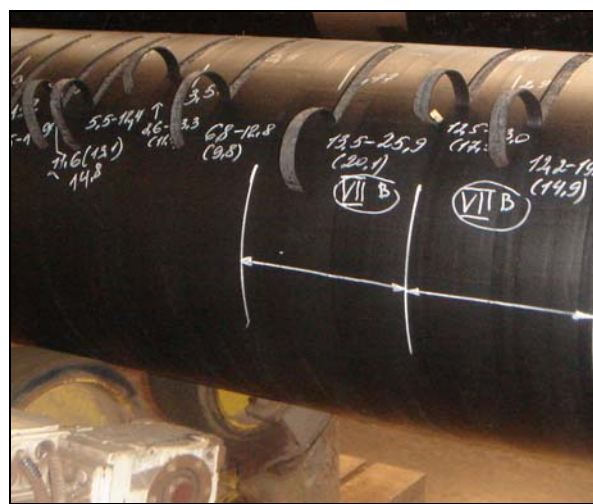


Рис. 5. Труба (Ø 530 мм) с покрытием, нанесенным при температуре тела трубы 15 °С на линии изоляции НПП “Укртрубоизол”, после испытаний ОТК завода адгезионной прочности (значения адгезии приведены в Н/мм)

Таблица 5. Свойства покрытия на базе пилотной партии КРА

Показатель	Действующие стандарты			№ партии КРА				
	ДСТУ 4219 [7]	ГОСТ P51164 [8]	DIN 30670 [9]	3	7	11	14	21
Адгезия покрытия к стали, Н/мм:								
– при температуре 20 °С,	не < 7,0	не < 7,0	не < 3,5	14,0	14,5	13,5	18,0	16,5
– при температуре T _{max}	не < 3,0	не < 3,0	не < 2,5	5,5	5,0	4,9	7,0	6,5
Адгезия покрытия к стали после вы- держки в воде в течение 1000 часов при температуре 20 °С, Н/мм	не < 5,0	не < 5,0	–	13,0	13,2	12,5	15,0	14,9
Радиус отслаивания покрытия при ка- тодной поляризации при температуре 20 °С, мм	не > 11,0	Площадь отслаивания не более 4 см ² (11мм)	–	1,8	1,5	2,0	0	0
Прочность при ударе при температуре 20 °С, Дж	не < 15	не < 15	не < 15	>15	>15	>15	>15	>15
Диэлектрическая сплошность. Отсутст- вие пробоя электрическим током при напряжении 5 кВ/мм толщины покрытия	выдер- живается	выдер- живается	не менее 25 кВ	выдер- живается	выдер- живается	выдер- живается	выдер- живается	выдер- живается
Переходное удельное сопротивление в 3-х % растворе NaCl при температуре 20 °С, Ом·м ² :								
– начальное	не < 10 ¹⁰	не < 10 ¹⁰	не < 10 ⁸	2·10 ¹⁰	3·10 ¹⁰	3·10 ¹⁰	4·10 ¹⁰	4·10 ¹⁰
– через 100 суток выдержки	не < 10 ⁹	не < 10 ⁹	не < 10 ⁸	3·10 ⁹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	5·10 ⁹	4·10 ⁹

вместо сэвилена 11708-210 был использован Escorene Ultra UL15028CC, что позволило получить еще более качественное покрытие, табл. 5, рис. 5. Сказались не только влияние более качественных полимеров производства ExxonMobil, но и возможность реализации оптимальных температурных режимов при грануляции, более качественное смешение компонентов рецептуры в промышленном двухшнековом экструдере. Было показано, что стоимость единицы массы КРА инвариантна составу композиции.

В заводских условиях НПП „Укртрубоизол” показана возможность антикоррозионной изоляции покрытием (рис. 5) на базе разработанной рецептуры клея-расплава. Установлено, что покрытие позволяет отказаться от затрат на разогрев трубы, изготовление, монтаж и эксплуатацию оборудования для нагрева, охлаждения и химической обработки трубы.

3. Фролов К.Ю., Фроимсон Р.Я., Петрусенко Е.В., *Газ & Нефть. Энергетический бюллетень*, 2004, (10).

4. Налимов В.В. *Теория эксперимента*, Москва, Наука, 1971.

5. ГОСТ 411-77. *Методы определения прочности связи с металлом при отслаивании*.

6. Матнешкин И.В., *Моделирование и визуализация средствами MATLAB физики наноструктур*, Техносфера, 2011.

7. ДСТУ 4219-2003. *Трубопроводы сталеві магистральні. Загальні вимоги до захисту від корозії*, Київ, Держспоживстандарт України, 2003.

8. ГОСТ P51164. *Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии*, Москва, Госстандарт России, 1998.

9. DIN 30670. Стандарт Германии „Полиэтиленовое покрытие стальных труб и фитингов”.

1. Семенченко В.К., Низьев С.Г., *Территория нефтегаз*, 2005, (8).

2. Низьев С.Г., *Коррозия ТНГ*, 2007, 2 (7).

Поступила в редакцию 08.12.2011 г.

Оптимізація рецептури адгезиву екструдованого покриття холодного нанесення

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

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-98-00*

Запропоновано регресійну модель залежності адгезійної міцності екструдованого покриття холодного нанесення від складу адгезиву. Проведено оптимізацію і показано, що нанесене без нагрівання труби покриття має показники на рівні сучасних стандартів.

Composition optimization for the adhesive of cold application extruded coating

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

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmansk Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-98-00*

Regression model of dependence of adhesive power of the cold application extruded coating on the composition of the adhesive has been proposed. The optimization was done and it has been shown that the properties of coating applied without pipe heating comply with modern standards.

Антимікробна полімерна композиція на основі поліаміду 12 і полігексаметиленгуанідину дибутилфосфату

С.П. Розальський¹, Т.М. Каменєва¹, Ж-Ф. Бардо², О.П. Тарасюк¹, С.І. Лобок³, А.І. Вовк¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,

Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-46-22;

²Університет du Maine, Франція, 72085 Ле-Ман, Ав. О. Messiaen; тел. +33 (0) 2 43 83 26 37;

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 48; тел.: (044) 559-55-00

Синтезовано водостійкий полімерний біоцид полігексаметиленгуанідин дибутилфосфат (ПГМГ ДБФ). Виявлено антимікробні властивості полімерних композицій на основі поліаміду 12 з масовою часткою ПГМГ ДБФ 2%. Показано, що ПГМГ ДБФ є термічно стійким до 330 °С і має термо-стабілізуючий вплив на поліамід 12, підвищуючи температуру початку його деструкції на 40 °С. Виявлено антиоксидантні властивості полімерного біоциду ПГМГ ДБФ в модельній системі окиснення бензилового спирту.

Поліаміди (ПА) широко застосовують як конструкційні матеріали в автомобільній і нафтохімічній галузі завдяки поєднанню таких властивостей, як гнучкість, механічна міцність, висока стійкість до стирання, до дії органічних розчинників і нафтопродуктів, низька газопроникність щодо водню, метану, сірководню [1, 2]. Зокрема, ПА-11 і ПА-12 є основними матеріалами для виготовлення паливних цистерн, труб для транспортування води, природного газу, нафтопродуктів, шлангів і патрубків для паливної та гальмівної систем автомобілів [1–5]. Під час контакту ПА з вологим середовищем їх поверхня швидко колонізується шкідливими бактеріями, пліснявою та грибами, які спричинюють появу запахів і плям на поверхні полімерних виробів, а також погіршення фізико-механічних властивостей внаслідок деструкції макромолекул [6, 7]. Для запобігання росту мікроорганізмів на поверхні ПА в них необхідно вводити антимікробні агенти [8–11]. Описано велику кількість органічних біоцидів, які застосовують для надання антимікробних властивостей полімерним виробам [12, 13]. Слід зазначити, що практично всі органічні біоциди мають принаймні один з недоліків, таких, як висока токсичність, недостатня стійкість до міграції з полімерів або до дії води і органічних розчинників [9, 12]. Крім того, високі температури переробки ПА 240–300 °С суттєво обмежують використання органічних біоцидів як антимікробних домішок [11].

На сьогодні найпоширенішими біоцидними домішками для ПА є нанодисперсні часточки срібла та його сполук завдяки своїй здатності генерувати катіони срібла при контакті з вологим середовищем, а також чудовій термічній стійкості та відсутності міграції з полімерних виробів [8–10]. Однак срібловмісні сполуки часто спричинюють забарвлення ПА під час переробки

з розплату, оскільки мають високу реакційну здатність і взаємодіють з амідними групами полімеру або з іншими полімерними домішками [11]. З цієї причини біоциди на основі срібловмісних наночасточок потребують попереднього капсулювання або стабілізації перед введенням в ПА [9, 11].

Таким чином, важливою практичною проблемою є пошук біоцидних домішок для ПА, які поєднували б у собі широкий спектр антимікробних властивостей, високу термічну стійкість, інертність стосовно полімеру, а також високу стійкість щодо міграції та екстракції з матриці ПА. До найперспективніших слід віднести полімерний біоцид полігексаметиленгуанідин (ПГМГ), солі якого з різноманітними кислотами мають високу антимікробну активність відносно грам-позитивних і грам-негативних бактерій, вірусів, грибів [14, 15]. Біоцидні властивості ПГМГ зумовлено наявністю в мономерних ланках гуанідинових груп, які є активними фрагментами деяких природних і синтетичних лікарських препаратів та антибіотиків. Слід також зазначити, що солі ПГМГ відносять до обмеженого кола низькотоксичних біоцидних препаратів, здатних одночасно діяти на аеробну та анаеробну мікрофлору [14]. У літературі описано водорозчинні й водонерозчинні солі ПГМГ як ефективні біоцидні домішки до полімерних виробів і захисних покриттів [16–21]. Водорозчинні солі ПГМГ є менш перспективними як домішки для ПА, оскільки можуть поступово вимиватись водою. З іншого боку, в літературі відсутні дані щодо термічної стабільності водостійких солей ПГМГ, що є принципово важливим для їх введення в ПА під час переробки з розплату.

Метою цієї роботи було отримати водостійку сіль ПГМГ, яка поєднувала б у собі високу антимікробну

активність і термічну стійкість, достатню для сумісної переробки з ПА.

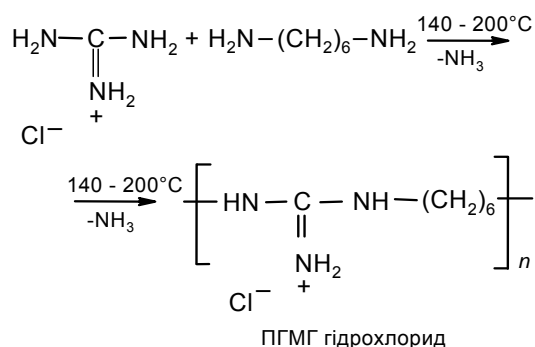
Експериментальна частина

Основними об'єктами досліджень були полілауринлактам (поліамід 12) UBESTA P3014U (UBE Industries, Японія) і полігексаметиленгуанідин дибутилфосфат (ПГМГ ДБФ).

Для синтезу ПГМГ ДБФ було використано такі реактиви: гуанідин гідрохлорид, гексаметилендіамін (Aldrich) і дибутилфосфат (Fluka).

Синтез ПГМГ гідрохлориду.

ПГМГ гідрохлорид отримували за методикою, описаною в [14].



Суміш 10 г (0,1 моль) гідрохлориду гуанідину і 11,4 г (0,098 моль) гексаметилендіаміну нагрівали до 140 °С у середовищі аргону і перемішували протягом 4 год, підвищували температуру, продовжуючи перемішування в інтервалі температур 180–200 °С протягом 8 год до припинення виділення аміаку і утворення розплаву з високою в'язкістю. Після охолодження отриману склоподібну масу розчиняли у 100 мл води і осаджували ПГМГ гідрохлорид додаванням 50 мл насиченого водного розчину хлориду натрію. Пастоподібний осад відділяли декантацією і сушили при 140 °С протягом 24 год.

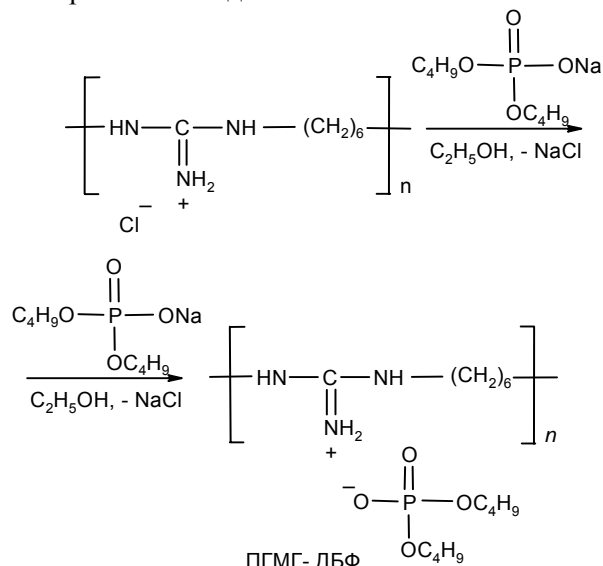
Характеристична в'язкість хлориду ПГМГ, яку визначали за допомогою віскозиметра Убеллоде (0,1 М водний NaCl, $t = 25$ °С), становила $[\eta] = 0,08$ дл/г. Згідно з [14], константи K і α в рівнянні Марка – Куна – Хаувінка для визначення молекулярної маси: $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ дорівнюють відповідно $1,86 \cdot 10^{-4}$ і 0,38. Обчислена молекулярна маса отриманого хлориду ПГМГ – 20000 (ступінь полімеризації $n \sim 110$).

Елементний аналіз: $(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl})_x$ (177,5)_x; Обчислено: С 47,4 Н 9,1 N 23,8 Cl 19,8; Знайдено: С 47,5 Н 8,9 N 24,1 Cl 19,5.

ІЧ (KBr): 3240 cm^{-1} (–C=N–H), 2920, 2860 cm^{-1} (–CH₂), 1650 cm^{-1} (–C=N), 1470 cm^{-1} (–CH₂).

Отримання ПГМГ дибутилфосфату (ПГМГ – ДБФ). 10 г гідрохлориду ПГМГ (0,056 моль) розчиняли у 80 мл етанолу. До розчину додавали 13,9 г (0,06 моль) дибутилфосфату натрію і перемішували суміш протягом 4 год. Осад хлориду натрію відфільтровували, фільтрат

вливали в 300 мл води. Отриманий пастоподібний продукт білого кольору відділяли декантацією, промивали водою і сушили при 120 °С. Полімер очищували переосадженням водою з етанольного розчину, сушили при 100 °С і розтирали в порошок. Залишки розчинників видаляли у вакуумі 1,3 кПа при 90 °С протягом 12 год.



Температура топлення ПГМГ ДБФ становила 100–105 °С. Полімер розчинний в етанолі, диметилформаміді.

Елементний аналіз: $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_4\text{P})_x$ (351)_x; Обчислено: С 51,3 Н 9,7 N 11,9. Знайдено: С 51,0 Н 9,9 N 12,1.

Полімерні плівки ПА-12/ПГМГ ДБФ отримували за такою методикою.

10 г порошку ПА-12 змішували з 40 мл етанолу. До суміші додавали ПГМГ ДБФ у кількості, яка становила 1,0; 1,5 і 2,0 % маси ПА-12. Етанол відганяли при перемішуванні й зниженому тиску. Порошки сушили у вакуумі 10 кПа при 100 °С протягом 12 год. Полімерні плівки розміром 45 × 45 мм і завтовшки 50 мкм отримували з порошків гарячим пресуванням за температури 240 °С і тиску 5 МПа протягом 2 хв.

Для проведення мікробіологічних досліджень використовували попередньо вирощений штам гриба *Trichophyton mentagrophytes*. З вирощеної культури готували водну суспензію концентрацією $2 \cdot 10^9$ колонійутворюючих клітин/мл. Готували чашки з рідким середовищем Сабуро, і після застигання агару на нього поміщували полімерні плівки. На їх поверхню наносили по 0,3 мл суспензії мікробу, після чого термостатували протягом 72 год. Чашки виймали з термостату і залишали в темному місці при кімнатній температурі. Облік результатів досліджень проводили через 30 діб.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на дериватографі Q-1500D в діапазоні температур 20–1000 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв у повітрі. Маса зразка становила 100 мг.

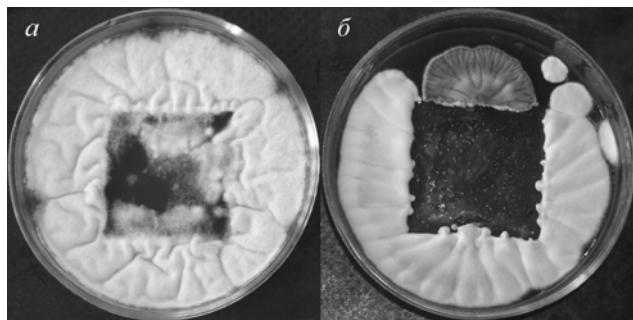


Рис. 1. Плівки ПА-12 після контакту з мікробним середовищем (*T. mentagrophytes*) протягом 30 діб: *a* – чистий ПА-12; *б* – ПА-12/ПГМГ ДБФ (мас. частка 2 %)

Антиокиснювальні властивості ПГМГ ДБФ досліджували в розчині бензильового спирту (БС) методом ініційованого окиснення при 50 °С. Радикальноланцюговий механізм окиснення БС детально викладено в праці [22].

Бензильовий спирт марки “ч” очищували від можливих інгібуючих домішок методом одноразового пропускання крізь колонку з активованими оксидом алюмінію та вугіллям з наступною перегонкою за тиску 3–5 кПа у середовищі аргону в присутності ацетилацетонату заліза (III) (Aldrich). Як ініціатор ланцюгів окиснення використовували 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил (АБН) марки “ч”, очищений перекристалізацією з етанолу і висушений у вакуумі при кімнатній температурі.

Швидкість окиснення БС вимірювали волюмометрично за поглинанням кисню [23]. Ефективність антиокиснювальної дії ПГМГ ДБФ визначали за початковою швидкістю ініційованого окиснення БС. За умови кінетичного режиму окиснення газометрична установка дає змогу вимірювати швидкість поглинання кисню W в діапазоні 10^{-8} – 10^{-4} моль/(л·с) при конверсії субстрату 0,1–0,3 моль/л. Похибка досліджень становила 3–6 %.

Результати досліджень та їх обговорення

Антимікробні властивості полімерних плівок ПА-12/ПГМГ ДБФ. З літератури відомо, що деякі мікроби та гриби спричиняють деструкцію ПА через стадію адсорбції на його поверхні з наступним гідролітичним розщепленням макромолекул [6, 7, 24]. Описано також окиснювальну деструкцію ПА, спричинену грибами [7, 24].

У результаті мікробіологічних досліджень ми встановили, що при контакті плівки ПА-12 з мікробним середовищем (агаром, інокульованим спорами гриба *Trichophyton mentagrophytes*) протягом 30 діб відбувається суцільний ріст мікробної культури на поверхні полімерної плівки та за її межами (рис. 1, *a*). Подібний результат отримано для плівок

ПА-12, що містили масову частку ПГМГ ДБФ 1,0–1,5 %. У той же час зі збільшенням масової частки полімерного біоциду в плівці ПА-12 до 2 % її поверхня ставала прозорою і візуально вільною від мікробних колоній, тоді як за межами плівки відбувався їх суцільний ріст (рис. 1, *б*).

У цілому антимікробна активність солей ПГМГ зумовлена наявністю гуанідинієвих катіонів у мономерних ланках [14, 20]. Один з механізмів антимікробної дії водорозчинних солей ПГМГ, який детально досліджено [25, 26] методами атомної силової мікроскопії й трансмісійної електронної мікроскопії, полягає в атаці катіоном гуанідину клітинної мембрани мікробу з наступним витіканням її вмісту і коагуляцією цитозоля. Крім того, встановлено антимікробні властивості полімерних композицій, які містили водонерозчинні солі ПГМГ, такі, як олеат, пеларгонат, ундецилат [20], а також додецилбензолсульфонат тощо [21]. Хоча механізм антимікробної дії водостійких солей ПГМГ не описано в літературі, можна припустити, що він подібний до дії його водорозчинних форм. Очевидно, що водостійкі солі ПГМГ у складі полімерних композицій можуть знищувати мікроби лише на поверхні, яка контактує із зараженим середовищем, оскільки вони не виділяються з полімерної плівки внаслідок своєї водонерозчинності.

Таким чином, можна зробити висновок, що ПГМГ ДБФ є біоцидом контактної дії, який починає виявляти активність за достатнього вмісту на полімерній поверхні. Отриманий в цій роботі полімерний біоцид ПГМГ ДБФ надає плівкам ПА-12 яскраво виражених антимікробних властивостей за масової частки 2 %.

Термічна стійкість полімерного біоциду ПГМГ ДБФ та його композицій з ПА-12. Згідно з результатами ТГА (рис. 2, таблиця), температура початку деструкції полімерного біоциду ПГМГ ДБФ в повітрі становила 330 °С. Втрату 10 % маси зареєстровано при 400 °С, а найвищу швидкість термічної деструкції спостерігали в діапазоні температур 390–440 °С. Таким чином, ПГМГ ДБФ має цілком достатню термічну

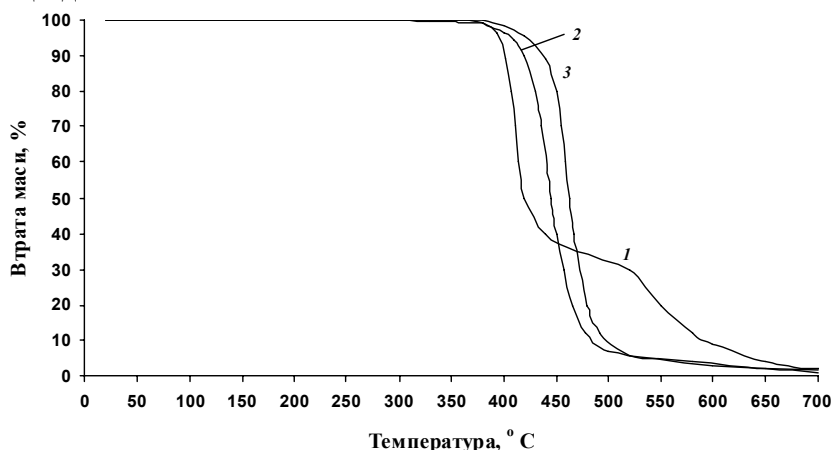


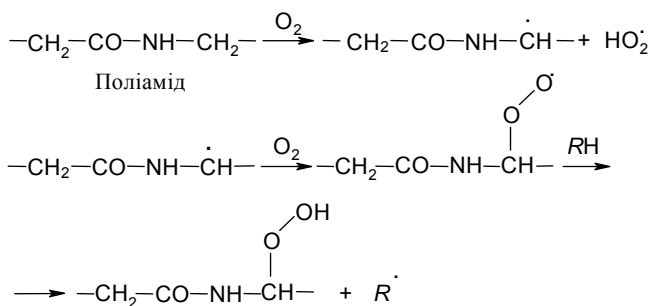
Рис. 2. Термогравіметричні криві ПГМГ ДБФ (1), ПА-12 (2) та композиції ПА-12/ПГМГ ДБФ (мас. частка 2 %) (3)

Дані термогравіметричного аналізу для полімерного біоциду ПГМГ ДБФ та його композиції з ПА-12

Зразок	Температура при втраті маси Δm , °C			
	Δm , %			
	5	10	20	50
ПА-12	380	440	455	480
ПГМГ ДБФ	330	400	415	450
ПА-12/ПГМГ-ДБФ (2 %)	420	445	460	485

стійкість для сумісної переробки з поліамідами методами екструзії та лиття під тиском.

З літератури відомо, що термоокиснювальна деструкція поліамідів відбувається за механізмом розгалуженого радикальноланцюгового процесу, характерного для окиснення вуглеводнів і поліолефінів [27]. Ініціювання деструкції – шляхом відриву молекулою кисню найрухливішого атома водню метиленової групи, сусідньої з амідною:



Поширеними термостабілізаторами для ПА є антиоксиданти амінного типу, зокрема N,N'-дифеніл-*n*-фенілендіамін та N,N'-динафтил-*n*-фенілендіамін, які ефективно сповільнюють термічну деструкцію при вмісті 2–3 % [28]. Однак основними промисловими термостабілізаторами ПА є значно термічно стійкіші сполуки міді, які зазвичай застосовують у поєднанні з

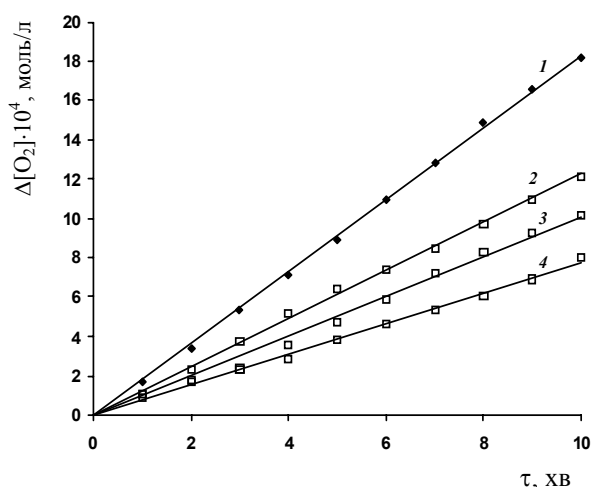


Рис. 3. Кінетика поглинання кисню модельною системою БС–АІБН в присутності ПГМГ ДБФ ($t = 50$ °C, $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с): 1 – контроль; 2 – $C = 0,3$ г/100 мл; 3 – $C = 1,03$ г/100 мл; 4 – $C = 6,74$ г/100 мл

галогенідами лужних металів [28, 29]. Тонкодисперсні порошки міді та її солей поглинають кисень, внаслідок чого термоокиснювальна деструкція замінюється на термічну, яка завжди іде повільніше.

Результати ТГА показали, що термічна стійкість композиції ПА-12, яка містила масову частку ПГМГ ДБФ 2 %, була значно вищою від термічної стійкості чистого ПА-12. Так, температура початку деструкції композиції ПА-12/ПГМГ ДБФ становила 420 °C, у той час як чистий ПА-12 починав розкладатись при 380 °C (рис. 2, таблиця). Отже, отримані дані вказують на термостабілізуючий ефект полімерного біоциду ПГМГ ДБФ на ПА-12. Можна припустити, що такі властивості ПГМГ ДБФ пов'язані з його антиоксидантними властивостями.

Антиоксидантні властивості похідних гуанідину та їх солей описано у працях [30, 31], а термостабілізуючий вплив солей гуанідину на деякі полімери – у праці [28]. Водночас, у літературі відсутні дані щодо застосування сполук гуанідину як термостабілізаторів для ПА.

Антиоксидантні властивості полімерного біоциду ПГМГ ДБФ. Дослідження впливу ПГМГ ДБФ на модельну систему ініційованого окиснення БС при 50 °C показало його ефективність як інгібітора окиснення. Кінетичні залежності поглинання кисню БС за наявності різних концентрацій ПГМГ ДБФ наведено на рис. 3. Система БС–АІБН поглинала кисень зі швидкістю $W = 2,98 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). Введення в розчин ПГМГ ДБФ в діапазоні концентрацій від 0,3 до 6,74 г/100 мл приводило до помітного зменшення початкової швидкості окиснення БС: до $2,53 \cdot 10^{-6}$ і $1,06 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с) відповідно (рис. 4).

Таким чином, отримані результати вказують на антиоксидантні властивості ПГМГ ДБФ.

Відомо, що під час окиснення БС (*RH*) утворюються два типи вільних радикалів: алкільні $R'(C_6H_5CH_2OH)$ і

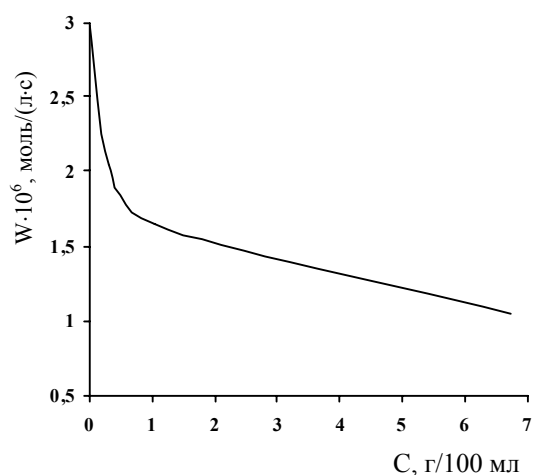
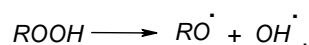
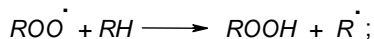
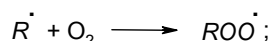
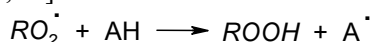


Рис. 4. Залежність швидкості окиснення бензильного спирту від початкової концентрації ПГМГ ДБФ ($t = 50$ °C, $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с))

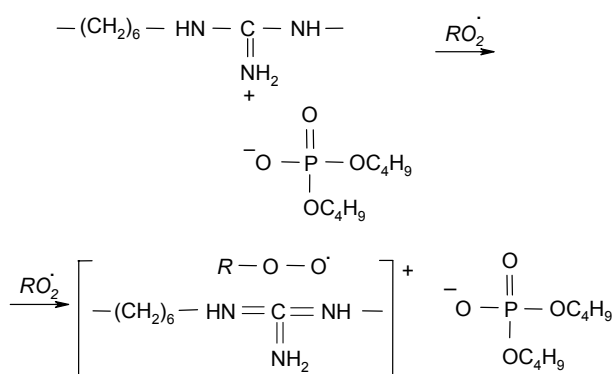
пероксильні $ROO\cdot(C_6H_5C(OO)\cdot HOH)$ [23, 32] за схемою:



У більшості випадків процес інгібування має хімічну природу і полягає у відриві атома водню від молекули антиоксиданту (АН) пероксильним радикалом [23, 32]:



Згідно з працею [31], катіони гуанідинію мають акцепторні властивості щодо атомів водню і можуть виконувати роль радикальних пасток, утворюючи недисоційовані катіон-радикали. Отже, можна припустити, що антиоксидантні властивості ПГМГ ДБФ зумовлені утворенням комплексу з алкільними або пероксильними радикалами:



З літератури відомо, що антимікробна дія солей ПГМГ полягає у блокуванні процесів дихання мікроорганізмів [14]. Антиоксидантні властивості ПГМГ ДБФ можуть бути одним з важливих факторів у процесі реалізації його антимікробної активності.

Висновки

Синтезовано водостійкий полімерний біоцид ПГМГ ДБФ аніонним обміном між ПГМГ-гідрохлоридом і дибутилфосфатом натрію в етанолі. Отримано полімерні композиції на основі ПА-12 і ПГМГ ДБФ, які мають високу антимікробну стійкість за масової частки ПГМГ ДБФ 2 %. Встановлено, що даний біоцид є термічно стійким до 330 °С, а це дозволяє вводити його в поліаміди при переробці з розплаву. Крім того, встановлено термостабілізуючий вплив ПГМГ ДБФ на ПА-12, в результаті якого температура початку деструкції поліаміду зростає на 40 °С.

Виявлено антиоксидантні властивості полімерного біоциду за допомогою модельної системи ініційованого окиснення бензилового спирту. Запропоновано механізм інгібування термоокиснювальної деструкції ПА-12 полімерним біоцидом.

1. Kroschwitz J., *High performance polymers and composites*, Encyclopedia reprint series, A Wiley – Intersci. publi., 1991.

2. Kohan M.I., *Nylon Plastics Handbook*, Carl Hanser, Verlag, 1995.

3. *Design Guide to a Versatile Engineering Plastic*, Rilsan Corp., France, 1984.

4. Mason J.F., *Pipe liners for corrosive high temperature oil and gas production applications*, Corrosion, 1997, NACE paper N 80.

5. Jacques B., Pees B., Werth M., *Pat.* 6913043 USA, Publ. 05.07.2005.

6. Deguchi T., Kitaoka Y., Kakezawa M., Nishida T., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, **64**, 1366–1371.

7. Klun U., Friedrich J., Krzan A., *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, **79** (1), 99–104.

8. Kumar R., Münstedt H., *Polym. Int.*, 2005, **54**, 1180–1186.

9. Kuratsuji T., Shimizu H., *Pat.* 6982289 USA, Publ. 03.06.2006.

10. Damm C., Münstedt H., Rosch A., *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108** (1), 61–66.

11. Lapeyre A., Gancet C., *Pat.* 20050170001A USA, Publ. 08.04.2005.

12. Ramachandran T., Rajendrakumar K., Rajendran R., *Text. Engineer.*, 2004, **84**, 42–47.

13. Gao Y., Cranston R., *Text. Res. J.*, 2008, **78**, 60–72.

14. Гембицкий П.А., Воинцева И.И., *Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин*, Запорожье, Полиграф, 1998.

15. Гембицкий П.А., Кузнецов О.Ю., Юревич В.П., Топчиев Д.А., *Пат.* 2039735С1 РФ, Публ. 20.07.1995.

16. Скороходова О.Н., Воинцева И.И., Ефимов К.М., *Пат.* 2169163С1 РФ, Публ. 20.06.2001.

17. Воинцева И.И., Казеннов И.В., Скороходова О.Н. и др., *Пат.* 2190648С1 РФ, Публ. 10.10.2002.

18. Son S.-W., Shin J.-H., Koji K., Toru O., Tomiyoshi S., *Pat.* 2002235282 Japan, Publ. 23.08.2002.

19. Yang K.-W., Park N.-S., Choi K.-S. et al., *Pat.* WO 2004/037933 A1, Publ. 06.05.2004.

20. Skorokhodova O.N., Wointseva I.I., Kazennov I.V. et al., *Pat.* WO 2008108680A1, Publ. 12.09.2008.

21. Рогальський С.П., Савченко Л.Г., Тарасюк О.П. та ін., *Пат.* України 79391, Публ. 11.06.2007.

22. Шендрик А.Н., Олейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **44** (8), 855–858.

23. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

24. Premraj R., Mukesh D., *Ind. J. Biotech.*, 2005, **4**, 186–193.

25. Qian L., Guan Y., He B., Xiao H., *Polym.*, 2008, **49** (10), 2471–2475.

26. Oule M.K., Azinwi R., Bernier A.M. et al., *J. Med. Microbiol.*, 2008, **57**, 1523–1528.

27. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И., *Термическая стабильность гетероцепных*

полимеров, Москва, Химия, 1977.

28. Фойгт И., *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*, Ленинград, Химия, 1972.

29. Qin H., Sun N., Palmer R.J., *Pat.* 2010/0120958 USA, Publ. 13.05.2010.

30. Yildiz G., Demiryurek A.T., Sahim-Erdemli I., Kanzik I., *J. Pharmacol.*, 1998, **124**, 905–910.

31. Hayakawa S., Matsubara H., Panja S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, **130** (24), 7645–7654.

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

Надійшла до редакції 01.11.2011 р.

Антимикробная полимерная композиция на основе полиамида 12 и полигексаметиленгуанидина дибутилфосфата

С.П. Рогальский¹, Т.М. Каменева¹, Ж.-Ф. Бардо², О.П. Тарасюк¹, С.И. Лобок³, А.И. Вовк¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-46-22;

²Université du Maine, Франция, 72085 Ле-Ман, Ав. О. Messiaen; тел. +33 (0) 2 43 83 26 37;

³Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 48; тел.: (044) 559-55-00

Синтезирован водостойкий полимерный биоцид полигексаметиленгуанидин дибутилфосфат (ПГМГ ДБФ). Выявлены антимикробные свойства полимерных композиций на основе полиамида 12, содержащих массовую долю ПГМГ ДБФ 2 %. Показано, что ПГМГ ДБФ является термически устойчивым до 330 °С и оказывает термостабилизирующее влияние на полиамид 12, повышая температуру начала его деструкции на 40 °С. Выявлены антиоксидантные свойства полимерного биоцида ПГМГ ДБФ с помощью системы инициированного окисления бензилового спирта.

Antimicrobial polymeric composition based on polyamide 12 and poly(hexamethylene)guanidine dibutylphosphate

S.P. Rogalsky¹, T.M. Kameneva¹, J.-F. Bardeau², O.P. Tarasyuk¹, S.I. Lobok³, A.I. Vovk¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-46-22;

²Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé,
Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels
Faculté des Sciences / Université du Maine 72085 Le Mans Cedex 9, tel: 33 (0)2 43 83 26 37;

³Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine,
Ukraine, 02160 Kyiv, Kharkivske shausse, 48, Kyiv 02160, Ukraine, tel.: +38 (044) 5595500

Water resistant polymeric biocide poly(hexamethylene)guanidine dibutylphosphate (PHMG-DBP) has been synthesized. Antimicrobial properties of polymeric composition based on polyamide 12 containing wt. of PHMG-DBP equal to 2 % have been determined. It has been found that PHMG-DBP is thermally stable up to 330 °C. Moreover, the said polymeric biocide increases thermal decomposition point of polyamide 12 by 40 °C and has thermal stabilizing effect on the polyamide. Antioxidant properties of PHMG-DBP have been determined via model system of the initiated oxidation of benzyl alcohol.

Синергизм действия полианилина и допанта в защите низкоуглеродистой стали от коррозии

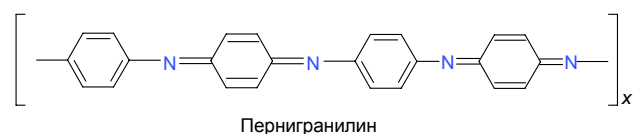
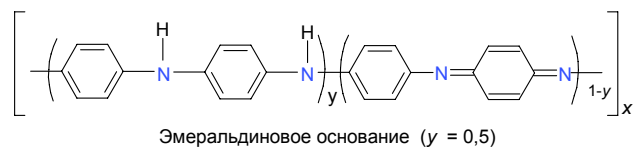
Н.А. Огурцов

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-70-63

Изучены антикоррозионные свойства покрытий поливинилбутираль – полианилин, допированного рядом карбоновых кислот, на низкоуглеродистой стали. Показано, что каталитическая редокс-активность полианилина, приводящая к образованию оксидного слоя, может быть значительно усилена ингибиторными свойствами допанта.

Одним из наиболее распространенных методов защиты металлов от коррозии является использование полимерных и лакокрасочных покрытий [1,2]. При этом барьерный механизм защиты, как правило, усиливают действием антикоррозионных пигментов, находящихся в покрытии [3]. Одним из наиболее эффективных антикоррозионных пигментов является хромат стронция. Однако, являясь токсичным, он представляет угрозу для здоровья людей и способствует загрязнению окружающей среды, поэтому в последнее десятилетие большое внимание уделяется разработке “экологически дружелюбных” пигментов [4].

Перспективной альтернативой хроматным антикоррозионным пигментам являются электропроводящие полимеры, в частности полианилин (ПАНИ) [5]. Для него известны три стабильные редокс-формы [6]: полностью восстановленная форма – лейкоэмеральдин (ЛЭ), полностью окисленная – пернигранилин и промежуточная – эмеральдиновое основание (ЭО):



При протонировании ЭО образуется электропроводящая форма ПАНИ – соль эмеральдина (СЭ). Этот процесс называют кислотным допированием:



Простота и дешевизна получения, стабильность в условиях окружающей среды [7], высокая антикоррозионная способность защиты стали и других металлов привлекают большой интерес к ПАНИ [8–15].

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм антикоррозионного действия ПАНИ. Однако, безусловно, большое значение в защитном действии ПАНИ имеет его редокс-активность, приводящая к образованию плотного оксидного слоя и пассивации металла [16, 17]. Участие ПАНИ в этом процессе имеет каталитическую природу [18] и изменяет механизм окисления железа. В противоположность рыхлым гидратированным оксидам переменного состава, не препятствующим углублению процесса коррозии [1], в этом случае образуется слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с высокими защитными свойствами.

Определенную роль в защите играет также перенос заряда от металлической поверхности на границу покрытия, содержащего допированную (электропроводящую) форму ПАНИ [17, 19]. Это приводит к переносу катодных реакций с границы раздела металл/покрытие на внешнюю поверхность и к предотвращению процесса катодного отслаивания. В некоторых случаях недопированный ПАНИ оказывается более эффективным по сравнению с допированными формами ПАНИ [20], что связывают с более высоким сопротивлением ионной диффузии покрытий с ЭО.

Более подробно особенности механизма антикоррозионного действия ПАНИ рассмотрены в обзорах [21–23].

Также есть сведения о том, что в защитном механизме могут принимать участие также анион-допанты, компенсирующие положительный заряд полимерной цепи электропроводящей формы ПАНИ [23–28]. Причем разницу в эффективности защиты обычно связывают с образованием слоя нерастворимой соли в результате взаимодействия допанта и ионов железа, образующихся в анодном процессе [23, 26, 27]. Он выполняет функцию дополнительного физического барьера диффузии агрессивных ионов, вызывающих коррозию. В этом случае ПАНИ рассматривают как интеллектуальный резервуар анионов, освобождающий допант в момент активизации коррозионного процесса в результате гальванического спаривания ПАНИ с металлом, приводящего к восстановлению ПАНИ до ЛЭ [27, 28]. В наибольшей степени коррозионно-защитное действие исследовано для ПАНИ, допированного соляной, серной, фосфорной, сульфоновыми и фосфоновыми кислотами [23]. Антикоррозионные свойства ПАНИ, допированного многими другими кислотами, такими, например, как карбоновые кислоты, остаются практически не исследованными.

Целью настоящей работы было изучить влияние таких допантных кислот, как фталевая (ФК), галловая (ГК), лимонная (ЛК), малеиновая (МК) и щавелевая (ЩК) на антикоррозионные свойства ПАНИ. Выбор указанных кислот обусловлен их явно выраженными ингибиторными свойствами в процессе коррозии железа [29]. Это дает основание надеяться на получение синергизма пассивирующего действия ПАНИ и ингибиторных свойств указанных кислот. Антикоррозионные свойства ПАНИ, допированного данными кислотами, сравнивали со свойствами ПАНИ, допированного серной кислотой, и ЭО.

Материалы и методы исследований

В работе использовали анилин (ч.), который перед применением ректифицировали под вакуумом в среде аргона и хранили в темной посуде с шлифованными пробками в среде аргона в холодильнике. КСl (х.ч.) предварительно дважды перекристаллизовывали. Все остальные реактивы и растворители, соответствующие квалификации х.ч. или ч.д.а., использовали без дополнительной очистки.

ПАНИ, допированный H_2SO_4 , ЛК, МК или ЩК, синтезировали методом окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония в кислом растворе [6]. Для этого 0,03 моль кислоты растворяли в 70 мл дистиллированной воды при перемешивании на магнитной мешалке. К раствору добавляли 0,547 мл (0,006 моль) анилина и перемешивали до полного растворения соли анилина. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, при перемешивании по каплям приливали охлажденный раствор 1,54 г (0,00675 моль) персульфата аммония в 10 мл дис-

тиллированной воды. Смесь оставляли на 24 ч в холодильнике при температуре 3–5 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывали, последовательно промывали 300 мл 0,375 М раствора использованной при синтезе кислоты, 20 мл дистиллированной воды и 100 мл этанола. Отмытый осадок сушили в вакууме до постоянной массы.

ПАНИ, допированный ФК и ГК, получали методом редопирования [6]. Для этого сначала синтезировали ЭО. К 3 г ПАНИ, допированного серной кислотой, приливали 400 мл 3 %-го водного раствора аммиака. Смесь перемешивали в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали 2 л дистиллированной воды, 100 мл этанола и сушили в вакууме до постоянной массы. Затем 0,5 г порошка ЭО (1,4 ммоль) смешивали с раствором 5,5 ммольей ФК или ГК в 15 мл этанола и оставляли на 3 сут. После этого смесь отфильтровывали, промывали 100 мл этанола и сушили в вакууме до постоянной массы. Степень протонирования ЭО ФК и ГК оценивали из привеса образцов. Найдено, что они равны 37 и 30 % теоретического для ПАНИ–ФК и ПАНИ–ГК соответственно (из расчета 2 моль кислоты на тетрамер при полном допировании ПАНИ).

В работе использовали покрытия поливинилбутираль (ПВБ, Pioloform® BR 18, Wacker Polymer Systems, Germany) – ПАНИ (ПВБ : ПАНИ = 80 : 20 мас. доля). Для их получения смесь хорошо растертого в агатовой ступке ПАНИ и ПВБ в метилэтилкетоне наносили на подготовленную поверхность торца электрода из низкоуглеродистой стали (Ст3, $S = 2,1 \text{ мм}^2$) и сушили 24 ч на воздухе. Толщина покрытия составляла 25–30 мкм. Таким же образом получали покрытия с несвязанными карбоновыми кислотами (КК, КК : ПВБ = 92 : 8 мас. доля).

Антикоррозионные свойства покрытий исследовали методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в однокамерной трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластину, электродом сравнения служил насыщенный электрод Ag/AgCl. Потенциодинамические кривые снимали со скоростью 5 мВ/с, из них определяли потенциалы (E_k) и токи (i_k) коррозии, после чего рассчитывали коэффициенты торможения коррозии (γ). Результаты усредняли по трем или больше параллельным экспериментам. Свойства покрытий изучали в водных растворах 3,5 мас. % NaCl и 0,1н HCl. Перед проведением измерений покрытия выдерживали в указанных растворах до установления стационарного потенциала. Все электрохимические исследования проводили при комнатной температуре на потенциостате ELPAN EP-21 (Польша).

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены потенциодинамические кривые ПВБ/ПАНИ покрытий на низкоуглеродистой стали в 3%-х растворах NaCl и 0,1N HCl соответственно. Добавление допированного ПАНИ в состав покры-

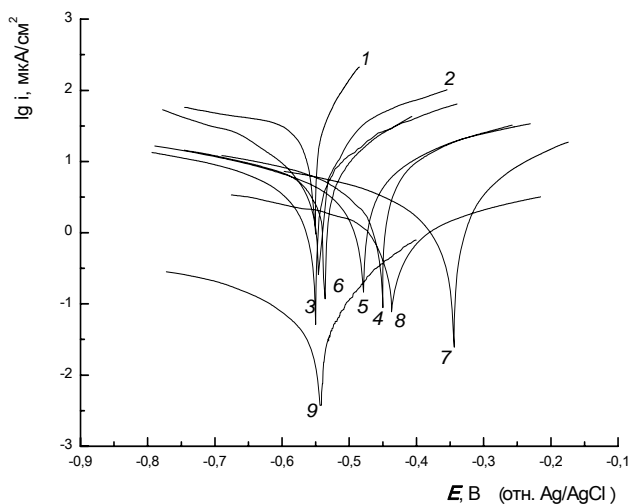


Рис. 1. Потенциодинамические кривые поливинилбутиральных / полианилиновых покрытий на низкоуглеродистой стали в 3 %-м растворе NaCl: 1 – сталь без покрытия; 2 – ПВБ; 3 – ПВБ/ЭО; 4 – ПВБ/ПАНИ–H₂SO₄; 5 – ПВБ/ПАНИ–ФК; 6 – ПВБ/ПАНИ–ГК; 7 – ПВБ/ПАНИ–ЛК; 8 – ПВБ/ПАНИ–МК; 9 – ПВБ/ПАНИ–ЩК

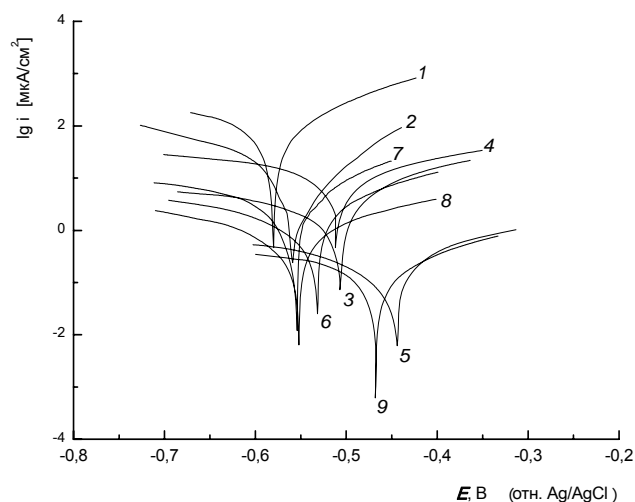


Рис. 2. Потенциодинамические кривые поливинилбутиральных / полианилиновых покрытий на низкоуглеродистой стали в 0,1N растворе HCl: 1 – сталь без покрытия; 2 – ПВБ; 3 – ПВБ/ЭО; 4 – ПВБ/ПАНИ–H₂SO₄; 5 – ПВБ/ПАНИ–ФК; 6 – ПВБ/ПАНИ–ГК; 7 – ПВБ/ПАНИ–ЛК; 8 – ПВБ/ПАНИ–МК; 9 – ПВБ/ПАНИ–ЩК

тий сдвигало потенциал коррозии в анодном направлении. Абсолютные значения сдвигов находились в диапазонах от 8 мВ (ПАНИ–ЩК) до 206 мВ (ПАНИ–ЛК) для нейтральной и от 6 мВ (ПАНИ–МК) до 133 мВ (ПАНИ–ФК) для кислой сред. Кроме того, из таблицы видно, что все покрытия, независимо от формы ПАНИ, имеют более высокие коэффициенты торможения коррозии, чем пленки ПВБ. Это указывает на механизм анодного торможения процесса коррозии.

Полученные результаты свидетельствуют, что эффективность защитного действия покрытий на основе ПАНИ, допированного КК использованного ряда, в большинстве случаев превышает действие покрытий на основе ПАНИ–H₂SO₄ и ЕО. Также установлено, что эффективность защиты всех покрытий в кислой среде в несколько раз выше, чем в нейтральной. Коэффициенты торможения коррозии увеличиваются согласно следующим рядам: в нейтральной среде – ПАНИ–ФК < ПАНИ–ГК < ПАНИ–H₂SO₄ < ПАНИ–ЛК < ПАНИ–МК < ПАНИ–ЩК; в кислой среде – ПАНИ–H₂SO₄ < ПАНИ–ЛК < ПАНИ–ГК < ПАНИ–МК < ПАНИ–ФК < ПАНИ–ЩК. Сниженная эффективность ПАНИ–ФК и ПАНИ–ГК в нейтральной среде, возможно, связана со способом получения этих форм ПАНИ и их низкой степенью протонирования (см. Материалы и методы исследований). Максимальную эффективность демонстрируют покрытия на основе ПАНИ–ЩК. Так, в растворе NaCl коэффициент $\gamma_{\text{ПАНИ-ЩК}}$ равен 92, а в растворе HCl он достигает 416, превышая соответствующие значения для ПАНИ–H₂SO₄ в 15 и 37 раз, для ЕО – в 12 и 20 раз.

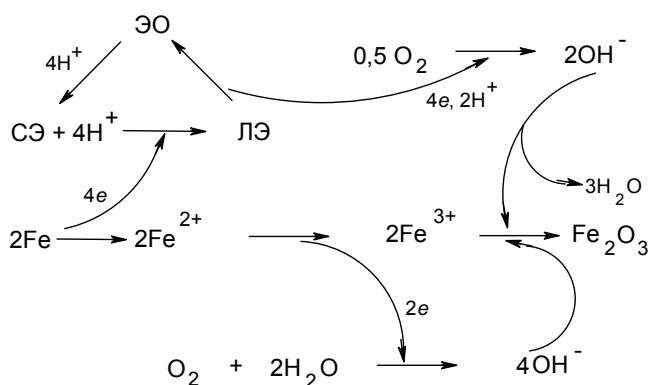
Выбранные КК обладают ингибиторными свойствами в процессе коррозии железа [29], поэтому нами была также оценена эффективность покрытий, содержащих свободные КК в количестве, сопоставимом с имеющимся в покрытиях со связанными кислотами в составе ПАНИ. Коэффициенты γ для них находятся в диапазоне 3,7–4,8 для нейтральной и 5,8–7,7 для кислой сред (таблица). Эти значения существенно выше коэффициента γ для ПВБ (2,9 и 4,1 соответственно), что свидетельствует о заметном ингибировании коррозии стали свободными КК. По величине эти коэффициенты сравнимы с соответствующими коэффициентами для покрытий на основе ПАНИ–H₂SO₄ (6,3 и 11,3 соответственно). Однако, как показано выше, эффективность покрытий на основе солей этих кислот с ЭО в десятки раз выше. Возникает вопрос о причине таких резких изменений.

Очевидно, что значительное усиление эффективности не может быть связано с изменением редокс-свойств ПАНИ, так как редокс-потенциал ПАНИ, допированного карбоновыми кислотами, немного ниже, но близок редокс-потенциалу ПАНИ–H₂SO₄. Некоторое снижение степени протонирования ПАНИ–КК может приводить к уменьшению электропроводности ПАНИ, а также ионной проницаемости покрытий. Однако это не может объяснить резкое изменение антикоррозионных свойств, поскольку покрытие с ЕО по свойствам сравнимы с ПВБ/ПАНИ–H₂SO₄.

Согласно существующим представлениям, ПАНИ является редокс-катализатором образования Fe₂O₃ [12, 18, 22, 30, 31], функционирующим согласно следующей схеме [18]:

Антикоррозионные свойства покрытий поливинилбутираль/полианилин в растворах NaCl и HCl

Среда	Покрытие	$E_k, В$	$i_k, \text{мкА/см}^2$	γ
3,5 % NaCl	Сталь без покрытия	-0,550	29,5	—
	ПВБ	-0,546	10,2	2,9
	ПВБ/ЭО	-0,550	3,99	7,4
	ПВБ/ПАНИ–H ₂ SO ₄	-0,450	4,7	6,3
	ПВБ/ПАНИ–ФК	-0,479	5,46	5,4
	ПВБ/ПАНИ–ГК	-0,536	5,20	5,7
	ПВБ/ЛК	-0,503	7,94	3,7
	ПВБ/ПАНИ–ЛК	-0,344	2,51	11,8
	ПВБ/МК	-0,530	7,11	7,1
	ПВБ/ПАНИ–МК	-0,437	1,28	23,1
	ПВБ/ЩК	-0,568	6,14	4,8
	ПВБ/ПАНИ–ЩК	-0,542	0,32	92,2
	0,1н HCl	Сталь без покрытия	-0,580	74,8
ПВБ		-0,559	18,2	4,1
ПВБ/ЭО		-0,507	3,57	21,0
ПВБ/ПАНИ–H ₂ SO ₄		-0,512	6,62	11,3
ПВБ/ПАНИ–ФК		-0,445	0,28	267
ПВБ/ПАНИ–ГК		-0,532	1,50	49,9
ПВБ/ЛК		-0,565	12,9	5,8
ПВБ/ПАНИ–ЛК		-0,554	2,94	25,4
ПВБ/МК		-0,571	11,9	6,3
ПВБ/ПАНИ–МК		-0,552	0,75	99,7
ПВБ/ЩК		-0,535	9,71	7,7
ПВБ/ПАНИ–ЩК		-0,468	0,18	416



В этой реакции ПАНИ первоначально окисляет железо, восстанавливаясь до лейкоэмеральдиновой формы. Допирующие анионы при этом освобождаются. Поскольку ЛЭ очень легко окисляется кислородом до ЭО, то при достаточно низком локальном рН происходит регенерация СЭ, в которой положительные заряды цепи компенсируются первоначальными анионами или теми, которые находятся в окружающей среде. Представленная модель может объяснить изменение механизма коррозии при наличии ПАНИ, анодный сдвиг потенциала, возникновение пассивности, усиление эффективности действия покрытий на

основе ПАНИ в кислой среде. Однако она явно не рассматривает участия анионов допанта в процессах, протекающих на поверхности металла. Тем не менее можно полагать, что после освобождения они могут участвовать в нескольких процессах – регенерации исходной соли ЭО, диффузии в объем раствора, солеобразовании и адсорбции на поверхности металла. При рассмотрении коррозионного механизма для нас важны два последних процесса, так как они – основа действия адсорбционных и пассивирующих ингибиторов [32].

Трудно однозначно разделить использованные нами КК на группы по особенностям механизма их действия, поскольку это может сильно зависеть от природы композиционного покрытия, кислотности среды, ее ионного состава и многих других факторов. Однако, учитывая достаточно низкую растворимость оксалата железа и легкость образования фазовых оксалатных слоев на поверхности металла в условиях анодной поляризации стали [33], можно предположить, что ЩК, освобождающаяся при восстановлении ПАНИ–ЩК, действует по механизму пассивации. По адсорбционному механизму, по-видимому, функционирует ЛК. С железом она образует хорошо

растворимые, достаточно прочные комплексы [34], поэтому ее действие скорее можно объяснить адсорбционным взаимодействием с поверхностью металла.

С учетом изложенного выше, можно заключить, что совместное действие двух факторов – редокс-каталитическая активность ПАНИ с образованием оксидной пленки и ингибиторное влияние карбоновой кислоты, освобождающейся в редокс-процессе ПАНИ, осуществляется в одном направлении, создавая фазовые слои, экранирующие поверхность, и энергетический барьер благодаря адсорбционному потенциалу. Такое согласованное действие, существенно превосходящее эффект каждого отдельного фактора и их сумму, свидетельствует об их синергизме. Это взаимодействие может быть использовано для дальнейшего совершенствования и разработки новых антикоррозионных полимерных и лакокрасочных покрытий.

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В., *Коррозия и защита от коррозии* Москва, Физматлит, 2002.
2. Akid R., *Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs*, Ed. by Wessel James K., Hoboken, New Jersey, Wiley-Interscience, 2004, 487–542.
3. Яковлев А.Д., *Химия и технология лакокрасочных покрытий*, Ленинград, Химия, 1981.
4. Sinko J., *Prog. Org. Coat.*, 2001, **42** (3–4), 267–282.
5. Sitaram S.P., Stoffer J.O., O'Keefe T.J., *J. Coat. Technol.*, 1977, **69** (866), 65–71.
6. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G., *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28** (12), 1701–1753.
7. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H., *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34** (8), 783–810.
8. Kalendová A., Vesely D., Stejskal J., *Prog. Org. Coat.*, 2008, **62** (1), 105–116.
9. Rohwerder M., Isik-Uppenkamp S., Amarnath C.A., *Electrochim. Acta*, 2011, **56** (4), 1889–1893.
10. Armelin E., Aleman C., Iribarren J.I., *Prog. Org. Coat.*, 2007, **65** (1), 88–93.
11. Sathiyarayanan S., Syed A. S., Venkatachari G., *Ibid.*, 2009, **65** (1), 152–157.
12. Olad A., Naseri B., *Ibid.*, 2010, **67** (3) 233–238.
13. Oliveira M.A.S., Moraes J.J., Faez R., *Ibid.*, 2009, **65** (3), 348–356.
14. Radhakrishnan S., Sonawane N., Siju C.R., *Ibid.*, 2009, **64** (4), 383–386.
15. Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Sharif F., et al., *Prog. Org. Coat.*, 2011, **70** (1), 39–44.
16. Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B., *Synth. Met.*, 1995, **71** (1–3), 2163–2165.
17. Fahlman M., Jasty S., Epstein A.J., *Ibid.*, 1997, **85** (1–3), 1323–1325.
18. Wessling B., *Ibid.*, 1998, **93** (2), 143–154.
19. Kinlen P.J., Silverman D.C., Jeffreys C.R., *Ibid.*, 1997, **85** (1–3), 1327–1332.
20. McAndrew T.P., *Trends Polym. Sci.*, 1997, **5** (1), 7–12
21. Sitaram S.P., Stoffer O.J., O'Keefe T.J., *J. Coat. Technol.*, 1997, **69** (865), 65–70.
22. Огурцов Н.А., Шаповал Г.С., *Катализ и нефтехимия*, 2001, **9–10**, 5–12.
23. Spinks G.M., Dominis A.J., Wallace G.G., Tallman D.E., *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **6** (2), 85–100.
24. Kinlen P.J., Menon V., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (10), 3690–3695.
25. Dominis A.J., Spinks G.M., Wallace G.G., *Prog. Org. Coat.*, 2003, **48** (1), 43–49.
26. De Souza S., Da Silva P.J.E., De Torresi C.S.I., et al., *Electrochim. Solid-State Lett.*, 2001, **4** (8), B27–B30.
27. Da Silva J.E.P., De Torresi S.I.C., Torresi, R.M., *Corros. Sci.*, 2005, **47** (3), 811–822.
28. Torresi R.M., De Souza S., Da Silva J.E.P., De Torresi S.I.C., *Electrochim. Acta.*, 2005, **50** (11), 2213–2218.
29. Алцыбеева А.И., Левин С.З., *Ингибиторы коррозии металлов*, Ленинград, Химия, 1968.
30. Tallman D.E., Pae Y., Biervagen G.P., *Corrosion*, 1999, **55** (8), 779–786.
31. Rout T.K., Jha G., Singh A.K., et al., *Surf. Coat. Tech.*, 2003, **167** (1), 16–24.
32. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф., *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев, Техника, 1981.
33. Огурцов Н.А., Шаповал Г.С., *Журн. прикл. химии*, 2006, **79** (4), 614–618.
34. Лурье Ю.Ю., *Справочник по аналитической химии*, Москва, Химия, 1979.

Поступила в редакцию 07.11.2011 г.

Синергізм дії поліаніліну та допанту в захисті низьковуглецевої сталі від корозії

М.О. Огурцов

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-70-63*

Вивчено антикорозійні властивості покриттів полівінілбутираль – поліанілін, допованого низкою карбонових кислот, на низьковуглецевій сталі. Показано, що каталітична редокс-активність поліаніліну, що приводить до утворення оксидного шару, може бути значно посилена інгібіторними властивостями допанту.

Synergy of polyaniline and dopant action in corrosion protection of mild steel

N.A. Ogurtsov

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

The anticorrosive properties of coatings obtained from polyvinyl butyral and polyaniline doped with carboxylic acids on mild steel have been studied. It has been shown that the redox catalytic activity of polyaniline, which leads to the formation of the oxide layer, can be enhanced by the inhibitory properties of the dopant.

Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов

*Е.В. Полункин¹, Т.М. Каменева¹, В.С. Пилявский¹,
Р.С. Жила¹, О.А. Гайдай¹, П.А. Трошин²*

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

²*Институт проблем химической физики РАН,
Россия, 142432 Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1*

Показано, что галогенированные фуллерены перспективны как полифункциональные присадки к нефтепродуктам, которые могут одновременно улучшать их антиокислительные и противозадирные эксплуатационные характеристики.

Фуллерены и их производные интересны как фундаментальной, так и прикладной науке благодаря их многофункциональности [1]. В результате реакций присоединения фуллерены могут образовывать различные неорганические и органические аддукты. Типичными представителями неорганических аддуктов на основе фуллерена C_{60} являются галогениды (фториды $C_{60}F_n$, хлориды $C_{60}Cl_n$, бромиды $C_{60}Br_n$). В настоящей работе приведены результаты исследований особенностей свободнорадикального процесса окисления бензилового спирта в присутствии галогенированных производных фуллерена C_{60} . Полученные результаты позволяют оценить потенциальные возможности этих соединений как электроноакцепторов и в дальнейшем использовать их в качестве антиоксидантов.

Нами впервые исследовано влияние нанокластерных производных фуллерена C_{60} на противозадирные свойства углеводородного моторного топлива и перспективного топлива на основе этанола.

В авиационных и автомобильных двигателях внутреннего сгорания наиболее уязвимыми в отношении износа деталями являются прецизионные фрикционные сопряжения топливоподающей аппаратуры. Смазкой для таких деталей служит само топливо. Однако в связи с постоянным ужесточением требований к экологическим показателям выбросов при сгорании моторных топлив (уменьшение содержания серы, тяжелых металлов, полициклических ароматических соединений) у высокоочищенных топлив снижаются смазывающие свойства, в первую очередь противозадирные. В результате при работе на таких топливах резко уменьшается надежность и повышается аварийность авиационных и автомобильных двигателей.

В мировой практике для улучшения трибологических характеристик смазочных материалов в качестве присадок применяют металлокомплексные соедине-

ния, среди которых наибольшее распространение получила промышленная присадка ДФ-11, представляющая собой бис(О,О-диалкилдитиофосфат)цинка. Однако такие присадки содержат атомы серы, фосфора и тяжелых металлов, которые повышают токсичность отработанных газов при сгорании топлива в двигателях.

Известно применение в качестве противозадирных присадок к смазочным материалам дисперсий функциональных наноразмерных частиц различного происхождения (дисульфид и трисульфид молибдена, вольфрама, наночастицы меди). Такие соединения содержат атомы тяжелых металлов, что приводит к повышенному нагарообразованию на деталях двигателей и увеличению токсичности выбросов.

В настоящее время установлено [2–8], что введение нетоксичных сферических кластеров фуллерена C_{60} в состав масел, пластичных смазок и твердосмазочных покрытий снижает силу трения, уменьшает износ и повышает противозадирную стойкость фрикционных узлов. Однако данные о влиянии различных производных фуллерена на смазывающие свойства моторных топлив в литературе отсутствуют. По-видимому, это связано с низкой растворимостью наноразмерных частиц фуллеренов в маловязких жидкостях. Так, растворимость фуллерена C_{60} в бензинах и этаноле не превышает сотых массовых долей процента. Описанные же в литературе [2, 3] эффекты улучшения смазывающих свойств в жидких и пластичных смазках наблюдались при намного больших массовых долях фуллеренов – более 0,1 %.

Экспериментальная часть

Ингибирующее действие фуллеренов C_{60} , $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}Cl_6$ изучали на примере модельной реакции окисления бензилового спирта. Цепной механизм этой реакции подробно изучен в работах [9, 10]. Бензиловый спирт, содержащий 50 % объемных долей хлор-

бензола и $1,83 \cdot 10^{-2}$ моль/л инициатора – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила, окисляли при температуре 50 °С. Бензиловый спирт марки “ч” очищали пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия и углем с последующей вакуумной дистилляцией в среде аргона. Хлорбензол очищали по известной методике [11]. На манометрической установке измеряли скорость окисления по поглощению кислорода. В отсутствие ингибитора скорость поглощения O_2 (W_i) равна $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). Константу скорости иницирования ($k_i = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, 50 °С) рассчитывали, согласно данным [12].

Образцы $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}Cl_6$ предоставлены П.А. Трошиным. Их синтез, состав и структура описаны в статьях [13, 14]. Бромированный фуллерен $C_{60}Br_{24}$ получали бромированием фуллерена C_{60} избытком жидкого брома на протяжении 168 ч [15]. Состав $C_{60}Br_{24}$ был подтвержден элементным анализом и ИК-спектроскопией.

Испытания влияния синтезированных производных фуллерена на противозадирные свойства моторных топлив проводили по методике ASTM D2783 на четырехшариковой машине трения по показателю критической нагрузки. Этот показатель представляет собой максимальное значение осевой нагрузки, до которой не возникает металлического контакта и задиров при трении скольжения стандартизированных металлических шариков из стали ШХ15 (микротвердость 64-66 HRC, параметр шероховатости $R_a < 0,25$ мкм).

Условия испытаний – частота вращения верхнего нагруженного шарика относительно трех неподвижных нижних шариков равна 1500 мин^{-1} , время испытаний при каждой нагрузке – 10 с, $\Delta P_k = \pm 5 \text{ Н}$. Модель-

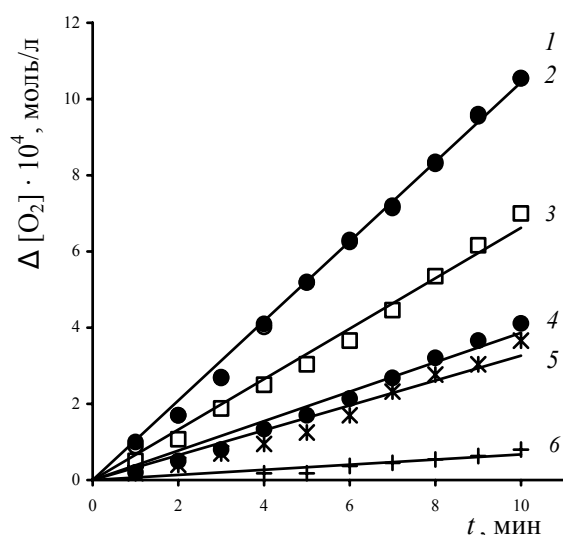
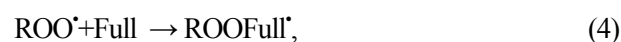
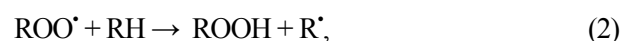
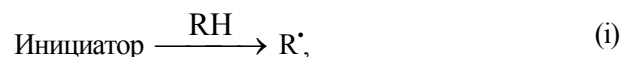


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода бензиловым спиртом (4,8 моль/л в хлорбензоле) при 50 °С и $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с): 1 – в отсутствие фуллерена при $P_{O_2} = 0,1 \text{ МПа}$; 2 – в отсутствие фуллерена при $P_{O_2} = 0,02 \text{ МПа}$; 3 – $[C_{60}Br_{24}]_0 = 2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4 – $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 – $[C_{60}F_{36}]_0 = 2,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 6 – $[C_{60}F_{48}]_0 = 1,23 \cdot 10^{-4}$ моль/л

ным углеводородным топливом служил изооктан марки “ч”, а в качестве перспективного топлива на основе этанола использовали смесевой бензин Е85, наработанный совместно с компанией “Техінсервіс” (Киев, Украина). Е85 состоит из 86 % (по массе) абсолютного этанола (массовая доля составляет 99,5 % C_2H_5OH), 11,6 % газолиновой фракции марки МК-1 Green (DW-228), 2,0 % метилтретбутилового эфира и 0,4 % изобутилового спирта (ТУ У “Паливо моторне біологічне” Е-85 24.6-35523958-001:2009).

Результаты исследований и их обсуждение

Ранее было показано, что фуллерен C_{60} тормозит авто- и инициированное окисление органических субстратов (бензиловый спирт, гексаметилтриамидофосфат, метилолеат, моторные масла, биодизель и др.) [16]. Известно, что при окислении бензилового спирта образуются и участвуют в элементарных стадиях два типа свободных радикалов: алкильные R^\cdot ($C_6H_5C^\cdot HOH$) и пероксильные ROO^\cdot $\{C_6H_5C(OO)^\cdot HOH\}$ [9, 10, 16]. Ключевыми в процессе ингибирования фуллеренами (Full) цепного окисления органического субстрата являются реакции, уравнения которых приведены ниже:



Галогенированные фуллерены эффективно тормо-

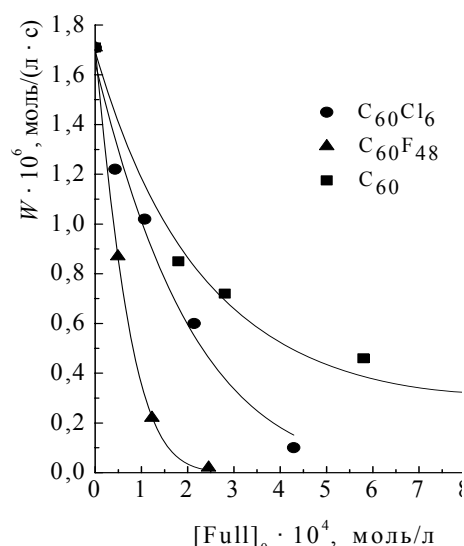


Рис. 2. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W (4,82 моль/л в хлорбензоле) от начальной концентрации фуллеренов C_{60} , $C_{60}F_{48}$, $C_{60}Cl_6$ при $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) и 50 °С

Таблица 1. Скорости окисления бензилового спирта в присутствии фуллерена C_{60} и его экзопроизводных при $50\text{ }^\circ\text{C}$, $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с)

Фуллерен	$[\text{Full}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$[\text{Full}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$[\text{Full}] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л
	$W, 10^{-7}$, моль/(л · с)	$W, 10^{-7}$, моль/(л · с)	$W, 10^{-7}$, моль/(л · с)
Контроль	12,6	12,6	12,6
C_{60}	10	8,7	5,3
$C_{60}F_{48}$	3,5	0,3	0
$C_{60}Cl_6$	9,2	6,1	1,8

зят окисление бензилового спирта при парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0,02$ МПа (рис. 1). Общая антиокислительная активность галогенированных фуллеренов возрастает в ряду: $C_{60}F_{48} > C_{60}Cl_6 > C_{60}$ (рис. 2, табл. 1).

Для исследования механизма ингибирования процесса окисления субстрата предстояло определить, с какими радикалами взаимодействуют галогенированные фуллерены ($C_{60}Cl_6$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$). Обнаружено, что начальная скорость при инициированном окислении бензилового спирта (W) обратно пропорциональна концентрации фуллерена и прямо пропорциональна скорости инициирования цепей окисления (W_i). Однако, зависимость скорости W от парциального давления кислорода (P_{O_2}) в присутствии C_{60} , $C_{60}Cl_6$, $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}F_{36}$ – нелинейна (рис. 3). Эти закономерности являются кинетическим тестом одновременного взаимодействия ингибитора с алкильными и пероксильными радикалами. При этом зависимость скорости окисления бензилового спирта от P_{O_2} в присутствии исследуемых соединений описывается уравнением [16]:

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = A + B P_{O_2}^{-1}, \quad (6)$$

$$\text{где } A = \frac{2k_4[\text{InH}]_0}{k_2[\text{RH}]}, \quad (7)$$

$$B = \frac{2k_5[\text{InH}]_0}{k_1\gamma}, \quad (8)$$

где коэффициент Генри $\gamma = [O_2]/P_{O_2}$.

Рассмотрим особенности ингибирующего действия галогенированных фуллеренов при окислении бензилового спирта на примере $C_{60}Cl_6$. Анализ уравнения (6) и экспериментальных данных (рис. 3) свидетельствует

о том, что фуллерен $C_{60}Cl_6$ действительно взаимодействует с R^\bullet и ROO^\bullet , поскольку параметры $A \neq 0$ и $B \neq 0$. Аналогичные результаты были получены для $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$.

С учетом величин $A = (0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$, $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{RH}]_0 = 4,82$ моль/л и $k_2 = 6,6$ л/(моль · с) [10] оценим константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов с $C_{60}Cl_6$ по уравнению (7): $k_4 = 4,46 \cdot 10^2$ л/(моль · с).

Если величина $B = \text{tg } \alpha = (7,98 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$, $[C_{60}Cl_6]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л, коэффициент Генри $\gamma = (10,86 \pm 0,8) \cdot 10^2$ моль / (л · МПа), $k_1 = 7,9 \cdot 10^8$ л / (моль · с) [17], то из уравнения (8) получим константу скорости взаимодействия алкильных радикалов с $C_{60}Cl_6$: $k_5 = 1,5 \cdot 10^7$ л / (моль · с). Следует отметить, что наиболее эффективными антиоксидантами, которые взаимодействуют с алкильными радикалами, являются стабильные нитроксиды 2,2',6,6'-тетраметилпиперидинового ряда: $k_5 = 0,8\text{--}2,0 \cdot 10^7$ л / (моль · с) (метилметакрилат, $50\text{ }^\circ\text{C}$) [12].

Долю обрыва цепей окисления на ингибиторе с участием пероксильных радикалов определяли по уравнению [16]:

$$\beta = \frac{k_4[\text{ROO}^\bullet]}{k_4[\text{ROO}^\bullet] + k_5[\text{R}^\bullet]} = \frac{A}{A + B P_{O_2}^{-1}}. \quad (9)$$

Величины A и B , вычисленные из графика (рис. 3), подставляли в уравнение (9) и в результате найдены процентные доли участия фуллерена $C_{60}Cl_6$ в обрыве цепей окисления по пероксильным радикалам: $\beta = 27,3\%$ (0,1 МПа) и $7,3\%$ (0,02 МПа).

Полученные константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта фуллеренами $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}Cl_6$ по алкильным и пероксильным радикалам, а также рассчитанные по уравнению

Таблица 2. Константы скорости обрыва цепей инициированного окисления бензилового спирта фуллеренами при $50\text{ }^\circ\text{C}$

Ингибитор	$k_4, 10^2$, л/(моль · с)	$k_5, 10^7$, л/(моль · с)	$\beta, \%$	
			$P_{O_2}, 0,1$ МПа	$P_{O_2}, 0,02$ МПа
C_{60}	1,43	1,3	23,4	6
$C_{60}F_{48}$	1,3	8,9	3,8	0,78
$C_{60}F_{36}$	2,72	1,7	28,6	7,8
$C_{60}Cl_6$	4,46	1,5	27,3	7,3

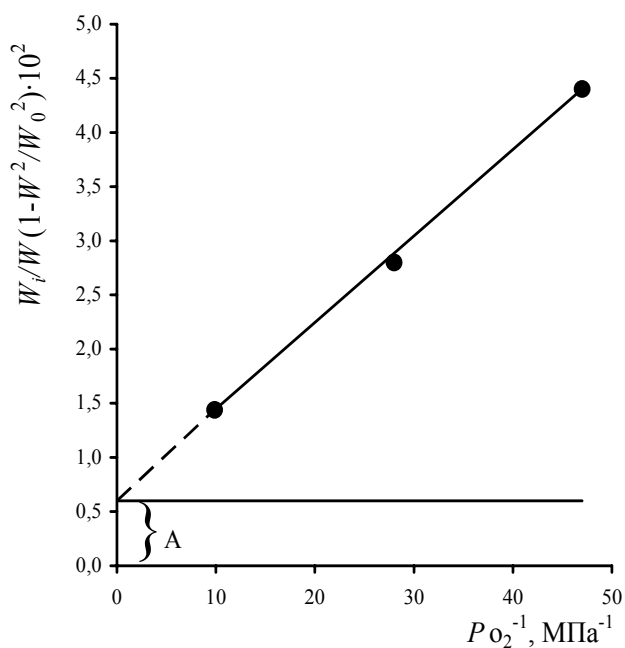


Рис. 3. Зависимость параметра $W_i/W(1-W^2/W_0^2)$ от $P_{O_2}^{-1}$ при инициированном окислении бензилового спирта в присутствии фуллерена $C_{60}Cl_6$ ($2,14 \cdot 10^{-4}$ моль / л) и $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

(9) доли участия соответствующих фуллеренов в обрыве цепей окисления с пероксильными радикалами при различных P_{O_2} представлены в табл. 2.

Значения констант скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта по алкильным радикалам позволяют отнести галогенированные фуллерены к сильным ингибиторам. Величины же констант скорости обрыва цепей окисления бензилового спирта по пероксильным радикалам близки к соответствующим константам ингибиторов слабого действия (на уровне сти-

рола и фенилциклогексена).

Установлено, что $C_{60}Cl_6$ активнее взаимодействует с пероксильными радикалами (k_4), чем свободный фуллерен C_{60} . По отношению к алкильным радикалам наиболее эффективен (k_5) $C_{60}F_{48}$. Исходя из полученных данных, антиокислительные характеристики исследованных фуллеренов при инициированном окислении бензилового спирта снижаются в рядах (табл. 2): по пероксильному радикалу $C_{60}Cl_6 > C_{60}F_{36} > C_{60} > C_{60}F_{48}$; по алкильному радикалу $C_{60}F_{48} > C_{60}F_{36} > C_{60}Cl_6 > C_{60}$.

Данные о процентной доле участия исследованных фуллеренов в обрыве цепей окисления бензилового спирта с пероксильными радикалами при $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа свидетельствуют о том, что $C_{60}F_{48}$ взаимодействует фактически только с алкильными радикалами в отличие от других исследованных фуллеренов.

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния металлокомплексной присадки и производных фуллерена на противозадирные свойства моторных топлив на основе углеводородного сырья и на основе этанола.

Из сопоставления полученных значений критической нагрузки при трибологических испытаниях моторных топлив с различными присадками (табл. 3) видно, что фуллерен C_{60} существенно не влияет на противозадирные свойства углеводородных и этанольных топлив. Гидроксильированный фуллерен также не влияет на противозадирные свойства топлив. Малоэффективна в полярной среде этанольного топлива и промышленная присадка бис(О,О-диалкилдитиофосфат) цинка.

Наиболее эффективно на противозадирные свойства исследованных топлив влияет галогенированный фуллерен: при оптимальной массовой доле этого со-

Таблица 3. Влияние производных фуллерена на противозадирные свойства моторных топлив

Присадка	Массовая доля присадки, %	Критическая нагрузка, P_k , Н	
		в изооктане	в этанольном топливе E85
Без присадки	—	80	100
Фуллерен C_{60}	0,001–предельная растворимость	80	120
Гидроксильированный фуллерен $C_{60}(OH)_n$	0,02–предельная растворимость	—	100
Галогенированный фуллерен $C_{60}F_{48}$	0,01	200	200
	0,02	500	300
	0,05	500	500
	0,1	—	500
	Бис(О,О-диалкилдитиофосфат) цинка (ДФ-11)	0,01	150
	0,02	300	—
	0,05	400	—
	0,1	500	150
	0,5	600	300
	0,75	600	300
	1,0	550	230

єдинення 0,02 % наблюдалось пятикратное повышение критической нагрузки задира в углеводородных и этанольных средах. При дальнейшем повышении концентрации данной присадки в топливах противозадирное действие не увеличивалось.

Таким образом, галогенированные производные фуллерена C₆₀ перспективны как многофункциональные присадки (противозадирного и антиокислительного действия) к нефтяным и/или этанольным моторным топливам, применяемым в авиационных и автомобильных двигателях внутреннего сгорания.

1. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др., *Фуллерены – основа материалов будущего*, Киев, АДЕФ-Украина, 2001.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М., *Успехи физ. наук*, 1993, **163** (2), 33–60.
3. Bhushan B., Gupta D.K., Van Cleef G.W. et al., *Tribol. Trans.*, 1993, **36** (4), 573–580.
4. Bhushan B., Gupta B.K., Van Cleef G.W. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62** (25), 3253–3255.
5. Gupta B.K., Bhushan B., *Lubr. Engineering*, 1994, **50** (7), 524–528.
6. Shigematsu K., Abe K., *Pat.* 5229966, JP, Publ. 25.02.92.
7. Higashihara H., Shigematsu K., *Pat.* 6024720, JP, Publ. 06.07.92.

8. Точильников Д.Г., Гинзбург Б.М., *Журн. техн. физики*, 1999, **69** (6), 102–105.
9. Шендрик А.Н., Мьщык Н.П., Опейда И.А., *Кинетика и катализ*, 1977, **18** (4), 1077.
10. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **4** (8), 855–858.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. и др., *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
13. Troshin P.A., Popkov O., Lyubovskaya R.N., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2003, **11** (2), 163–182.
14. Gakh A.A., Tuinman A.A., Adcock J.L. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116** (2), 819–820.
15. Tebbe F.N., Harlow R.L., Chase D.B. et al., *Science*, 1992, **256** (5058), 822–825.
16. Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменева Т.М., *Каталіз і нефтехімія*, 2007, (15), 97–100.
17. Могилевич М.М., Плис Е.М., *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*, Москва, Химия, 1990.

Поступила в редакцию 16.11.2011 г.

Антиокиснювальні й протизадирні властивості галогенових фулеренів

Є.В. Полункін¹, Т.М. Каменева¹, В.С. Пилявський¹,
Р.С. Жила¹, О.О. Гайдай¹, П.А. Трошин²

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

²Інститут проблем хімічної фізики РАН,
Росія, 142432 Чорноголовка, просп. Академіка Семенова

Показано, що галогеновані фулерени перспективні як поліфункціональні присадки до нафтопродуктів, які можуть одночасно поліпшувати їх антиокиснювальні й протизношувальні експлуатаційні характеристики.

Antioxidant and antiwelding properties of halogenated fullerenes

E.V. Polunkin¹, T.M. Kameneva¹, V.S. Piljivskyi¹,
R.S. Zhyla¹, O.A. Gaidaj¹, P.A. Troshin²

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

²Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, Akad. Semenov avenue, 1,
Chernogolovka the Moscow region, 142432, Russia

It has been shown that halogenated fullerenes are promising as polyfunctional additives for petroleum products which can in parallel improve their antioxidative and antiwear operational characteristics.

Гідротермальна газифікація лігноцелюлозної біомаси до газової сировини для виробництва моторних палив II покоління

Р.В. Корж

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-04-95

Огляд присвячено дослідженню першої стадії газифікації лігноцелюлозної біомаси у рідкі моторні палива II покоління або їх компоненти. Наведено характеристику лігноцелюлозної біомаси, розглянуто загальні питання традиційних процесів газифікації на прикладі вугілля та інноваційних гідротермальних пілотних технологій на прикладі біомаси, досягнення лабораторних досліджень перетворення модельних сполук біомаси, оцінено перспективність, переваги й недоліки гідротермальної газифікації лігноцелюлозної біомаси з метою отримання воденьвмісної газової сировини для виробництва моторних палив.

У XX ст. дослідження були спрямовані на розвиток нафтопереробної, нафтохімічної та хімічної промисловості на основі відносно дешевої і доступної викопної сировини типу нафти, вугілля, природного газу, з яких досі виробляють моторне паливо, хімічні продукти тонкого органічного синтезу, фармацевтичні препарати, детергенти, синтетичні волокна, пластичні маси, пестициди, добрива, мастила, розчинники, віск, кокс, асфальти тощо [1, 2]. Однак нині таке використання викопних палив вже розглядають як необґрунтоване, нераціональне та сумнівне з погляду економічної, екологічної та природоохоронної доцільності [3]. Спалювання викопних палив значно підвищує рівень CO₂ в атмосфері, що безпосередньо спричинює глобальне потепління, яке спостерігають останніми десятиліттями [4]. Показано [5], що 98 % викидів оксидів вуглецю припадає саме на згоряння викопного палива. Шкідливий вплив парникових газів на навколишнє середовище і зменшення запасів нафти змушують сучасне суспільство звернутись до раціональних і екологічно безпечних джерел енергії для індустріального господарства. Створення технологій отримання такої енергії належить до пріоритетів “sustainable chemistry (technology)” – “хімії (технології) в інтересах стійкого розвитку” [6–8].

У поняття “стійкий розвиток” і “технологія в інтересах стійкого розвитку” покладено ідею заміни викопних ресурсів на відновлювані. Типовим прикладом відновлюваних ресурсів є численна біомаса. У світовому масштабі зі 150 Гт рослинної біомаси можна отримати 1,08·10¹⁰ ГДж енергії [9]. Біомасу як джерело енергії можна використовувати протягом тривалого терміну, допоки вона буде відновлюватись. Нині біомаса забезпечує близько 12 % світових енергетичних потужностей, зокрема для деяких країн вона становить 40–50 % [10].

Енергія біомаси або органічних відходів допоможе

як знизити залежність суспільства від викопної вуглецевої сировини, так і послабити процес глобального потепління. Останнє досягається за рахунок того, що в результаті спалювання палива рослинного походження в атмосферу надходить той самий рівень CO₂, що був засвоєний рослиною із атмосфери в процесі фотосинтезу [11, 12]. Суттєвою перевагою біомаси як джерела моторних палив є незначний вміст сірки, азоту і золи, що дає нижчі викиди оксидів сірки і азоту та сажі порівняно з викопними видами палив.

Основним недоліком нинішніх виробництв енергії з біомаси є їх низька ефективність. ККД використання біомаси для теплової переробки або опалювання становить від 10 до 30 % [13]. Ефективнішими шляхами утилізації біомаси може бути її конверсія в електроенергію, водень і газоподібні та рідкі продукти різного призначення. Зокрема, відомо, що біомаса може бути перетворена на рідкі палива трьома основними шляхами (рис. 1): 1) гідролізом до водорозчинних цукрів і лігніну з наступними ферментацією, дегідратацією, водно-фазовим риформінгом чи ушляхетнюванням; 2) піролізом або зрідженням з наступним дегідруванням або ушляхетнюванням; 3) газифікацією для отримання синтез-газу з наступним синтезом алканів, метанолу або водню [14].

До першої групи технологій належать прямий і непрямої біофотоліз, фотоферментація, біокаталіз і біопіроліз, ферментація компонентів рослинних цукрів і крохмалю до спиртів і продуктів їх перетворення як компонентів бензинів [15–20]. Ці процеси добре досліджено і впроваджено в промисловість. Серед продуктів бродіння біопалива та їх похідних на Заході у складі високооктанових бензинів нині широко використовують лише етанол (до 5 %) і трет-етиловий етер (до 15 %) [21]. Недоліком процесів бродіння є те, що сировиною для них є кінцевий рослинний продукт (маса плодів або олія відповідно).

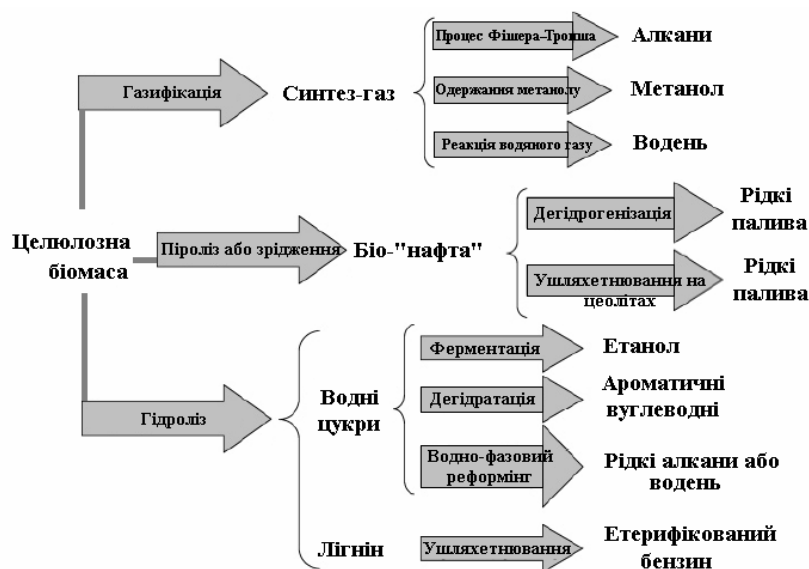


Рис. 1. Шляхи переробки лігноцелюлозної біомаси на моторні палива [14]

Другу групу технологій представлено переестерифікацією олії до дизельного палива і гліцерину [22, 23]; піролізом [24–29] і каталітичним крекінгом [24, 26, 30] біомаси (деревина, солома, рослинні рештки). Світовим лідером з виробництва і споживання продуктів переестерифікації олії є Євросоюз, де побудовано понад 40 заводів з виробництва біодизельного палива як у чистому вигляді, так і в ролі добавок (5–35 %) до традиційного дизельного палива [31–33]. Недоліком процесу переестерифікації є, як і у випадку бродіння, використання як сировини корисного кінцевого рослинного продукту. Палива, отримувані із харчової сировини за технологіями бродіння і переестерифікації, належать до палив I покоління. Їх отримання і застосування виправдовується в перехідні періоди для подолання енергетичних криз, циклічність яких пов'язана як із вичерпністю викопних палив, так і з фінансовими “іграми” світової економіки.

Перспективнішими і економічно виправданими для застосування за звичайних економічних умов є палива II покоління. Вони є наступним щаблем розвитку галузі переробки біологічної сировини, який передбачає включення нехарчових сировинних джерел типу лігноцелюлози, відходів виробництва, сільського господарства, енергетичних аграрних культур, соломи тощо. До основних видів біопалива II покоління належать біоетанол (із целюлози), біодизель (вироблений за методом Фішера–Тропша), біометанол, біометил-трет-бутиловий і біоетилтрет-трет-бутиловий етери, біодиметилловий етер (біоДМЕ), біоводень, біосинтез-газ. Біопалива II покоління отримують термохімічним або біохімічним шляхом. Біохімічна переробка біомаси не є предметом цієї роботи і тому її характеристика не наводиться. До термохімічної переробки відносять процеси піролізу, каталітичного крекінгу і газифікації.

Біопіролізом і каталітичним крекінгом можна пере-

робляти не лише лігноцелюлозну біомасу, а й промислові та муніципальні відходи, що є безперечною перевагою цих технологій. Піроліз розглядають як технологію термохімічного розкладання органічних сполук без доступу кисню [25, 34]. Здійснюють піроліз, як правило, за температур 500–800 °С у вакуумованому реакторі. Первинними продуктами піролізу є рідина (“біонафта” з теплотою згорання 20 000 – 25 000 кДж/кг), тверда вуглиста речовина (30 000 кДж/кг) і гази різного складу (15 000 – 22 000 кДж/м³), вторинними – енергія, паливо і хімічні продукти [35]. Вихід рідини (використовують як котельне паливо з температурою спалаху у відкритому тиглі 50–100 °С) може досягати 80 % маси сухої сировини. Вихід твердого продукту (побутове використання в камінах) досягає 30–35 % маси сухої

сировини під час карбонізації і повільного піролізу. Недоліком процесу є висока вартість обладнання і трудомісткість, а відповідно, і висока собівартість кінцевої продукції, що зумовило непопулярність багатотоннажного виробництва продукції за даною технологією. Застосування каталізаторів у процесі крекінгу дає змогу підвищити питомий вихід палива порівняно з піролізом, переестерифікацією або бродінням, а питоме споживання енергії значно знизити. Серед інших процесів виробництва біоенергетичного палива каталітичний крекінг відрізняється високою загальною рентабельністю: ККД процесу перевищує 70 % [36], а витрати каталізатора становлять 1–2 % вихідної біомаси.

Зростає останніми роками інтерес до процесів третьої групи (рис. 1) зумовлений перспективами отримання на першій стадії цінної сировини для хімічної та нафтохімічної промисловості – біосинтез-газу. На другій стадії його можна перетворювати на біометанол та/або спирти C₂–C₄, біоДМЕ, а через нього за потреби – на високоякісний бензин або прямо у бензинове і дизельне паливо за методом Фішера–Тропша [24, 26, 34]. Показано перспективність процесів газифікації біомаси з наступним очищенням для цільового отримання водню (біоводню) [37–39].

Дану роботу присвячено дослідженню першої стадії газифікації двостадійної термохімічної переробки лігноцелюлозної біомаси у рідкі моторні палива II покоління або їх компоненти. Аналіз включає характеристику лігноцелюлозної біомаси, обговорення загальних питань традиційних процесів газифікації на прикладі вугілля та інноваційних пілотних технологій на прикладі біомаси, досягнення лабораторних досліджень на прикладі модельних сполук біомаси, а також оцінку перспективності, переваг і недоліків гідротермальної газифікації біомаси для отримання воденьвмісної газової сировини для виробництва моторних палив.

Хімічний склад рослинної біомаси і теплотехнічні характеристики відомих палив [46, 47]

Паливна сировина	Масова частка, %			Теплотворна здатність, кДж/кг
	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін	
Хлібні злаки	35	28	16-21	17 600
Сорго цукрове	27	25	11	15 400
Макуха цукрового буряку	32–48	19–24	23–32	18 100
Тверда деревина	45	30	20	20 500
М'яка деревина	42	21	26	19 600
Тополя гібридна	42–56	18–25	21–23	19 000
Просо	44–51	42–50	13–20	18 300
Міскантус	44	24	4–17	17 100–19 400
Торф	2,4–7,3		7,4–12,3	8 100–15 000
Вугілля (лігнітове, суббітумінозне, буре)	Вільна целюлоза відсутня			14 700–19 000
Вугілля (бітумінозне, деревне, кам'яне, антрацити)	Не застосовують			27 000–31 000
Дизельне паливо	Те саме			42 700
Бензин	“ “			42 000–44 000

Хімія біомаси

Біомаса – це збірний термін для відновлюваних за короткий термін органічних матеріалів [40]. Ресурси біомаси умовно поділяють на чотири основні категорії [13, 41, 42]:

1. Культури, вирощені для енергетичних потреб: вершки (верхівки) рослинних, деревних і технічних сільськогосподарських культур, водних рослин і водоростей. Відходи та рештки лісового господарства: відходи деревообробних підприємств, рештки лісозаготівлі, дерев і кущів (64 %).

2. Рослинні і тваринні сільськогосподарські рештки і відходи, відходи харчової промисловості (5 %).

3. Промислові та муніципальні рештки (29 %): тверді відходи міст, гуща стічних вод і промислові стоки для енергетичних потреб;

4. Газу органічних відходів (5 %).

Об'єктом аналізу представленої роботи є перша із перелічених категорій, а саме лігноцелюлозна цільова і відхідна біомаса, оскільки саме вона складає “лівову” частку ресурсів біомаси.

Загалом біомаса визначається як будь-який вуглеводневий матеріал, що складається в основному із вуглецю, водню, кисню, азоту. Результати елементного аналізу свідчать, що вміст вуглецю, наприклад, у сухій деревині становить 52 %, водню – 6,3, кисню – 45, азоту – 0,4 % [43]. За даними технічного аналізу, деревина і кора дерев містить 80 і 74,7 % легких речовин, 19,4 і 24,0 % фіксованого вуглецю, 0,65 і 1,3 % золи відповідно [10, 44].

Біомаса рослинного походження складається із целюлози, геміцелюлози, лігніну, екстрактів, ліпідів, біл-

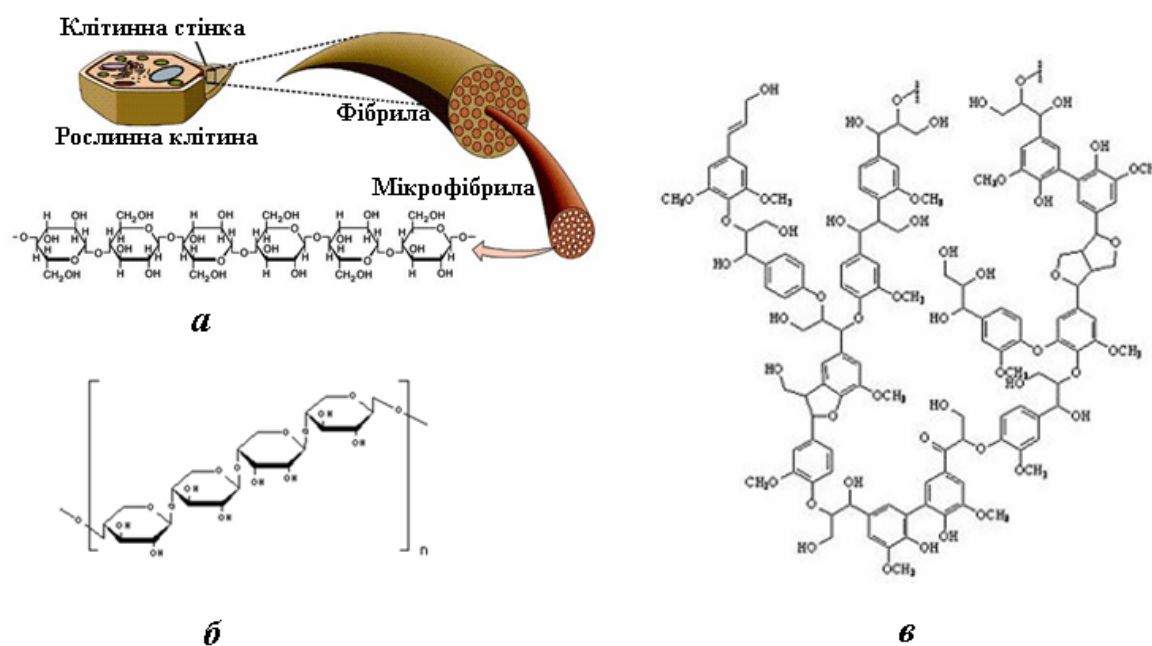


Рис. 2. Хімічна структура целюлози і формування з неї фібрил клітинної стінки (а); фрагмент структури геміцелюлози (б) і лігнінової матриці (в)

ків, простих цукрів, крохмалю, води, вуглеводнів, золи та інших компонентів. Основою біомаси стовбурів, листя і кори є три полімери: целюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_x, геміцелюлоза типу ксилану ($C_5H_8O_4$)_m і лігнін [$(C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7})$]_n. Співвідношення цих компонентів варіює залежно від сорту рослини – виявлено певні відмінності між твердими та м'якими породами дерев (таблиця). Тверда листопадна деревина має вищий вміст целюлози, геміцелюлози та екстрагентів порівняно з м'якою, яка має вищий вміст лігніну. В середньому деревина твердих порід містить близько 43–47 % целюлози, 16–24 % лігніну, 25–35 % геміцелюлози, 2–8 % екстрагентів. Деревина м'яких порід – близько 40–44 % целюлози, 25–31 % лігніну, 25–29 % геміцелюлози, 1–5 % екстрагентів [45].

Целюлоза як типовий компонент рослин у великій кількості може надходити на переробку у вигляді різних форм побутових і промислових відходів. Це – чистий гомополісахарид, що складається із β-D-глюкопіранозних кілець, поєднаних між собою через (1–4)-глікозидні зв'язки (рис. 2, а) [48, 49]. Основний повторюваний елемент полімеру целюлози – целобіозний фрагмент – складається з двох ангідридів глюкози. Формування внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між ОН-групами відбувається в межах одного целюлозного ланцюга, а міжмолекулярних – в межах оточуючих ланцюгів; ланцюги розміщуються паралельно і формують кристалічну надмолекулярну структуру. Пучок лінійних целюлозних ланцюгів у поздовжньому напрямку формує мікрофібрилу, яка орієнтується у структурі клітинної стінки (рис. 2, а [49]). Целюлоза нерозчинна в більшості розчинників і важко піддається кислотному та ензимному гідролізу [49–51].

Геміцелюлоза (рис. 2, б) – другий за вмістом компонент деревини. Вона є сумішшю різних полімерних полісахаридів типу глюкози, маннози, галактози, ксилози, арабінози і залишків 4-*o*-метилглюкуронової та галактуронової кислот [52, 53]. Кількість повторюваних цукрових мономерів геміцелюлоз становить близько 150 на відміну від 5 000–10 000 мономерів у ланцюзі целюлози [52]. Середня молекулярна маса геміцелюлоз менша за відповідні значення для целюлози [54]. На відміну від целюлози геміцелюлози гідролізуються доволі легко [49–51].

Легкорозчинними сполуками, що не входять до нероздільної частини структури лігноцелюлозної біомаси, є екстрагенти. Типові їх представники – крохмаль, терпени і терпеноїди. Вони розчиняються у гарячій і холодній воді, ефірах, метанолі і можуть містити різні типи вуглеводів типу цукрози і амілози. Неосновні компоненти біомаси представлено також тригліцидами, алкалоїдами, пігментами, смолами, стироллами, воском.

Лігнін є ароматичним полімером, який складається із первинних сирингіл-, гваяцил- і *p*-гідроксифенолпропанових прекурсорів, з'єднаних один з одним сіт-

кою зв'язків у складну матрицю (рис. 2, в) [55]. До її складу входять різноманітні функціональні групи типу гідроксильних, метоксильних і карбонільних, які надають макромолекулі лігніну високу полярність [56]. М'яка деревина, як правило, містить більше лігніну, ніж тверда [57].

Зола біомаси поділяється на внутрішню, яка міститься в деревній речовині, і зовнішню, яка попадає в паливо під час заготівлі, зберігання і транспортування. Залежно від виду зола має різну плавкість в процесі нагрівання до високої температури. Легкотопкою називають золу, яка має температуру рідинотопкого стану нижче за 1350 °С. Середньотопка зола починає плавитись в межах 1350–1450 °С. Для важкотопкої золи ця температура становить понад 1450 °С.

Внутрішня зола деревини є важкотопкою, а зовнішня – легкотопкою. Вміст внутрішньої золи стовбурової деревини становить від 0,2 до 1,17 %, золи деревинної кори – від 0,5 до 8 %, листя – близько 3,5 %, зольність соломи дорівнює 4,5–6,5 % [58]. Склад золи на прикладі золи міскантуса і тростини звичайної має такий вигляд, мас. частка, %: SiO₂ – 47,6–77,7; Al₂O₃ – 0,57–4,2; Fe₂O₃ – 0,29–2,4; CaO – 3,0–12,9; MgO – 1,22–3,8; K₂O – 2,35–15,8; Na₂O – 0,4–3,19; P₂O₅ – 0,17–0,3 [59].

Аналіз теплотворної здатності біомаси (таблиця) свідчить, що теплотехнічні характеристики енергетичних культур практично не залежать від породного складу та місця їх проростання, виходячи із розуміння того, що, наприклад, міскантус китайський родом із тропічних, субтропічних і теплопомірних зон Азії, Африки і Австралії має теплотворну здатність на рівні хлібних злаків, вирощених будь-де; вища теплотворна здатність торфів достатньо близька до значень сорго цукрового, хоча ареали їх поширення збігаються мало. Умовний поділ деревини на тверду (як правило, листопадні дерева) і м'яку (хвойні) та неоднозначність даних щодо теплоти згоряння рослин, за свідченнями різних авторів, не дає можливості чітко поділити рослинну біомасу за теплотворною здатністю. Зокрема, теплота згоряння тополі гібридної (типова листопадна рослина), за даними праці [46], ближча за значенням до теплотворної здатності м'якої деревини, а не твердої – відповідні дані наведено у таблиці, згідно з працею [47]. Ці теплоти згоряння біомаси (нижча теплота – 15 400 кДж/кг, вища – 20 500 кДж/кг, середня ~ 18 333 кДж/кг) досить близькі до відповідних даних для торфу (вища теплота згоряння 15 000 кДж/кг близька до відповідних даних щодо сорго цукрового) і бурого вугілля (значення ~ 19 000 кДж/кг зівставимо із середньою теплотою для біомаси), які є похідними біомаси і найближчими за складом до неї. Принципова відмінність хімічного складу біомаси і вугілля полягає у різному відношенні водень/вуглець і кисень/вуглець (рис. 3). Відношення Н/С для вугілля становить близько 0,7, для біомаси – 1,4, відношення О/С досягає для вугілля

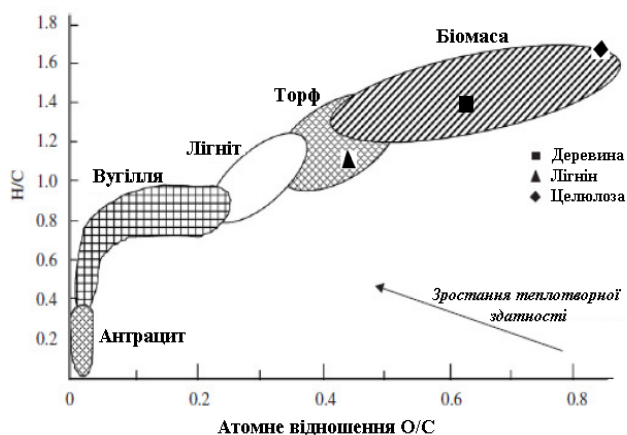


Рис. 3. Діаграма ван Кревелена для різних видів твердого палива [60]

0,2 і для біомаси – 0,8 [60].

Висновок про певну схожість лігноцелюлозної біомаси, торфу і вугілля дає можливість передбачити подібність їх поведінки у процесах газифікації.

Газифікація біомаси

Газифікація є процесом часткового окиснення вихідної сировини з повним переведенням твердої сировини в генераторний газ або синтез-газ. Отриманий газ складається з монооксиду вуглецю, водню, діоксиду вуглецю, легких вуглеводнів (метан, етан), парів води, азоту в різних співвідношеннях [61, 62]. У результаті реакції утворюються також смоли, частки деревного вугілля і золи. Співвідношення компонентів газової фази, вміст твердих залишків залежать від температури, середовища перебігу реакції й газифікуючого агента.

Типовими прикладами процесів газифікації є піроліз, парціальне окиснення і парова газифікація. Піроліз відрізняється від двох останніх процесів тим, що термічне розкладання сировини здійснюється за відсутності газифікуючого агента. У процесах в ролі газифікуючих агентів використовують повітря, кисень, водяну пару, діоксид вуглецю або їх суміші [63, 64]. Робоча температура традиційних газифікаторів дорівнює 750–1400 °C [65]. ККД процесу газифікації становить близько 80 %. Газифікація має суттєві переваги над прямим спалюванням вихідної біомаси завдяки тому, що дає змогу легше забезпечити повноту і екологічність згоряння сировини, а також надає більші можливості регулювання процесом [66].

Традиційні процеси газифікації

Хронологічно першими було розроблено і впроваджено у промисловість процеси газифікації не відновлюваної біомаси, а викопного вугілля різних сортів. І лише відносно недавно принципи газифікації вугілля перенесено на розробку технологій газифікації біомаси.

Відомо понад 60 процесів газифікації вугілля, однак у промисловому масштабі реалізовано лише такі: газифікація в рухомому шарі (процес фірми “Lurgi”), у псевдозрідженому шарі (процес фірми “Winkler”) і в

завислому потоці газифікуючого агента (процес компанії “Koppers–Totzek”) [67], а також газифікація водовугільних суспензій [68].

За технологією фірми “Lurgi” (принципову схему газифікатора наведено на рис. 4, А) газифікацію вугілля здійснюють в низхідному щільному шарі під тиском 2–3 МПа при 450–600 °C з використанням водяної пари і кисню [69–71]. Ступінь газифікації досягає 99 %. Процес вдосконалювався в напрямі розробки конструкції генераторів з рідким шлаковидаленням і підвищенням робочого тиску до 8–10 МПа. Основна перевага процесу полягає у його гнучкості і можливості забезпечення кращих технологічних умов, що дає змогу скоротити витрати кисню; недоліки – в утворенні смол і фенолів, які ускладнюють технологічну схему, а також у необхідності застосування лише грудкового вугілля. ККД газифікації – 75–80 %.

Процес газифікації фірми “Winkler” (принципову схему газифікатора наведено на рис. 4, Б) здійснюють у псевдозрідженому шарі при 800–1100 °C і тискові, близькому до атмосферного [72–74]. Ступінь газифікації вугілля (лігніт, буре, кам’яне, буровугільний кокс, напівкокс) досягає 90 %. Вдосконалення процесу йшло в напрямі підвищення тиску і температури газифікації, що дає змогу знизити витрати кисню і зменшити утворення побічних продуктів. Основна перевага процесу полягає в тому, що до вугілля можна додавати рідкі вуглеводні, а в самому процесі не утворюються рідкі побічні продукти; недоліки – необхідність осушування вугілля, значне винесення палива, обмеженість за температурою (зола не повинна розм’якшуватись). ККД газифікації – 58–65 %.

Реактор із псевдозрідженим шаром каталізатора застосовують у процесі компанії “Exxon”, спрямованому

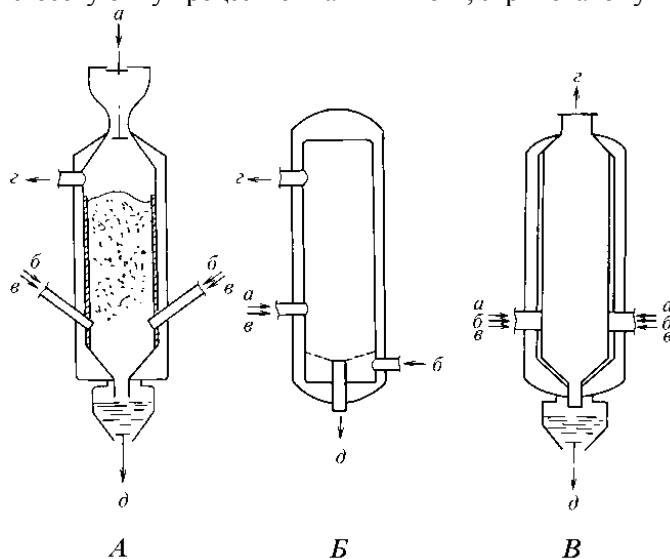


Рис. 4. Принципові схеми газифікаторів за технологіями: А – фірми “Lurgi” (у стаціонарному шарі); Б – фірми “Winkler” (в киплячому шарі); В – компанії “Koppers–Totzek” (в супутньому потоці): а – вугілля; б – повітря або кисень; в – пара; г – генераторний газ; д – зола або рідкий шлак [74]

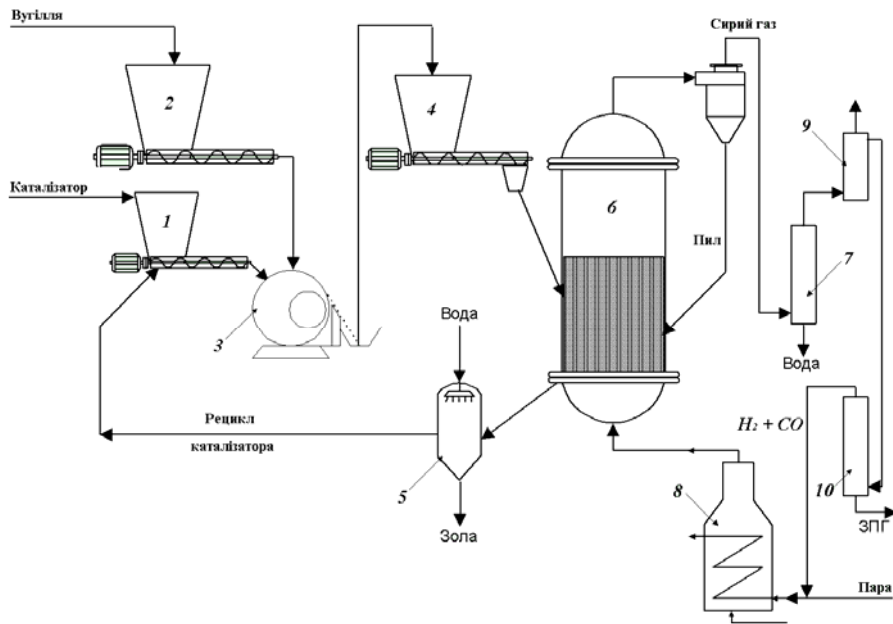


Рис. 5. Газифікація вугілля за технологією компанії “Еххон” [68]: 1 – катализатор; 2–4 – бункери; 5 – зола + катализатор; 6 – реактор; 7 – холодильник; 8 – підігрівач; 9 – відмивання кислих газів; 10 – низькотемпературне відокремлення

на цільове отримання із вугілля метану (схему подано на рис. 5). Сировину просочують катализатором (K_2CO_3 , 20 % маси вугілля) і вводять до реактора, куди подають водяну пару і гарячий газ [68, 75]. Процес реалізують при 650–750 °С під тиском від 0,7 до 7,0 МПа. Ступінь конверсії вугілля становить 80–95 %, водяної пари – 40–60 %.

Процес у псевдозрідженому шарі з циркуляцією (модифікація технології фірми “Winkler”) запущений консорціумом “Renewable Energy Network” в м. Гьос-сінг (Австрія, будівництво у 2000–2004 рр.) для газифікації саме біомаси, а не вугілля [76]. Установа (рис.

6), яка складається із системи подачі біомаси, газифікатора, холодильників, фільтрів і скрубберів цільового і димових газів, характеризується ККД 81,5 %.

Процес компанії “Koppers–Totzek” є практично єдиним способом газифікації пилоподібного вугілля за атмосферного або дещо підвищеного (до 0,2 МПа) тиску [72, 77]. Принципову схему газифікатора, створеного за цією технологією, наведено на рис. 4, В. Газифікація відбувається шляхом прямоточного контактування сировини з киснем і водяною парою при 1500–2000 °С. Основна перевага технології полягає у відсутності побічних продуктів, крім шлаку і сірки, різнома-

Пілотний пробіг - 2004 р.

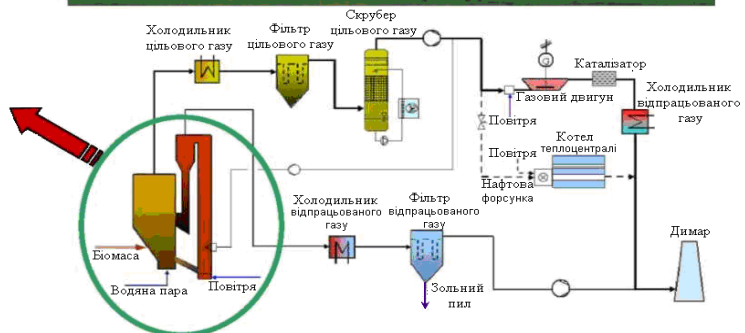
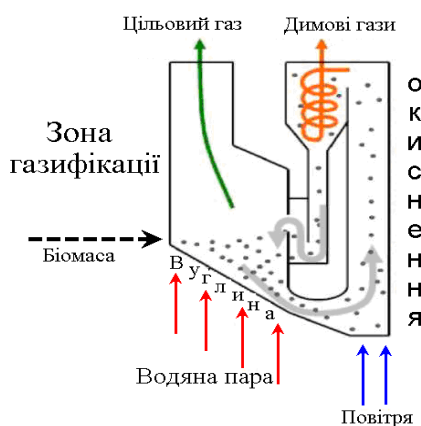


Рис. 6. Принципова схема установки газифікації біомаси консорціуму RENET (Австрія) [76]

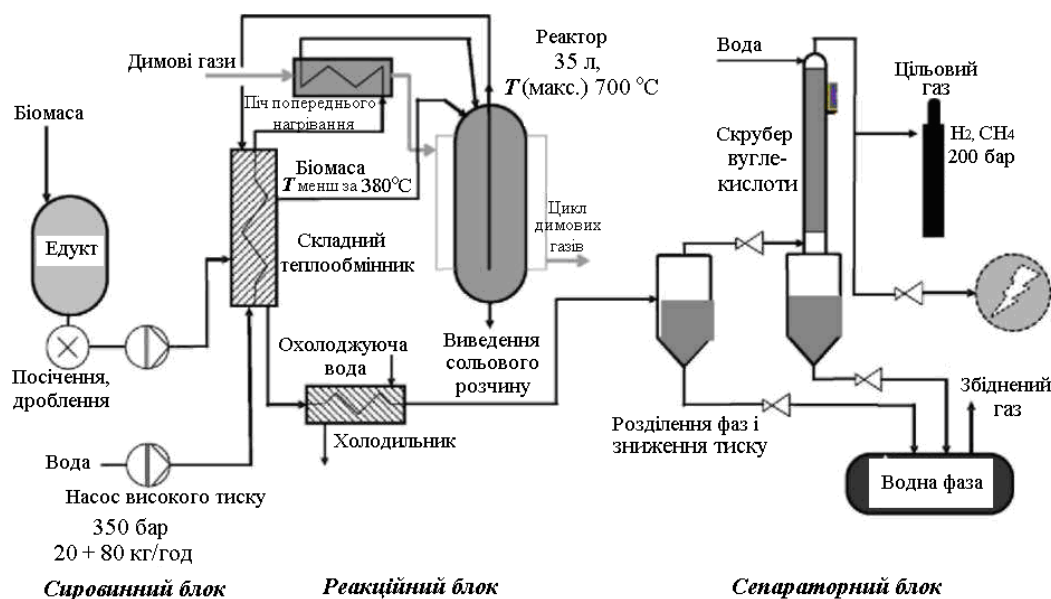


Рис. 7. Схема стенової установки "Verena" [87]

нітності використаної сировини, легкого керування вмістом CO і H_2 . Її недоліки – необхідність кисневого заводу, висока температура (до 1650°C). ККД газифікації – 69–75 %.

Таким чином, традиційні процеси передбачають термохімічну газифікацію вуглецевої викопної або відновлюваної сировини водяною парою і окисником (киснем або повітрям) за умов високих температур у газогенераторах різних типів. Знизити робочу температуру до $550\text{--}800^\circ\text{C}$ і підвищити загальну конверсію біомаси і вміст цільових продуктів (H_2 , синтез-газу) у кінцевому продукті дає змогу застосувати катализатори.

Використання лігноцелюлозної біомаси порівняно з вугіллям знижує робочу температуру традиційних процесів газифікації з газифікуючими агентами типу кисню і повітря на $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Проте ефективність цих процесів сильно знижується за рахунок високої вологості біомаси (часто мас. частка до 80 %). Ефективне здійснення таких процесів потребує додаткової стадії досить глибокого осушування вихідної сировини.

Гідротермальна газифікація біовідновлюваної сировини

Необхідності такого осушування позбавлені процеси газифікації водяною парою, в яких можна переробляти вихідну сировину з масовою часткою води до 80 %. Перспективність гідротермальної газифікації посилюється тим, що донором водню і кисню для вугільної і рослинної маси є вода – найдешевший і екологічно чистий енергоносіє [78]. "Друге дихання" технології парової газифікації відкрилось з початком досліджень властивостей води у суб- і надкритичному стані, які стають визначальними у механізмі перебігу реакцій газифікації. Перспективність парової газифікації визначається також замкненістю процесу й можливістю виділення і консервування рідкого CO_2 , пошуку нових факторів впливу як на активні центри (перешко-

джання дезактивації, структурування активних центрів), так і на механізм реакцій процесу газифікації [79].

Перевагою гідротермальних процесів є достатньо високі виходи газів за низького смоло- і коксоутворення. Зниження температури субкритичних процесів в присутності катализаторів дає змогу значного зниження капітальних витрат. Іншою вигодою гідротермального процесу є вказана можливість конвертувати відновлювану сировину з високим вмістом вологи (масова частка більше 80 %). На відміну від процесів "сухого" конвертування, гідротермальна газифікація не потребує попереднього осушування сировини. Переважне утворення за умов знижених температур діоксиду вуглецю, розчинного у воді, на відміну від високотемпературного формування монооксиду вуглецю, дозволяє легко відокремлювати його від продуктів і знизити витрати на додаткове стиснення у процесі видалення CO .

Залежно від умов реакції і складу цільових продуктів парова газифікація біомаси поділяється на три основних типи [79]:

I – *водно-фазний риформінг*, який передбачає газифікацію сполук біомаси (глюкоза, сорбітол, гліцерол, метанол, гліколь) в діапазоні $215\text{--}265^\circ\text{C}$, в основному до водню і діоксиду вуглецю в присутності твердих катализаторів (Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir) [80–82];

II – *каталітична близькокритична газифікація до метану* (близько 350°C у рідкій фазі або майже 400°C у надкритичному стані). Біомаса чи органічні сполуки газифікуються в основному до метану і діоксиду вуглецю в присутності добавлених твердих катализаторів [81, 83];

III – *газифікація у надкритичній воді*: біомаса або органічні сполуки газифікуються здебільшого до водню і діоксиду вуглецю без катализаторів або в присутності вуглецю чи інших твердих катализаторів [81, 84–86].

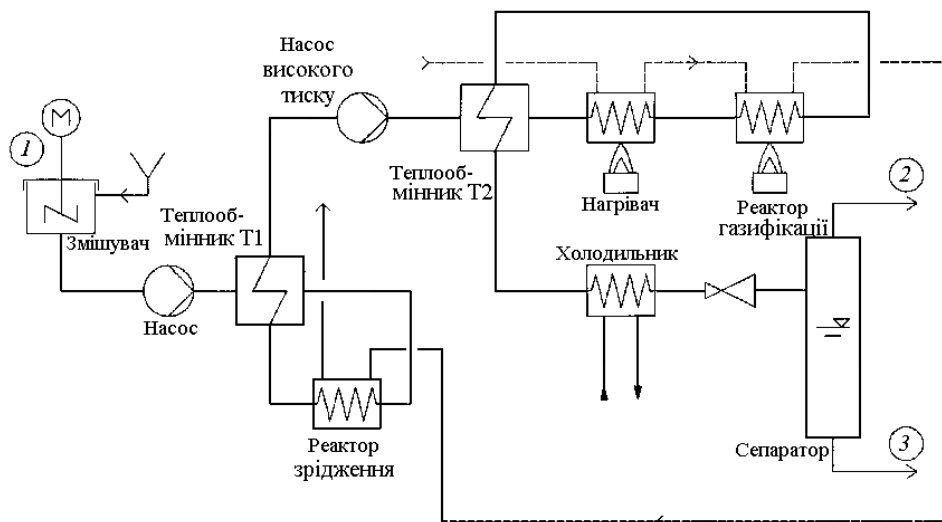


Рис. 8. Схема пілотної установки газифікації у надкритичній воді із суспендованим вуглецевим катализатором [97]: М – мішалка; 1 – водна суспензія курячого посліду із вуглецевим катализатором; 2 – газовий продукт; 3 – рідка і тверда фази

Найважливішою проблемою гідротермальної конверсії є необхідність витрат на нагрівання значної кількості води. Це означає, що у процес повинен бути включений теплообмінник, ефективність якого буде визначальною в енергетичній ефективності процесу в цілому. Іншою вадою гідротермальних процесів з економічного погляду є значні капітальні витрати на забезпечення високого тиску в комбінації з підвищеними температурами.

Процеси газифікації типу I ще знаходяться на стадії лабораторних розробок; прикладом газифікації типу II є охарактеризований вище процес компанії “Exxon” (рис. 5). Процеси типу III представлено установками дослідницької групи Дослідного Центру Карлсруе (Німеччина) під фірмовою назвою “Verena” (рис. 7). У Карлсруе побудовано установку гідротермальної газифікації біомаси продуктивністю 100 кг/год суспензії (мас. частка сухої речовини – до 20 %) [87]. Максимальні температура і тиск становлять 700 °C і 35 МПа відповідно. Після реакції суміш продуктів охолоджується у теплообміннику і додатковому холодильнику. Газова фаза відокремлюється від рідкої ще під тиском. У цьому випадку велика частина CO₂ залишається розчиненою у водній фазі. Воденьвмісний газ очищують від CO₂ у скрубєрі. Водну фазу доводять до нормального тиску з одночасним вивільненням CO₂ [87–90].

Лабораторні дослідження парової газифікації модельних сполук біомаси

З термодинамічного погляду, за умов водно-фазового риформінгу (тип I) (за відносно низьких температур до 300 °C) основним продуктом процесу є метан, крім випадків подачі в реактор дуже низької концентрації вихідної сировини (нижче за 10 %) [91]. Виконаними каталітичними дослідженнями показано, що в присутності катализатора Pt/Al₂O₃ кисневмісні сполуки біомаси в дуже низьких концентраціях (масова час-

тка близько 1 %) перетворювались на газ з високим вмістом водню [81, 84]. Різні катализатори, досліджені в газифікації етиленгліколю, поділились у такій послідовності (210 °C, повна газифікація вуглецю відносно кількості каталітичного металу): Ru >> Pt > Rh ~ Ni > Pd [84].

Згідно з термодинамічними розрахунками, вихід метану буде вищим у процесі газифікації близько критичної точки (тип II, 374 °C, 22,1 МПа). Сприятливим для виходу метану є масова частка сухої речовини 10–20 % [81]. Логічним є застосування у процесі газифікації катализаторів гідрогенізації типу нікелю, платини або паладію, запропоноване у праці [92], оскільки отримання метану із вуглецевих сполук за своєю суттю є їх гідруванням.

У ранніх роботах M. Modell [93] не виявив будь-якого каталітичного впливу нікельвмісних оксидних змішаних контактів на газифікацію біомаси. D.C. Elliot та співавт. [81] передбачають, що їх активність була нульовою через окислену форму, в той час як у відновленій формі вони істотно підвищували вихід газу в діапазоні температур 350–400 °C. Також показано, що нікелевий катализатор забезпечує високий вихід газу саме в разі газифікації біомаси з високим вмістом вологи. У багатьох дослідженнях як співкатализатори добавляли також солі лужних металів для запобігання відкладення вуглецю і забезпечення газоутворення [81].

На жаль, катализатори ранніх досліджень швидко втрачали свою активність, що було суттєвим недоліком розроблюваного процесу. Кроком вперед стали дослідження стабільності нанесених катализаторів у гарячій воді [81, 92]. Знайдено, що придатними для цього процесу є такі носії, як вуглець, моноклінні модифікації оксиду цирконію або титану, а також α-глинозем. D.C. Elliot та співавтори наголошували на тому, що лише у відновленій формі нікель поліпшує

процес газифікації. Для того щоб досягти високих виходів газу при використанні відносно сухої речовини (мас. частка 10–20%), необхідно підвищувати температуру (тип III, газифікація у надкритичній воді). Дослідженнями рутенієвих каталізаторів у різних контактах показано, що деякі з них є навіть активнішими і витривалішими за нікелеві [81, 85, 94].

Згідно з першими спостереженнями авторів праці [95], вихід водню під час газифікації знижувався з підвищенням концентрації глюкози у вихідній суспензії. Це основна перепона, яку необхідно було подолати у технічній розробці. Група працювала у напрямі розробки вуглецевих каталізаторів, які виявили високу ефективність. Наприклад, повна конверсія глюкози (22 % г/г сухої речовини) у синтез-газ, збагачений воднем (2,24 моль водню/моль глюкози), досягалась за масової швидкості подачі сировини $22,2 \text{ год}^{-1}$ у надкритичній воді за $600 \text{ }^\circ\text{C}$ і $34,5 \text{ МПа}$ в присутності активного вугільного каталізатора із шкаралупи кокосового горіха [95]. Досягали також повної газифікації осаду стічних вод до газу, збагаченого воднем [95, 96]. Недоліком процесу стало закупорювання пор каталізатора золюю і коксом [84].

Вуглець-каталітичну газифікацію в надкритичній воді досліджували А. Nakamiga та співавт. [97]. У пілотній установці (рис. 8) продуктивністю $0,76 \text{ дм}^3/\text{хв}$ водню суспензію курячого посліду подавали разом із суспендованим вуглецевим каталізатором в реактор, у якому за $600 \text{ }^\circ\text{C}$ під тиском 25 МПа послід конвертувався у цільовий газ. Порівняння результатів газифікації з вуглецевим каталізатором і без нього показало, що в присутності каталізатора вихід газу подвоївся. Повну газифікацію суспензії курячого посліду у воді (мас. частка 10%) досягали з підвищенням масової частки вуглецевого каталізатора до 5%. Суспензію продукту розділяли на попелю- і вуглецевмісний шари.

Відомо, що у процесі газифікації водних суспензій біомаси різної концентрації (масова частка глюкози <5 і 10%) в надкритичній воді успішно протестовані і каталізатори на основі благородних металів [81, 98, 99]. У деяких дослідженнях (наприклад, у разі надкритичної газифікації метанолу) як каталізатор використовували внутрішню поверхню реактора [100]. Каталітичний ефект стінок зростає через корозію і пригнічувався отруєнням деякою сировиною.

Проблеми і перспективи гідротермальної газифікації біомаси

Загальними проблемами гідротермальної газифікації біомаси є корозія обладнання і потреба створити високий тиск з одночасним обмеженням за вмістом сухої речовини у суспензії [79, 101–103]. Перша проблема має бути незабаром розв'язана подібно до корозійних проблем окиснення в надкритичній воді [104]. Друга поки що розв'язується під конкретну сировину: для кожного джерела біомаси підбирають “свою” концентрацію суспензії і під неї – тип насоса (мембран-

ний, плунжерний тощо). Під час впровадження процесів переробки біомаси особливу увагу слід приділити розвитку інфраструктури збирання, зберігання і транспортування біомаси, а також вирощуванню швидкорослих сільськогосподарських культур.

На додачу до цих двох “універсальних” проблем кожен із типів гідротермальної газифікації має свої перепони, для подолання яких ведуться інтенсивні розробки:

- при водно-фазовому риформінгу (тип I) високий вихід водню досягається лише в разі використання суспензій воденьмісних сполук низьких концентрацій; газифікація висококонцентрованих суспензій успішною не була;

- за каталітичної близькокритичної гідротермальної газифікації (тип II) біомаси до метану спостерігали отруєння каталізатора солями, що входять до складу вихідної біомаси;

- за надкритичної газифікації з нерухомим шаром вуглецевого каталізатора (тип III) відбувалось закупорювання його пор золюю біомаси і коксом.

Дослідження процесів газифікації останнього десятиліття показали перспективність газифікації лігноцелюлозної біомаси з метою отримання транспортних палив другого покоління [105, 106]. Проте нині ці дослідження ще й досі знаходяться на пілотній стадії через незадовільну економічність процесів. Підраховано, що економічна доцільність технологій отримання моторних палив газифікацією досягається лише за умов потужності заводу 1000 МВт за високих початкових інвестиційних витрат [107]. Разом з тим за високих капітальних витрат на процес газифікації лігноцелюлозної біомаси з наступною переробкою газів у бензин або дизельне паливо поточні витрати на сировину і переробку порівняльні з відповідними витратами для кислотного і ферментативного гідролізів і навіть менші за витрати для процесів переестерифікації (отримання біодизелю) і ферментації (одержання біоетанолу) [108].

З нашого погляду, головна перевага гідротермальних процесів переробки біомаси, в тому числі й її суб- і надкритичної газифікації, полягає у використанні доступної та екологічної води як джерела водню. Перетворення “негорючої” води на паливний водень у процесі газифікації вуглецевої сировини можна розглядати і з точки зору ушляхетнювання палив деоксигенацією, яка в перспективі, згідно з працею [109], після становлення і розвитку цього напрямку за масштабами зрівняється з великотоннажною переробкою нафти.

Додатковою причиною, на нашу думку, є розподіл газових продуктів парової газифікації біомаси. Зокрема, у праці [113] показано, що гази парової газифікації містять лише 3–4% (за об'ємом) азоту на відміну від газифікації з повітрям, коли утворюється до 50% газоподібного азоту, тому синтетичні гази парової газифікації у працях [110, 111] рекомендовано як вихідну сировину для твердооксидних паливних комірочок.

Отже, перспективність парової газифікації біомаси за суб- і надкритичних умов води не викликає сумнівів, хоча значна кількість проблем, пов'язаних з економічністю і технологічністю цього процесу, ще потребує детальних досліджень та інноваційних розробок.

1. Bender M., *Res. Conservat. and Recycl.*, 2000, **30**, 49–58.
2. Demirbas M.F., *Energy Sources, Part A*, 2006, **28**, 1181–1188.
3. Kamm B., Gruber P.R., Kamm M., *Biorefinery Industrial Processes and Products. Status and Future Directions*, Weinheim: Wiley-VCH and Co KGaA, Vol. 1 and 2, 2006.
4. http://www.shell.com/home/content/environment_society/environment/climate_change/
5. Demirbas M.F., *Energy Sources, Part B*, 2006, **1**, 421–427.
6. Mabee W.E., Gregg D.G., Saddler J.N., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005, **121–124**, 765–778.
7. Голубина Е.В., www.greenchemistry.ru/education/files/questions.pdf
8. Anastas P.T. *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York, Oxford Univ. Press, 1988.
9. Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell System Explained*, Toronto, Wiley, 2000.
10. Demirbas A., *Energy Convers. and Manag.*, 2001, **42**, 1357–1378.
11. Osamu K., Carl H.V., *Biomass Handbook*, New York, Gordon Breach Sci. Publ., 1989.
12. Zhang O., Chang J., Wang T., Xu Y., *Energy Convers. and Manag.*, 2007, **48**, 87–92.
13. Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K., *Fuel Proc. Technol.*, 2006, **87**, 461–472.
14. Huber G.W., Dumesic J.A., *Catal. Today*, 2006, **111** (1-2), 119–132.
15. Williams R.B., Jenkins B.M., Nguyen D., *Final Report, California Integrated Waste Management Board, Interagency Agreement – IWM-C0172, December*, 2003.
16. Волков В.В., Фадеев А.Г., Хотимский В.С. и др., *Росс. хим. журн.*, 2003, **47**, (6), 71–82.
17. Genon G., *Proc. of II Int. IAWQ Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste. Barcelona 15–17 June*, 1999, 282–289.
18. Vieitez E.R., Ghosh S., *Biomass and Bioenergy*, 1999, **16** (5), 299–309.
19. Yetis M., Gunduz U., Eroglu I. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2000, **25**, 1035–1043.
20. Lin C.Y., Jo C.H., *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 2003, **78**, 678–685.
21. http://www.fuelalternative.com.ua/show_analytics_phtml?id=107
22. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., *Росс. хим. журн.*, 2003, **47** (6), 48–52.
23. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., *Там же*, 2003, **47** (6), 4–11.
24. Кузнецов Б.Н., *Там же*, 2003, **47** (6), 83–91.
25. *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*. Ed. A.V. Brigwater, G. Grassi, London, Elsevier Applied Sci., 1990.
26. Кузнецов Б.Н., *Соросовский образовательный журн.*, 1996, (12), 47–55.
27. http://www.chem.asu.ru/conf-2007/pdf/kniga3/sbornik_tezis-2007-kniga-III-027.pdf
28. Brown A.L., Dayton D.C., Daily J.W., *Energy and Fuels*, 2001, **15** (5) (September/October), 1286–1294.
29. Zhang R., Ren H., Sun D., Bi J., *J. Fuel Chem. Technol.*, 2008, **36** (2), 129–133.
30. <http://orel3.rsl.ru/books07/Reports/Kislov.pdf>
31. Панцхава Е.С., *Академия энергетики*, 2005, (6), 4–7.
32. <http://www.woodbusiness.ru/article.php?id=259>
33. http://reenergy.by/index.php?option=com_content&task=view&id=89&Itemid=88888941
34. Обзор современных технологий использования биомассы, *Вестн. энергосбережения Южного Урала*, 2004, (3(14)), http://www.energoser.74.ru/Vestnik/3_2004/3_04_4.htm
35. <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/50.html>
36. Беляев А.А., *Газификация высокозольных топлив в кипящем слое: учеб. пособие*. – Москва: МЭИ, 2006.
37. Yesodharan S., *Curr. Sci.*, 2002, **82** (9), 1112–1122.
38. Bjorklund A., Melaina M., Keoleian G., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26** (11), 1209–1221.
39. Bhandarkar P.G., *Chem. Ind. Dig.*, 2001, 14 (3), 62–71.
40. *Биомасса – доступная возобновляемая энергия*, <http://www.budynok.kiev.ua/енергия-из-биомассы>
41. Demirbas M.F., *Energy Sources, Part A*, 2007, **29**, 303–312.
42. Balat M., *Energy Sources, Part A*, 2008, 30, 620–635.
43. Yaman S., *Energy Convers. and Manag.*, 2004, **45**, 651–671.
44. Demirbas A., *Energy Educ. and Sci. Technol.*, 2000, **5**, 21–45.
45. Rydholm S.A., *Pulping Processes*, New York, Wiley, 1965.
46. Scurlock J. *Bioenergy Feedstock Characteristics*, http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/biochar_factsheet.html
47. *Занаци торфу в світі та в Україні*, <http://richland.net.ua/articles/1>
48. Hashem A., Akasha R.A., Ghith A., Hussein D.A., *Energy Educ. Sci. Technol.*, 2007, **19**, 69–86.
49. http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/biologiya/TSELLYULOZA.html?page=0,0#part-119

50. Demirbas A., *Progr. Energy and Combust. Sci.*, 2007, **33**, 1–18.
51. Demirbas A., *Energy Sources, Part B*, 2007, **2**, 391–401.
52. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., *Energy Fuels*, 2006, **20**, 848–889.
53. Demirbas A., *Energy Convers. and Manag.*, 2000, **41**, 533–446.
54. Demirbas A., *Energy Sources, Part B*, 2008, **3**, 177–185.
55. Лисовский Е. *Интернет-газета NewsLab.ru*, 8.04.2010, <http://www.newslab.ru/blog/310819>.
56. Feldman D., Banu D., Natansohn A., Wang J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **42**, 1537–1550.
57. Demirbas A., *Energy Sources, Part A*, 2008, **30**, 27–37.
58. Понятие “биомасса”. Свойства твердого биотоплива: цифры и факты, <http://www.agrotoplivo.ru/biomassa.html>.
59. Вихтман В., Таннебергер Ф., Использование растительной биомассы на повторно заболоченных торфяниках как вклад в сохранение климата и биологического разнообразия в Беларуси – декабрь, 2009, http://www.succowstiftung.de/tl_files/pdfs_downloads/Berichte/Wichtmann&Tanneberger_biomass%20study%20BY_2009_RU_300dpi.pdf.
60. Prins M., Ptasiński K., Janssen F., *Energy*, 2007, **32** (7), 1247–1259.
61. Bauen A., *Biomass Gasification, Encyclopedia of Energy*, Ed. C.J. Cleveland, Amsterdam, Elsevier, 2004. – Vol. 1.
62. Hos J.J., Groeneveld M.J., *Biomass Gasification, Biomass: Regenerable Energy*, Eds. D.O. Hall, R.P. Overend, Chichester, UK, Wiley and Sons, 1987.
63. Шмидт Ю. *Окись углерода, ее значение и применение в технической химии*, Москва, ОНТИ, 1936, 31–41.
64. Гойрах И.М., Пинягин Н.Б., *Химия и технология искусственного жидкого топлива*, Москва, Гостоптехиздат, 1954.
65. Radmanesh R. Biomass Gasification: a Route toward Fuel and Energy, Queen’s Univ., October 23, 2008, <http://www.chemeng.queensu.ca/courses/integratedDesign/Resources/documents/BiomassGasificationforQueensU-RaminRadmanesh.pdf>.
66. Гелетуа Г.Г., Железная Т.А., *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 1998, (2), 21–30.
67. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К., *Синтезы на основе оксидов углерода*, Москва, Химия, 1987.
68. Кузнецов Н.Б., Щипко Л.В. *Одностадийный процесс получения метана газификацией отходов переработки древесины*, http://incot.ru/www/docs/exh_acc/09_waste_tech/26_15.pdf.
69. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, 1979, (1), 80.
70. Загрудинов Р.Ш., дис. ... канд. техн. наук, Барнаул, 2008.
71. Котлер В.Р., Рябов Г.А., *Газификация твердого топлива, Технологии сжигания органических топлив на ТЭС со сниженным уровнем образования вредных выбросов в атмосферу*, <http://nst.e-apbe.ru/book/1.5.2.pdf>.
72. *Химические вещества из угля*, Под ред. Ю. Фальбе, Москва, Химия, 1980.
73. *Gas Eng. and Manag.*, 1976, **16** (9), 336.
74. Зеленский В.Ф., Олейчук Н.П., Зима Г.В., *Вопр. атом. науки и техники*, 2009, (2), 144–150.
75. Cormier G.M., Rusu J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, **34**, 2798–2803.
76. Hofbauer H., *Possible Role of Gasification in Biorefineries*, http://www.energytech.at/pdf/biorefinery_hofbauer.pdf.
77. Гребенник В.Н., Пономарёв-Степной Н.Н., Лебедев В.В., Давыдов В.П., *Атомно-водородная энергетика и технология*, Москва, Энергоиздат, 1982, Вып. 4, 23–59.
78. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю. и др., *Химия твердого топлива*, 2007, (4), 29–38.
79. Kruse A., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **47**, 391–399.
80. Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, **56**, 171–186.
81. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefin.*, 2008, **2**, 254–265.
82. Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, 2002, (418), 964–967.
83. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environ. Sci.*, 2008, (1), 32–65.
84. Antal M.J., Allen S.G., Schulman D. et al., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 4040–4053.
85. Yamamura T., Mori T., Park K.C. et al., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **51** (1), 43–49.
86. Roubaud A., Moussiere S., Fournel B., Boissonet G., *The Papers of 16th World Hydrogen Energy Conf. (WHEC-16), 13–16 June 2006, Lyon, France*, <http://hydrogen-ambassadors.org/meet-aae/lyon2006.inlex.php>.
87. Boukis N., Galla U., Muller H., Dinjus E., *The Papers of 15th Eur. Conf. and Exhibit.*, 2007, 1013.
88. Boukis N., Galla U., D’Jesus P., Dinjus E., *The Papers of Joint 20th AIRAPT-43rd EHPRG*, 2005.
89. Boukis N., Galla U., Diem V. et al., *Chemical Engineering Transactions*, Ed. S. Pierucci, 2004, **4**, 131–136.
90. Boukis N., Galla U., Müller H., Dinjus E., *15th Eur. Biomass Conf. and Exhibit.*, Germany, Berlin, 7–11 May 2007, 1013–1016.
91. Lu Y., Guo I., Zhang X., Yan Q., *Chem. Eng. J.*, 2007, **131**, 233–244.
92. Elliot D.C., Sealock L.J., Baker E.G., *Industr. and Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 1542–1548.
93. Modell M., *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Eds. R.P. Overend, T.A. Milne, L.K.

Mudge, 1985, 95.

94. Osada M., Sato T., Watanabe M. et al, *Combust. Sci. and Technol.*, 2006, **178**, 537–552.

95. Xu X., Matsumura Y., Stenberg J., Antal M.J.J., *Industr. And Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 2522–2530.

96. Antal M.J.J., Xu X., *Environ. Progr.*, 1998, **17**, 215–220.

97. Nakamura A., Kionaga E., Yamamura Y. et al., *J. of Chem. Eng. Japan*, 2008, **41**, 433–440.

98. Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B., *Industr. and Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 3574–3579.

99. Kersten S.R.A., Potic B., Prins W., VanSwaaij, *Ibid.*, 2006, **45**, 4169–4177.

100. Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E., *Ibid.*, 2003, **42**, 728–735.

101. Demirbas A., *Progr. Energy and Combust. Sci.*, 2005, **31**, 305–315.

102. Fernando S., Adhikari S., Chandrapal C., Murali N., *Energy and Fuels*, 2006, **20**, 1727–1737.

103. Savage P.E., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **47**, 407–414.

104. Kritzer P., Boukis N., Dinjus E., *Corrosion*, 2000, **56**, 1093–1104.

105. Faaij A.P.C., *Energy Policy*, 2006, 322–342.

106. Faaij A., *Mitigation and Adaptat. Strategies Global Change*, 2006, 343–375.

107. Kirkels A.F., Verbong G.P.J., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15** (1), 471–481.

108. Labastida R.R., *BTL Investment Trends and Levelled Costs of Production*, Bloomberg New Energy Finance, 2010.

109. Пармон В.Н., *Материалы I Науч. Конф. фонда “Сколково”*, Санкт-Петербург, 24–25 мая 2011, <http://www.skolkovoconference.ru>

110. Seitarides Th., Athanasiou C., Zabaniotou A., *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2008, **12**, 1251–1276.

111. *Influence of Fuel Composition on Solid Oxide Fuel Cell Hybrid System Layout and Performance*, Austria, Vienna, 2004. – ASME Turbo Expo GT2004-53853.

Надійшла до редакції 22.06.2011 р.

Гидротермальная газификация лигноцеллюлозной биомассы в газовое сырье для производства моторных топлив II поколения

Р.В. Корж

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Обзор посвящен исследованию первой стадии газификации лигноцеллюлозной биомассы в жидкие топлива II поколения или их компоненты. Приведена характеристика лигноцеллюлозной биомассы, рассмотрены общие вопросы традиционных процессов газификации на примере угля и инновационных гидротермальных пилотных технологий на примере биомассы, достижения лабораторных исследований превращения модельных соединений биомассы, оценены перспективность, преимущества и проблемы гидротермальной газификации лигноцеллюлозной биомассы с целью получения водородсодержащего газового сырья для производства моторных топлив.

Hydrothermal Gasification of Lignocellulose Biomass into Gaseous Feedstock for the 2nd Generation Motor Fuels Production

R.V. Korzh

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-04-95*

The review is focused on the first stage investigation of the double-stage thermo-chemical conversion of lignocellulose biomass for the 2nd generation fuels production. The lignocellulose mass characteristics have been listed, the general issues of conventional gasification processes through the example of coal and innovative hydrothermal pilot technologies through the example of biomass, as well as progress of laboratory studies on conversion of biomass model compounds have been reviewed. The viability, advantages and challenges of the hydrothermal gasification of lignocellulose biomass for obtaining of hydrogen containing gaseous feedstock for motor fuels production have been estimated.

Одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом на $V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -катализаторах

Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, З.Г. Піх

*Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80*

Досліджено вплив вмісту промотуючої добавки (оксиду цинку) на реакцію конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі на $V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO/SiO_2$ -катализаторі. Встановлено оптимальні умови отримання метакрилової кислоти.

Метакрилова кислота (МАК) є цінним продуктом в промисловості органічного синтезу. Основними напрямками використання МАК є виробництво різноманітних полімерних матеріалів (органічного скла, оптоволоконних кабелів), бетону, лакофарбових і пігментних матеріалів тощо [1]. Широка сфера застосування продуктів на основі МАК зумовлює щорічний ріст попиту на неї. Одним із перспективних методів отримання акрилатів і МАК, зокрема, є альдольна конденсація пропіонової кислоти (ПК) з формальдегідом (ФА) в газовій фазі на твердих катализаторах. Проте цей метод наразі не є промислово впровадженим через низьку ефективність відомих на сьогодні катализаторів процесу конденсації ПК з ФА [2].

Метою роботи було розробити більш активні та селективні катализатори процесу конденсації промотуванням відомих каталітичних систем.

За основу взято каталітичну систему кислотного типу складу $V_2O_3 - P_2O_5/SiO_2$ [3]. Використання такого катализатора за еквімолярного співвідношення реагентів дає змогу отримувати МАК з виходом 21,0 % при селективності її утворення 71,2 % і конверсії ПК 29,5 %. На такій каталітичній системі утворення цільового продукту – МАК – відбувається на кислотних центрах помірної сили, тоді як на сильних кислотних центрах можуть відбуватись побічні перетворення вихідних речовин або продуктів реакції, що зумовлює відносно низьку селективність. У зв'язку з цим було вирішено промотувати даний катализатор оксидом цинку, який виявляє слабоосновні властивості і може блокувати сильні кислотні центри, що підвищить селективність реакції. Склад катализаторів наведено в табл. 1.

Процес здійснювали в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром катализатора в інтервалі температур 563–683 К і при тривалості контакту 12 с. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом. Єдиним побічним продуктом за вказаних умов проведення реакції є діетилкетон – продукт конденсації двох молекул ПК між собою.

В процесі дослідження конденсації ПК з ФА на $V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -катализаторах встановлено, що збільшення вмісту ZnO в катализаторі незначно впливало на конверсію ПК у всьому інтервалі температур (табл. 2.).

Деяко вищу конверсію ПК досягали на катализаторі з атомним співвідношенням $Zn/P = 0,3$ (K_2), максимальне значення якої становило 61,8 % за температури 683 К. Зі зниженням температури конверсія ПК рівномірно зменшувалась і на цьому ж катализаторі при 563 К становила 34,2 %.

Селективність утворення МАК мало залежить від вмісту цинку в катализаторі (табл. 2). Порівняно високу селективність за цільовим продуктом (понад 85,5 %) одержано в температурному інтервалі 563–593 К. Максимальна селективність утворення МАК становила 94,4 % на катализаторі K_2 (температура – 563 К, конверсія ПК – 34,2 %). На всіх досліджених катализаторах селективність утворення МАК за температури реалізації процесу понад 593 К різко знижувалась і при 683 К на катализаторі K_3 становила лише 32 %.

Щодо виходу МАК на каталітичних системах, промотованих оксидом цинку, то залежності виходу від вмісту цинку мають максимум на катализаторі з атомним співвідношенням $Zn/P = 0,3$ (K_2) при здійсненні процесу в діапазоні 563–653 К (рисунок).

Вищий вихід ненасиченої кислоти (39,0 %) при селективності утворення МАК 92,0 % одержано за температури 593 К. Також порівняно високий вихід цільо-

Таблиця 1. Склад катализаторів

Катализатор	Компоненти	Атомне співвідношення В : Р : Ме
K_1	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 0,1
K_2	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 0,3
K_3	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 0,6
K_4	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 1,0

Примітка. Як носій використано силікагель марки КСС-3.

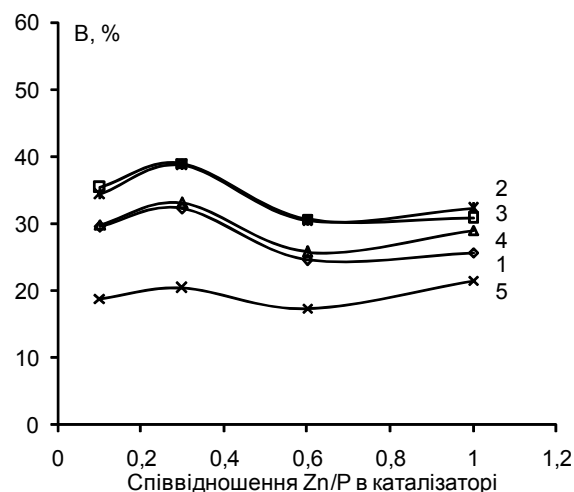
Таблиця 2. Вплив вмісту цинку на каталітичні властивості $B_2O_3-P_2O_5-ZnO$ каталізаторів в процесі альдольної конденсації ПК з ФА в газовій фазі ($\tau_k = 12$ с, співвідношення ПК:ФА = 1:1)

T, K	Атомне співвідношення Zn/P	$X_{ПК}$, %	$S_{МАК}$, %	$B_{МАК}$, %
563	0,1	31,8	93,0	29,8
	0,3	34,2	94,4	32,3
	0,6	27,1	90,9	24,6
	1	30,0	85,6	25,7
593	0,1	39,0	90,7	35,4
	0,3	42,4	92,0	39,0
	0,6	34,4	89,3	30,7
	1	36,0	85,5	30,8
623	0,1	44,1	78,0	34,4
	0,3	48,0	80,7	38,7
	0,6	40,7	74,8	30,4
	1	42,7	75,4	32,2
653	0,1	52,0	57,5	29,9
	0,3	55,9	59,3	33,1
	0,6	46,3	55,7	25,8
	1	48,2	60,2	29,0
683	0,1	57,5	32,8	18,9
	0,3	61,8	33,0	20,4
	0,6	54,4	32,0	17,4
	1	56,0	38,5	21,6

Примітка. τ_k – тривалість контакту; $X_{ПК}$ – конверсія ПК; $S_{МАК}$ – селективність утворення за МАК; $B_{МАК}$ – вихід МАК за ПК

вого продукту (38,7 %) отримано на цьому ж каталізаторі при 623 К. Найнижчий вихід (17,4 %) зафіксовано на каталізаторі K_3 при 683К.

Таким чином, промотування каталізатора на основі оксидів бору та фосфору оксидом цинку збільшило селективність утворення метакрилової кислоти за оптимальних умов на 20,8 %, при цьому її вихід зріс



Вплив складу $B_2O_3-P_2O_5-ZnO$ -каталізатора на вихід МАК (B , %) за температури 563 – 683 К: 1 – 563, 2 – 593, 3 – 623, 4 – 653, 5 – 683 К; тривалість контакту – 12 с

майже вдвічі. Найкращі результати отримано при такому вмісті промотора, за якого атомне співвідношення Zn/P становило 0,3 (K_2). Встановлено оптимальну температуру одержання метакрилової кислоти – 593 К, коли вихід МАК становить 39 % при селективності її утворення 92,0 % за конверсії пропіонової кислоти 42,4 %.

1. Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi, *Pat.* JP2009144009 JP, Publ. 02.07.2009.

2. Koichi Nagai, *Appli. Catal. A: General*, 2001, **221**, iss. 1–2, 367–377.

3. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2009, (3), 35–36.

Надійшла до редакції 16.11.2011 р.

Получение метакриловой кислоты конденсацией пропионовой кислоты с формальдегидом на $B_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -катализаторах

Р.В. Небесный, В.В. Ивасив, В.М. Жизневский, З.Г. Пих

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12;
тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80*

Исследовано влияние содержания промотирующей добавки (оксида цинка) на реакцию конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом в газовой фазе на $B_2O_3-P_2O_5-ZnO/SiO_2$ -катализаторе. Установлены оптимальные условия получения метакриловой кислоты.

Methacrylic acid obtaining by condensation of propionic acid with formaldehyde on $B_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -catalysts

R.V. Nebesnyi, V.V. Ivasyv, V.M. Zhyznevskiy, Z.G. Pikh

*National university "Lviv Polytechnic",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine;
tel.: (032) 258-27-58, fax: (032) 258-26-80*

The effect of promoting additive content (zinc oxide) on the condensation reaction of propionic acid with formaldehyde in the gas phase on $B_2O_3-P_2O_5-ZnO/SiO_2$ catalyst has been investigated. The optimum conditions for methacrylic acid obtaining on $B_2O_3-P_2O_5-ZnO/SiO_2$ catalyst have been found.

Деактивація цеоліту HY із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею в реакції крекінгу пентену-1

Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко, М.М. Демиденко,
К.І. Патриляк, І.А. Манза, Л.К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ 94, вул. Мурманська, 1; тел.: (044)559-71-60;
тел./факс: (044)559-98-00

Отримано два зразки цеоліту HY, в одному з яких селективно знекислотнено зовнішню поверхню цеолітних кристалів. Мікроімпульсним методом зразки дезактивовано в реакції крекінгу пентену-1. Знайдено, що зразок зі знекислотненою зовнішньою поверхнею дезактивується значно повільніше, ніж зразок зі збереженою зовнішньоповерхневою кислотністю.

Карбоній-іонні перетворення вуглеводнів на твердих катализаторах кислотної природи супроводжуються паралельним утворенням коксу, який, блокуючи активні (кислотні) центри катализаторів, є негативним фактором щодо цих перетворень. Для зменшення негативного впливу коксу на перебіг відповідних процесів провідні лабораторії світу вивчають процеси дезактивації [1]. В ІБОНХ НАН України розвинуто підходи до підвищення ефективності кислотних цеолітів у реакціях алкілування ізобутану бутенами і диспропорціонування толуолу до бензолу й *para*-ксилолу селективним знекислотненням зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. В ідеалі така процедура може дати змогу цілком уникнути формування зовнішньоповерхневих коксових відкладень із сировинних олефінів, а отже, і блокування внутрішньопористої активної поверхні цеоліту для доступу молекул реагуючих речовин у випадку реакції алкілування або ж небажаної зовнішньоповерхневої ізомеризації цільового *para*-ксилолу у разі диспропорціонування толуолу.

Однак найважливішою серед карбоній-іонних реакцій є реакція крекінгу, оскільки вона лежить в основі провідного процесу нафтопереробки – каталітичного крекінгу. В результаті інтенсивного коксоутворення тривалість роботи циркулюючого в системі реактор-регенератор мікросферичного катализатора, активна фаза якого є переважно водневою формою фожазиту HY, становить усього 3–4 с за тривалості регенерації 20–30 хв. З наведеного зрозуміло є значущість подовження тривалості роботи цього катализатора без регенерації.

Мета даної роботи – поширити підхід до підвищення ефективності кислотних цеолітів, як катализаторів карбоній-іонних перетворень вуглеводнів, дезактивацією зовнішньої поверхні цеолітних кристалів на реакцію каталітичного крекінгу.

Об'єктом дезактивації було вибрано цеоліт HY, в ролі дезактивуєчого агента – пентен-1, а саму дезакти-

вацію проводили мікроімпульсним експрес-методом, тонко і контрольовано завдяки подачі на цеоліт невеликих доз вуглеводня. Пентен-1 як дезактивуєчий агент є, на наш погляд, оптимальним, оскільки саме олефіни, хоч і представлені в реакційній системі реального процесу крекінгу в порівняно невеликих концентраціях, числяться серед найбільш коксотворних компонентів. А невеликі їх концентрації у реальному реакційному середовищі забезпечуються в мікроімпульсній моделі малим розміром вуглеводневих доз і розбавленням їх газом-носієм. Такі умови здатні забезпечити оптимальну швидкість блокування активних центрів коксом, коли, з одного боку, не втрачається контрольованість процесу, з іншого – дезактивація зразка до належних ступенів досягається в межах розумного часу.

Водневу форму цеоліту Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$, виробництво АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, Росія за ТУ 38.102168–85) використовували як таку (зразок 1), так і зі знекислотненою зовнішньою поверхнею мікрочастин (зразок 2).

Зразок 1 тримували одноразовим обміном катіонів Na^+ вихідного цеоліту з поданими вище характеристиками на катіони NH_4^+ із 3М розчину нітрату амонію при 85 °С за співвідношення тверда : рідка фази 1 : 10 з наступним прожарюванням упродовж 3 год при 600 °С. Ступінь декатіонування становить 80 ± 3 % обмінної ємності.

Селективне знекислотнення зовнішньої поверхні з тампонуванням внутрішньопористого цеолітного об'єму в процесі синтезу зразка 2 проводили заміною атомів зовнішньоповерхневого алюмінію як потенційного носія кислотності на кремній, вдаючись до процедури силіціювання з використанням пароподібного тетрахлориду кремнію. В ролі тампонуєчого агента, який обмежував процес ізоморфного заміщення лише зовнішньою поверхнею кристалів, застосовували хлорид натрію. Масова частка NaCl, що ним заповнювали мікропори цеоліту перед обробкою SiCl_4 , становила 18,6 %.

Силіціювання вихідного NaY з тампонованою пористою структурою проводили за статичних умов у корозійностійкому титановому автоклаві об'ємом 130 см³, в якому окремо встановлювали дві пірекссові ємності: одну – об'ємом 18 см³ з SiCl₄, другу – об'ємом 80 см³ з наважкою дегідратованого (380 °C, 2 год) цеоліту. Реагент брали у мольному співвідношенні до числа зовнішньоповерхневих атомів алюмінію 1 : 1. Автоклав швидко герметизували, підвішували в розміщеній вертикально трубчастій електропечі й витримували за кімнатної температури впродовж 24 год. Відтак піднімали температуру до 250 °C зі швидкістю 1–3 град/хв і витримували протягом 2 год, після чого автоклав охолоджували, цеоліт відмивали дистильованою водою від аніонів Cl⁻ і сушили на повітрі. Отриману форму з деалюмінованою зовнішньою поверхнею кристалів переводили у водневу, тобто у зразок 2, так, як описано вище при одержанні зразка 1. При цьому зовнішня поверхня, позбавлена алюмінію, не сприймала катіонів NH₄⁺, а отже, на ній не виникали кислотні гідроксили. Останні прищеплювались лише на внутрішньопористій поверхні зразка.

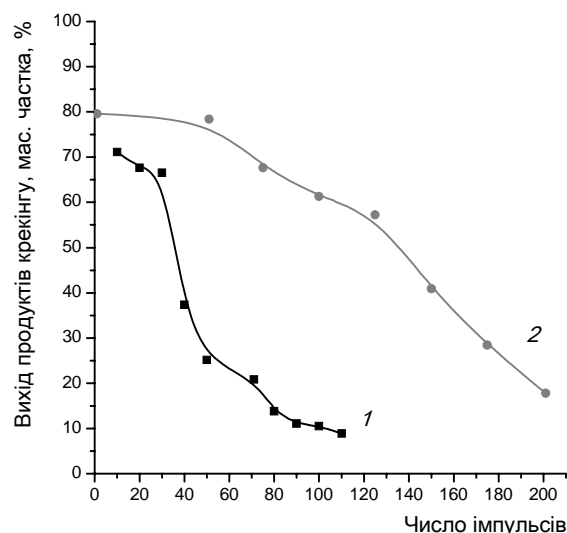
Катіонний склад синтезованих зразків контролювали хімічним аналізом на вміст алюмінію і за результатами спектрофотометрії полум'я на вміст натрію.

Використовуваний в ролі дезактивуючого агента пентен-1 кваліфікації х.ч. вміщував у вигляді домішки ~ 1 % пентену-2.

Синтезовані зразки дезактивували за атмосферного тиску на мікроімпульсній установці, яка складається з реакторного блоку із системами регулювання й контролю температури, з системи подачі водню і вловлювання продуктів перетворення, а також хроматографічного блоку з полум'яно-іонізаційним детектором. Температура дезактивації – 500 °C, швидкість подачі газу-носія (гелію) – 10 мл/хв.

Зразок (100 мг) розміщували в реакторі, активували впродовж 1 год при 500 °C в потоці гелію. Відтак імпульсами по 1 мкл подавали пентен-1 з інтервалом у 5 хв. Через певне число імпульсів (10–25) продукти реакції вловлювали протягом 15 хв при –196 °C і термічним імпульсом переводили на колонку серійного хроматографа "Цвет-104" для аналізу. Аналізували за таких умов: температура колонки – 90 °C, температура випарувача – 50 °C, швидкість газу-носія – 130 мл/хв.

З самого початку конверсія пентену-1 проходить у напрямках як крекінгу, так і ізомеризації подвійного зв'язку. Останнє перетворення веде до пентену-2, причому ізомеризація продовжується й тоді, коли катализатор практично втратив крекуючу активність. Воно й зрозуміло: крекінг, тобто розрив хімічного зв'язку, потребує затрати високої енергії на фоні незначної енергії переміщення подвійного зв'язку, а тому в результаті втрати активними центрами кислотної сили з причини блокування їх коксовими молекулами реакція крекінгу



Вихід продуктів крекінгу пентену-1 залежно від числа імпульсів для зразків 1 (крива 1) і 2 (крива 2)

затухає, тоді як ізомеризація продовжується.

На рисунку наведено результати дослідів з дезактивації зразків 1 і 2 у вигляді залежностей виходу продуктів крекінгу від числа поданих імпульсів олефіну.

Якщо для зразка 1 вихід продуктів крекінгу зменшився приблизно від 72 до 10 % в результаті подачі 110 імпульсів пентену-1, а різке зниження його активності мало місце вже після 30-го імпульсу, то для зразка 2 після подачі 110 імпульсів дезактивуючого агента спостерігали доволі плавне зменшення виходу продуктів крекінгу від початкових 80 до 65 %. Лише після подачі 110 імпульсів пентену-1 швидкість зниження активності зразка 2 дещо зросла, але далеко не так катастрофічно, як це має місце для зразка 1 вже після імпульсу 30.

Отримані дані не є достатньо повними: їх необхідно було б поєднати з кількісною оцінкою розподілу утвореного коксу на зовнішній поверхні і всередині пористої структури для обох зразків з використанням методу дискретно-послідовного мікроокиснення коксу [4]. Особливо це стосується зразка 2: в результаті такого дослідження можна було б судити, чи його дезактивація пов'язана з граничним заповненням пористої структури коксовими відкладами, чи з недостатнім ступенем знекислотнення зовнішньої поверхні, а тому триваючим на ній коксоутворенням і, як наслідок, блокуванням входів до цеолітних порожнин з нереалізованим ресурсом активності катализатора.

Тим не менш, з наведених даних позитивний вплив дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту H_Y на тривалість його роботи в крекінзі пентену-1 є очевидним, що дає підстави говорити про знекислотнення зовнішньої поверхні цеолітних кристалів як ефективний метод підвищення ефективності цеолітів як катализаторів карбоній-іонних процесів. Проблема полягає в досягненні якомога повнішого селективного знекислотнення

зовнішньої поверхні для максимального переведення реакції у внутрішньопористий простір цеолітних структур з максимальним виявленням специфіки каталітичної дії цеолітів.

1. Bauer F., Karge H.G., in: *Molecular Sieves – Science and Technology. Characterization II*, 2006, Vol. 5, 249.

2. Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк Л.К.,

Патриляк К.І., *Химия, физика и технология поверхности*, 2008, Вып. 14, 429.

3. Волошина Ю.Г., Иваненко В.В., Патриляк Л.К. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2009, **45** (2), 108.

4. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В. и др., *Ibid.*, 2010, **46** (4), 245.

Надійшла до редакції 14.11.2011 р.

Деактивация цеолита HY с селективно обескисленной внешней поверхностью в реакции крекинга пентена-1

Ю.Г. Волошина, А.П. Пертко, М.Н. Демиденко,
К.И. Патриляк, И.А. Манза, Л.К. Патриляк

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044)559-71-60*

Получены два образца цеолита HY, в одном из которых внешняя поверхность цеолитных кристаллов селективно обескислена. Микроимпульсным методом образцы дезактивированы в реакции крекинга пентена-1. Найдено, что образец с обескисленной внешней поверхностью дезактивируется значительно медленнее, чем образец с сохраненной внешнеповерхностной кислотностью.

Deactivation of HY zeolite with selectively deacidified outer surface in pentene-1 cracking reaction

Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko, M.M. Demydenko,
K.I. Patrylak, I.A. Manza, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02660, Ukraine; Tel.: (044)559-71-60*

Two samples of HY zeolite have been synthesized. Outer surface of one of the zeolite crystals was selectively deacidified. The samples were deactivated in the pentene-1 cracking reaction via micro pulse method. It has been found that the sample with the deacidified outer surface is deactivated considerably slower than the sample with the preserved outer surface acidity.

Залежність функціональних властивостей борованих сукцинімідів від вмісту бору

В.В. Юдіна, З.С. Яворська, О.І. Сафонов, Б.М. Ярмолюк

Державне підприємство Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості "МАСМА" (ДП УкрНДІНП "МАСМА"),
Україна, 03680 Київ-142, МСП, просп. Академіка Палладіна, 46;
тел.: (044) 424-24-13, факс: (044) 424-02-64

Досліджено взаємодію поліізобутеніл-біс-сукцинімідів, одержаних на основі високореакційного поліізобутену з борною кислотою. Залежно від кількості введеного бору утворюються добавки із різними структурами: амонійні солі, поліборати і структури проміжного складу. Амонійні солі – малов'язкі, поліборатні – високов'язкі продукти. Отримані добавки досліджували на антикорозійні й протизношувальні властивості. В амонійній солі метаборної кислоти спостерігали поступове зниження корозійної активності додатку і різке зменшення діаметру сліду зношування із ростом масової частки бору в оливі. У проміжній структурі різко знижувалась корозійна активність за незначного збільшення концентрації бору. Для поліборатної структури зафіксовано найнижчу корозійну агресивність вже за мінімальної концентрації бору і значне сповільнення процесу зношування. Характер зміни властивостей залежить від співвідношення бор і основний азот в молекулі сукцинімідного додатку і є функцією зміни структури утворених продуктів.

Розвиток різних галузей техніки (авіаційної, автомобільної, суднобудування) забезпечується не лише вдосконаленням конструкцій двигунів, а й якістю мастильних матеріалів. До сучасних мастильних матеріалів належать оливи з підвищеним терміном експлуатації, що знижують зношування вузлів тертя і витрати пального, не мають негативного впливу на навколишнє середовище.

За останні роки особлива увага привертається до застосування в мастильних матеріалах борованих добавок, які навіть за незначного вмісту бору значно поліпшують протизношувальні, антифрикційні та антиокиснювальні властивості мастильного матеріалу, чим продовжують термін експлуатації останнього, зменшують витрату пального у двигунах і тим самим стають обов'язковим компонентом сучасних мастильних матеріалів [1–3].

У мастильні матеріали бор, як правило, вводять за рахунок борної кислоти (рис. 1), якою борують різні легувальні добавки. Найчастіше – це алкенілсукциніміди.

Борна кислота – безбарвна кристалічна речовина у вигляді пластинок, має шарувату триклинну ґратку, в якій молекули H_3BO_3 з'єднані водневими зв'язками у

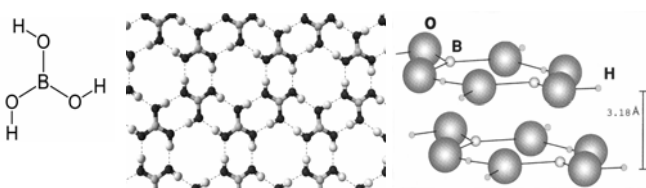
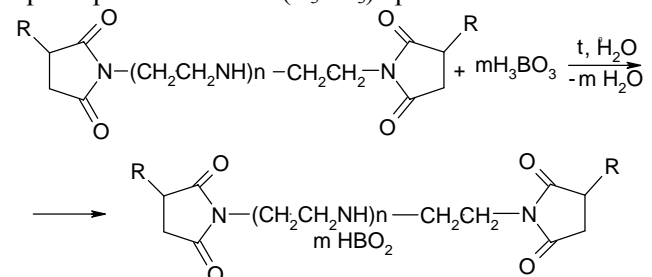


Рис. 1. Структура борної кислоти

плоскі шари, які поєднані між собою міжмолекулярними зв'язками. Оскільки відстань між шарами є відносно великою ($d = 0,318$ нм), то зв'язуючі їх міжмолекулярні сили відносно малі. За дії зовнішнього навантаження шари легко зміщуються один відносно одного. Міжмолекулярні зв'язки всередині шару не допускають контакту поверхонь тертя [4, 5]. Таким чином зменшується зношування деталей.

Для дослідження впливу бору на функціональні властивості сукцинімідних добавок у цій роботі використано поліізобутеніл-біс-сукцинімідні добавки, одержані на основі високореакційного поліізобутену молекулярної маси 1300 і тетраетиленпентаміну з 50 %-м вмістом активного компонента [6].

Поліізобутеніл-біс-сукцинімідні добавки обробляли ортоборною кислотою (H_3BO_3) при 180–200 °С:



де R – поліізобутенільний радикал з $\overline{Mn} = 1300$.

Залежно від кількості введеного бору утворюються добавки із різними структурами.

Методом потенціометричного титрування (ГОСТ 11362) встановлено прямо пропорційну залежність між масовою часткою бору і кислотним числом борованих

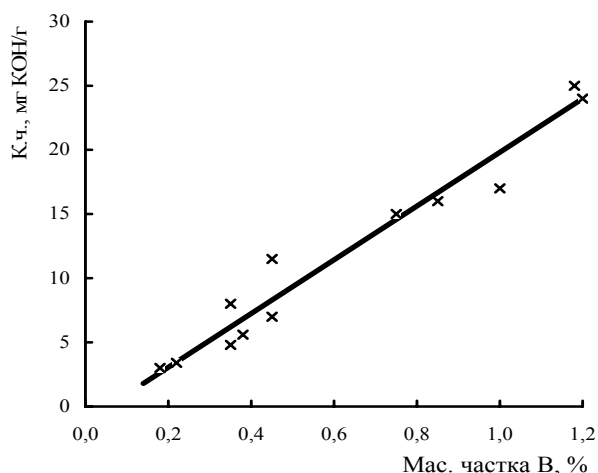


Рис. 2. Залежність між масовою часткою бору і кислотним числом (к.ч.) борованих сукцинімідів

сукцинімідів (рис. 2), що свідчить про утворення солей.

На рис. 3 наведено залежність між кінематичною в'язкістю борованого сукциніміду, кількістю основних атомів азоту в молекулі і масовою часткою введеного бору.

При введенні борної кислоти до еквімолярної кількості відносно основних атомів азоту в молекулі бісукциніміду (у використаних зразках сукциніміду кількість основних атомів азоту в молекулі становила ~ 4,5) утворюється малов'язкий продукт, що є амонійною сіллю метаборної кислоти з невеликим вмістом бору (0,2–0,8 %) (рис. 3, відрізок 1, структура 1).

Кількість борної кислоти, більша за еквімолярну, при боруванні призводить до утворення високов'язких поліборатних структур з високим вмістом бору

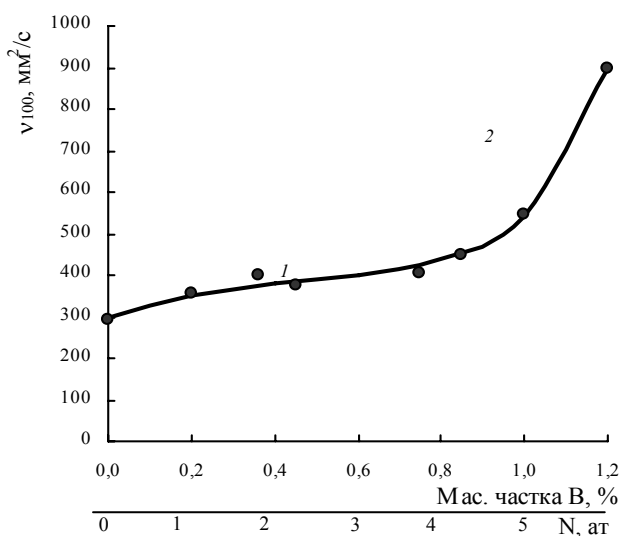


Рис. 3. Залежність між кількістю основних атомів азоту в молекулі сукциніміду і масовою часткою бору, введеного до нього, й кінематичною в'язкістю отриманого борованого сукциніміду: 1 – добавки зі структурою амонійної солі метаборної кислоти; 2 – добавки зі структурою поліборатів

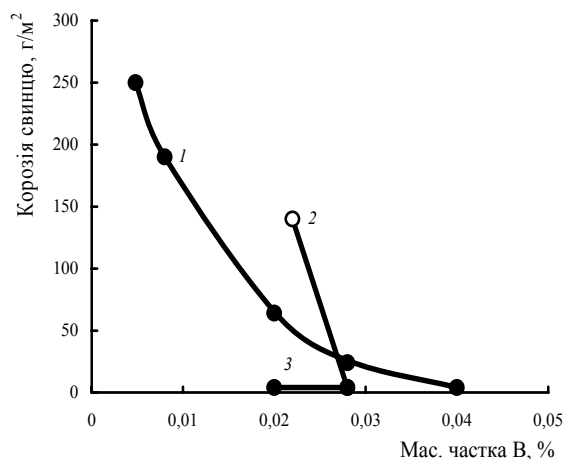
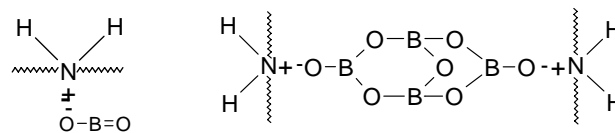


Рис. 4. Вплив масової частки бору в оливі М-11 за рахунок борованих сукцинімідних додатків на корозійність щодо пластинок із свинцю: 1 – структура амонійної солі метаборної кислоти; 2 – проміжна структура; 3 – поліборатна структура

(> 0,8 %) (рис. 3, відрізок 2, структура 2):



Структура 1

Структура 2

Точка перегину на кривій рис. 2, що відповідала вмісту бору (~ 0,8 %), еквімолярній кількості основних атомів азоту в молекулі (~ 4,5), відповідає проміжним структурам.

Отримані боровані сукцинімідні добавки досліджували на антикорозійні й протизношувальні властивості.

Антикорозійні властивості отриманих у складі оливі М-11 та И-20А додатків оцінювали на пластинках

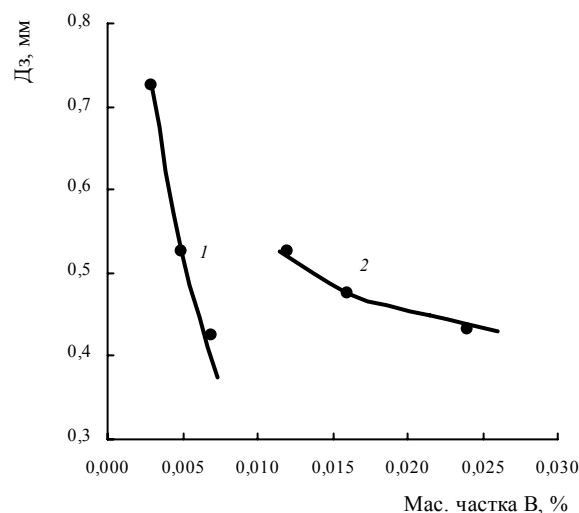


Рис. 5. Вплив масової частки бору за рахунок борованих сукцинімідів в оливі И-20А на процеси зношування на ЧКМ (1%-ві розчини у перерахунку на вміст активного компонента додатка): 1 – амонійна сіль метаборної кислоти; 2 – поліборатна структура

зі свинцю згідно з ГОСТ 20502 метод А, варіант 2 (рис. 4).

У випадку амонійної солі метаборної кислоти спостерігали поступове зниження корозійної активності додатку із ростом масової частки бору в оливі. Стосовно проміжної структури фіксували різке зниження корозійної активності при незначному збільшенні концентрації бору. Найнижчу корозійну агресивність поліборатної структури спостерігали вже при мінімальній концентрації бору.

Протизношувальні властивості (діаметр сліду зношування – D_3) олив з цими додатками досліджували на чотирикульковій машині тертя (ЧКМ) за температури (20 ± 5 °С) під час навантаження 196 Н і тривалості випробування 1 год згідно з ГОСТ 9490 (рис. 5).

Отримані результати свідчать, що для амонійної солі метаборної кислоти характерне різке зменшення діаметра сліду зношування з ростом концентрації бору, тоді як поліборатні структури значно сповільнюють цей процес.

Отже, введення бору до складу сукцинімідних додатків впливає на в'язкісні, антикорозійні й протизношувальні властивості олив з додатками. Характер зміни властивостей залежить від співвідношення бору і основного азоту в молекулі сукцинімідного додатку,

яке, в свою чергу, впливає на структуру утворених продуктів. Змінюючи це співвідношення, можна вибірково і керовано впливати на властивості синтезованих додатків і легованих ними мастильних олив.

1. Fenfang I., Boshui Ch., Weigin H., *Lubricat. Sci.*, 2001, (13), 341–347.
2. Суховерхов В.Д., Василькевич І.М., Яворська З.С., Філінова В.В., *Вопр. хімії і хім. технології*, 2006, (1), 124–130.
3. Chaudhary R., Pande P., *Lubricat. Sci.*, 2002, (14), 211–222.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И., *Общая и неорганическая химия*, Москва, Химия, 1994.
5. Реми Г., *Курс неорганической химии*, Москва, Иностран. лит., 1963.
6. Harrison J.J., Young D.C., Mayne Ch. L., *J. Org. Chem.*, 1997, (62), 693–699.

Надійшла до редакції 04.11.2011 р.

Зависимость функциональных свойств борированных сукцинимидов от содержания бора

В.В. Юдина, З.С. Яворская, О.И. Сафронов, Б.М. Ярмолук

*Государственное предприятие Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА" (ГП УкрНИИ НП "МАСМА")
Украина, 03680 Киев-42, МСП, просп. Академика Палладина 46;
тел.: (044) 424-24-13, факс: (044) 424-02-64*

Исследовано взаимодействие полиизобутирил-*бис*-сукцинимидов, полученных на основе высокорекреационного полиизобутена с борной кислотой. В зависимости от количества введенного бора образуются присадки с различными структурами: аммонийные соли, полибораты и структуры промежуточного строения. Аммонийные соли – менее вязкие, полиборатные – высоковязкие продукты. Полученные присадки исследовали на антикоррозионные и противоизносные свойства. В аммонийной соли метаборной кислоты постепенно снижалась коррозионная активность присадки и резко уменьшался диаметр пятна износа с увеличением массовой доли бора в масле. У промежуточной структуры резко снижалась коррозионная активность при незначительном увеличении концентрации бора. Для полиборатной структуры зафиксированы наименьшая коррозионная активность уже при минимальной концентрации бора и значительное замедление процесса изнашивания. Характер изменения свойств зависит от соотношения бор и основной азот в молекуле сукцинимидной присадки и является функцией изменения структуры полученных продуктов.

Borated succinimides functional properties depending on boron content

V.V. Yudina, Z.S. Yavors'ka, O.I. Safronov, B.M. Yarmoljuk

*State-owned Enterprise Ukrainian S&R Institute for Crude Oil Refining Industry "MASMA",
46, Palladin av., Kyiv-142, MSP, Ukraine, 03680, Tel.: (044) 424- 24-13, Fax: (044) 424-02-64*

Interaction of polyisobutenyl-*bis*-succinimides synthesized on the base of high reactivity polyisobutene with boric acid has been investigated. Depending on boron content different structures of additives can be obtained: ammonium salts, polyborates and intermediate structures. Ammonium salts have lower viscosity contrary to polyborates, products with high viscosity. All obtained additives have been investigated for anticorrosive and antiwear properties. In case of ammonium metaboric salt with increase of boron content wear scar diameter shrinked and corrosion activity was gradually decreasing .. In intermediate structures with insignificant boron content increase abruptly corrosion activity slump was fixed. For polyborate structure with minimum boron content. the lowest corrosion rate and significant wear activity slowdown was fixed. The pattern of properties change depends on boron-basic nitrogen ratio in succinimide additive molecule and results from the end products structure change.

Пластичні мастила з додатками графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену

І.А. Любінін¹, М.В. Курбатова¹, Л.М. Куліков², Н.Б. Кьоніг²

¹Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ, просп. Академіка Палладіна, 46; тел.: 422-72-37;

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
Україна, 03680 Київ, вул. Кржижанівського, 3; тел.: 424-22-01

Досліджено трибологічні й реологічні властивості нових мастильних композицій за участю графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену. Встановлено, що використання графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ практично не впливає на реологічні властивості мастил, але значно поліпшує їх трибологічні характеристики.

Відомо, що одним з найважливіших видів мастильних матеріалів, що забезпечують надійність і довговічність експлуатації сучасної техніки, є пластичні мастила. Враховуючи постійне вдосконалення сучасної техніки, зміну якості й складності робочих вузлів тертя, існуючі товарні змащувальні матеріали все частіше не задовольняють потреби новітньої техніки. У зв'язку з цим постає нагальна потреба вдосконалення змащувальних композицій.

Експлуатаційні властивості пластичних мастил можна суттєво поліпшити за рахунок введення до їх складу функціональних додатків і наповнювачів, загальні вимоги до яких зводяться до максимального виявлення їхніх функціональних характеристик, мінімального негативного впливу на властивості мастил.

Для поліпшення змащувальних властивостей мастил традиційно використовують мікронні порошки природного дисульфиду молібдену, який за своїми характеристиками лише за особливих умов поступається графіту чи нітриду бору [1].

Досягнення в галузі нанотехнологій стимулювали розвиток досліджень нових мастильних композицій за участі нанокристалічних антифрикційних сполук, які мають позитивний вплив на поліпшення трибологічних характеристик. Нині існують достатньо стійкі та перспективні тенденції до використання нанокристалічних антифрикційних сполук у складі мастильних ма-

теріалів нового покоління з поліпшеними трибологічними властивостями (див., наприклад, [2–5]).

У роботах [6, 7] було показано широкі можливості використання нанокристалічних шаруватих дисульфідів молібдену та вольфраму як твердомастильних додатків до мастил і олів для суттєвого поліпшення їх трибологічних властивостей.

Мета даної роботи – вивчення реологічних і трибологічних характеристик пластичних мастил за участі графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену (2H-MoS₂) на основі високотемпературних комплексно-кальцієвих, комплексно-літєєвих і бентонітових мастил з різними типами загусників для створення мастил для сучасної техніки, яка експлуатується за екстремальних температур і навантажень.

Отримання графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену

Графеноподібні наночастинок 2H-MoS₂ синтезовано методом хімічного осадження з газової фази (CVD) [8]. Середні розміри отриманих наночастинок 2H-MoS₂ у кристалографічних напрямках [013] і [110] можуть змінюватись у широких межах за рахунок нанотехнологічних чинників: $d_{[013]}=2,7(2)–4,7(2)$ нм, $d_{[110]}=8,5(4)–53(3)$ нм. Наночастинок 2H-MoS₂ мають малу товщину в результаті обмеженого пошарового самоскладання наночастинок S-Mo-S ("layer-by-layer self-assembly of ultrathin nanosheets") у процесі наносинтезу за схемою

Таблиця 1. Результати рентгенівських досліджень графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

Параметр елементарної комірки, нм		Об'єм елементарної комірки, V, нм ³	Кристаліграфічний напрямок [013]		Кристаліграфічний напрямок [110]		Кількість шарів, S-Mo-S, n
a	c		Напівширина рефлексів, H _w , рад	Середній розмір, d _[013] , нм	Напівширина рефлексів, H _w , рад	Середній розмір, d _[110] , нм	
0,3157(2)	1,232(1)	0,10634(4)	0,04466	3,7(2)	0,01884	9,4(6)	~ 6
0,3159(2)	1,232(1)	0,10647(6)	0,04405	3,7(2)	0,01646	10,7(7)	~ 6

Примітка. Випромінювання, довжина хвилі – Cu, 0,154185 нм; порошковий дифрактометр; просторова група – P6₃/mmc; структурний тип – 2H-MoS₂.

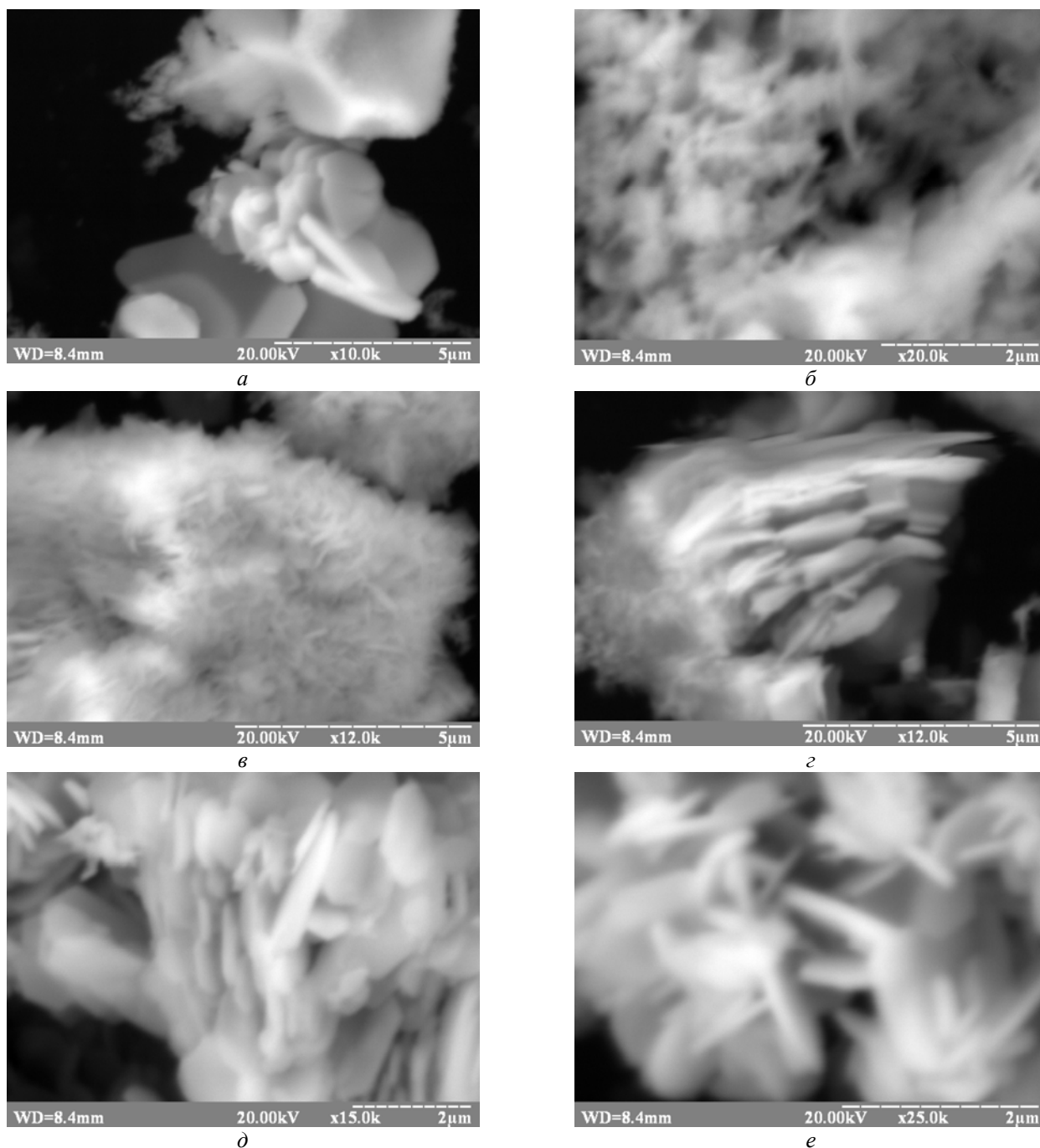


Рис. 1. Результати сканувальної електронної мікроскопії графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ (*a* – $\times 10000$; *b* – $\times 20000$, *c*, *e* – $\times 12000$; *d* – $\times 15000$; *e* – $\times 25000$)

знизу–вгору, що в цьому разі приводить до малих значень кількості наночастинок S–Mo–S (n) за товщиною пластинчатих наночастинок 2H-MoS₂ (у напрямку осі Z – параметру комірки c): $n \sim 4-8$, тобто приблизно 2–4 елементарних комірки. Лабораторна нанотехнологія отримання графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂, яка була використана на даному етапі досліджень для отримання дослідних партій, характеризується високим рівнем відтворюваності.

Рентгенофазний і рентгеноструктурний аналізи наночастинок 2H-MoS₂ виконано на автоматичному порошковому дифрактометрі HZG-4A (Cu-K α -випромі-

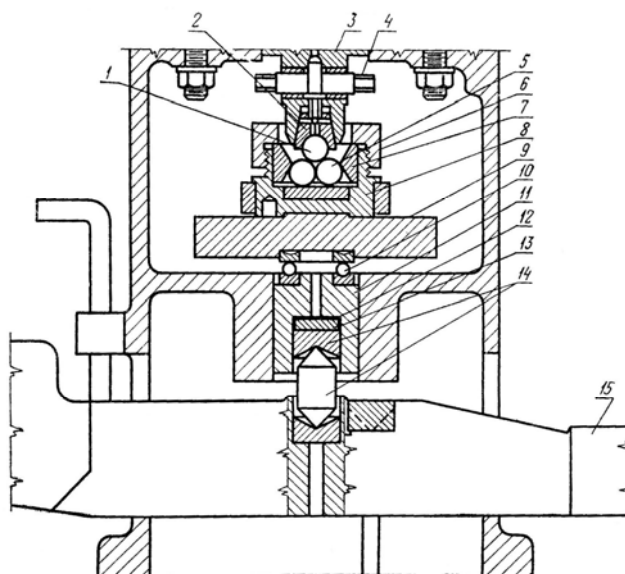
нення) з використанням повнопрофільного аналізу (метод Рітфелда) і пакета комп'ютерних програм структурних розрахунків WinCSD. Середні розміри анізотропних наночастинок у кристалографічному напрямку [013] і [110] визначали методом розширення рентгеновських ліній (формула Шерера) з урахуванням можливого впливу викривлень кристалічної структури (формула Стокса).

Електронну мікроскопію синтезованих наночастинок виконано на скануючому електронному мікроскопі (РЕМ-106 И).

За даними рентгеновських (табл. 1) і електронномікроскопічних досліджень (рис. 1) синтезовані анізот-



а



б

Рис. 2. Чотирикулькова машина тертя ЧМТ-1 (а) та її робочий вузол тертя (б): 1 – верхня кулька; 2 – патрон; 3 – шпindelь; 4 – шпилька; 5 – три нижні кульки; 6 – гайка; 7 – шайба; 8 – чашка; 9 – диск; 10 – упорний підшипник; 11 – втулка; 12 – бронзова прокладка; 13 – гумова прокладка; 14 – ножова опора; 15 – важіль змінних ваг

ропні наночастинки 2H-MoS_2 гомогенні за хімічним складом (MoS_2), структурним типом (2H-MoS_2), видом наноструктур (за вживаною термінологією – “inorganic graphene-like nanoparticles”, “2D nanostructures”, “2D nanoparticles”, “ultrathin nanosheets”, графеноподібні наночастинки, шаруваті наноструктури, “квазідвовимірні наноструктури”), характеризуються екстремально малими розмірами (порядку 1 нм) у кристалографічному напрямку [013], а також у цьому випадку й для напрямку [110], та не містять домішок сторонніх, у тому числі рентгеноаморфних, фаз, а також інших наноструктур або мікронних частинок.

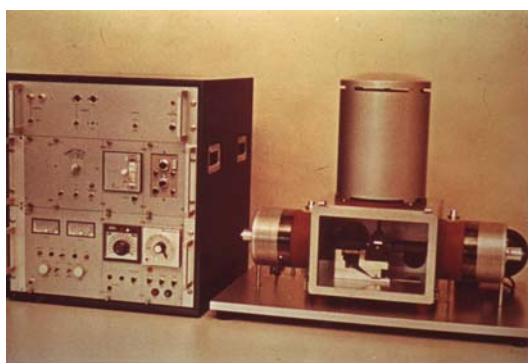
Виготовлення модельних зразків пластичних мастил із додатками графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену та вивчення їх реологічних і трибологічних властивостей

За результатами наших попередніх досліджень було зроблено висновки, що введення до складу мастил графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену

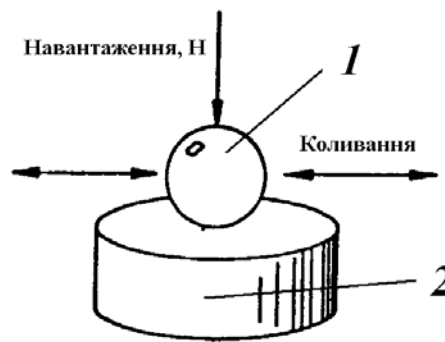
майже не впливає на їх реологічні властивості, але значно поліпшує трибологічні характеристики. Тому в подальших дослідженнях особливу увагу приділяли вивченню змін трибологічних властивостей мастил за різними методиками.

Для досліджень використовували різні за хімічним складом високотемпературні мастила (комплексно-кальцієві, комплексно-літєві, бентонітові), які найчастіше використовують як багатофункціональні в широкому інтервалі температур. Рецептури й технології їх виробництва добре відомі, тривалий час удосконалювались й модернізувались. Тим не менш на базі існуючих технологій неможливо отримати мастила з властивостями, необхідними для сучасного обладнання, тому існує потреба в радикальних змінах рецептури і технології отримання таких мастил.

Для вивчення можливості поліпшення властивостей мастил виготовлено модельні зразки високотемпературних мастил із різним концентраційним складом



а



б

Рис. 3. Машина тертя SRV (а) і схема контакту (б): 1 – кулька; 2 – диск



а



б

Рис. 4. Чотирикулькова машина тертя Falex Four-Ball Wear Test Machine (а) та її робочий вузол тертя (б)

Таблиця 2. Реологічні властивості модельних зразків мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

Мастило	Концентрація 2H-MoS ₂ , C, % (мас.)	Показник якості			
		Пенетрація при 25 °С, м, · 10 ⁻⁴	В'язкість, Па·с:		Температура крапання, °С
			0 °С, середній градієнт швидкості деформації, 10 с ⁻¹	50 °С, середній градієнт швидкості деформації, 100 с ⁻¹	
кСа-мастила					
кСа-мастило (базове)	–	360	224	30	> 250
кСа-1	2,5	354	233	28	> 250
кСа-2	5,0	339	250	35	> 250
кСа-3	7,5	320	280	37	> 250
кСа-4	10,0	304	330	48	> 250
кLi-мастила					
кLi-мастило (базове)	–	280	265	32	> 250
кLi-1	2,5	274	265	34	> 250
кLi-2	5,0	265	290	44	> 250
кLi-3	7,5	260	350	52	> 250
кLi-4	10,0	251	368	60	> 250
Бентонітові мастила					
Бентонітове мастило (базове)	–	230	–	17,8	> 250
Vn-1	2,5	228	–	19	> 250
Vn-2	5,0	218	–	23	> 250
Vn-3	7,5	215	–	24	> 250
Vn-4	10,0	208	–	29	> 250

графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂: 2,5; 5,0; 7,5; 10 % за масою. Проведено низку випробувань з вивчення трибологічних властивостей зразків мастил за стандартизованими методиками на машинах тертя: ЧМТ-1 (ГОСТ 9490), SRV (Schwingung, Reibung, Verschleiss – коливання, тертя, зношення; ASTM D 5706–97), Falex Four-ball Wear Test Machine (ASTM D 5183–95), які зображено на рис. 2–4.

Для виготовлення модельних зразків комплексно-кальцієвих і комплексно-літієвих мастил (кСа-мастила і кLi-мастила) використовували типову рецептуру та технологію виробництва. Дисперсійним середовищем слугувала нафтова індустріальна олива И-40. Процес виготовлення складався з таких технологічних стадій [9]:

- завантаження компонентів мастила;
- нейтралізація високомолекулярної кислоти (12-оксистеаринової кислоти);
- завантаження та нейтралізація розчину борної ки-

слоти (для кLi-мастила);

- випарювання реакційної і технологічної води;
- завантаження й нейтралізація терефталевої кислоти (для кLi-мастила);
- термообробка зневодненої реакційної суміші;
- ізотермічна обробка мастила;
- охолодження мастила;
- гомогенізація мастила.

Як відомо, бентонітові мастила завдяки загуснику можна використовувати у вузлах тертя, що працюють за умов екстремальних навантажень, високих температур і агресивних середовищ, але мають достатньо невисокі змащувальні властивості. Бентоніт – глина, до складу якої входять в основному монтморилоніт і полігорскіт. Бентонітові глини мають високу каталітичну активність, а також в'язучі властивості. Усі сучасні бентонітові мастила для поліпшення змащувальних властивостей містять додатки. Технологія отримання

Таблиця 3. Трибологічні властивості модельних зразків мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ (машина тертя SRV)

Мастило	Концентрація 2H-MoS ₂ , C, % (мас.)	Діаметр сліду зношування, D, мм	Кінцеве (розрахункове) значення коефіцієнту тертя, $f_{\text{ср}}$	Мінімальне і максимальне значення коефіцієнту тертя, $f_{\text{min}}/f_{\text{max}}$
кСа-мастила				
кСа-мастило (базове)	–	0,69	0,162	0,150/0,174
кСа-1	2,5	0,67	0,166	0,153/0,179
кСа-2	5,0	0,63	0,168	0,157/0,185
кСа-3	7,5	0,59	0,173	0,159/0,187
кСа-4	10,0	0,58	0,179	0,163/0,195
кLi-мастила				
кLi-мастило (базове)	–	0,89	0,143	0,132/0,154
кLi-1	2,5	0,83	0,149	0,138/0,159
кLi-2	5,0	0,74	0,155	0,147/0,162
кLi-3	7,5	0,68	0,156	0,149/0,167
кLi-4	10,0	0,61	0,164	0,153/0,175
Бентонітові мастила				
Бентонитове мастило (базове)	–	0,68	0,166	0,153/0,178
Bn-1	2,5	0,67	0,171	0,156/0,186
Bn-2	5,0	0,60	0,174	0,158/0,189
Bn-3	7,5	0,56	0,178	0,163/0,193
Bn-4	10,0	0,53	0,183	0,167/0,198

Примітка. Стандартизовані методи випробувань згідно ASTM D 5706: визначення протизношувальних характеристик за умов високочастотних лінійних коливань; машина тертя SRV; ступінчасте навантаження 100–1200 Н із кроком 100 Н; витримка 2 хв.; частота коливань 50 Гц; амплітуда 1,00 мм

бентонітових мастил складається з послідовного інтенсивного механічного диспергування загусника в середовищі оливи і відбувається за таких стадій:

- інтенсивне перемішування середовища;
- механічна обробка.

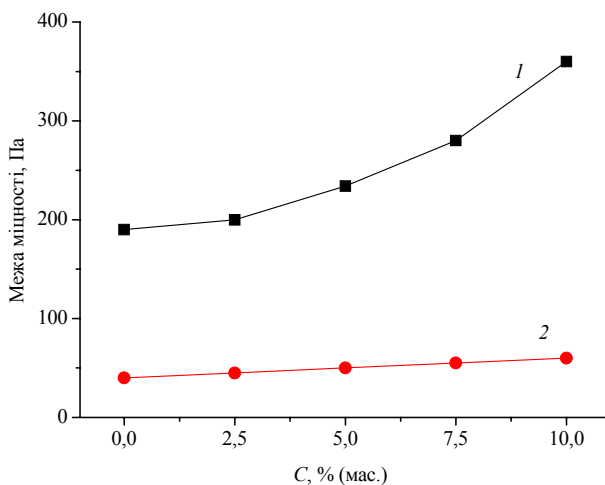


Рис. 5. Залежності межі міцності кСа-мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂. Тут і на рис. 6 і 7: 1 – за температури 20 °С, 2 – за температури 80 °С

Модельний зразок бентонітового мастила отримували з тим же дисперсійним середовищем, що і комплексні мильні мастила – нафтова індустріальна олива І-40.

Результати випробувань реологічних властивостей

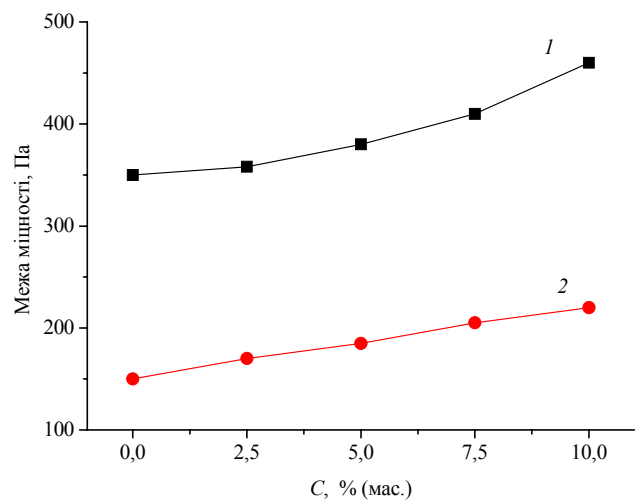


Рис. 6. Залежності межі міцності кLi-мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

Таблиця 4. Трибологічні властивості модельних зразків мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ (машина тертя Falex Four-Ball Wear Test Machine)

Мастило	Концентрація 2H-MoS ₂ , C, % (мас.)	Навантаження, за якого відбувався задир	Кінцеве (розрахункове) значення коефіцієнту тертя	Діаметр сліду зносу, мм (196 Н)
кСа-мастила				
кСа-мастило (базове)	–	1040	0,165	0,68
кСа-1	2,5	1100	0,168	0,67
кСа-2	5,0	1170	0,169	0,63
кСа-3	7,5	1230	0,175	0,57
кСа-4	10,0	1300	0,177	0,55
кLi-мастила				
кLi-мастило (базове)	–	980	0,146	0,85
кLi-1	2,5	1040	0,152	0,77
кLi-2	5,0	1100	0,157	0,75
кLi-3	7,5	1170	0,157	0,71
кLi-4	10,0	1230	0,163	0,65
Бентонітові мастила				
Бентонітове мастило (базове)	–	1650	0,167	0,68
Bn-1	2,5	1740	0,173	0,63
Bn-2	5,0	1840	0,175	0,58
Bn-3	7,5	1960	0,181	0,55
Bn-4	10,0	2070	0,186	0,51

Примітка. Стандартизовані методи випробувань згідно ASTM D 5183–95 для визначення коефіцієнту тертя: чотирьохкулькова машина тертя Falex Four-Ball Wear Test Machine (75 °С; обертання кульки 600 хв⁻¹; визначення через кожні 10 хв)

модельних зразків мастил різного типу без наповнювача й із додаванням графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену та їх трибологічні характеристики, що отримано на різних машинах тертя, наведено у табл. 2–4 і на рис. 5–10.

З отриманих даних випливає, що реологічні властивості мастильних композицій на основі високотемпе-

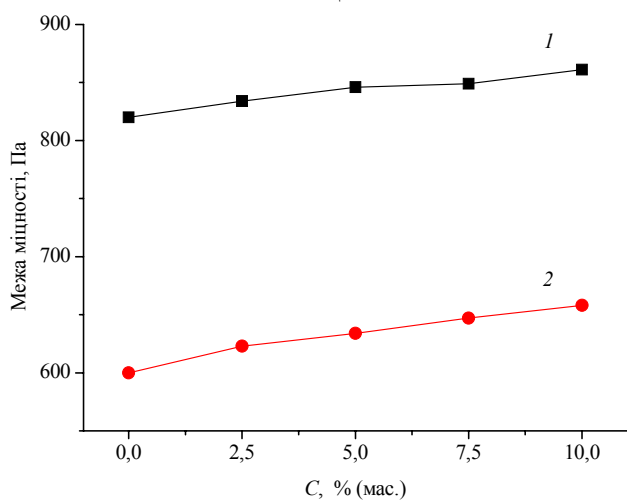


Рис. 7. Залежності межі міцності бентонітового мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

ратурних комплексно-кальцієвих, комплексно-літєвих і бентонітових мастил на різних типах загусників порівняно слабо залежать від концентрації нанокристалічного порошку графеноподібного 2H-MoS₂. Водночас трибологічні властивості зазначених мастильних композицій ефективно поліпшуються залежно від концен-

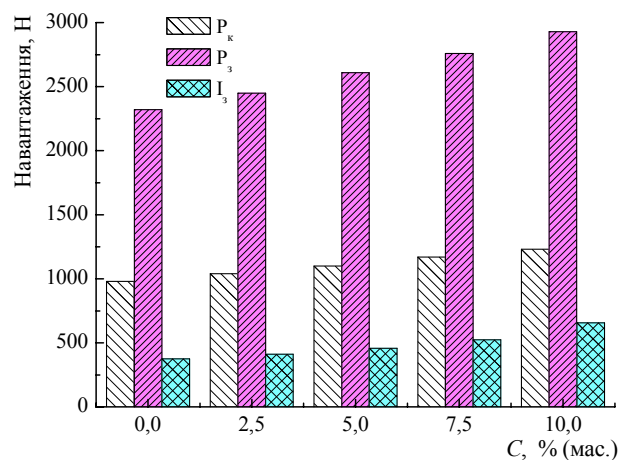


Рис. 8. Залежності трибологічних характеристик кСа-мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂. Тут і на рис. 9 і 10: P_к – критичне навантаження, P_з – навантаження зварювання, I_з – індекс задир (чотирикулькова машина тертя ЧМТ-1)

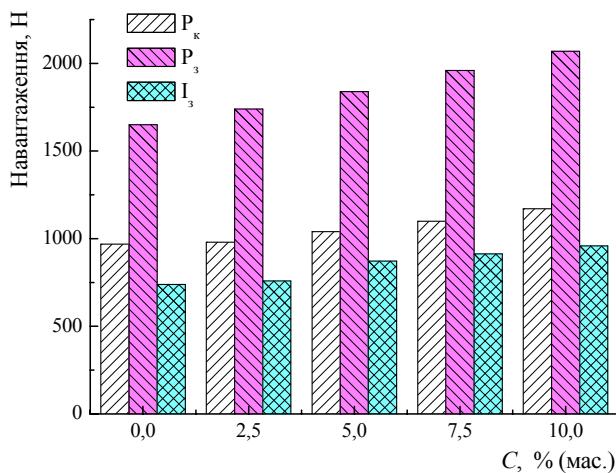


Рис. 9. Залежності трибологічних характеристик кLi-мастила від концентрації (С) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

трації графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ і можуть змінюватись у широких межах.

Варто особливо підкреслити, що отримані поліпшені значення трибологічних характеристик повинні привести до значно більшого позитивного ефекту щодо поліпшення експлуатаційних характеристик реальних вузлів тертя, для яких планується використання нових мастильних композицій.

Висновки

1. Запропоновано нові мастильні композиції за участі графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ на основі високотемпературних комплексно-кальцієвих, комплексно-літєєвих і бентонітових мастил на різних типах загусників.

2. Встановлено, що трибологічні властивості зазначених мастильних композицій суттєво поліпшуються залежно від концентрації графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ та можуть змінюватись в широких межах при незначних змінах реологічних характеристик, на підставі чого очікується значно більше поліпшення експлуатаційних характеристик реальних вузлів тертя. Результати випробувань модельних зразків високотемпературних мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ свідчать, що за їх участі можливе отримання мастильних матеріалів нового покоління з підвищеним рівнем якості.

3. Запропонований підхід дозволяє забезпечити поліпшені трибологічні й експлуатаційні характеристики вузлів тертя авіакосмічної техніки за екстремальних температур і навантажень, а також забезпечити одноразову заправку вузлів тертя й механізмів літальних апаратів на весь період їх експлуатації, уніфікувати асортимент мастил для авіакосмічної техніки з 30 до 7–10 мастил.

4. Отримані результати випробувань нових мастильних композицій за участі графеноподібних наночас-

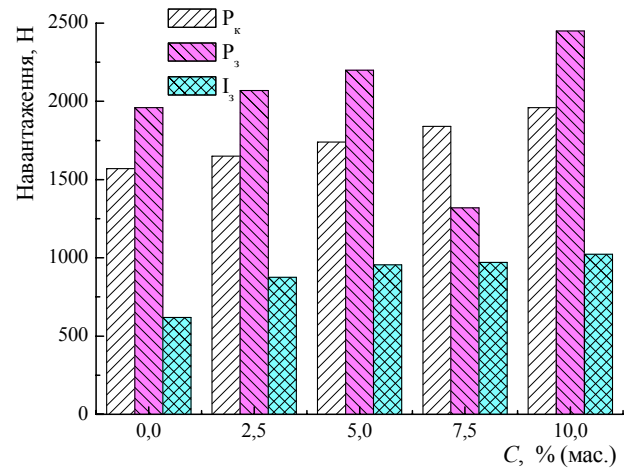


Рис. 10. Залежності трибологічних характеристик бентонітового мастила від концентрації (С) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

тинок дисульфиду молібдену можуть бути поширені на створення мастил для інших галузей промисловості: нафтогазовий комплекс, військова техніка, металургія, автомобільний і залізничний (у тому числі, швидкісний) транспорт тощо.

Автори висловлюють подяку к.х.н. Л.Г. Аксельруду (Львівський національний університет ім. І. Франка) за виконання рентгенівських досліджень.

1. Фукс И.Г., *Добавки к пластичным смазкам*, М., Химия, 1982.
2. Nanolubricants [Електронний ресурс] / Ed. Martin J.M., Ohmae N. – John Wiley & Sons, Ltd., 2008, 15–202. – Режим доступу: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470987711.fmatter/pdf>.
3. Joly-Pottuz L., Martin J.M., Dassenoy F. et al., *Appl. Phys.*, 2006, 99 (2), 023524.
4. Joly-Pottuz L., Martin J.M., Dassenoy F. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91 (15), 153107.
5. Lee C., Li Q., Kalb W. et al., *Science*, 2010, 328 (5974), 76–80.
6. Любинин И.А., Гринкевич К.Э., Шурыгина З.П., и др., *Наноструктурное материаловедение*, 2007, (1), 91–102.
7. Любинин И.А., Гринкевич К.Э., Шурыгина З.П., и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2007, 5 (1), 189–196.
8. Куліков Л.М., Кьоніг Н.Б., *Патент* 81588 України, №200702447, *Бюл.*, (1), Опубл. 10.01.2008.
9. Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.

Надійшла до редакції 04.11.2011 р.

Пластичные смазки с добавками графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена

И.А. Любинин¹, М.В. Курбатова¹, Л.М. Куликов², Н.Б. Кёниг²

¹Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев, просп. Академика Палладина, 46; тел.: 422-72-37;

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
Украина, 03680 Киев, ул. Кржижановского, 3; тел.: 424-22-01

Исследованы трибологические и реологические свойства новых смазочных композиций с участием графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена. Установлено, что использование графеноподобных наночастиц 2H-MoS₂ практически не влияет на реологические свойства смазок, но значительно улучшает их трибологические характеристики.

Greases with additions of graphene-like molybdenum disulfide nanoparticles

J. Lubinin¹, M. Kurbatova¹, L. Kulikov², N. König²

¹State-owned Enterprise Ukrainian S&R Institute for Crude Oil Refining Industry "MASMA",
Ukraine, 03680, Kyiv, Palladin av., 46, tel. 422-72-37;

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine,
Ukraine, 03680, Kyiv, Krzhizhanovsky str., 3, tel. 424-22-01

Tribological and rheological properties of new lubricant compositions with graphene-like molybdenum disulfide nanoparticles have been investigated. It has been determined that the use of graphene-like 2H-MoS₂ nanoparticles has no particular effect on rheological properties of lubricant, but improves their tribological properties.

Хімія карбокатионів: β-метильний зсув – новий тип перегрупування катионів місткових аліциклічних вуглеводнів

Є.Г. Базрій

Інститут нафтохімічного синтезу ім. А.В. Топчієва РАН,
Російська Федерація, 119991 ГСП-1, Москва, Ленінський проспект, 29;
факс: (7-495) 633-85-20

Результати попередніх досліджень автора з вивчення кінетики й механізму ізомеризації алкіладамантанів за наявності катализаторів кислотного типу вперше розглядаються як відкриття нового внутрішньомолекулярного перегрупування карбокатионів аліциклічних місткових вуглеводнів – 2,4-зсув метильної групи (β-метильний зсув). Доказом реалізації такого перегрупування карбокатионів є пряме й переважне утворення 1,4-диметиладамантану з 1,2-диметиладамантану без стадії утворення термодинамічно набагато стійкішого 1,3-диметиладамантану; пряме й безпосереднє утворення 1,3,6-триметиладамантану з 1,3,4-триметиладамантану з виключенням стадії утворення 1,3,5-триметиладамантану, а також інших ізомерів, виникнення яких неможливо пояснити лише вже відомими 1,2-метильними зсувами (α-метильними-зсувами). Перегрупування β-метильних зсувів реалізуються переважно у тих ситуаціях, коли виникають стеричні або електронні перешкоди для 1,2-зсуву метильної групи. Цілком можливо очікувати реалізацію перегрупування β-метильних зсувів при проведенні ізомерних перетворень вищих алкілдіамантоїдів (метилдіамантанів, метилтриамантанів тощо), які також містяться в нафтах й газоконденсатах, що можна використати як спосіб одержання їх термодинамічно малостійких ізомерів.

Структурні перетворення вуглеводнів під дією катализаторів кислотного типу покладено в основу багатьох промислових процесів переробки нафти і газу, таких, як ізомеризація, каталітичний крекінг, гідрокрекінг, алкілування тощо. З метою розуміння та оптимізації цих процесів протягом багатьох років досліджують механізми відповідних реакцій, проводять ідентифікацію проміжних продуктів, досліджують напрями та особливості їх подальших перетворень. Одним із найважливіших досягнень таких досліджень, безумовно, слід вважати виявлення ролі карбокатионів у каталітичних перетвореннях вуглеводнів і їх похідних.

Зазначимо однак, що роботи з вивчення механізмів структурних перетворень циклічних вуглеводнів та їхніх похідних започатковано ще до відкриття карбокатионів. Серед робіт такого типу можна назвати дослідження з хімії терпенів, які інтенсивно проводились наприкінці XIX і у першій половині XX ст. Так, взаємні перетворення ізоборнеолу на камфен і навпаки, що супроводжувались рацемізацією вихідного оптично активного субстрату, привели до відкриття перегрупування Вагнера–Меєрвейна (перегрупування I-го роду) [1, 2] і перегрупування Намьоткіна (перегрупування II-го роду) [3,4], які дали змогу пояснити явище рацемізації.

Згодом, після відкриття карбокатионів, стало зрозумілим, що в основі перегрупування Вагнера–

Меєрвейна лежить реалізація внутрішньомолекулярного 1,2-алкільного зсуву (α-алкільний зсув) у виникаючому карбокатионі (схема 1, а), а перегрупування Намьоткіна передбачає реалізацію 1,2-метильного переміщення до електронodefіцитного атома вуглецю, тобто 1,2-метильний зсув у катионі (α-метильний-зсув) (схема 1, б).

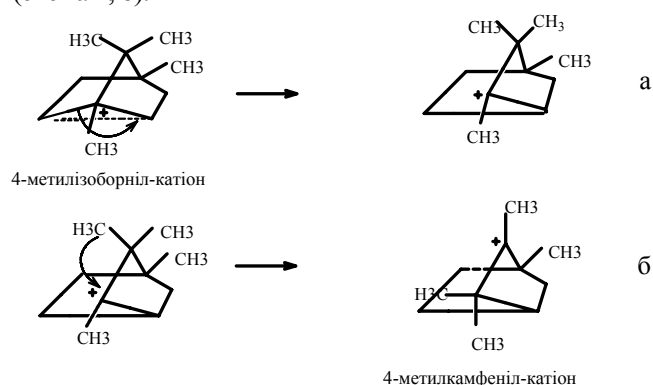


Схема 1.

З розвитком концепції гіперкоординованого атома вуглецю [5, 6], що дало змогу пояснити утворення карбокатионів безпосередньо з насичених вуглеводнів, а не лише з олефінів і функціональних похідних вуглеводнів (спиртів, галоїдоалкілів), взаємні перетворення карбокатионів широко використовували для з'ясування шляхів і напрямів перетворень в каталітичних процесах. До них належать вуглеводневі перетворення під

дією таких кислотних каталітичних систем, як комплекси на основі галогенідів алюмінію, фторсульфоокислоти, а також твердих каталізаторів – активованого оксиду алюмінію, аморфних алюмосилікатів, цеолітних каталізаторів. У результаті взаємних перетворень карбокатионів кінцевими продуктами стають термодинамічно найстійкіші структури: трициклічні насичені вуглеводні різної будови перетворюються на вуглеводні ряду адамантану, а вуглеводні вищого ступеня циклічності – на вищі діамантоїди або близькі до них термодинамічно стійкі поліциклічні структури.

З використанням механізму 1,2-гідридних і алкільних зсувів можна було прослідкувати шляхи перетворення багатьох, у тому числі й достатньо складних вуглеводневих структур. Наприклад, шлях перетворення тетрагідродициклопентадієну (2) до адамантану (3) над галогенідами алюмінію П. Шлеер і М. Дональдсон [7], Р. Форт [8] описали схемою:

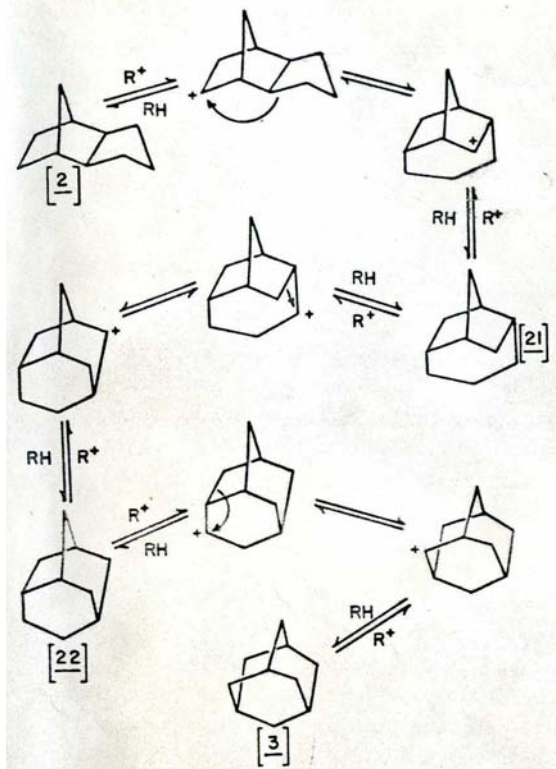


Схема 2.

Водночас при дослідженні кінетики й механізму взаємних перетворень алкіладамантанів виявилось, що концепції 1,2-гідридних та алкільних зсувів, у тому числі й 1,2-метильних, недостатньо для пояснення складу отримуваних продуктів. Ці дослідження виконано з використанням індивідуальних алкіладамантанів складу C_{12} – C_{14} , які містили метильні та інші алкільні групи, і твердих каталізаторів кислотного типу, переважно, гамма-оксиду алюмінію, активованого розбавленою сірчаною кислотою. Вивчення здійснювали із застосуванням імпульсного мікрокаталітичного методу (мікрореактор, вмонтований у газову лінію капілярного хроматографа), що дало змогу спостерігати пере-

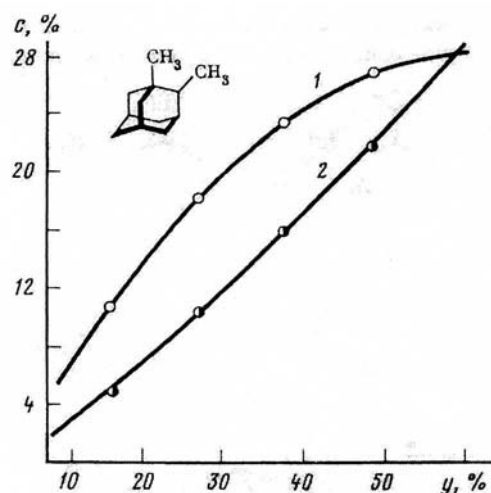


Рис. 1. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації 1,2-диметиладамантану: 1– 1,4-ДМА (цис + транс), 2– 1,3-ДМА

творення та аналізувати склад продуктів при дуже низьких (менш за 1 %) конверсіях в температурному діапазоні 190–220 °С. Високий ступінь розбавлення реакційного середовища воднем або гелієм, що використовували як газ-носіє (величина проби, яку вводили мікрошприцом не перевищувала 10 мкмоль), виключав можливість перебігу бімолекулярних реакцій, а відносно невисока температура – утворення продуктів деструкції. Експериментальні результати цих досліджень викладено в докторській дисертації та монографії автора [9, 10] а також у працях [11–13]. Нижче наведено деякі з цих результатів.

Так, при ізомеризації 1,2-диметиладамантану (1,2-ДМА) замість очікуваного, виходячи з можливості реалізації відомого 1,2-метильного зсуву, 1,3-диметиладамантану (1,3-ДМА) у продуктах реакції серед ізомерів переважав, особливо на ранніх етапах процесу, 1,4-диметиладамантан (1,4-ДМА), при цьому його концентрація в декілька разів перевищувала рівноважну. Далі, в процесі перетворення вихідного 1,2-ДМА в інтервалі конверсій від нуля до 50 % і вище вміст 1,4-ДМА у продуктах реакції постійно перевищував вміст 1,3-ДМА і наприкінці цього інтервалу становив майже 28 % (рис. 1).

Якщо врахувати, що 1,3-ДМА – термодинамічно набагато стійкіший ізомер (його рівноважна концентрація становить понад 90 % від суми концентрацій усіх ізомерних алкіладамантанів складу $C_{12}H_{20}$, тоді як рівноважна концентрація суми ізомерів (цис + транс) 1,4-ДМА не перевищує 7 %) [10], то, абсолютно очевидно, що шлях від 1,2-ДМА до 1,4-ізомеру не може проходити через проміжне утворення 1,3-ДМА, тобто через два послідовних 1,2-метильних зсуви (термодинамічно набагато стійкіший ізомер 1,3-ДМА є свого роду пасткою на цьому шляху) (схема 3).

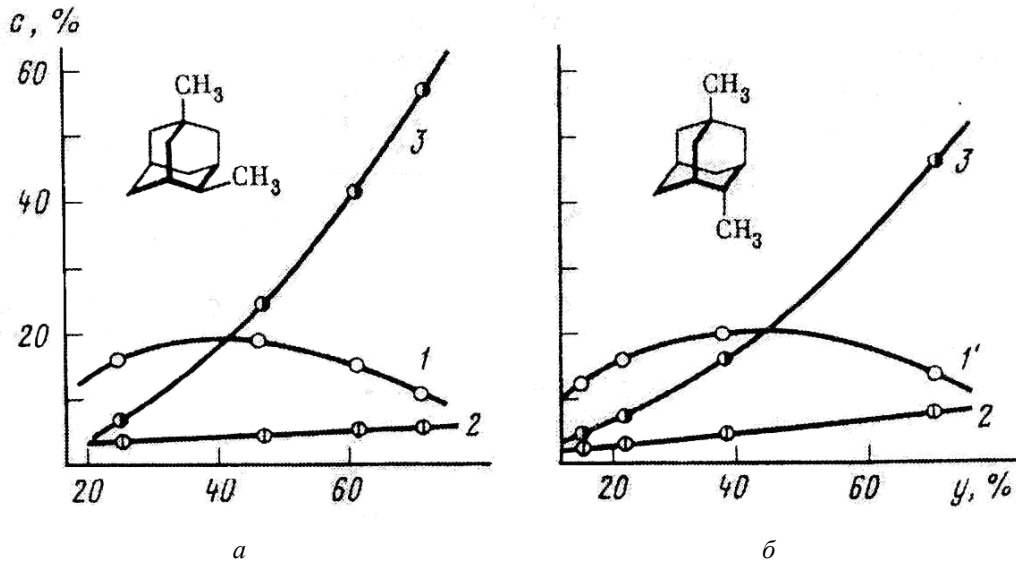
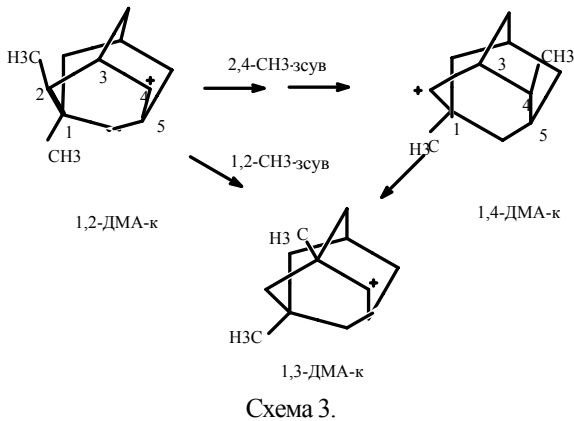
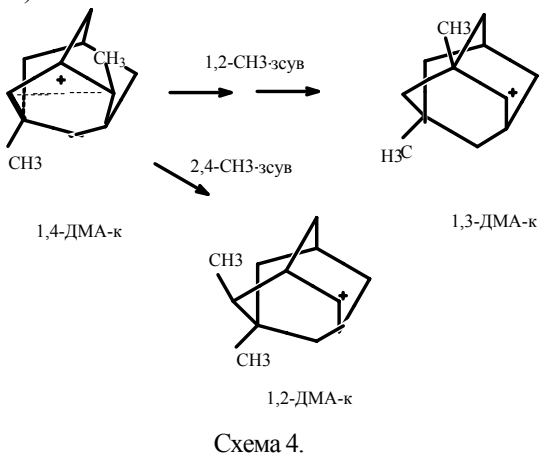


Рис. 2. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації *цис* (а) і *транс* (б) 1,4-ДМА: 1 – *транс*-1,4-ДМА; 1' – *цис*-1,4-ДМА; 2 – 1,2-ДМА; 3 – 1,3-ДМА



Таким чином, тут ми спостерігасмо пряме утворення 1,4-ДМА з 1,2-ДМА, обминаючи стадію проміжного утворення термодинамічно стійкішого 1,3-ізомеру, який мав би утворитись в результаті відомого 1,2-метильного зсуву у відповідному 1,2-ДМА-карбокатионі.

Аналогічний результат отримано в процесі ізомеризації 1,4-ДМА – як *цис*-, так і *транс*-ізомерів (рис. 2, схема 4).



Як і можна було очікувати, найшвидше проходила

епімеризація (взаємне перетворення один на одного геометричних ізомерів – *цис*- і *транс*-ізомерів 1,4-ДМА) і достатньо швидко утворювався стійкий 1,3-ДМА у результаті 1,2-алкільного зсуву. Тим не менш, незважаючи на термодинамічне утруднення (1,4-ізомер відносно стабільніший, ніж 1,2-ізомер), спостерігали утворення до 5% 1,2-ДМА, що також перевищує його вміст у стані термодинамічної рівноваги. Більш того, екстраполяція до нульового ступеня перетворення показала, що 1,2-ДМА утворюється майже одночасно з 1,3-ДМА. Цікаво, що в тому випадку, коли вихідним є *цис*-ізомер 1,4-ДМА, 1,2-ДМА утворюється раніше, ніж тоді, коли виходити з *транс*-ізомеру 1,4-ДМА, і навіть раніше, ніж утворюється 1,3-ДМА (рис. 2). Це стає зрозумілим, якщо врахувати, що CH_3 -група в положенні “4” *цис*-1,4-ізомера просторово розміщена ближче до положення “2”, ніж метильна група *транс*-1,4-ізомера. Висока чутливість апаратури та ефективність використаного методу дозволили спостерігати в експерименті навіть таку деталь.

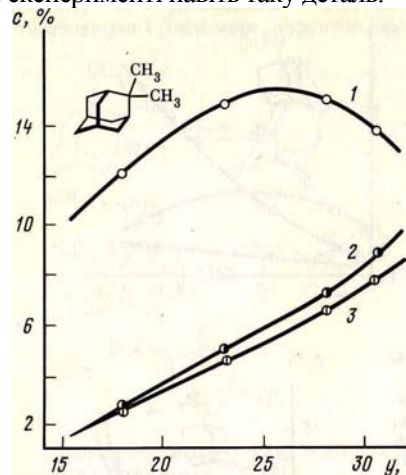


Рис. 3. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації 2,2-диметиладмантану: 1 – 1,2-ДМА; 2 – 1,4-ДМА (*цис* + *транс*); 3 – 1,3-ДМА

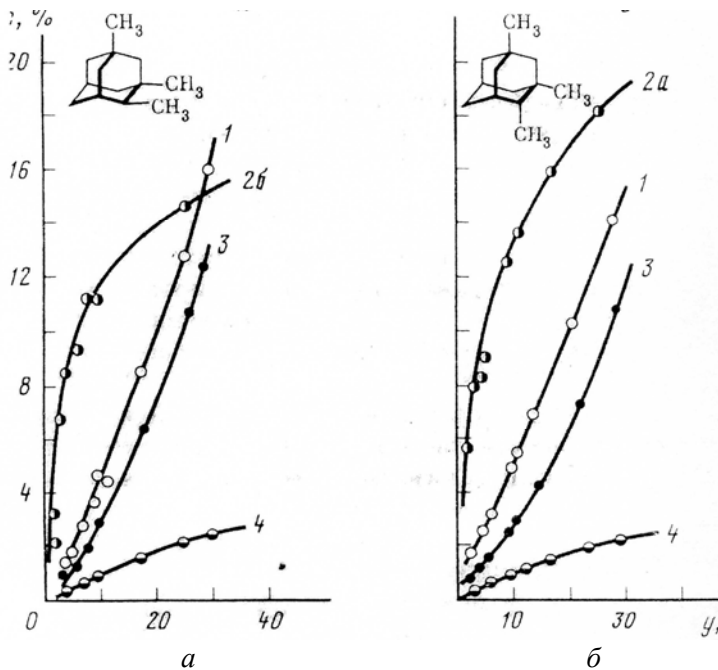


Рис. 4. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації 1,3,4-диметиладамантану: 1 – 1,3,6-ТМА; 2а – *цис*-1,3,4-ТМА; 2б – *транс*-1,3,4-ТМА; 3 – 1,3,5-ТМА; 4 – 1-метил-3-етиладамантан

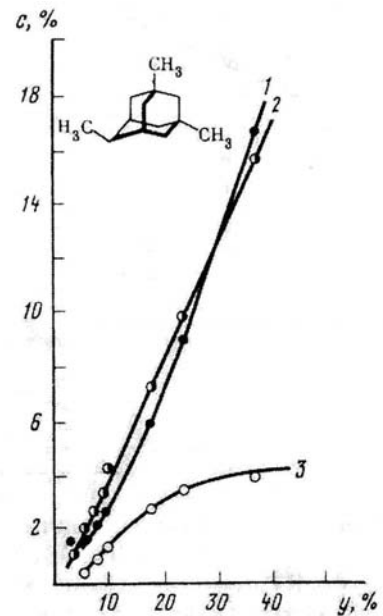


Рис. 5. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації 1,3,6-триметиладамантану: 1 – 1,3,5-ТМА; 2 – 1,3,4-ТМА (*цис* + *транс*); 3 – 1-метил-3-етиладамантан

При ізомеризації 2,2-диметиладамантану (2,2-ДМА) (рис. 3, схема 5) на початку реакції спостерігали, як і очікувалось, утворення 1,2-ДМА (для цього достатньо одного 1,2-метильного зсуву); при конверсії 2,2-ДМА до 20 % вміст 1,2-ізомера у понад три рази перевищував вміст 1,3-ДМА і 1,4-ДМА. Водночас спостерігали вищу концентрацію 1,4-ДМА, ніж 1,3-ДМА, особливо в тому інтервалі, де початково утворений 1,2-ДМА, як видно з характеру кривої на рис. 3, почав зазнавати подальшого перетворення (приблизно після 25%-ї конверсії 2,2-ДМА). Цей експериментальний факт також чітко підтверджує пряме й переважаче перетворення 1,2-ДМА до 1,4-ДМА, тобто реалізацію β -метильного зсуву. Внаслідок надзвичайно низької термодинамічної стабільності диметиладамантани, які утримують обидві метильні групи біля вторинних атомів вуглецю, такі, як 2,4-ДМА, в ізомеризаті не з'являлись, хоча місце можливої їх появи на хроматограмі автору було відоме.

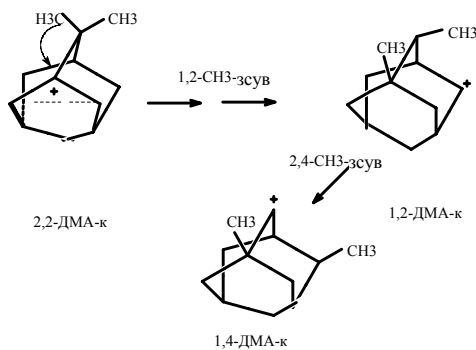


Схема 5.

Ізомеризація 1,3,4-триметиладамантану (1,3,4-ТМА) (рис. 4, схема 6) також підтвердила описані вище особливості структурної перебудови катіонів метиладамантанів. Як *цис*-, так і *транс*-1,3,4-ТМА після епімеризації утворюють переважно 1,3,6-триметиладамантан (1,3,6-ТМА), а не термодинамічно найстабільніший (серед алкіладамантанів складу $C_{13}H_{22}$) 1,3,5-ТМА-ізомер, який міг би виникнути в результаті лише одного 1,2-метильного зсуву, виходячи з катіона 1,3,4-ДМА.

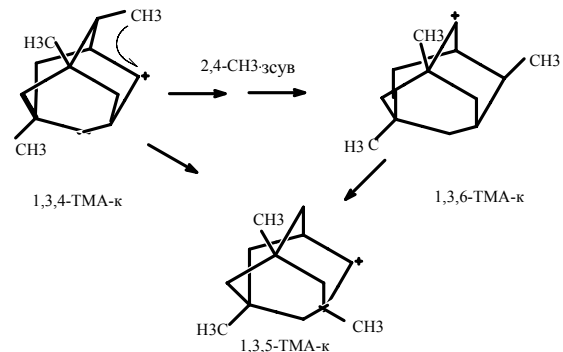
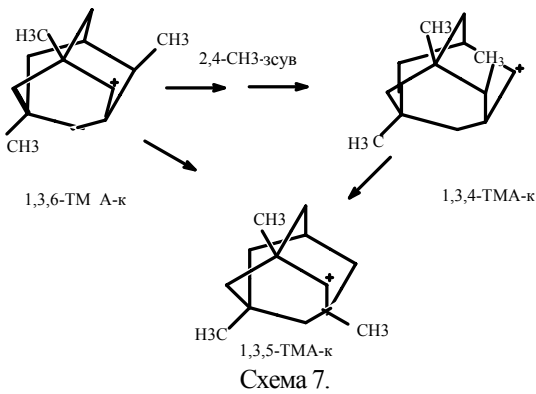


Схема 6.

У процесі ізомеризації 1,3,6-ДМА (рис. 5, схема 7) спочатку також спостерігали переважне утворення 1,3,4-ТМА, незважаючи на те, що останній термодинамічно менш стійкий, ніж вихідний вуглеводень та значно менш стійкий, ніж 1,3,5-ТМА (варто звернути увагу на те, що за значної різниці в їх термодинамічній стійкості обидва останні ізомери містяться у продуктах реакції приблизно в однакових концентраціях, принаймні до 35 % ізомеризації вихідного 1,3,6-ДМА).



Вивчено також кінетику ізомеризації термодинамічно найстійкіших алкіладамантанів складу C_{12} і C_{13} , а саме 1,3-ДМА та 1,3,5-ТМА. У цих експериментах умови проведення реакції були найжорсткішими: 220-240 °С і найбільша тривалість контакту. Проте, незважаючи на це, максимальна конверсія даних вуглеводнів не перевищувала 7 і 4 % відповідно, тобто, як і слід було очікувати, їх залишкова концентрація не зменшувалась нижче того значення, яке допускалось станом термодинамічної рівноваги (рис. 6).

Отже, всі отримані результати однозначно підтверджують, що за структурних перетворень місткових циклічних вуглеводнів, що проходять під дією каталізаторів кислотного типу, через карбокатиони, поряд з уже відомими перегрупуваннями, а саме 1,2-гідридними, метильними та алкільними зсувами (α -зсувами) реалізуються також не спостережені раніше 2,4-переміщення метильної групи (β -метильні зсуви).

Очевидно, що нове внутрішньомолекулярне перегрупування властиве, передусім катіонам з жорсткою структурою вуглецевого каркасу, таким, наприклад, як катіони вуглеводнів ряду адамантану, однак, імовірно, може мати місце також в інших структурах, якщо 1,2-зсуви з тих чи інших причин утруднені. Щодо алкіла-

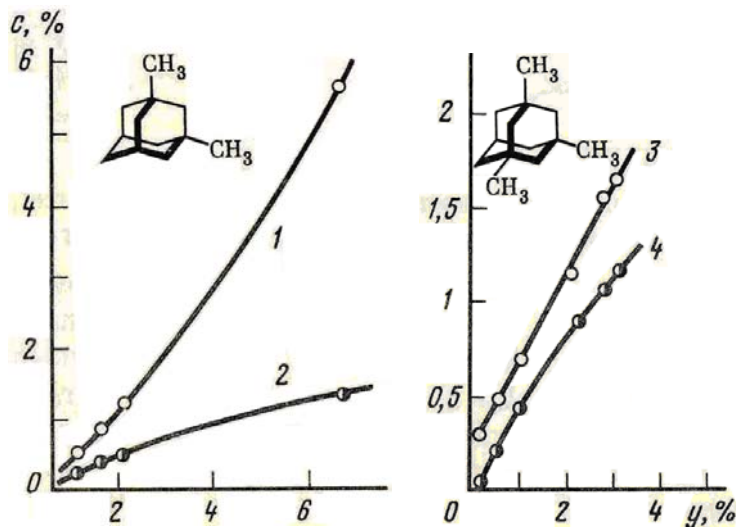


Рис. 6. Залежність концентрації ізомерів (c) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (y) при ізомеризації 1,3-диметиладамантану (*a*) і 1,3,5-триметиладамантану (*b*): 1 – 1,4-ДМА (*цис+транс*); 2 – 1,2-ДМА; 3 – 1,3,6-ТМА; 4 – 1,3,4-ТМА

дамантил-катіонів, то, як показали Majersky Z. та співавт. [14], 1,2-гідридний і метильний зсуви утруднені внаслідок несприятливого просторового розміщення вільної орбіталі карбокатионного центру та сусідньої мігруючої алкільної групи або атома водню (кут між ними відповідно 60 і 90 градусів) (схема 8), що, ймовірно, сприяє активнішому здійсненню β -метильного зсуву.

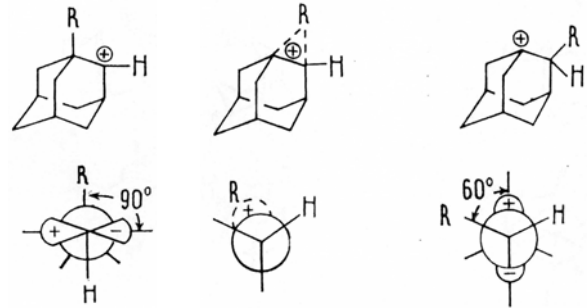


Схема 8.

Немає, наприклад, сумніву в тому, що β -метильний зсув буде мати місце в разі каталітичних перетворень алкілпохідних вищих діамантоїдів – метилдіамантанів, метилтриамантанів та інших, що також містяться в нафтах і газоконденсатах.

Механізм реалізації перегрупування β -метильних зсувів на сьогодні остаточно не з'ясовано. Енергію активації процесу було експериментально знайдено рівною $62,7 \pm 2,1$ кДж/моль [10]. Однак отримана чітка кореляція між константою швидкості реакції та числом вільних (незаміщених) третинних атомів вуглецю в молекулі метиладамантанів свідчить про те, що лімітуючою стадією процесу є утворення третинних метиладамантилкатіонів, і відповідно, отримане значення величини енергії активації характеризує скоріш за все саме початкову стадію процесу ізомеризації – утворення карбокатионів на поверхні каталізатора.

Реалізація 2,4-алкільного переміщення в адамантил-катіонах узгоджується з результатами вивчення ЯМР¹H-спектрів 1,3,5,7-тетраметил-2-адамантильного катіона, які показали, що останній існує в вигляді ряду некласичних іонів [15, 16], що взаємно переходять один в одного (схема 9).

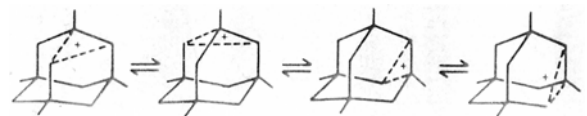
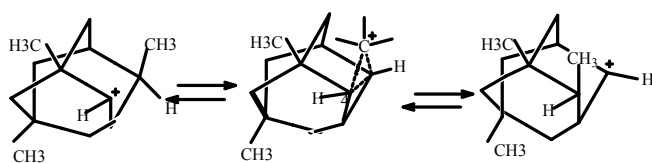


Схема 9.

Ці катіони, безумовно, беруть активну участь у реалізації β -зсувів, передусім β -гідридних зсувів. Разом з тим очевидно, що для реалізації β -метильного зсуву необхідне утворення некласичного карбокатиона типу В із включенням у сферу делокалізації заряду метильної групи (схема 10).



В
Схема 10.

Про те, що такий процес має місце, свідчить, зокрема, експериментальний факт утворення 1-метил-3-етиладамантану при ізомеризації 1,3,4- і 1,3,6-ТМА (рис. 4 і 5), що підтверджує наявність активації та подальшої участі в процесі метильної групи.

Остаточного невирішеною залишається також питання можливої скелетної перебудови самого адамантильного каркаса, як це проходить при рідиннофазовій ізомеризації над комплексами галогенідів алюмінію (через стадію утворення протоадамантил-катиона) [7, 16]. На думку автора, за умов гетерогенного процесу ізомеризації така перебудова малоймовірна внаслідок незначної тривалості контакту та газофазного стану речовини. Підтверджує цю думку, мабуть, відсутність інших продуктів, особливо продуктів деструкції, які обов'язково в такому випадку повинні були б виникати і їх піки можна було б бачити на хроматограмах. Водночас, не ясно, чи беруть участь у процесі перегрупування активні центри поверхні каталізатора; скоріше – ні через значні стеричні перешкоди. Ці та інші питання необхідно з'ясувати в подальших дослідженнях.

1. Вагнер Е.Е., *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва*, 1899, **31**, 680.

2. Meerwein H., *Lieb. Ann.*, 1910, **376**, 152.

3. Наметкин С.С., Брюсова Л.Я., *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, ч. хим.*, 1928, **60**, 265.

4. Наметкин С.С., *Исследования в области органической химии и химии нефти*, под редакцией акад. Н.М. Эмануэля, Москва, Наука, 1979, 60–86.

5. Olah G.A., Halpern Y., Shen J, Mo Y.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1256.

6. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5), 793–867.

7. Schleyer P.v.R., Donaldson M.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4645.

8. Fort R.C., *Adamantane. The Chemistry of diamond molecules*, New York, Dekker, 1976.

9. Багрий Е.И., *Исследование углеводородов ряда адамантана Дис. ... д-ра хим. наук*, Москва, 1977.

10. Багрий Е.И., *Адамантаны: получение, свойства, применение*, Москва, Наука, 1989.

11. Багрий Е.И., Амосова Е.И., Санин П.И., *Нефтехимия*, 1971, **11** (5), 639–647.

12. Багрий Е.И., Долгополова Т.Н., Санин П.И., Там же, 1973, **13** (4), 482–486.

13. Багрий Е.И., Фрид Т.Ю., Санин П.И., Там же, 1972, **12** (6), 797–805.

14. Majersky Z., Schleyer P.R., Wolf A.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, (19), 5731.

15. Lenoir D., Mison P., Hyson E., Schleyer P.v.R., Saunders M., Vogel P., Telkowski A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2157.

16. Ола Дж., Пракаш Г.К.С., Уильямс Р.Е., *Химия гиперкоординированного углерода.*, пер. с англ., Москва, Мир, 1990.

Надійшла до редакції 02.11.2011 р.

Химия карбокатионов: β -метильный сдвиг – новый тип перегруппировки карбокатионов мостиковых алициклических углеводородов

Е.И. Багрий

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Российская Федерация, 119991 ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29;
факс: (7-495) 633-85-20*

Результаты более ранних исследований автора по изучению кинетики и механизма изомеризации алкиладамантанов в присутствии катализаторов кислотного типа впервые рассмотрены как обнаружение новой внутримолекулярной перегруппировки карбокатионов алициклических мостиковых углеводородов – 2,4- перемещение метильной группы (β -метильный сдвиг). Доказательством реализации такой перегруппировки карбокатионов является прямое и преимущественное образование 1,4-диметиладамантана из 1,2-диметиладамантана, минуя стадию образования термодинамически намного более устойчивого 1,3-диметиладамантана; прямое образование 1,3,6-триметиладамантана из 1,3,4-триметиладамантана, исключая стадию образования 1,3,5-триметиладамантана, а также других изомеров, образование которых невозможно объяснить с помощью известных 1,2-метильных сдвигов (α -метильных-сдвигов). Перегруппировка β -метильный сдвига реализуется, главным образом, в тех случаях, когда возникают стерические или электронные затруднения для 1,2-перемещений метильной группы. Вполне ожидаемым является реализация перегруппировки β -метильных сдвигов при изомерных превращениях высших алкилдиамондоидов (метилдиамтанов, метилтриамтанов и др.), также содержащихся в нефтях и газоконденсатах, что может быть использовано как метод получения их термодинамически малоустойчивых изомеров.

Carbocation Chemistry: β -methyl shift – a new type of rearrangement of carbocations of bridged alicyclic hydrocarbons

E.I. Bagrii

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr.29, Moscow, 119991 Russia, Fax:(7-495) 633-85-20*

Author's earlier research results on kinetics and mechanism of alkyladamantanes isomerization in the presence of catalysts of acid types for the first time are considered as detection of a new intramolecular rearrangement of carbocations of alicyclic bridged hydrocarbons – 2,4 – motion of methyl group (β -methyl shift, BMS). The proof of realization of such carbocations rearrangement is direct and predominant formation of 1,4-dimethyladamantane from 1,2-dimethyladamantane, without passing through the stage of formation of 1,3-dimethyladamantane, the much more thermodynamically stable isomer ; direct formation of 1,3,6-threemethyladamantane from 1,3,4-threemethyladamantane, without passing through the stage of formation of 1,3,5-threemethyladamantane and other isomers, formation of which is impossible to explain by means of known 1,2-methyl shifts (α -methyl shifts). Mainly, this rearrangement is realized in case of a steric or electronic hindrance for 1,2-motions of methyl group. Realization of BMS-rearrangement is quite expected in cases of isomeric transformations of higher alkyladamantoids (methyladamantanes, methylthre-amantanes, etc.), contained in petroleum and gas-condensate. This can be applied as a method of preparation of thermodynamically unstable isomers of higher alkyladamantoids.

Каталитическое окисление водорода на системах V_2O_5 – нанесенный платиновый металл (Pt/Pd), сформированных при восстановлении в водороде

В.В. Лесняк

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 60; факс: (044) 258-12-41*

Каталитические системы V_2O_5 – нанесенный платиновый металл (Pt/Pd) сформированы при восстановлении V_2O_5 в присутствии платиновых металлов (Pt/Pd) и охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что полученные системы проявляют более высокую активность в реакции окисления H_2 , чем традиционные катализаторы Pt/ Al_2O_3 и Pd/ Al_2O_3 с таким же содержанием платинового металла и близким значением удельной поверхности, что связано с изменением химического состава и структуры систем в процессе их формирования.

Каталитическое окисление водорода привлекает внимание исследователей не только как модельная реакция, но и как процесс, представляющий значительный практический интерес. Реакция имеет широкое практическое применение в криогенной технике для очистки газов от водорода [1], при разработке газочувствительных сенсоров [2, 3]. В атомной энергетике каталитическое окисление используется для удаления водорода и предотвращения взрывов и возгорания газовых смесей, содержащих кислород и водород, образующихся при аварийных ситуациях на атомных станциях, а также при складировании и захоронении отработанных радиоактивных отходов в закрытых кислородсодержащих пространствах [4, 5]. В последние десятилетия значительно возрос интерес к микротопливным элементам и микротермоэлектрическим генераторам, работающим на воздушно-водородных газовых смесях [6–9], в которых применяют платиновые и более дешевые палладиевые катализаторы на носителях разной химической природы. В предыдущих работах [10, 11] было показано, что формирование катализаторов предварительным восстановлением оксидов WO_3 и MoO_3 водородом в присутствии платиновых металлов при 673 К позволяет получать высокоактивные катализаторы процессов окисления малых молекул за счет частичного восстановления носителя.

В настоящей работе каталитические системы V_2O_5 –нанесенный платиновый металл (Pt/Pd), сформированные при восстановлении в водороде, исследованы в реакции окисления H_2 в газовых смесях с избытком кислорода. Впервые влияние небольших добавок металлической платины на активность V_2O_5 в реакции окисления водорода было обнаружено в работах В.А. Ройтера с сотрудниками [12].

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовили пропиткой растворами H_2PtCl_6 или $PdCl_2$ пентаоксида ванадия (V_2O_5) из расчета массовой доли платинового металла в составе образца 0,5 %.

Полученные образцы высушивали при 393 К (1 ч) и восстанавливали водородом (объемная доля H_2 в Ar 10 %) в течение 1 ч при 673 К. Условия восстановления близки описанным в работе [11]. Для сравнения таким же способом был приготовлен традиционный катализатор на инертном носителе (Al_2O_3) – массовых долей Pt/Pd в Al_2O_3 0,5 %, $S_{уд} Al_2O_3 = 3,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона. Их каталитическую активность исследовали на установке проточного типа при атмосферном давлении в реакционных смесях, содержащих 1 % H_2 + 20 % O_2 и 79 % Ar. Скорость потока реакционной смеси составляла 0,1 л/мин, навеска катализатора – 0,5 г. Компоненты реакции (H_2 , O_2) анализировали хроматографически (детектор по теплопроводности). Характеристикой каталитической активности образцов служила температура достижения определенной степени превращения H_2 .

Фазовый состав образцов после реакции определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (дифрактометр “STOE STAPIDI”, $MoK\alpha$ -излучение), используя базу дифракционных данных [13]. Приповерхностный слой катализаторов изучали с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) “Zeiss EVO 50XVP” и “Philips XL30 ESEM”, оборудованных энергодисперсионными “Oxford INCA Energy” и волнодисперсионными “Oxford INCA Wave” спектрометрами для проведения рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Рентгеновские фотоэлектрон-

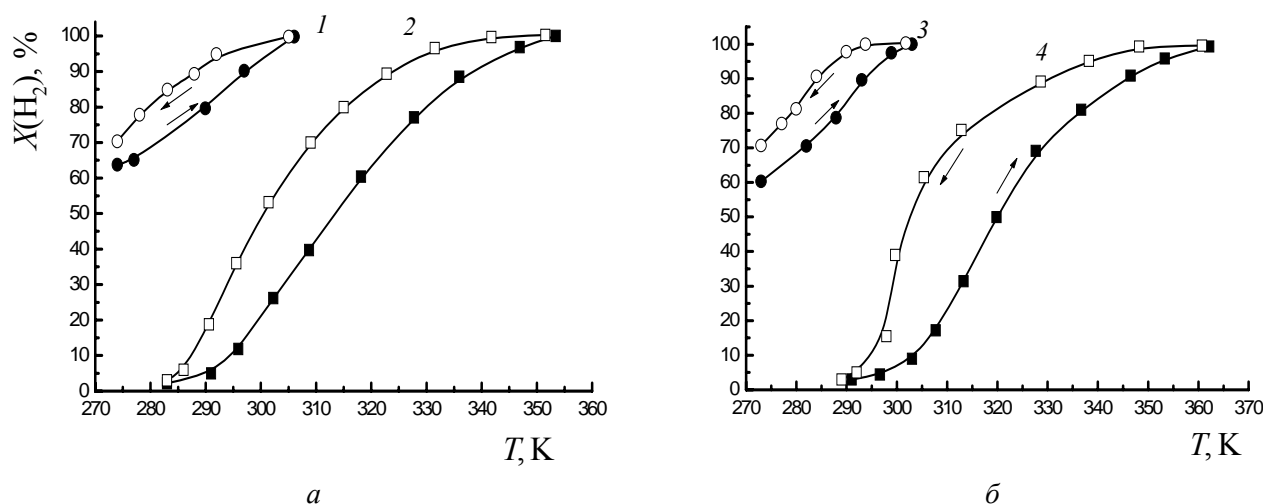


Рис. 1. Зависимость степени превращения водорода ($X(\text{H}_2)$, %) от температуры ($a, б$) на катализаторах: 1 – $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$; 2 – $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$; 4 – $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; повышение температуры (●, ■), снижение температуры (○, □)

ные спектры записывали на спектрометре “5400 РН ESCA XPS”, используя излучение $\text{Al } K\alpha_{1,2}$ (1486,6 эВ).

Результаты исследований и их обсуждение

По данным РФА в составе катализаторов обнаружены фазы: V_2O_5 (Пр. гр. $Pn\overline{mn}$, $a = 0,436$ нм, $b = 1,150$ нм, $c = 0,356$ нм), VO_2 (Пр. гр. $C2/m$, $a = 1,203$ нм, $b = 0,369$ нм, $c = 0,643$ нм, $\beta = 107^\circ$), V_6O_{13} (Пр. гр. $C2/m$, $a = 1,193$ нм, $b = 0,370$ нм, $c = 1,014$ нм, $\beta = 101^\circ$), $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($a = 1,154$ нм, $b = 0,357$ нм, $c = 0,438$ нм). Экспериментально определенные параметры элементарных ячеек вышеуказанных фаз близки к параметрам, приведенным в базе [13]. VO_2 , V_6O_{13} и $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ формируются при восстановлении водородом V_2O_5 в присутствии платиновых металлов. Измерение величины поверхности ($S_{\text{уд}}$) показало, что для катализаторов 0,5 % $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ или 0,5 % $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ $S_{\text{уд}}$ составляет 8,3 и 8,5 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. $S_{\text{уд}}$ образцов $\text{Pt}(\text{Pd})/\text{Al}_2\text{O}_3$, сформированных в тех же условиях, что и вышеуказанные, остается неизменной.

Установлено, что непрототированный платиновыми металлами V_2O_5 проявляет заметную каталитическую активность лишь при температурах выше 620 К. Температура достижения 20, 40 и 60 %-ой степени превращения H_2 на V_2O_5 ($S_{\text{уд}} = 2,8 \text{ м}^2/\text{г}$) составляет 623, 679 и 713 К соответственно. На рис. 1 представлены зависимости степени превращения водорода ($X(\text{H}_2)$, %) от температуры на всех полученных образцах с добавками Pt или Pd. Как видно из рис. 1, каталитическая активность полученных систем $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ превышает активность нанесенных катализаторов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с таким же содержанием нанесенных платиновых металлов. В области низких температур (273–291 К) каталитические системы $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ характеризуются степенями превращения H_2 60–80 %, тогда как на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 % превращение водорода регистрируется лишь при температурах 295–303 К. Следует отметить, что активность $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ близка к активности катализаторов на основе

оксидов ниобия и тантала с нанесенными платиновыми металлами, сформированных при восстановлении в водороде [14, 15]. Катализаторы $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ по сравнению с $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ смещают реакцию в область более низких (на ~60 К) температур, и температуры 100 %-го превращения регистрируются при 303–306 К. Активность платиновых катализаторов превышает активность палладиевых. Для всех исследованных Pt- и Pd-содержащих образцов на зависимостях степени превращения водорода от температуры наблюдается гистерезис “против часовой стрелки”, что характерно для нанесенных платиновых катализаторов и, согласно литературным данным [16, 17], может быть обусловлено протеканием реакции по гетерогенно-гомогенному механизму.

Ширина петли гистерезиса для катализаторов $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$ сужается по сравнению с таковой для катализаторов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Последнее, вероятно, связано с увеличением доли вклада гетерогенной составляющей в скорость реакции окисления H_2 . Известно, что платиновые металлы не только инициируют гетерогенно-гомогенный процесс, но и ускоряют гетерогенное окисление и участвуют, как и оксиды, в обрыве цепи радикально-цепной реакции [18]. Для оксидов переходных металлов характерны высокие значения коэффициента прилипания свободных радикалов, т.е. высокий коэффициент обрыва цепной реакции.

Согласно данным СЭМ, все катализаторы сформированы из агломератов мкм-размерных частиц, преимущественно пластинчатой морфологии, длина пластинок не превышает 3 мкм. На рис. 2, $a, б$ приведены в качестве примера типичные СЭМ-микрофотографии участка поверхности для $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5$. Данные рентгеновского волнодисперсного микроанализа (рис. 2, a , спектры 2–5) подтверждают результаты фазового анализа. Согласно этим данным, состав образцов следующий: V_2O_5 (V – 56 %, O – 44 %), VO_2 (V – 62 %, O – 39 %),

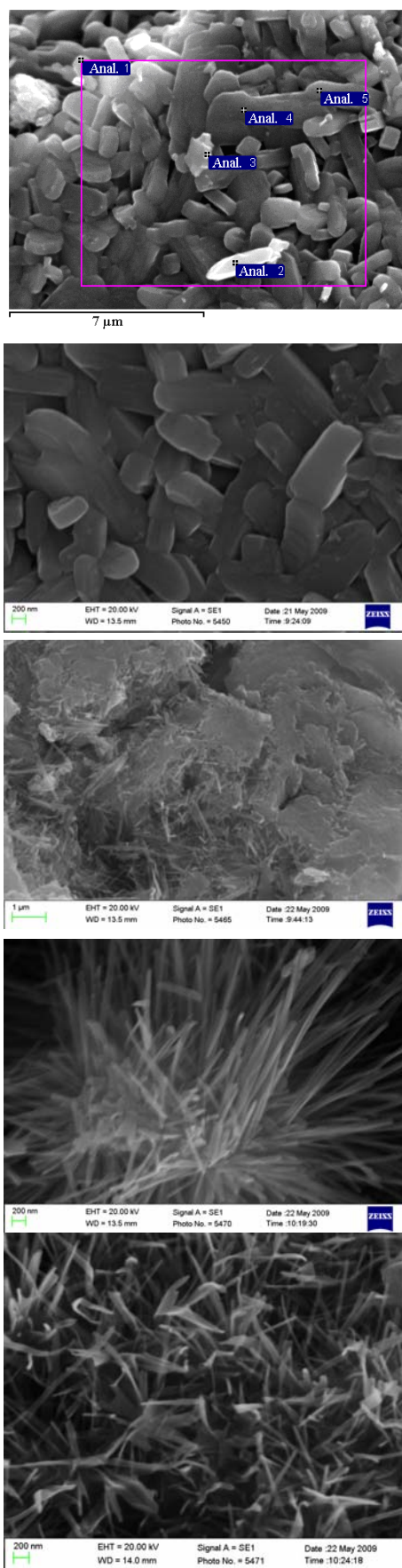


Рис. 2. СЭМ микрофотография (а) для участка поверхности катализатора Pt/V₂O₅, показаны области волнодисперсного анализа, мезоразмерные частицы в составе Pt/V₂O₅ (б), морфология поверхности частиц Pt/V₂O₅ после катализа (в–д)

а

б

в

г

д

V₆O₁₃ (V – 60 %, O – 41 %). Следует отметить, что все указанные фазы, согласно литературным данным [19], формируют широкий спектр мезоразмерных (мкм и нано) частиц (трубок, лент, проволоки и др.), а также частиц пластинчатой морфологии. Соотношение V : O для проанализированных участков катализаторов Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ составляет 1 : 2,35 и 1 : 2,15 соответственно, что свидетельствует о частичном восстановлении V₂O₅ при формировании систем. Содержание Pt(Pd) в приповерхностном слое катализаторов составляет в среднем 0,48 массовой доли, что близко к исходному количеству введенного платинового металла. Однако встречаются области с заниженным (0,37) и завышенным (0,7) содержанием этих металлов. После катализа морфология поверхности Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ несколько изменяется за счет формирования частиц тубулярной морфологии (рис. 2, в, г) и тонких листков (рис. 2, д), причем вышеуказанные частицы могут образовывать как фазы V₂O₅, H_xV₂O₅, так и V₆O₁₃ и VO₂. По данным РФЭС, в приповерхностном слое Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ ванадий находится в валентных состояниях V⁴⁺ и V⁵⁺ ($E_{\text{св}} V 2p_{3/2} = 515,7\text{--}516,3$ и $517,1\text{--}517,3$ эВ). Платина и палладий находятся в частично окисленном состоянии, близком к металлическому [20]: $E_{\text{св}} Pt 4f_{7/2} = 70,5$ эВ (Pt^{δ+}) и $E_{\text{св}} Pd 3d_{5/2} = 335,1$ эВ (Pd^{δ+}), где $0 < \delta < 1$. Следует отметить, что согласно литературным данным, $E_{\text{св}} Pd (3d_{5/2})$ для PdO = 336,3 эВ [20]. По данным настоящего исследования для металлического палладия и по результатам работ [21, 22], для восстановленных водородом нанесенных палладиевых катализаторов $E_{\text{св}} Pd 3d_{5/2}$ составляет 334,8 эВ. Малые сдвиги энергии связи для РФА-спектров уровней Pd 3d_{5/2} и Pt 4f_{7/2}, по-видимому, реализуются из-за высокой дисперсности частиц платиновых металлов [22] и/или вследствие взаимодействия Pt(Pd) с оксидной компонентой катализаторов.

Таким образом, высокая активность полученных каталитических систем Pt/V₂O₅ и Pd/V₂O₅ в реакции окисления H₂ в избытке кислорода связана с тем, что в процессе их предварительного восстановления водородом изменяется химический состав катализатора – образуются оксиды V₆O₁₃, VO₂ и ванадиевые бронзы H_xV₂O₅, что сопровождается уменьшением размеров частиц катализатора и предполагает активацию кислорода не только на платиновых металлах, но и на поверхности указанных фаз. Активация водорода происходит на поверхности нанесенных платиновых металлов [23].

1. Pat. 5198405 (USA), Purification of gases, T.H.-I. Hsiung, A. Schwarz, T.C. Golden, 06.06.2000, 10.

2. Tsamis C., Tsoura L., Nassiopoulou A.G., Travlos A., Salmas C.E., Hatzilyberis K.S., Androutsopoulos G.P., *IEEE Sensors J.*, 2002, 2 (1), 89–95.

3. Kocemba I., Rynkowskia J., *Sensor. Actuat. B.* –

Chem., 2011, **155** (2), 659–666.

4. *Pat.* 5198405 (USA), Catalyst for the removal of hydrogen from an atmosphere containing hydrogen, oxygen and steam, A.K. Chakraborty, K.-H. Klatt, R. Konrad, J. Rohde, H. Wenzl, Publ. 30.05.1993, 10.

5. *Pat.* 6846775 (USA), Recombinator for eliminating hydrogen from accident atmospheres. P. Brockerhoff, W. Von Lensa, E.A. Reinecke, Publ. 25.01.2005, 10.

6. Wang F., Wang G., Zhou J., Zhou X., *Adv. Mater. Res.*, 2011, **216** (1), 713–717.

7. Hessel V., Löwe H., Müller A., Kolb G., *Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants*, Weinheim, Wiley-VCH, 2005.

8. Murphy O.J., *Improved Method of Heating Catalytic Converters of Vehicles to Attain Ultra-Low Emissions*, (USA Environ. Protect. Agency, SBIR Program, Washington, USA, 1994–1996).

9. Nuckols M.L., Van Zandt K., Finlayson W.S., *Oceans 2000*, Proc. Int. Conf. Marine Technol. Soc. and IEEE (MTS/IEEE), Providence, Vol. 2, 1371–1374.

10. Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю., *Теорет. и эксперим. химия*, 2005, **41** (5), 313–316.

11. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю., *Там же*, 2009, **45** (5), 317–322.

12. Ильченко Н.И., Юза В.А., Ройтер В.А., *Докл. АН СССР*, 1967, **172** (1), 133–136.

13. Berndt M., *Inorganic crystal structure database ICSD/RETRIEVE 2.01*, Karlsruhe, Gmelin Institute, 1997.

14. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Болдырева О.Ю., Киндер Т.Д., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, **44** (3), 180–185.

15. Лесняк В.В., Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю., *Там же*, 2009, **45** (5), 317–322.

16. Гороховатский Я.Б., Корниенко Т.П., Шаля В.В., *Гетерогенно-гомогенные реакции*, Киев: Техника, 1972.

17. Киперман С.Л., *Кинетика и катализ*, 1994, **35** (1), 45–62.

18. Голодец Г.И., Воротынцев В.М. *Там же*, 1986, **26** (4), 879–884.

19. Виноградова О.П., Сидоров А.И., Климов В.А., *Физика тверд. тела*, 2008, **50** (7), 1177–1183.

20. Wagner C.D., *Practical surface analysis*, 2nd ed, Vol. 1, Hoboken, Wiley, 1990.

21. Srinivas D., Ratnasamy P., *Nanotechnology in catalysis*, Vol. 3, Eds. B. Zhou, S. Han, R. Raja, G.A. Somorjai, New York, Springer, 2007, 280–285.

22. Tsyurul'nikov P.G., Afonassenko T.N., Koscheev S.V., Boronin A.I., *Kinet. Catal.*, 2007, **48** (5), 728–734.

23. Kiselev V.F., Krylov O.V., *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides*, Berlin, New York, Tokyo, Springer, 1989.

Поступила в редакцию 01.07.2011 г.

Каталітичне окиснення водню на системах V_2O_5 – нанесений платиновий метал (Pt/Pd), сформованих при відновленні у водні

В.В. Лісняк

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 64; факс: (044) 258-12-41*

Каталітичні системи V_2O_5 – нанесений платиновий метал (Pt/Pd) сформовано при відновленні V_2O_5 у присутності платинових металів (Pt/Pd) і охарактеризовано методами скануючої електронної мікроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Показано, що отримані системи виявляють вищу активність в реакції окиснення H_2 , ніж традиційні каталізатори Pt/ Al_2O_3 і Pd/ Al_2O_3 з таким же вмістом платинового металу і близьким значенням питомої поверхні, що пов'язано зі зміною хімічного складу і структури систем у процесі їх формування.

Catalytic oxidation of hydrogen over the V_2O_5 – supported platinum metal (Pt/Pd) systems formed at reduction in hydrogen

V.V. Lisnyak

*Kyiv Taras Shevchenko National University,
Vladimirskaya Str., 64, Kyiv 01601, Ukraine, Fax: (044) 258-12-41*

The V_2O_5 – supported platinum metal (Pt/Pd) catalyst systems have been formed at reduction of V_2O_5 in the presence of the platinum metals (Pt/Pd) and have been characterized by the methods of scanning electronic microscopy, roentgen-spectral microanalysis, X-ray photoelectron spectroscopy. It has been shown that the obtained systems are characterized by higher activity in the reaction of H_2 oxidization than traditional Pt/ Al_2O_3 and Pd/ Al_2O_3 catalysts with the same content of supported platinum metal and with close value of specific surface due to the change in the chemical composition and systems structure in the process of their formation.

Диференціація груп кислотного характеру на поверхні вуглецевих матеріалів різної природи

Л.В. Головка, О.В. Мельничук, Д.В. Молодий, Т.В. Лисуха

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

Вивчено склад і термічну стійкість функціональних груп вуглецевих матеріалів залежно від умов їх окиснення на поверхні нанопоруватих вуглецевих матеріалів з рихлою та ущільненою структурою вуглецевого каркасу, активного вугілля на синтетичній і природній основі, а також непоруватого колоїдного графіту. Методом Цветановича розраховано енергію активації термічного розкладання оксидів на вуглецевій поверхні з виділенням діоксиду вуглецю.

Суттєвими перевагами вуглецевих матеріалів над матеріалами мінеральної й полімерної основи є їх висока хімічна стійкість та стійкість до набухання в органічних розчинниках. Однак на властивості вуглецевої поверхні значно впливають поверхневі оксиди, формування яких визначається умовами отримання вуглецевих матеріалів. Детальне вивчення процесів окиснення вуглецевої поверхні дотепер викликає підвищений інтерес дослідників [1–5]. Досконале знання будови і природи функціональних груп, а також застосування методів регулювання їх кількості на поверхні потрібне при створенні новітніх матеріалів із заданими властивостями: носіїв каталізаторів і ферментів, молекулярних сит, нанокompозитів, електродів і мембран паливних комірок, суперконденсаторів, літєвих джерел живлення, фаз для високоефективної рідинної хроматографії тощо.

Відомо [6], що хемосорбція кисню можлива вже за 233 К, а за деякими відомостями навіть за 193 К. В інтервалі температур 273–473 К хемосорбція кисню вже вельми помітна. Вона характеризується високими значеннями диференційних теплот сорбції (292,67–418,40 кДж/моль) для перших порцій кисню з його поглинанням на рівні 2–2,5 %. Останній може бути вилучений з вуглецевої поверхні лише як фазові оксиди вуглецю. Природу поверхневих кисневих сполук поки що детально не визначено. Взаємодія твердого вуглецю з киснем вище 473 К супроводжується відщепленням кисневих сполук з вуглецевої поверхні з утворенням газоподібних оксидів. Диференційні теплоти цих перетворень становлять 836,80 кДж/моль та вище [6]. З вуглецем зв'язується до 15 і навіть до 25 % кисню у вигляді шару поверхневих оксидів. Максимальної інтенсивності у середовищі кисню цей процес досягає в температурному діапазоні 673–823 К. За вищих температур інтенсифікується процес розкладання оксидів з виділенням CO та CO₂, а за температур понад 1073 К поверхневі оксиди взагалі не утворюються.

Окиснення вуглецевої поверхні, як правило, здійс-

нюють газофазним окисненням киснем повітря або озonom, рідиннофазовим окисненням розчинами азотної кислоти, пероксиду водню, гіпохлоритом натрію тощо, а також поєднанням дії різних окиснювачів. Неокиснені вуглецеві матеріали існують лише у вакуумі та в інертній атмосфері після термообробки при 1173 К. За будь-якого контакту з окиснючим середовищем на поверхні якого-небудь вуглецевого матеріалу обов'язково утворюється шар оксиду, будова якого залежить від умов окиснення. На вуглецевій поверхні виникають функціональні групи як кислотного, так і основного характеру. Якщо перші досить добре вивчено [7], то природу основних груп поки що надійно не з'ясовано.

У цій роботі вивчено склад і термічну стійкість функціональних груп вуглецевих адсорбентів залежно від умов їх окиснення, зокрема, нанопоруватих вуглецевих матеріалів (НВМ) та ущільнених нанопоруватих вуглецевих матеріалів (НВМ2), отриманих методом темплатного синтезу, активного вугілля на синтетичній основі (СКН) і природного активованого антрацити (АУА), а також непоруватого колоїдного графіту (С00) ретельно подрібненого у вібротліні.

Матеріали і методи досліджень

Зразок НВМ отримували методом темплатного синтезу [8, 9]. В ролі шаблону використовували силікагель "Silica gel 60" (Fluka, cat.N 60752) з дисперсним складом в межах 230–400 mesh ASTM (0,04–0,063 мм). Силікагель попередньо прожарювали на повітрі 3 год за 825 К. Після цього насипна маса силікагель-шаблону становила 0,52 г/см³, а питома поверхня, визначена за низькотемпературною десорбцією азоту, 360 м²/г.

Наважку прожареного силікагель-шаблону вносили у вакуумний реактор і добавляли заздалегідь перегнаний фурфуроловий спирт. Насичення ним пор силікагель проводили за 293 К у вакуумі. Отриманий продукт фільтрували і промивали свіжоперегнаним мезитилоном. Промитий і насичений спиртом силікагель

знову вміщували в реактор. Зразок спочатку прогрівали у вакуумі за 353 К протягом 8 год для забезпечення полімеризації спирту в порах. Потім температуру в печі підіймали до 423 К і знову витримували протягом 8 год для забезпечення надійного зшивання полімеру всередині пор. Далі композит силікагелю з полімером переносили в кварцову піч, яку продували аргоном. Температуру в печі підвищували зі швидкістю 5 град/хв до 973–1023 К з метою карбонізації одержаного полімерного матеріалу. З добутого силікатно-вуглецевого нанокompозиту видаляли силікатну складову обробкою водним розчином фтористоводневої кислоти на струшувальному апараті з наступним промиванням продукту дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. У результаті темплатного синтезу отримували наноструктурований вуглецевий адсорбент з насипною масою 0,21–0,23 г/см³ і питомою поверхнею в інтервалі 1100–1500 м²/г залежно від умов одержання.

З метою ущільнення структури вуглецевого каркасу зразка НВМ, після стадії утворення силікатно-вуглецевого композиту проводили додаткове насичення останнього фурфуріловим спиртом з подальшими полімеризацією та карбонізацією додаткової його кількості. В результаті двох циклів такої обробки отримували зразок ущільненої репліки НВМ2, який вже не поглинав значної кількості фурфурілового спирту під час насичення. Такий спосіб ущільнення вуглецевого каркасу дає змогу повністю зберегти структуру поруватого простору НВМ.

Активне вугілля АУА отримували у процесі активації подрібненого антрациту парогазовою сумішшю в печах киплячого шару на Рубіжанському заводі “Барвник” (Луганська обл., Україна) згідно з ТУ 88 УССР 264–29–90, розробленими Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Для дослідження з промислової партії відсіювали фракцію вугілля АУА 0,25–0,63 мм, насипна маса якої становила 0,54 г/см³, питома поверхня за низькотемпературною адсорбцією азоту 1000 м²/г, гранична ємність за бензолом 0,38 см³/г. Оскільки зольність промислових зразків вугілля АУА може досягати 15–20 %, досліджувані зразки відмивали двічі водним розчином фтористоводневої кислоти на струшувальному апараті з наступним промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції, доводячи вміст золи в АУА до 0,6 %.

Активне вугілля СКН отримано в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України із синтетичних вінілпіридинових смол різного ступеня зшивання у дві стадії. Спочатку проводять карбонізацію гранульованих синтетичних вінілпіридинових смол в обертових печах в інертному чи слабкокислотному середовищі за температури до 873 К. Після цього карбонізований продукт активують водяною парою в печах киплячого шару в температурному діапазоні від 873 до 1073 К. В результаті отримують вугілля СКН з питомою поверх-

нею 800–1200 м²/г (за низькотемпературною адсорбцією азоту) залежно від ступеня активації. Вугілля цього типу характеризується наявністю макропор з вузькими входами, переважний розмір яких становить 45–50 нм. Високі сорбційно-кінетичні характеристики СКН забезпечуються добре розвиненою поверхнею супермікро- і мезопор [10].

Колоїдний графіт С00 (непоруватий вуглецевий матеріал) отримано дуже ретельним розмолотом очищеного природного кристалічного графіту Завалівського родовища (Кіровоградська обл., Україна) у промислових вібротлинах з металевими кулями [11]. Зольність колоїдного графіту разом з невеликою кількістю намолотого заліза не перевищувала 0,5 %, насипна маса становила 0,18 г/см³, питома поверхня за низькотемпературною десорбцією азоту – 520 м²/г.

Деякі фізико-хімічні характеристики матеріалів, які досліджувалися у цій роботі, наведено в табл. 1.

Вихідні зразки досліджуваних вуглецевих матеріалів (НВМ_{вих}, НВМ2_{вих}, АУА_{вих}, СКН_{вих}, С00_{вих}) окиснювали азотною кислотою (НВМ_{ННО3}, НВМ2_{ННО3}, АУА_{ННО3}, СКН_{ННО3}, С00_{ННО3}) і хемосорбували кисень з повітря за 473 К (НВМ₂₀₀, НВМ2₂₀₀, АУА₂₀₀, СКН₂₀₀, С00₂₀₀) після попереднього повного видалення з поверхні вихідних зразків оксидного шару.

Окиснення азотною кислотою проводили таким чином: 3 г зразка перемішували в тригорлій колбі з 300 см³ концентрованої азотної кислоти механічним змішувачем за 353 К протягом 3 год. Після цього зразки відмивали дистильованою водою до рН > 5.

Зразки з шаром хемосорбованого кисню на вуглецевій поверхні формували за такою методикою. Спочатку їх прожарювали у вакуумі в беззмащувальній високовакуумній установці за 1173 К протягом 2 год, що приводило практично до повного видалення з вуглецевої поверхні шару оксидів. Далі зразки охолоджували в вакуумі до кімнатної температури і приводили їх в контакт з повітрям за 473 К. Після витримки отриманих зразків на повітрі протягом 2 год формували на

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики досліджуваних матеріалів

Зразок	Насипна щільність, г/см ³	Питома поверхня, м ² /г	Гранична адсорбційна ємність (бензол), см ³ /г
НВМ	0,21	1200	2,12
НВМ2	0,22	850	1,30
СКН	0,45	1060	0,75
АУА	0,54	1000	0,38
С00	0,18	520	–

Примітка: НВМ – наноструктурований вуглецевий матеріал; НВМ2 – ущільнений наноструктурований вуглецевий матеріал; СКН – активне вугілля марки СКН; АУА – активне вугілля, отримане в процесі активації подрібненого антрациту; С00 – колоїдний графіт С00 (непоруватий вуглецевий матеріал)

вуглецевій поверхні максимально насичений шар хімічно адсорбованого кисню (НВМ₂₀₀, НВМ₂₀₀, АУА₂₀₀, СКН₂₀₀, С00₂₀₀).

Визначали вміст функціональних груп у досліджуваних вуглецевих матеріалах за класичною методикою Боєма [7]. Зокрема, вміст основних груп у зразках вуглецевих матеріалів визначали титруванням з соляною кислотою таким чином: 300 мг зразка заливали 15 мл 0,01 н НСІ, змішували й струшували колбу з суспензією протягом 3 год на лабораторному струшувачі. Потім розчин фільтрували, відбирали три проби по 5 см³ і титрували 0,01 н розчином NaOH з індикатором метилоранж. Кількість основних груп визначали за формулою

$$n = V(C_0 - C)/m,$$

де n – кількість основних груп в 1 г вуглецевого матеріалу; V – об'єм вихідного розчину НСІ, см³; C_0 і C – вихідна та рівноважна концентрації НСІ, н; m – маса зразка, г.

Вміст кислих груп визначали титруванням з 0,01 н NaOH за аналогічною методикою.

Кислі групи диференціювали нейтралізацією основами різної сили (NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH) за кількістю лугів, які пішли на нейтралізацію. Вважається [7], що усі карбоксильні групи нейтралізуються Na₂CO₃. Найактивніші (сильні) карбоксильні групи нейтралізує NaHCO₃. Різниця між усією кількістю кислих груп, нейтралізованих NaOH, і кількістю груп, нейтралізованих Na₂CO₃, дає кількість фенольних груп. До них можуть належати також і всі інші неідентифіковані слабкісислотні групи.

Термічну стійкість функціональних груп на вуглецевій поверхні досліджували термодесорбцією з мас-спектрометричним контролем. Ідентифікацію сполук, що виділяються з вуглецевої поверхні в процесі терморозкладання поверхневих комплексів, проводили з використанням мас-спектрометра Селмі МХ 7304А (Суми, Україна) в інтервалі температур 293–1073 К за швидкості нагрівання зразка 20 град/хв [11]. Зразки вміщували у кварцову ампулу, безпосередньо приєднану до мас-спектрометра і завантажену в піч, яка забезпечувала контрольоване лінійне підвищення температури. Після ретельного вакуумування зразка за кімнатної температури, синхронно з початком лінійного підвищення температури запускали реєстрацію мас-спектра.

Енергію активації десорбції (E_d) розраховували методом Цветановича [13], який дає змогу знайти E_d лише з одного експерименту, при цьому використовували усі експериментальні точки на ТПД-кривій.

Суть цього методу полягає у розв'язанні рівняння Поляні-Вігнера (рівняння 1) і апроксимації експериментальної ТПД-кривої теоретичною залежністю (рівняння 2).

$$r'_d = -\frac{d(\theta)}{dt} = \nu \theta^m e^{-\frac{E_d}{RT}} = k'_d \theta^m \quad (1)$$

$$\nu_0 (n_s^{\max})^{m-1} = \nu \quad (2)$$

де r'_d – швидкість десорбції; θ – ступінь заповнення поверхні; n_s^{\max} – максимальний ступінь заповнення поверхні адсорбатом; m – кінетичний порядок десорбції; k_d – константа швидкості десорбції; ν_0 – передекспоненційний множник.

Для визначення E_d за методом Цветановича експериментальний пік ТПД необхідно перевести у відносні координати, нормовані на координати точки максимуму, та апроксимувати залежністю

$$\frac{r'_d}{(r'_d)_M} = e^{x-I} \quad (3)$$

У лівій частині цього виразу знаходиться швидкість десорбції, нормована на її значення у точці максимуму десорбційного піку. У правій частині – інтеграл I , що є функцією x ; а x , у свою чергу, є функцією (T/T_M) – відносної температури. Таким чином, залежність (3) є теоретичними рівняннями кривих десорбції для лінійного закону нагрівання у відносних координатах ($r'_d/(r'_d)_M - T/T_M$).

У цьому рівнянні ε – параметр:

$$\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M} \quad (4)$$

Інтеграл I розраховують чисельно. Для значень $\varepsilon > 10$, що справедливо за умов реального експерименту в переважній більшості випадків, використовують наближення

$$I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} \sim e^x \left(\frac{T}{T_M}\right)^2 \times \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} \left(\frac{T}{T_M}\right) + \frac{6}{\varepsilon^2} \left(\frac{T}{T_M}\right)^2\right] - \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} + \frac{6}{\varepsilon^2}\right] \quad (5)$$

На рис. 1 наведено приклад апроксимації кривої термодесорбції CO₂ з поверхні НВМ_{ННО3} за методом Цветановича.

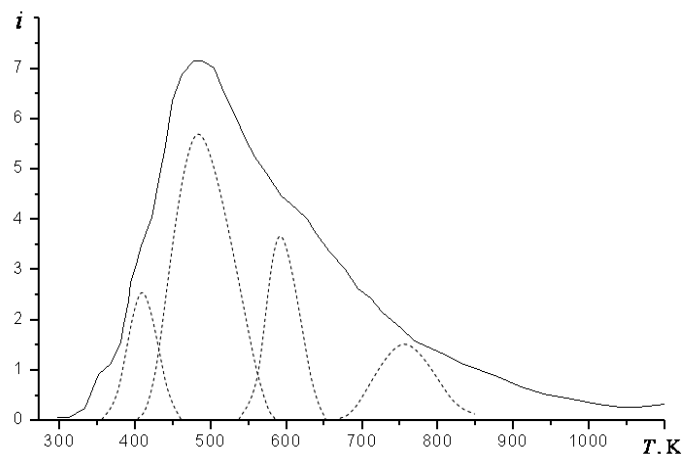


Рис. 1. Апроксимація кривої термодесорбції CO₂ з поверхні НВМ_{ННО3}

Таблиця 2. Вміст функціональних груп різної природи на поверхні вуглецевих матеріалів

Зразки	Основних груп, мг-екв/г	Кислих груп, мг-екв/г	Кислі групи: з них		
			Фенольних груп, мг-екв/г	Всього карбоксильних груп, мг-екв/г	З них карбоксильних сильних груп, мг-екв/г
HBM _{HNO3}	0,31	3,03	1,24 (40,9 %)	1,79 (59,1 %)	0,71 (39,7 %)
HBM _{вих}	0,54	0,47	0,28 (59,6 %)	0,19 (40,4 %)	0,01 (5,3 %)
HBM ₂₀₀	0,92	0,12	0,10 (83,0 %)	0,02 (17,0 %)	0 (0 %)
HBM2 _{HNO3}	0,53	2,03	0,65 (32,3 %)	1,38 (67,7 %)	0,52 (37,7 %)
HBM2 _{вих}	0,73	0,41	0,24 (57,7 %)	0,17 (42,3 %)	0,01 (5,88 %)
HBM2 ₂₀₀	0,80	0,19	0,15 (79,0 %)	0,04 (21,0 %)	0 (0 %)
СКН _{HNO3}	0,53	1,97	0,54 (27,4 %)	1,43 (72,6 %)	0,86 (60,1 %)
СКН _{вих}	0,57	0,46	0,21 (45,7 %)	0,25 (54,3 %)	0,10 (40,0 %)
СКН ₂₀₀	0,77	0,11	0,07 (63,6 %)	0,04 (37,4 %)	0 (0 %)
A _{HNO3}	0,65	1,67	0,64 (38,3 %)	1,03 (61,7 %)	0,67 (65,0 %)
A _{вих}	0,32	0,56	0,34 (60,7 %)	0,22 (39,3 %)	0,18 (81,8 %)
A ₂₀₀	0,63	0,12	0,10 (83,3 %)	0,02 (16,7 %)	0 (0 %)
COO _{HNO3}	0,27	1,05	0,29 (27,9 %)	0,76 (72,1 %)	0,17 (22,4 %)
COO _{вих}	0,64	0,54	0,17 (31,3 %)	0,37 (68,7 %)	0,07 (18,9 %)
COO ₂₀₀	0,72	0,12	0,09 (75,0 %)	0,03 (25,0 %)	0 (0 %)

Питому поверхню досліджуваних матеріалів визначали газохроматографічним методом за низькотемпературною десорбцією азоту [12] з використанням хроматографа ГХ-1 (Росія).

Граничну адсорбційну ємність за парами бензолу визначали ексікаторним методом. З цією метою навески досліджуваних зразків прогрівали у сушильній шафі при 378 К протягом 3-х год, охолоджували і розміщували в ексікаторі, на дно якого наливали бензол. Ексікатор герметично закривали і ставили в повітряний термостат при 293 К, витримуючи в ньому зразки протягом доби. Після цього гравіметричним методом визначали граничні значення адсорбції бензолу досліджуваними зразками.

Результати досліджень та їх обговорення

Визначення кількості груп кислотного й основного характеру на поверхні досліджуваних матеріалів за методикою Боєма [7] показало, що, незважаючи на різну природу вуглецевих матеріалів і характер їх поруватого простору або відсутність поруватості, формування оксидних шарів на поверхні відбувається подібним шляхом. У табл. 2 наведено вміст функціональних груп різної природи на поверхні досліджуваних вуглецевих матеріалів, а також диференціацію груп кислотного характеру згідно з класичними уявленнями Боєма. Найбільшу кількість функціональних груп спостерігали на окиснених азотною кислотою зразках усіх матеріалів (табл. 2). Зокрема, загальна кількість кислих груп окиснених азотною кислотою зразків приблизно, але не точно, пропорційна величині питомої поверхні (табл. 1). Тобто щільність і поруватість вуглецевих матеріалів, безумовно, впливають на процес окиснення матеріалів і, відповідно, чисельність функціональних

груп, але цей вплив набагато менший, ніж вплив величини питомої поверхні. Зазначимо, що навіть на поверхні окиснених за жорстких умов азотною кислотою зразках залишається певна кількість груп основного характеру. З одного боку, це підтверджує амфотерний характер вуглецевої поверхні, з іншого боку, це також може свідчити про принципові обмеження методу Боєма. Чітко розгалузити кількість заміщених функціональних груп і вміст фізично адсорбованих на поверхні та в мікропорах реагентів неможливо. Тому в цьому випадку на основі методу Боєма можна розглядати лише загальні закономірності процесів формування оксидних шарів на вуглецевій поверхні. Поверхня вихідних зразків має виражений амфотерний характер (табл. 2). Вміст кислих і основних функціональних груп на поверхні вихідних зразків на деяких матеріалах

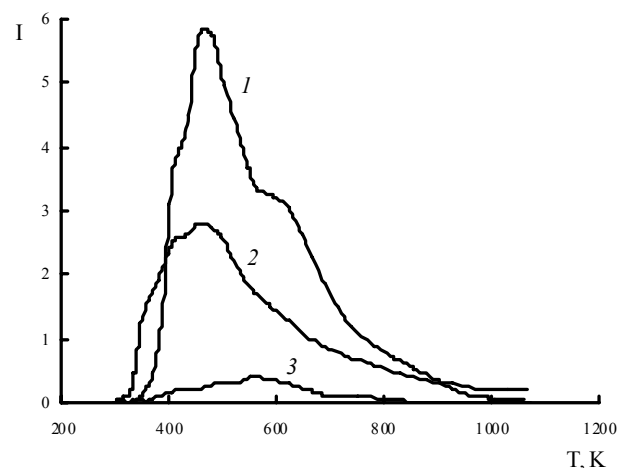


Рис. 2. Спектри термодесорбції CO₂ з поверхні гемосорбенту СКН: 1 – СКН_{HNO3}; 2 – СКН_{вих}; 3 – СКН₂₀₀

Таблиця 3. Енергії активації терморозкладу поверхневих оксидів з виділенням CO_2 та відносна інтенсивність піків десорбції CO_2

Зразки	Температура, К	Енергія десорбції, Дж/моль	Відносна інтенсивність, I
HBM _{HNO3}	403	38,4	1,72
	523	43,4	2,20
	613	51,0	1
	863	52,6	0,58
HBM _{вих}	413	34,1	0,44
	493	40,8	0,63
	633	52,6	1
	813	71,0	0,59
HBM ₂₀₀	413	39,4	0,57
	553	45,1	1,31
	633	53,1	1
	773	82,7	0,53
HBM2 _{HNO3}	443	36,8	0,67
	513	42,4	1,53
	603	49,4	1
	743	56,5	0,28
HBM2 _{вих}	423	34,9	1,23
	513	42,5	1,25
	633	52,2	1
	973	80,9	0,33
HBM2 ₂₀₀	423	35,1	0,8
	503	41,3	1,0
	593	49,2	1
	723	57,0	1,0
СКН _{HNO3}	403	29,4	0,6
	473	38,8	2,0
	623	48,1	1
	783	74,4	0,3
СКН _{вих}	403	31,8	2,2
	473	38,5	2,5
	663	54,8	1
	763	57,4	0,3
СКН ₂₀₀	413	42,3	0,4
	483	49,1	0,8
	573	77,9	1
	773	98,4	0,1
A _{HNO3}	403	36,9	1,1
	473	38,7	1,6
	603	45,6	1
	843	52,4	0,7
A _{вих}	408	35,4	1,6
	473	50,0	2,3
	673	53,8	1
	833	66,6	0,7
A ₂₀₀	383	30,2	1,1
	473	37,9	1,4
	723	48,8	1
	863	68,4	0,4
C00 _{HNO3}	433	36,0	0,7
	513	42,5	3,0
	733	63,2	1
	913	75,9	0,6
C00 _{вих}	443	39,2	1,5
	493	43,3	1,5
	613	50,0	1
	743	57,9	0,7
C00 ₂₀₀	433	35,6	0,3
	513	42,6	0,5
	633	52,7	1
	773	66,4	0,2

Примітка. HBM_{вих}, HBM2_{вих}, AYA_{вих}, СКН_{вих}, C00_{вих} – вихідні зразки досліджуваних вуглецевих матеріалів; HBM_{HNO3}, HBM2_{HNO3}, AYA_{HNO3}, СКН_{HNO3}, C00_{HNO3} – зразки, окиснені азотною кислотою; HBM₂₀₀, HBM2₂₀₀, AYA₂₀₀, СКН₂₀₀, C00₂₀₀ – зразки, окиснені киснем повітря за 473 К.

(HBM_{вих}, СКН_{вих}, C00_{вих}) приблизно однаковий, на інших він не так істотно відрізняється. Певні закономірності тут важко виявити, оскільки на кількість функціональних груп суттєво впливають умови охолодження матеріалів після їх отримання і умови подальшого зберігання. На поверхні зразків з хемосорбованим киснем зосереджено переважно групи основного характеру, природу яких поки що не з'ясовано.

В останніх трьох колонках табл. 2 наведено дані щодо диференціації груп кислотного характеру за Боемом. Виявлено, що за більшого ступеня окиснення вуглецевої поверхні в усіх зразках зростає вміст карбоксильних груп відносно фенольних, а сильні карбоксильні групи в значних кількостях наявні в основному у сильно окиснених зразках.

На поверхні усіх зразків із хемосорбованим киснем превалювали насамперед фенольні та основні групи.

Терморозкладання оксидів на вуглецевій поверхні вивчали за виділенням CO_2 , оскільки функціональні групи вуглецевих матеріалів, як правило, пов'язують з поверхневими оксидними комплексами, що розпадаються з виділенням діоксиду вуглецю [6]. Видалення з поверхні CO відбувається в основному за високих температур, починаючи з 650 К [11].

Дослідження термодесорбції діоксиду вуглецю з вуглецевої поверхні мас-спектрометричним методом показало, що, незважаючи на різну природу вуглецевих матеріалів і характер їх поруваного простору, криві десорбції для всіх досліджених матеріалів з однаковим ступенем окиснення подібні. На рис. 2 для прикладу наведено спектри термодесорбції діоксиду вуглецю з поверхні СКН. Чітко видно, що при зміні ступеня окиснення вуглецевої поверхні суттєво змінюється і характер будови її окисного шару. Найінтенсивніші були криві термодесорбції для окиснених азотною кислотою зразків. Менш інтенсивнішими – термодесорбції вихідних матеріалів, а криві терморозкладання хімічно адсорбованого кисню були слабоінтенсивними, що добре узгоджується з даними табл. 2.

Розрахунок мас-спектрів термодесорбції за методом Цветановича показав, що в усіх кривих досліджених зразків можна виділити по чотири найінтенсивніші піки термодесорбції у таких температурних інтервалах: 403 – 463 (I); 473 – 573 (II); 593 – 673 (III); 693 – 873 (IV) К (рис. 1, 2 і табл. 3). Достатньо широкий температурний інтервал розкладання поверхневих оксидів свідчить про суттєвий вплив будови вуглецевого каркасу і структури його поверхні на термічне розкладання поверхневих оксидів. Детально вплив цих факторів у цій роботі не вивчали.

У табл. 3 наведено величини розрахованої за методом Цветановича енергії активації терморозкладання поверхневих оксидів з виділенням CO_2 й відносну інтенсивність піків десорбції CO_2 . В усіх спектрах інтенсивність піку (III) приймали за одиницю, щоб виклю-

чити похибку умов запису спектрів різних зразків. В усіх окиснених азотною кислотою зразках найінтенсивніші були піки (II) і (I) табл. 3). При розкладанні шару хемосорбованого кисню превалюючу інтенсивність, як правило, мали піки (II) і (I). Тому, порівнюючи ці дані з даними табл. 2, логічно віднести піки (II) і (I) до розкладання карбоксильних груп, пік (III) – до фенольних. Як видно, термостійкість слабокислих функціональних груп набагато вища, ніж сильнокислотних карбоксильних груп. Ще вища термостійкість основних груп, які й формуються за умов прожарювання вуглецевих матеріалів в інертному середовищі за температур близько 1000 К. Високотемпературний пік (IV) якраз і може бути пов'язаний з групами основного характеру або іншими неідентифікованими оксидними сполуками на вуглецевій поверхні.

Висновки

На основі вивчення складу й термічної стійкості функціональних груп п'яти вуглецевих матеріалів різної природи й будови показано, що формування оксидних шарів на їх поверхні відбувається подібним чином і мало залежить від природи вуглецевого матеріалу. Загальна кількість функціональних груп на вуглецевій поверхні пропорційна величині її питомої поверхні й ступеню окиснення. Найбільшу кількість функціональних груп спостерігали на окиснених азотною кислотою зразках в усіх досліджених матеріалах. Встановлено, що сильнокислотні карбоксильні групи мають меншу термостійкість порівняно з кислотними групами меншої сили.

1. Strelko V., Malik D.J., Streat M., *Carbon*, 2002, **40**, 95–104.
2. Gorgulho H. F., Mesquita J.P., Goncalves F., *et al.*, *Ibid*, 2008, **46**, 1544–1555.
3. Fuente E., Menendez J.A., Suarez D., *et al.*, *Langmuir*, 2003, **19**, 3505–3511.
4. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A., *et al.*, *Carbon*, 2001, **39**, 2313–2324.
5. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., *et al.*, *Ibid*, 1999, **37**, 1215–1221.
6. Дубинин М.М., *Успехи химии*, 1955, **24**, (5), 513–526.
7. Boehm H. P., *Adv. Catal. and Relat. Subj.*, 1966, **16**, 179.
8. Головки Л. В., Терентьев А. Г., Поважный В. А., *et al.*, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2004, **2**, (2), 543–552.
9. Головки Л.В., Гомза Ю.П., Поважный В.А., *et al.*, *Полимерный журнал*, 2008, **3**, (4), 311–318.
10. Стрелко В.В., Картель Н.Т., *Научные основы разработки лекарственных препаратов*, Харків, Основа, 1998, 490–516.
11. Головки Л.В., Поважный В.А., Назаренко В.А., *et al.*, *Теорет. и эксперим. химия*, 1992, **28**, 184–186.
12. Буянова Н.Е., Гудакова Г.Б., Карнаухова А.П., *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций*, Новосибирск, 1965, **2**, 55–78.
13. Svetanovic R.J., Amenomiya Y. A., *Catal. Revs.*, 1972, **6**, 21–49.

Надійшла до редакції 23.09.2011 р.

Дифференциация групп кислотного характера на поверхности углеродных материалов разной природы

Л.В. Головки, А.В. Мельничук, Д.В. Молодой, Т.В. Лысухо

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

Изучен состав и термическая стойкость функциональных групп углеродных адсорбентов в зависимости от условий их окисления на поверхности нанопористых углеродных материалов с рыхлой и уплотненной структурой углеродного каркаса, активного угля на синтетической и природной основе, а также не пористого коллоидного графита. Методом Цветановича проведен расчет энергии активации термического разложения окислов на углеродной поверхности с выделением двуокиси углерода.

Differentiation of acid groups on surface of different nature carbon materials

L.V. Golovko, A.V. Melnichuk, D.V. Molodiy, T.V. Lysukho

*Institute of bioorganic chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax: 38 (044) 559-66-18*

Content and thermal stability of functional groups of carbon adsorbents depending on oxidizing conditions on the surface of nanoporous carbon materials with incoherent and squeezed carbon framework, active carbon on synthetic and natural base and nonporous colloidal graphite have been studied. Activation energy of thermal destruction of oxides on carbon surface with carbon dioxide emission has been calculated by Cvetanovic method.

Гетерогенно-каталітична олігомеризація олефінівмісних фракцій продуктів піролізу вуглеводневої сировини

Т.О. Ворончак, З.Г. Піх, І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80

Досліджено процес отримання співолігомерів із фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива гетерогенно-каталітичним способом при використанні активованих глинистих матеріалів як каталізаторів. На прикладі олігомеризації суміші, що моделює склад фракції C₉, продемонстровано переваги і недоліки гетерогенно-каталітичної олігомеризації порівняно з іншими існуючими методами синтезу нафтополімерних смол.

Щорічне зростання обсягів виробництва етилену призводить до збільшення кількості побічних рідких продуктів піролізу (РПП), які потребують утилізації. Так, станом на 2010 р. світове виробництво етилену становило приблизно 140 млн т, причому, за прогнозами Chemical Market Associates, до 2014 р. воно зросте до 155 млн т. Практично весь цей обсяг олефіну виробляють піролізом вуглеводневої сировини. При цьому крім етилену, а також пропілену і бутилену, які теж є цільовими продуктами, утворюються побічні РПП, вихід яких залежно від умов процесу коливається в межах 2–13 % у разі використання газоподібної сировини і 22–40 % при піролізі бензину або дизельного палива. Таким чином, станом на 2010 р. у світі виробляли приблизно 45–50 млн т побічних РПП, що потребують утилізації.

Найраціональнішим способом утилізації фракцій РПП є їх олігомеризація з отриманням співолігомерів (нафтополімерних смол), які мають широкий спектр застосування [1]. Ці продукти можна отримувати термічною, ініційованою й каталітичною співолігомеризацією. Кожен з існуючих методів має низку суттєвих недоліків, тому наші дослідження було спрямовано на створення нової технології отримання нафтополімерних смол (НПС), яка базується на гетерогенному каталізі. Використання як каталізаторів так званих твердих кислот дає змогу уникнути багатьох проблем, властивих іншим методам.

Твердими каталізаторами кислотного типу можуть слугувати речовини оксидної природи, причому доцільним є використання не індивідуальних оксидів, а їх сумішей. Саме на поверхні змішаних систем оксидів легше утворюються реакційноздатні заряджені частинки. Так, в алюмосилікатах іон Al³⁺ заміщає Si⁴⁺ в силіційкисневій кристалічній ґратці, і, як наслідок, менший заряд Al³⁺ порівняно з Si⁴⁺ компенсується появою центра Бренстеда H⁺ [2, 3]. Бренстедівські кислотні центри алюмосилікатів є передусім поверхневими гід-

роксильними (найчастіше силанольними) групами [2, 4]. На особливу увагу заслуговують каталізатори природного походження, якими є, зокрема, різноманітні глинисті мінерали. Глини широко зустрічаються в природі, а їхня висока питома поверхня, адсорбційні та іонообмінні властивості зумовили те, що протягом останніх десятиліть їх почали дедалі ширше використовувати в каталізі як тверді кислоти [2, 4]. Найчастіше це глини групи смектиту, їх іменують ще бентонітами. Основним же компонентом (як правило, мас. часткою 80–90 %) більшості бентонітів є монтморилоніт. Решта 10–20% являють собою суміш мінеральних домішок, яка містить кварц, кристобаліт, польовий шпат і різні інші мінерали залежно від геологічного походження. Бентоніти, що мають високий вміст монтморилоніту, є найпоширенішою формою смектитів. Крім того, вони є формою смектитів, яку комерційно видобувають у найбільших масштабах.

Разом з тим, монтморилоніт ((M_x⁺)⁰⁶[(Si₈)^{ter}(M(III)_{4-x}M(II)_x)^{okt}O₂₀(OH)₄]^{x-}) є найважливішим смектитом, який використовують у каталізі. Висока катіонообмінна ємність і хороша здатність до розбухання дають змогу приготувати різноманітні каталітично активні форми монтморилоніту, наприклад монтморилоніт, який містить катіони H⁺, металокомплекси, фотокаталітично активні катіони тощо [2]. Найчастіше монтморилоніти використовують як кислотні каталізатори типу Бренстеда, що містять протони, або здатні до поляризації катіони (наприклад Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺). Сила кислотних центрів залежить від природи катіонів і спадає в ряду H₃O⁺>Al³⁺>Ca²⁺>Na⁺. Більша сила кислотних центрів загалом веде до вищої каталітичної активності. Силу кислот часто виражають за допомогою функції кислотності Гаммета (H₀). За цим показником кислотність глин співмірна з кислотністю концентрованої сірчаної кислоти. Поверхнева кислотність природних глин із міжшаровими катіонами Na⁺ чи NH₄⁺ становить від +1,5 до -3. Обробка глин

мінеральними кислотами (H_2SO_4 , HCl) знижує функцію Гаммета до значень від -6 до -8, що знаходиться між силою кислотності концентрованих HNO_3 (-5) і H_2SO_4 (-12) [2].

Питанню кислотної активації різноманітних алюмосилікатних матеріалів присвячено дослідження [5–7]. У результаті активації в алюмосилікаті зростає вміст SiO_2 , тоді як вміст Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 зменшується [4, 6, 7]. Крім того, у процесі кислотної обробки іони лужних металів здатні заміщуватись іонами H^+ [2, 5–7]. Разом з тим утворюються додаткові пори, збільшуються загальна пористість й питома поверхня [4, 7, 6], що пояснюється частковим розчиненням таких структуроутворюючих іонів, як Al , Mg , Fe . Крім бентонітів, найбільш застосовувані в каталізі також каолін, бейделіт тощо [4].

Вищеописані матеріали ми використали для приготування катализаторів олігомеризації олефінвмісних фракцій – побічних продуктів нафтохімії.

Механізм гетерогенно-каталітичної катіонної олігомеризації аналогічний механізму гомогеннокаталітичного процесу. Олігомеризація відбувається через стадії зародження, зростання та обриву ланцюга. Відмінність полягає лише в тому, що активні центри Бренстеда, на яких відбувається олігомеризація, є іммобілізованими на поверхні катализатора. Зародження ланцюга відбувається за рахунок протонування подвійного зв'язку мономера атомом гідрогену брэнстедівського активного центру з утворенням карбокатиона. Протионом при цьому виступає сама тверда поверхня катализатора. Ріст ланцюга відбувається приєднанням молекул мономера до карбокатиона. Обрив найчастіше відбувається за рахунок відщеплення протона від зростаючого олігомерного ланцюга із регенерацією активного центру катализатора.

Ми дослідили процес гетерогенно-каталітичного отримання співолімерів із фракції C_9 РІПД дизельного палива. Їх олігомеризацію здійснювали в тригорлій колбі, оснащений мішалкою і холодильником при продуванні аргоном. Для всіх катализаторів дотримувались однакових умов. Олігомеризацію проводили за температури 353 К впродовж 3 год при постійному інтенсивному перемішуванні. Ці умови вибрано з огляду на те, що вони є оптимальними для гомогенно-каталітичної олігомеризації фракції C_9 . Масова частка катализатора в реакційній суміші в усіх випадках становила 15 %. Після завершення олігомеризації катализатор відфільтрували під вакуумом. Здійснювали атмосферну й вакуумну відгонку до отримання в залишку кінцевого продукту.

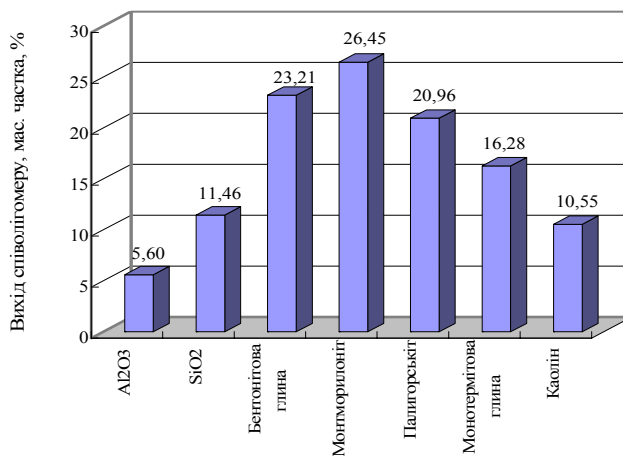
Процес приготування катализаторів полягав в обробці алюмосилікату 13 %-м розчином H_2SO_4 при 373 К протягом 6 год при інтенсивному перемішуванні з подальшим відфільтруванням, промиванням та висушуванням. Усі алюмосилікати активували за однаковою методикою. Винятком був лише монтморилоніт.

Його використовували у вигляді товарного продукту під назвою відбілююча глина “Jeltar 100”, яка виробляється польською фірмою Zakłady chemiczne “Siarkopol”. “Jeltar 100” є чистим монтморилонітом, активованим кислотою. Для порівняння проведено також олігомеризацію в присутності індивідуальних оксидів SiO_2 і Al_2O_3 . Виходи співолімеру наведено на рисунку.

Найвищих виходів удалось досягти в присутності таких матеріалів, як монтморилоніт, бентонітова глина і палигорськіт (рисунок). Основним активним компонентом бентонітової глини, як зазначено, є мінерал монтморилоніт. Решту становлять домішки, які є відносно малоактивними в процесі олігомеризації. Очевидно, саме тому використання чистого монтморилоніту, активованого кислотою, дає змогу досягти вищого виходу, ніж застосування активованої бентонітової глини. Активовані каолін та монотермітова глина є недостатньо ефективними катализаторами цього процесу. Використання алюмосилікатів без активації за інших рівних умов не дає змоги досягти задовільних виходів. Так, на неактивованій бентонітовій глині вихід становив усього 7,02 %, тобто він більш ніж утричі менший, ніж при використанні активованої глини. Алюмосилікат, який містить менше лужних домішок і складається практично виключно із SiO_2 та Al_2O_3 – каолін, дозволяє досягти виходу 9,72 %, тоді як у присутності активованого каоліну вихід становить 10,55 %. Очевидно, недостатня кислотність і питома поверхня неактивованих алюмосилікатів не дають змоги їм проявити високі каталітичні властивості.

Для отриманих співолімерів визначали середню молярну масу, бромне число (ненасиченість), колірність, температуру розм'якшення, густину.

Властивості співолімерів, отриманих у процесі каталізу різними глинистими матеріалами, є достатньо близькими (табл. 1). Так, з використанням усіх алюмосилікатних катализаторів можна отримати продукт із високим бромним числом і відносно невисокою моле-



Виходи співолімеру в разі використання різних активованих алюмосилікатних катализаторів

Таблиця 1. Властивості співолігомерів, отриманих у процесі каталізу активованими алюмосилкатами

Каталізатор	M, г/моль	T _{розм.} , К	Бромне число г Br ₂ /100 г	Колір, мг I ₂ /100 мл	ρ _(НПС) , кг/м ³
Al ₂ O ₃	780	365	48,0	120	1062
SiO ₂	564	343	61,9	260	1071
Бентонітова глина (активована)	597	342	69,9	130	1070
Монтморилоніт (активований)	545	338	71,5	80	1073
Палигорськіт (активований)	684	358	72,5	130	1073
Монотермітова глина (активована)	559	354	71,9	130	1071
Каолін (активований)	867	373	61,1	250	1043

кулярною масою. Причому для всіх каталізаторів, крім каоліну, значення ненасиченості становлять приблизно 71 ± 1 г Br₂/100 г, а густини близько $- 1071 \pm 2$ кг/м³.

Хоча найефективнішим із досліджених каталізаторів виявився активований монтморилоніт ("Jeltar 100"), проте ціна цього матеріалу є більш ніж удвічі вищою за собівартість активованої бентонітової глини. Родовища бентонітів розробляють у Черкаській (Дашуківське родовище бентоніту — 104,7 млн т) і Закарпатській (Горбське) областях, відомі також родовища у Донбасі, Хмельницькій обл. (Пижевське і Жабинське родовища бентоніту), Криму (Курцівське) [8]. А тому, беручи до уваги великі запаси бентонітової глини в Україні, дорожнечу польського продукту, а також те, що він дає змогу досягти виходу лише на 3 % вищого, можна стверджувати, що активована бентонітова глина є найперспективнішим каталізатором олігомеризації фракції C₉.

Дослідження процесу каталітичної олігомеризації фракції C₉ у процесі каталізу активованою бентонітовою глиною за різних умов (температура – 313–413 К, тривалість – 1–6 год, масова частка каталізатора в реакційній суміші – 1–15%) дали змогу встановити, що оптимальними умовами процесу можна вважати такі: температура – 373 К, тривалість – 3 год, масова частка каталізатора в реакційній суміші – 15 % [9].

В Україні отримання співолігомерів з олефінівмісних фракцій РПП найчастіше здійснюють ініційованою олігомеризацією, тоді як за кордоном НПС виробляють в основному каталітичними методами. Для проведення об'єктивного порівняльного аналізу існуючих методів, а головне порівняння цих методів із пропонуваними нами гетерогенно-каталітичним було вирішено дослідити отримання НПС із суміші, що моделює склад фракції C₉. Адже відомо, що фракція C₉ може мати різний склад залежно від сировини, яку використовували при піролізі, та умов останнього. (Використання різної сировини різними авторами є причиною складності порівняння результатів).

Склад суміші, що моделює склад фракції C₉ РПП дизельного палива, був таким (масова частка, %): стирол

– 34, дициклопентадієн (ДЦПД) – 24, ксилол – 42.

Важливим показником, який визначає властивості кінцевого співолігомерного продукту, є олігомеризація ДЦПД, який є другим за вмістом основним ненасиченим компонентом фракції C₉. Як стверджують автори праць [10, 11], методи синтезу НПС, в основу яких покладено радикальну олігомеризацію, нездатні забезпечити олігомеризацію ДЦПД (лише за температури понад 443 К він починає мономеризуватись, і в реакцію олігомеризації вступає циклопентадієн). Тоді як у разі використання каталізаторів кислотного типу, що забезпечує проходження реакції за катіонним механізмом, ДЦПД може проявляти реакційну здатність. Він є тим цінним мономером, олігомеризація якого забезпечує отримання співолігомерів із високою ненасиченістю.

Гетерогенно-каталітичну співолігомеризацію модельної суміші в присутності оптимального із досліджених каталізаторів – активованої бентонітової глини, проводили за оптимальних умов олігомеризації фракції C₉ [9]. Для порівняння отриманих результатів із результатами термічної олігомеризації останню проводили за вищенаведених умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації та за оптимальних умов для термічного процесу відповідно до літературних даних [1]. Ініційовану співолігомеризацію модельної суміші з використанням пероксиду бензоїлу також здійснювали за умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації та оптимальних для цього процесу (зокрема, для даного ініціатора) умов. Також було проведено гомогенно-каталітичну співолігомеризацію модельної суміші в присутності каталітичного комплексу AlCl₃/етилацетат/толуол (масове співвідношення AlCl₃ : етилацетат : толуол = 1 : 0,5 : 2) [12, 13], за оптимальних для цього каталізатора умов [12]. Виходи й властивості продуктів, отриманих різними методами, наведено в табл. 2.

Проведення термічної олігомеризації модельної суміші за умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації не дозволило досягти виходів вище 7 %. Вихід продукту, отриманий за тих самих умов у присутності активо-

Таблиця 2. Виходи та властивості співолігомерів, отриманих із модельної суміші

Спосіб і умови олігомеризації модельної суміші	η , %	M, г/моль	$T_{\text{розм.}}$, К	Бромне число, г Br ₂ /100 г	Колір, мг I ₂ /100 мл	$\rho_{\text{НПС}}$, кг/м ³
Гетерогенно-каталітична олігомеризація (активована бентонітова глина 15 %, 373 К, 3 год)	25,10	536	354	75,8	120	1082
Термічна олігомеризація (373 К, 3 год)	6,92	1988	418	7,1	3	1045
Термічна олігомеризація (523 К, 6 год)	31,42	984	391	39,0	20	1074
Ініційована олігомеризація (пероксид бензоїлу 1 %, 373 К, 3 год)	25,40	1889	413	7,7	3	1059
Ініційована олігомеризація (пероксид бензоїлу 1 %, 423 К, 6 год)	26,97	1849	410	6,6	3	1056
Гомогенно-каталітична олігомеризація (AlCl ₃ /EA / Толуол. комплекс 3 % (AlCl ₃), 353К, 3 год)	56,55	775	383	34,1	50	1098

ваної бентонітової глини (масова частка 15 %), становить 25,10 %. Щодо властивостей нафтополімерної смоли, отриманої термічно з модельної суміші, то тут варто відзначити високу середню молярну масу НПС і відповідно високу температуру розм'якшення. Дуже низьке значення бромного числа в разі термічного процесу при 373 К однозначно доводить, що ДЦПД за таких умов не вступає в реакцію радикальної олігомеризації, тобто утворений продукт є олігомером стиролу. Цим пояснюється і низька його колірність, адже основним компонентом, який зумовлює забарвлення НПС, є ДЦПД. Згідно з літературними даними [1], оптимальними умовами термічного одержання нафтополімерних смол є температура 523 К і тривалість 6 год. Проведення олігомеризації модельної суміші за цих умов дало змогу отримати вихід 31,42 %. Він у 1,25 раза вищий, ніж у пропонованому нами гетерогенно-каталітичному процесі, але оскільки для його досягнення довелося істотно підвищити температуру (в 2,5 раза), а також удвічі збільшити тривалість, то високі енергетичні затрати роблять використання цього способу економічно не вигідним. Проведення термічної олігомеризації при 523 К знижує молярну масу отриманого продукту більше ніж удвічі порівняно з цим показником для процесу при 373 К і тривалістю 3 год. Крім того, отриманий продукт має більшу колірність та суттєво вищу ненасиченість. Причиною обох цих фактів є участь у процесі ДЦПД.

Ініційовану олігомеризацію також проводили за умов гетерогенно-каталітичного процесу та оптимальних умов для відповідного ініціатора. У першому випадку було отримано вихід, приблизно рівний виходу, отриманому гетерогенно-каталітично. Проведення ініційованої олігомеризації модельної суміші за вищої в 1,5 рази температури та удвічі більшої тривалості не дозволяє суттєво збільшити вихід. Властивості отриманого продукту залишаються при цьому практично незмінними. Вагомими сторонами такого способу є також високі середня молярна маса і температура

розм'якшення, а також світлий колір продукту. Суттєвим же недоліком способу є дуже низьке бромне число, що знову ж підтверджує той факт, що ДЦПД не здатний вступати в реакцію радикальної олігомеризації, незалежно від того, термічна вона чи ініційована. Низька ненасиченість робить олігомер непридатним до структурування й модифікації. Крім того, отримані за радикальним способом продукти характеризуються низькою адгезією, а отже є гіршими плівкоутворювачами при використанні у лакових і фарбових покриттях.

Для проведення гомогенно-каталітичної олігомеризації модельної суміші використовували рідкий каталітичний комплекс AlCl₃/етилацетат/толуол при співвідношенні компонентів 1 : 0,5 : 2. Процес проводили за оптимальних умов, визначених у праці [12]: 353 К, тривалість 3 год, каталітичний комплекс береться у такій кількості, щоб забезпечити концентрацію AlCl₃ в реакційній суміші, рівну 3 % мас. Після завершення олігомеризації каталізатор відмивали водою, а відтак нейтралізували соляну кислоту, що виділилась під час взаємодії AlCl₃ з водою, розчином соди і знову відмивали водою утворені солі. Перевагою даного методу є те, що за м'яких умов і за відносно короткий термін можна досягти практично повної конверсії мономерів (вихід становить 56,55 % за вмісту ненасичених компонентів у модельній суміші 58 %).

Нафтополімерна смола, отримана цим способом, характеризується нижчою середньою молярною масою, ніж смоли, отримані за радикальною олігомеризацією, проте дещо вищою, ніж продукт гетерогенно-каталітичного процесу. Колірність становить 50 мг I₂/100 мл, що зумовлено олігомеризацією ДЦПД. Цим же пояснюється і значення бромного числа – 34,11 г Br₂/100 г. Незважаючи на високий вихід і порівняно непогані властивості продукту, гомогенно-каталітична співолігомеризація має суттєві недоліки, ця технологія є затратна, складна та екологічно небезпечна. Перш за все це зумовлено тим, що, окрім власне олігомеризації, вона передбачає

Таблиця 3. Вихід та властивості олігодициклопентадієну

η, %	M, г/моль	Бромне число, г Br ₂ /100 г	Колір, мг I ₂ /100 мл	ρ(одщідь, кг/м ³)
22,23	617	79,9	250	1089

стадії розкладу каталізатора водою, нейтралізацію розчином луку і відмивання утворених солей, в результаті чого утворюється приблизно 6 т забруднених небезпечних для довкілля стічних вод на 1 т отриманого продукту [1]. При цьому каталізатор втрачається. Відокремлення водного шару із дезактивованим каталізатором від органічного шару олігомеризату відбувається у сепараторах відстійного типу, що значно збільшує сумарну тривалість процесу. Також має місце утворення сильнокорозійних середовищ, що потребує додаткових затрат на захист обладнання від корозії та осушення сировини. Гомогенні каталізатори нестійкі при зберіганні й швидко втрачають свою активність за рахунок взаємодії із атмосферною вологою. Крім того, отримані у такий спосіб співолігомери мають недостатньо високу ненасиченість.

Щоб додатково перевірити реакційну здатність ДЦПД в реакції катіонної олігомеризації, було проведено його гетерогенно-каталітичну олігомеризацію в присутності активованої бентонітової глини. Процес проводили у розчині ксилолу (50 %), який є основним насиченим компонентом фракції C₉, при T = 353 К, тривалості – 3 год, масової частки каталізатора в реакційній суміші 15 % на вихідну сировину.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що використання активованої бентонітової глини в ролі каталізатора дає змогу отримувати олігомери ДЦПД навіть за достатньо м'яких умов. Високе бромне число дає підстави припустити, що частина ДЦПД

олігомеризується за метатезисним механізмом із розкриттям норборненового циклу. Підтвердження олігомеризації ДЦПД пояснює високу ненасиченість НПС, отриманих із фракції C₉ за аналогічних умов.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М., *Химия и технология нефтеполимерных смол*, Москва, Химия, 1999.
2. Varma R.S., *Tetrahedron.*, 2002, **58**, 1235–1255.
3. Кнунянц И.Л. *Химическая энциклопедия*, В 5 т., Москва, Сов. Энцикл., 1988.
4. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сороко В.Е., *Технология катализаторов*, Ленинград, Химия, 1989.
5. Frini-Srasra N., *Desalination*, 2010, **250**, 26–34.
6. Pushpaletha P., *Appl. Clay Sci.*, 2005, **30**, 141–153.
7. Steudel A., Batenburg L.F., Fischer H.R., Weidler P.G., Emmerich K., *Applied Clay Science*, 2009, **44**, 105–115.
8. Білецький В.С., *Мала гірнича енциклопедія*, В 3 т., Донецьк, Донбас, 2004.
9. Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.С., Рипка Г.М., *Вісн. Націон. ун-ту "Львівська політехніка"*, 2011, **700**, 198–201.
10. Курташ Ю.А., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 2010.
11. Гринишин О.Б., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1997.
12. Никулишин І.С., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1995.
13. Рипка Г.М., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 2005

Надійшла до редакції 31.10.2011 р.

Гетерогенно-каталитическая олигомеризация олефинсодержащих фракций продуктов пиролиза углеводородного сырья

Т.О. Ворончак, И.Е. Никулишин, З.Г. Пих, Г.М. Рыпка

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12;
тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80*

Исследован процесс получения соолигомеров из фракции C₉ жидких продуктов пиролиза дизельного топлива гетерогенно-каталитическим способом при использовании активированных глинистых материалов в качестве катализаторов. На примере олигомеризации смеси, моделирующей состав фракции C₉, продемонстрированы преимущества и недостатки гетерогенно-каталитической олигомеризации по сравнению с другими существующими методами синтеза нефтеполимерных смол.

Heterogeneous catalytic oligomerization of olefine-containing fractions of raw hydrocarbons pyrolysis products

T.O. Voronchak, I.Ye. Nykulyshyn, Z.G. Pikh, G.M. Rypka

*National university "Lviv Polytechnic",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine;
Tel.: (032) 258-27-58; Fax: (032) 258-26-80*

The process of co-oligomers production from C₉ fraction of diesel fuel pyrolysis liquid products by heterogeneous catalytic method using activated clay materials as the catalysts has been investigated. Advantages and disadvantages of heterogeneous catalytic oligomerization as compared to other existing petroleum resins synthesis methods have been demonstrated through the example of oligomerization of mixture that models C₉ fraction composition.

Влияние условий синтеза и концентрации вольфрама на свойства кислотного оксида WO_3/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

Кислотный оксид с мезопористой структурой WO_3/ZrO_2-SiO_2 синтезирован золь-гель методом в водном растворе. Найдено оптимальное содержание вольфрама ($W : Zr = 1 : 5$), при котором получают образцы с высокой удельной поверхностью ($250-300 \text{ м}^2/\text{г}$), развитой пористой структурой и кислотностью $H_0 = -11,35$. Показано, что образцы WO_3/ZrO_2-SiO_2 демонстрируют высокую активность в реакции олигомеризации тетрагидрофурана.

Твердые суперкислоты на основе диоксида циркония, такие как SO_4/ZrO_2 и WO_3/ZrO_2 , широко применяются как катализаторы в различных процессах органической химии [1–4]. Определенным их недостатком является относительно низкая удельная поверхность, которая обычно не превышает $40-60 \text{ м}^2/\text{г}$ [5]. В то же время смешанный оксид ZrO_2-SiO_2 , который занимает промежуточное положение по силе кислотных центров между цеолитами и суперкислотами, имеет достаточно большую удельную поверхность и значительный размер пор [6]. Введение третьего компонента позволяет увеличить силу и/или концентрацию кислотных центров в матрице ZrO_2-SiO_2 . В работах [7, 8] смешанный оксид ZrO_2-SiO_2 был сульфатирован, в результате чего по каталитической активности в реакциях изомеризации циклогексана и *n*-гексана он превзошел исходный ZrO_2-SiO_2 . Сильнокислотные материалы были получены пропиткой подложки ZrO_2-SiO_2 гетерополикислотами (фосфоровольфрамовой и фосфоромолибденовой) [9, 10]. Однако, как показано в работе [10], фосфоромолибдатные анионы, имеющие структуру Кеггина, на подложке ZrO_2-SiO_2 являются термически нестабильными. В работе [11] катализатор изомеризации *n*-октана WO_3/ZrO_2-SiO_2 был получен пропиткой широкопористого кремнезема вначале пропитателем циркония, а затем метавольфрамом аммония.

В работе представлены результаты изучения влияния условий синтеза и концентрации вольфраматыонов на кислотные и текстурные характеристики смешанного оксида WO_3/ZrO_2-SiO_2 и его тестирования в реакции олигомеризации тетрагидрофурана (ТГФ).

Материалы и методы исследования

Для синтеза смешанного оксида WO_3/ZrO_2-SiO_2 к водному раствору олигомеров кремниевой кислоты, полученному гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе (концентрация $SiO_2 - 0,4 \text{ M}$) [12], добавляли водный раствор, содержащий оксихлорид циркониила, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, и мета-вольфрамат аммония, $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (атомное соотношение $W : Zr : Si = x : 1 : 1,75$, где $x = 0,08 \div 0,25$), затем – 48 г карбамида,

а после его растворения – 10 г неионогенного поверхностно-активного вещества Triton CF-10. Раствор нагревали до температуры кипения и выдерживали при этой температуре при перемешивании в течение 2 ч, что приводило к превращению золя в гель. Далее полученный гель либо подвергали старению и одновременно высушивали в открытой стеклянной чашке в сушильном шкафу при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 2 суток ($xWZrSi$), а затем многократно промывали ксерогель водой, либо подвергали гидротермальной обработке ($WZrSi\text{-ht}$). Процедуру проводили в стальных автоклавах под собственным давлением и при температуре $140 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 суток. В процессе обработки образовывался опалесцентный гель, который промывали водой до удаления хлорид-ионов. Отмытые образцы высушивали при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и подвергали термообработке (2 ч, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе).

Дифрактограммы образцов записывали на аппарате ДРОН-4-07 с фокусировкой рентгеновского пучка по Брэггу–Брентано, в медном излучении и с Ni-фильтром в отраженном пучке. Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser). Спектры отражения порошкообразных образцов были сняты с помощью спектрофотометра Specord M-40 [13].

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 [14]. Для определения общей концентрации кислотных центров использовали метод обратного титрования *n*-бутиламина, адсорбированного на поверхности образца из раствора циклогексана в присутствии индикатора бромтимолового синего [14].

Активность полученных образцов оценивали в реакции олигомеризации ТГФ в проточном реакторе [15].

Результаты исследований и их обсуждение

Образцы $xWZrSi$, где $x = 0,125 \div 0,2$, рентгеноаморфны, при этом на дифрактограмме наблюдаются

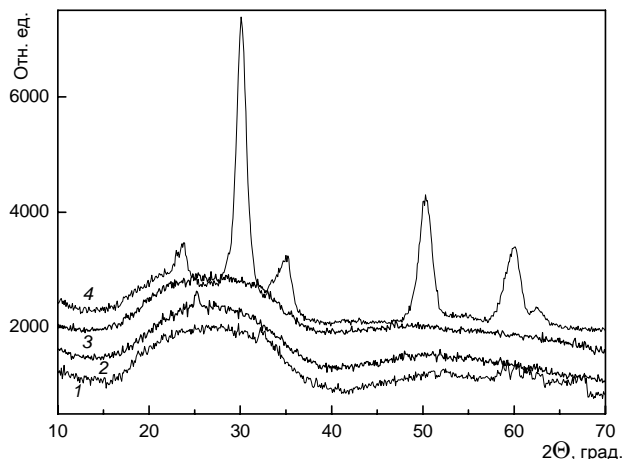


Рис. 1. Диффрактограммы (CuK α) образцов 0,125WZrSi (1); 0,2ZrSi (2); 0,2WZrSi-ht (3); 0,25WZrSi (4), кальцинированных при 700 °C

два широких гало в области 30° и 50° (рис. 1), максимумы которых соответствуют наиболее интенсивным пикам SiO₂ и ZrO₂ [6], пики кристаллической фазы оксида вольфрама (~25°) отсутствуют, что свидетельствует о кластерном состоянии вольфрамата. Увеличение содержания вольфрама приводит к укрупнению кристаллитов WO₃ на поверхности смешанного оксида и выделению их в отдельную фазу (рис. 1, кривая 4), при этом диоксид циркония находится в виде кристаллической фазы тетрагонального ZrO₂. Поскольку диффрактограммы WO₃/ZrO₂-SiO₂ и ZrO₂-SiO₂ подобны [6], структуру полученных образцов *x*WZrSi, где *x* = 0,125÷0,2, можно представить как аморфную мезопористую матрицу ZrO₂-SiO₂, которая является носителем вольфраматных анионов очень малого размера.

На рис. 2 представлено распределение пор по размерам, рассчитанное методом DFT из десорбционных ветвей изотерм азота для образцов WO₃/ZrO₂-SiO₂ с различным содержанием вольфрама и синтезированных разными методами. Увеличение содержания вольфрама в образцах *x*WZrSi, где *x* = 0,125÷0,2, приводит к росту количества мезопор с $r_{\text{пор}} = 2,5$ нм (рис. 2, кривые 1–3). Образец 0,2WZrSi имел максимальную удельную поверхность, объем и средний радиус пор (таблица), поэтому это соотношение было выбрано для синтеза образца с последующей гидротермальной об-

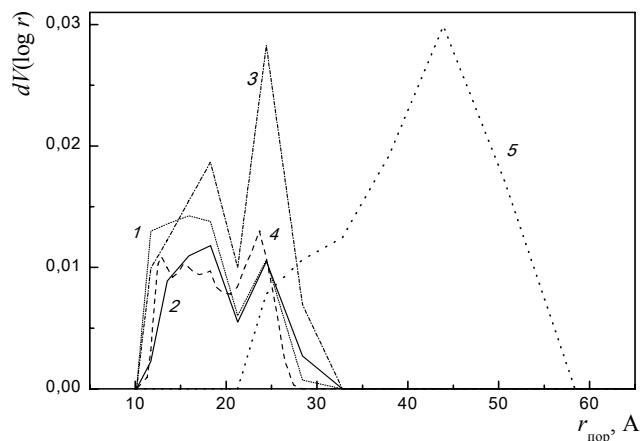


Рис. 2. Распределение пор по радиусам, рассчитанное по методу DFT, для образцов WO₃/ZrO₂-SiO₂ с различным содержанием вольфрама: 0,08WZrSi (1); 0,125WZrSi (2); 0,2WZrSi (3); 0,25WZrSi (4); 0,2WZrSi-ht (5)

работкой. Объем и средний радиус пор для образцов 0,2WZrSi-ht, ZrSi-ht и 0,125WZr-ht – одного порядка и значительно превышает эти величины для WZrSi, полученных методом соосаждения. Гидротермальная обработка образца WO₃/ZrO₂-SiO₂ приводит к образованию мезопор с $r_{\text{пор}} = 4,5$ нм (рис. 2, кривая 5).

Известно, что для WO₃/ZrO₂ каталитической активностью обладают образцы, которые характеризуются шириной запрещенной зоны для поверхностных вольфраматных кластеров в пределах $E_0 = 3,0 - 3,2$ эВ (для индивидуальных ZrO₂ и WO₃ $E_0 = 5,6$ и $2,6$ эВ соответственно) [13]. Полученные спектры диффузного отражения образцов *x*WZrSi показывают, что только образцы 0,2WZrSi независимо от метода синтеза характеризуются значениями E_0 , близкими к ширине запрещенной зоны WO₃/ZrO₂ (рис. 3).

Увеличение содержания вольфрама в образцах WO₃/ZrO₂-SiO₂ приводит также к росту их кислотности (таблица). Образцы, полученные гидротермальной обработкой, имеют максимальную общую концентрацию кислотных центров, которая составляет 1,6 ммоль *n*-бутиламина/г_{кат}, однако сила кислотных центров на поверхности образцов 0,2WZrSi и 0,2WZrSi-ht одинаковая (таблица). Результаты определения количества кислотных центров на поверхности термоподготовленных 0,2WZrSi и 0,2WZrSi-ht с различной силой

Текстурные параметры и кислотность образцов WO₃/ZrO₂-SiO₂

Образец	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Объем пор, V , см ³ /г	Средний радиус пор, $r_{\text{ср}}$ нм	$C_{\text{общ}}$ ммоль/г	H_0
0,08WZrSi	307	0,16	1,3	–	-8,2
0,125WZrSi	240	0,14	1,4	1,0	-11,35
0,2WZrSi	350	0,27	1,6	1,1	-11,35
0,25WZrSi	216	0,15	1,4	–	-5,6
ZrSi-ht	280	0,50	3,5	1,5	-8,2
0,125WZr-ht	175	0,35	3,8	0,64	-14,52
0,2WZrSi-ht	280	0,55	3,8	1,6	-11,35

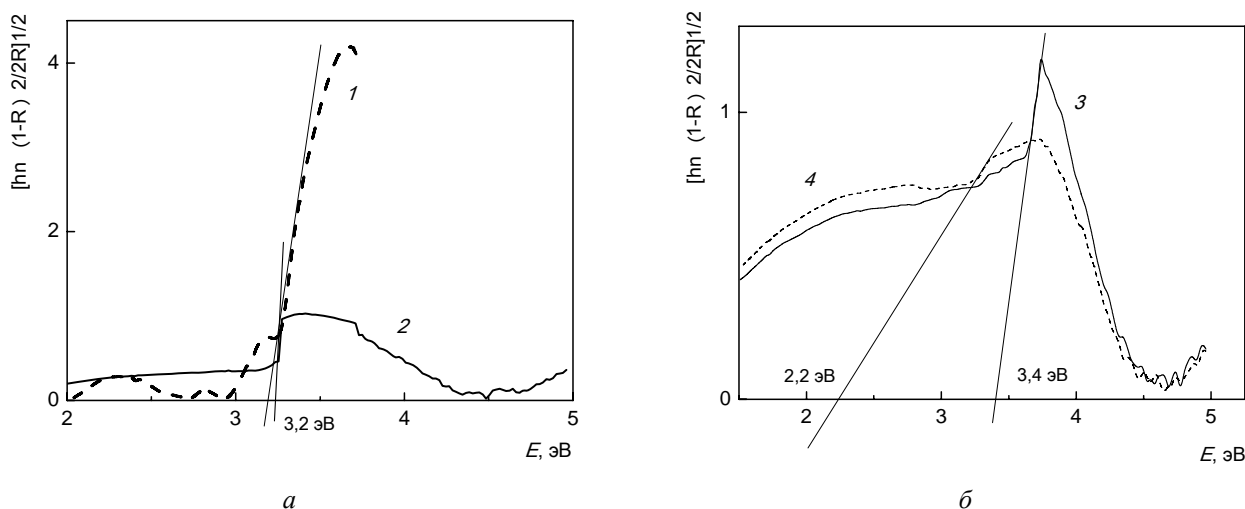


Рис. 3. UV-Vis спектры диффузного отражения образцов $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ с разным соотношением W : Zr: а – 0,2WZrSi (1); 0,2WZrSi-ht (2); б – 0,125WZrSi (3); 0,25WZrSi (4)

кислотности представлены на рис. 4. Гидротермальная обработка приводит к появлению на поверхности образца кислотных центров средней силы со значением $H_0 = -5,6$, при незначительном числе сильнокислотных центров – $H_0 = -11,35$ (рис. 4).

Как показали эксперименты, $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ достаточно эффективно катализируют реакцию олигомеризации ТГФ [16]. Найдено, что при малых нагрузках на катализатор (1,5 – 2,0 ммоль ТГФ/(г_{кат}·ч)) активность совпадает, а при увеличении (до 12,5 ммоль ТГФ/(г_{кат}·ч)) активность снижается в ряду $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2 > \text{WO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. При этом образуются олигомеры с приемлемой для практического применения среднечисловой молекулярной массой ($M_n = 700\text{--}500$) и узкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1,5\text{--}2,0$). Следует отметить достаточно высокую продуктивность катализатора 0,2WZrSi по ацетату политетраметиленагликоля (ПТМА) (до 4,3 ммоль ПТМА/(г_{кат}·ч)) и его стабильную активность, поскольку выход олигомеров после 12 ч работы снизился лишь на 5 %. Также важно, что этот катализатор выдерживает большую

нагрузку (17 ммоль/(г_{кат}·ч)) по сравнению с ZrSi-ht и 0,125WZr-ht [15] и сохраняет активность после многократовой регенерации при 600 °С, 1 ч.

Таким образом, разработанные методы синтеза позволяют получать мезопористые оксиды $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (диаметр пор – более 7 нм) с высокой удельной поверхностью (250–350 м²/г). Сила кислотных центров полученных оксидов в терминах функции Гаммета H_0 составляет -11,35 и они могут быть использованы как эффективные катализаторы в реакции олигомеризации ТГФ.

1. Macht J., Carr R.T., Iglesia E., *J. of Catal.*, 2009, (264), 54–66.
2. Khurshid M., Al-Daous M.A., Hattori H., Al-Khattaf S.S., *Appl. Catal. A: General*, 2009, (362), 75–81.
3. Occhiuzzi M., Cordischia D., De Rossib S. et al., *Ibid.*, 2008, (351), 29–35.
4. Fu B., Gao L., Niu L., Wei R., Xiao G., *Energy Fu-*

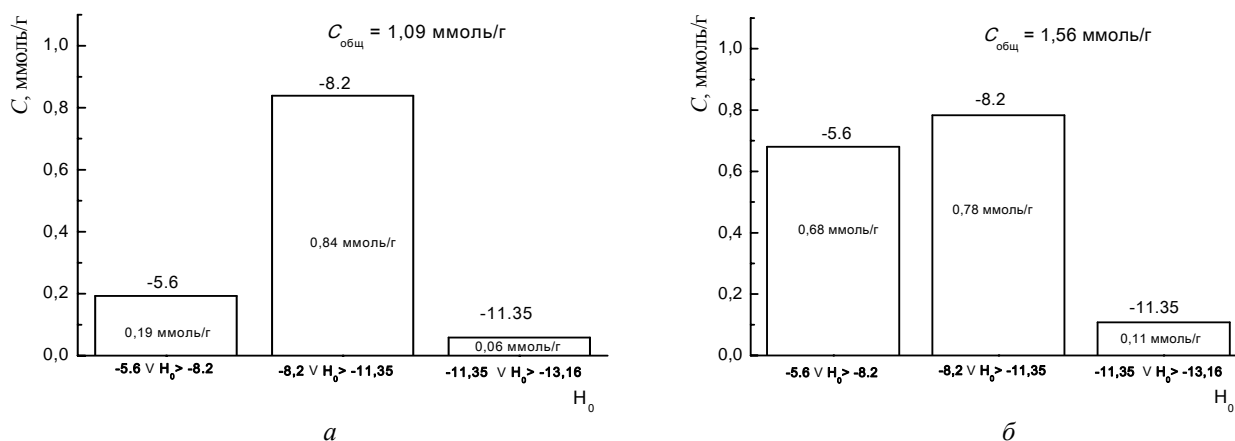


Рис. 4. Распределение кислотных центров на поверхности образцов 0,2WZrSi (а) и 0,2WZrSi-ht (б) по их силе

els, 2009, (23), 569–572.

5. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Levchuk N.N., Patrylak K.I., *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 2002, (143), 387–395.

6. Прудіус С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

7. Navio J.A., Colon G., Macias M. et al., *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 1998, (135), 155–162.

8. Lopez T., Navarrete J., Gomez R. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1995, (125), 217–232.

9. Bachiller-Baeza B., Anderson J.A., *J. of Catal.*, 2002, (212), 231–239.

10. Gomez Sainero L.M., Damyanova S., Fierro J.L.G., *Appl. Catal. A: General*, 2001, (208), 63–75.

11. Busto M., Lovato M.E., Vera C.R. et al., *Ibid.*, 2009, (355), 123–131.

12. Han Y.-S., Yamanaka S., *J. of Solid State Chem.*, 2006, (179), 1146–1153.

13. Barton D. G., Shtein M., Wilson R. D. et al., *J. Phys. Chem. B*, 1999, (103), 630–640.

14. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир, 1973.

15. Брей В.В., Бодюл Н.С., Дордий Н.К., *Катализ и нефтехимия*, 2008, (16), 17–19.

16. Брей В.В., Бодюл Н.С., Прудіус С.В., Шистка Д.В., *Хімічна промисловість України*, 2010, (3), 19–21.

Поступила в редакцію 27.10.2011 г.

Вплив умов синтезу і концентрації вольфраму на властивості кислотного оксиду $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

С.В. Прудіус

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

Кислотний $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксид з мезопоруватою структурою синтезовано золь-гель методом у водному розчині. Знайдено оптимальний вміст вольфраму ($\text{W} : \text{Zr} = 1 : 5$), при якому одержують зразки з високою питомою поверхнею (250–300 m^2/g), розвинутою поруватою структурою та кислотністю $\text{H}_0 = -11,35$. Показано, що зразки $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ демонструють високу активність в реакції олігомеризації тетрагідрофурану.

Syntheses conditions and tungsten concentration effect on $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ acid oxide properties

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 acidic $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxide with mesoporous structure has been synthesized by sol-gel method in aqua solution. The optimal content of tungsten ($\text{W}:\text{Zr}=1:5$) for samples with synthesized high specific surface area (250–300 m^2/g), developed porous structure and acidity $\text{H}_0 = -11,35$ has been determined. It has been shown that $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ samples demonstrate high activity in the reaction of tetrahydrofuran oligomerization.

Газофазне окиснення бромбензолу на оксидному каталізаторі

І.В. Ольшєвський, Т.А. Гаєвська, Ю.В. Білокопитов

*Національний авіаційний університет,
Україна, 03058 Київ, просп. Космонавта Комарова, 1; факс: (044) 406-74-73*

Показано, що газофазне окиснення бромбензолу на оксидному ванадій-молібденовому каталізаторі киснем приводить до утворення малеїнового та броммалеїнового ангідридів, а також ди- та трибромбензолів. Запропоновано механізм утворення цих продуктів з використанням твердого каталізатора.

Броммалеїновий ангідрид (БМА) широко використовують для синтезу пестицидів, гербіцидів, регуляторів росту рослин, присадок до мастильних матеріалів, інгібіторів корозії, ефективних фармацевтичних препаратів, біосумісних клеїв і полімерів [1-3]. Зокрема, взаємодією ароматичних моновінілів з БМА отримують співполімери – основу вогнестійкої піни для гасіння складних пожеж [4]. Для цих процесів хіміки-органіки дотепер використовують окиснювачі-реагенти, наприклад розчин перманганату калію, оксиду хрому CrO_3 , які є економічно не вигідними і призводять до забруднення навколишнього середовища. Тому розроблення екологічно чистих і ефективних каталітичних процесів окиснення з використанням дешевого і доступного молекулярного кисню, які мінімізують отримання небажаних шкідливих побічних продуктів, є важливим і актуальним.

Цю роботу присвячено дослідженню кінетики реакції окиснення бромбензолу (ББ) в газовій фазі на ванадій-молібденовому твердому каталізаторі.

Каталізатор готували із солянокислих розчинів ванадату амонію (NH_4VO_3) і молібдату амонію ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) з подальшим упарюванням до сухої маси й прогріву їх у потоці повітря.

У процесі дослідження кінетики гетерогенно-каталітичного окиснення ББ використовували установку зі скляним безградієнтним реактором Корнійчука з поршневим турбулізатором [5]. Реакцію проводили за атмосферного тиску. Принципову схему дослідної установки наведено на рис. 1.

Реакційну суміш (РС) заданого складу готували насиченням повітря парою ББ в системі випарювач (1) – конденсатор (2), причому концентрацію ББ задавали температурою конденсатора (2). Суміш подавали через шестиходовий кран (4) в реактор (3), яка, проходячи кран (4), надходила на кран-дозатор (5) з каліброваними об'ємами (6) і (7). При повороті крана (5) відсікаються об'єми (6) і (7) з пробами вихідної суміші, які потоком гелію подаються на хроматографічний аналіз в колонки 8 і 12.

Усі крани і комунікації термостатували при 473 К. Доза з об'єму (6) надходить на аналіз ББ в хроматографічну колонку (8), а потім – на полум'яно-іонізаційний детектор (9).

Оксиди вуглецю аналізували у такий спосіб. Доза з об'єму (7) спочатку проходить крізь уловлювач (16), де виморожується (-196°C) CO_2 . Повітря й CO , які проскакують крізь уловлювач, розділяються на колонці (11) (довжина – 1 м, нерухома фаза – цеоліт марки NaA 5A, температура 0°C), після їх аналізу кран (10) переключують в положення, яке позначено пунктиром, і розморожують уловлювач (16), після чого його покидає CO_2 .

Для аналізу початкової реакційної суміші кран (4) переводять в положення, яке позначено на рис. 1 пунктиром. Таким чином, доза початкової РС, яка подається на аналіз, і доза РС, що виходить з реактора, рівні за об'ємом, і це дає змогу точно визначити ступінь перетворення ББ.

У реактор завантажували 2 мл каталізатора з величиною зерен 0,5-1 мм.

Зміну концентрації ББ здійснювали варіюванням швидкості потоку РС суміші і, як наслідок, ступеня його перетворення, а його початкову концентрацію підтримували постійною. За такої постановки дослідів спостережуваний порядок перетворення вуглеводню (R) у продукт його неповного окиснення може бути завищений порівняно з фактичним. Причина полягає в тому, що продукт неповного окиснення (малеїновий ангідрид (МА), БМА) може доокиснюватись [6], особливо за високих ступенів перетворення (тобто за більшого середнього часу перебування РС у реакторі), і насправді ми вимірюємо різницю швидкостей утворення і витрати продукту неповного окиснення. Пояснимо це на простому прикладі двох послідовних реакцій першого порядку: $R \xrightarrow{k} R_1 \xrightarrow{k_1} R_2$.

Швидкість нагромадження продукту R_1 , очевидно, дорівнює $r^{(1)} = r \cdot S_1$, де r – загальна швидкість перетворення вихідної речовини; k і k_1 – константи швидкості реакцій утворення R_1 і R_2 відповідно; S_1 – селективність за продуктом R_1 . Остання величина може бути пред-

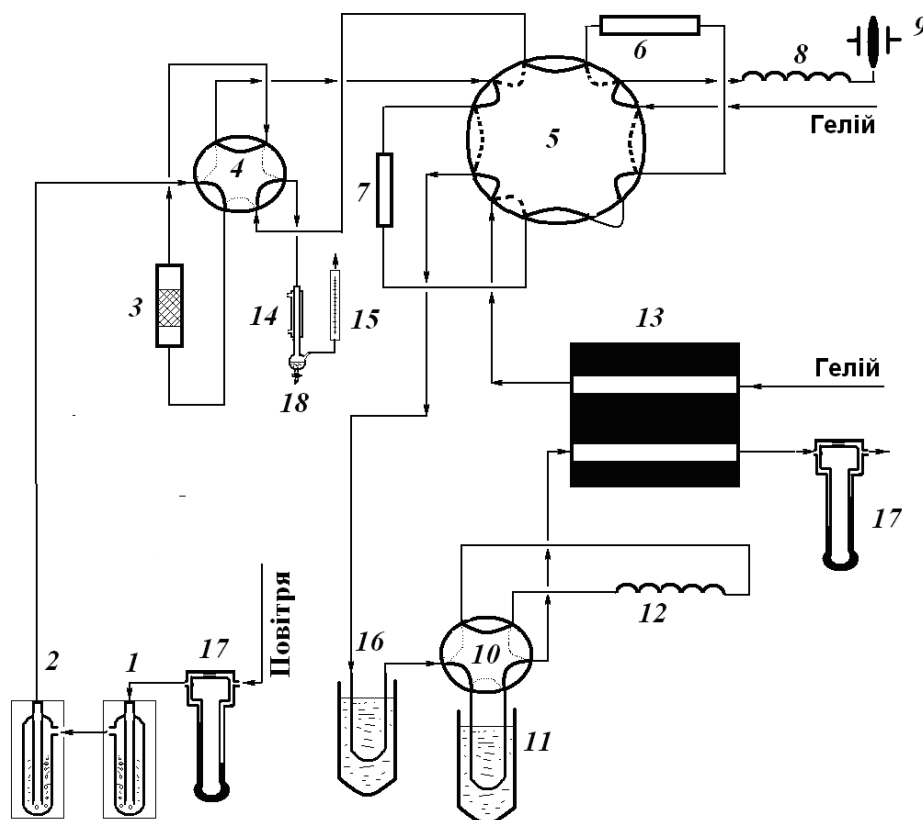


Рис. 1. Принципова схема дослідної установки: 1 – випарювач; 2 – конденсатор; 3 – реактор; 4, 10 – шестиходовий кран; 5 – дванадцятиходовий кран-дозатор; 6, 7 – каліровані об'єми; 8, 11, 12 – хроматографічні колонки; 9 – полум'яно-іонізаційний детектор; 13 – катарометр; 14 – холодильник; 15 – колонка з активованим вугіллям; 16 – уловлювач; 17 – реометр; 18 – збірник продуктів

ставлена [6] як

$$S = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k} \cdot \frac{x}{1-x}} \quad (1)$$

Оскільки $C_R = C_{oR}(1-x)$, $r^{(1)}$ можна отримати за рівнянням

$$r^{(1)} = \frac{kC_R^2}{(1 - \frac{k_1}{k})C_R + \frac{k_1}{k}C_{oR}} \quad (2)$$

де C_{oR} і C_R – концентрації вуглеводню у вихідній РС й у реакторі; x – ступінь перетворення вуглеводню.

Якщо величина C_{oR} підтримується постійною, то формальний порядок реакції n відрізняється від одиниці. Порядок реакції дорівнює двом, якщо $k_1/k = 1$, при $k_1/k > 1$, $n > 2$ і при $k_1/k < 1$, $1 < n < 2$. З підвищенням відносної реакційної здатності сполуки R_1 відхилення нормального порядку від одиниці збільшується.

Величину питомої швидкості утворення продукту i розраховували за формулою

$$r_{\text{пит}}^i = \frac{C_i v}{mF}$$

де C_i – концентрація продукту, моль/м³; v – швидкість потоку, м³/с; F – поверхня катализатора, м²; $m = 1$ – для МА і БМА, $m = 6$ – для СО і СО₂ (передбачалось, що під час утворення МА і БМА виникає 2 моль СО₂).

Дані щодо швидкості утворення МА, БМА, дибромбензолів й оксидів вуглецю залежно від концентрації ББ і кисню у реакційному циклі наведено на рис. 2 і 3 відповідно. Розраховані порядки реакції за ББ відповідно дорівнюють: МА – 1,3; БМА – 1,8; СО – 0,5; СО₂ – 0. За О₂ порядки становлять для: МА – 0,4; БМА 0,4; СО – 0,2; СО₂ – 0,3. Ці результати свідчать про те, що реакційна здатність проміжної сполуки при отриманні БМА є доволі високою.

Значення величин селективності для продуктів парціального окиснення ББ за різних температур, його ступінь перетворення, а також співвідношення величин селективності залежно від температури за концентрації ББ і кисню у вихідній реакційній суміші 0,3 і 7,7 моль/м³ відповідно і об'ємній швидкості 7200 год⁻¹ наведено у таблиці.

Продуктами каталітичного окиснення ББ були бензол, малеїновий (МА) і броммалеїновий (БМА) ангідриди, орто- та пара-дибромбензоли (о-ДББ та п-ДББ), 1,2,3- (1,2,3-ТББ) і 1,2,4-трибромбензоли (1,2,4-ТББ), а також оксиди вуглецю, бромистий водень і вода. Мас-спектроскопічний аналіз показав, що поряд із зазначеними речовинами в деяких дослідах у продуктах реакції було помічено тетра- і гексабромбензоли. Згідно з рівнянням (5) (див. нижче), кількість бензолу має бути близькою до кількості дибромбензолів, що не узгоджу-

Дані щодо перетворення бромбензолу в реакції його окиснення

	Продукт реакції	Температура, К				
		573	601	613	623	691
Селективність щодо продуктів, %	Бромбензол	0,27	0,47	0,54	0,61	0,69
	МА	15,9	19,7	20,8	21,5	15,7
	<i>n</i> -ДББ	30,7	26,0	23,2	16,6	4,9
	<i>o</i> -ДББ	18,2	13,7	8,9	6,8	3,4
	БМА	4,2	5,4	5,3	4,4	2,4
	1,2,4-ТББ	1,24	1,78	1,96	1,32	0,51
	1,2,3-ТББ	0,09	0,09	0,10	0,07	0,03
	Ступінь перетворення, %	37,8	50,1	54,7	60,9	70,7
Співвідношення	БМА : МА	0,26	0,27	0,26	0,20	0,15
	<u>1,2,4 - ТББ</u>	13,5	19,8	19,8	18,0	20,0
	1,2,3 - ТББ					
	<i>n</i> -ДББ : <i>o</i> -ДББ	1,69	1,90	2,61	2,43	1,41
	(<i>n</i> + <i>o</i> -ДББ) : бромбензол	183	84	59	33	12

ється з даними експерименту: дибромбензолів утворюється значно більше, ніж бензолу. Цей факт свідчить про те, що паралельно з реакцією диспропорціонування, ймовірно, відбувається бромовання вихідного ББ, а також утвореного бензолу і дибромбензолів. Можна припустити, що бромовання здійснюється в газовій фазі після реактора через можливе утворення броду в результаті окиснення бромистого водню. Останній утворюється як за повного, так і за парціального окиснення ББ. Якщо це припущення є справедливим, то зі зменшенням швидкості проходження реакційної суміші крізь реактор (тобто збільшення часу контакту) селективність щодо ди- і трибромбензолів повинна зростати.

Припускають [7], що суттєво важливою проміжною дією в газофазному галогенуванні є іонна пара (Ag^+X^-), що утворює молекулу галогеніду водню (HX), утворюючи фенільний радикал, причому останній фрагмент, як відомо, легко вступає в реакцію з молекулою галогену, даючи тим самим продукт заміщення:

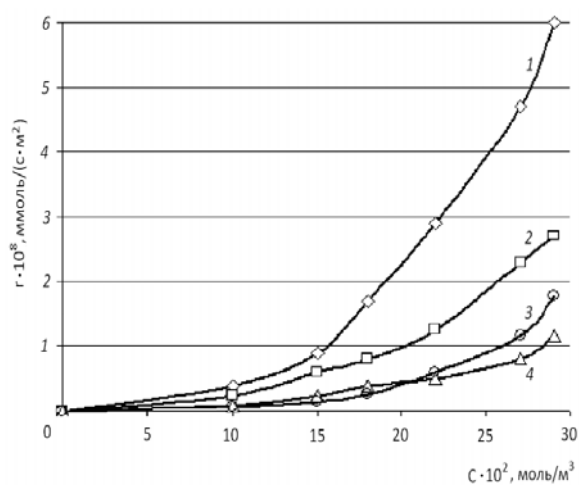
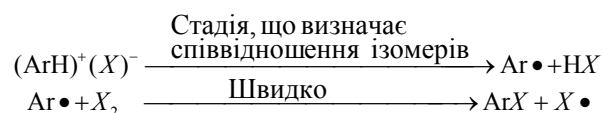


Рис. 2. Залежність швидкості утворення (r) малеїнового ангідриду (1), броммалеїнового ангідриду (2), *n*-ДББ (3) і *o*-ДББ (4) від концентрації бромбензолу (C) у реакційному циклі при 633 К



Можна припустити, що альтернативою є утворення йонної пари AgH^+X^- , яка розщеплюється до Ag^+ , HX і X^- .

Під час газофазного бромовання утворюється близько 6% *орто*-, 60% *мета*- і 34% *пара*-дибромбензолів [7]. За якісним складом продуктів ці результати не узгоджуються з отриманими нами, що свідчить про утворення ди- і трибромбензолів.

Дані щодо залежності селективності ди- і трибромбензолів від часу контакту наведено на рис. 4. Зі збільшенням часу контакту РС із каталізатором селективність за ди- і трибромбензолами падає, тобто скоріш за все вказані ББ утворюються не у газовій фазі. Крім того, з ізомерного складу ББ видно, що переважає *n*-ДББ і його кількість залежно від температури у 1,4 – 2,6 раза вища за кількість *o*-ДББ. Зауважмо, що *m*-дибромбензолу у продуктах не знайдено.

Наявність у продуктах реакції бензолу і полібромбензолів можна пояснити перебігом реакцій диспропор-

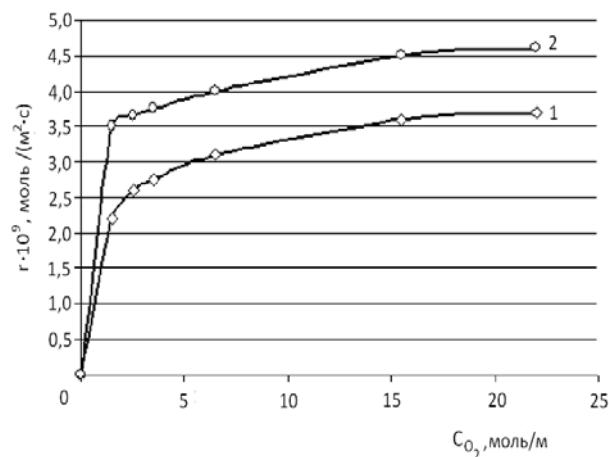


Рис. 3. Залежність швидкості перетворення бромбензолу (r) в CO_2 (1) і CO (2) від концентрації кисню у реакційному циклі при 633 К

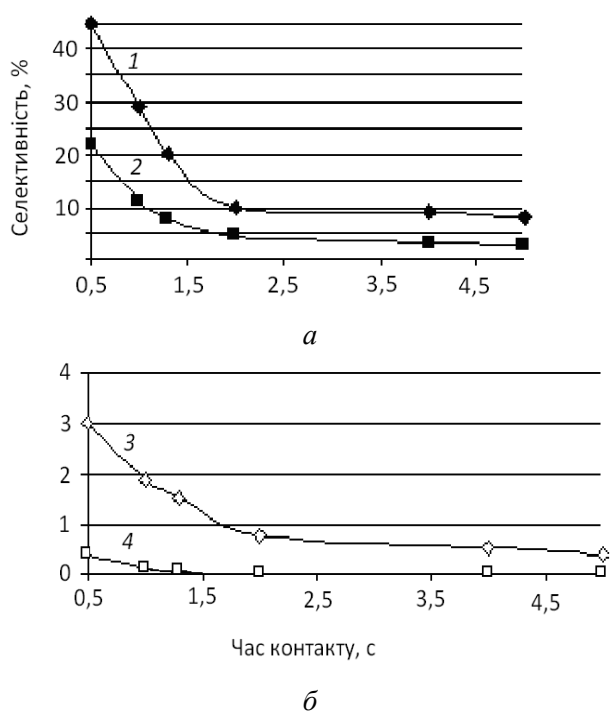
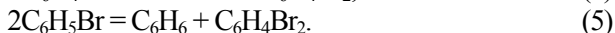
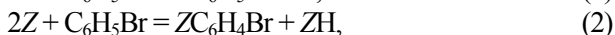
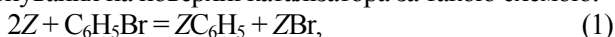


Рис. 4. Залежність величин селективності за *n*-ДББ (1), *o*-ДББ (2) (а) і 1,2,3-ТББ (3) і 1,2,4-ТББ (4) (б) від часу контакту при окисненні бромбензолу (температура реактора 633 К, концентрація бромбензолу і кисню відповідно 0,3 і 7,7 моль/м³)

ціонування на поверхні каталізатора за такою схемою:



У цих реакціях *Z* – активний центр каталізатора. Утворення похідних бромбензолу з великою кількістю атомів бром (три і більше), очевидно, пов'язано з подальшим диспропорціонуванням дибромбензолів, що утворилися на поверхні каталізатора.

Видно, що зі збільшенням часу контакту селективність за ди- і трибромбензолами зменшується, що не відповідає прийнятним припущенням. Меншу кількість бензолу в продуктах реакції порівняно з дибромбензолами, а також утворення три-, тетра- і гексабромбензолів, мабуть, можна пояснити реакцією бромовання на поверхні каталізатора за рахунок хемосорбованого бром, що утворюється в реакціях окиснення.

Для перевірки цього припущення було проведено даний експеримент. Після завершення дослідів з окиснення ББ за 533 К каталізатор продували потоком повітря упродовж 8 годин. Після такої обробки хроматографічний аналіз показав відсутність у повітрі, яким

продували каталізатор, будь-яких продуктів, що виходять з реактора.

Потім за цієї ж температури в потік повітря вводили 0,16 моль/м³ бензолу, продуктами окиснення якого були МА і діоксиди вуглецю. В продуктах реакції виявлено також ББ і *n*-ДББ, як і сліди БМА. Кількість ББ і *n*-ДББ зменшується до нуля приблизно через 2 год після початку експерименту.

Отримані результати засвідчують, що бензол, який утворюється в реакції диспропорціонування ББ, може бромуватись на поверхні каталізатора не лише в ББ, а й в дибромбензолах і далі – у трибромбензолах.

З дибромбензолів утворюється переважно *n*-ДББ (*m*-ДББ не виявлений), а з трибромбензолів – 1,2,4-ТББ і 1,2,3-ТББ (1,3,5-ТББ не виявлено). Ці результати узгоджуються з правилом заміщення водню в бензольному ядрі.

Характерно, що *o*-ДББ утворюється у меншій кількості, ніж *n*-ДББ, що можна пояснити просторовими перешкодами для атома бром.

Співвідношення селективності за БМА і МА близьке до 0,26 і майже не залежить від температури в межах 573–623 К, що можна пояснити меншою стійкістю, а отже, більшою реакційною здатністю проміжних хіноїдних структур з бромом.

Таким чином, проведені дослідження показали, що окисненням бромбензолу киснем повітря на твердих каталізаторах є простим і зручним методом синтезу БМА.

1. Nakajima M., Itoi K., Takamatsu Y. et al., *J. Antibiot.*, 1991, **44**, 1065–1072.
2. Renneberg D., Pfander H., Leumann C.J., *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 9069–9079.
3. MacMillan J.H., Washburne S.S., *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 1215–1219.
4. Пат. США № 4,327,197 МКІ С07С 15. Заявл. 27.04.1982, № 29/013,74.
5. Корнейчук Г.П., Остапюк В.А., Болдырева Н.А., *Катализ и катализаторы*, 1984, **22**, 77–80.
6. Пятницький Ю.И., *Успехи химии*, 1976, **45** (8), 1505–1532.
7. Augustijn G.J.P., Kooyman E.C., Louw R., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1963, **82**, 965–975.

Надійшла до редакції 04.11.2011 р.

Газофазное окисление бромбензола на оксидном катализаторе

И.В. Ольшевский, Т.А Гаевская, Ю.В. Белокопытов

*Национальный авиационный университет,
Украина, 03058 Киев, просп. Космонавта Комарова 1; факс: (044) 406-74-73*

Показано, что газофазное окисление бромбензола на оксидном ванадий-молибденовом катализаторе кислородом приводит к образованию малеинового и броммалеинового ангидридов, а также ди- и трибромбензолов. Предложен механизм образования этих продуктов на поверхности катализатора.

The gas-phase oxidation of bromobenzene over oxide catalyst

I.V. Olszewski, T.A. Gaevskaya, Yu.V. Belokopytov

*National Aviation University,
Ukraine, 03058 Kyiv, prosp. Kosmonavta Komarova, 1, Fax: (044) 406-74-73*

It was shown that gas-phase oxidation of bromobenzene on vanadium oxide-molybdenum catalyst with oxygen leads to the formation of maleic anhydride and brommaleic anhydride, as well as di- and tribromobenzenes. The mechanism of formation of these products on the catalyst surface has been proposed.

70-річчя академіка В.П. Кухаря



26 січня 2012 р. виповнилося 70 років академіку Валерію Павловичу Кухарю – видатному хіміку, відомому екологу, організатору науки, громадському діячеві, директору Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

Після закінчення Дніпропетровського хіміко-технологічного інституту В.П. Кухар розпочав трудову діяльність інженером на виробництві. У 25 років він захистив кандидатську, а в 31 рік – докторську дисертацію. У 1975 р. очолив відділ хімії полігалогенорганічних сполук Інституту органічної хімії АН УРСР. Успішна наукова, науково-організаційна і виробнича діяльність ученого були високо оцінені науковою громадськістю – у 1978 р. він був обраний членом-кореспондентом АН УРСР і академіком-секретарем Відділення хімії та хімічної технології, а в 1985 р. – дійсним членом Академії наук УРСР. Протягом 1988–1993 рр.

Валерій Павлович обіймав посаду віце-президента НАН України, з 1978 р. є беззмінним директором створеного за його ініціативою Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

В.П. Кухар – вчений з надзвичайно широким колом наукових інтересів. Він визнаний фахівець у галузі тонкого органічного синтезу і біоорганічної хімії, засновник нового наукового напрямку – хімії біорегуляторних процесів, відомий дослідник екологічних проблем енергетики, процесів нафтопереробки і нафтохімії. В його активі – піонерські дослідження хімії поліхлоралкіламінів, трихлорфосфазополіхлоралканів, фосфоргалогенлідів, фторо- і бромпохідних каркасних вуглеводнів – адамантану, гомокубану, поліхлор- і полібромпіридинів, фторо- і фосфоровмісних аналогів амінокислот, низки природних речовин. Методами хімічного моделювання біологічних процесів науковою школою Валерія Павловича розпочато систематичні дослідження низькомолекулярних біорегуляторів і одержано результати, які дали змогу вперше з'ясувати важливі закономірності процесів регуляції в живій клітині, стали вагомим внеском у розвиток сучасної фізико-хімічної біології. Поєднання фізико-хімічних і фізіологічних досліджень, використання методів штучного інтелекту дозволило В.П. Кухарю зі співробітниками висунути та обґрунтувати гіпотезу про стереотипні механізми біорегуляції на субклітинному рівні, запропонувати методи комп'ютерного прогнозування біологічної активності нових сполук, що відкрило нові можливості спрямованого синтезу. Важливим внеском у розвиток біоорганічної хімії стала запропонована Валерієм Павловичем стратегія асиметричного синтезу елементоорганічних аналогів природних сполук різної будови, зокрема, фторо- і фосфоровмісних амінокислот, фторованих поліенів, хіральних синтонів для їх отримання.

Професором В.П. Кухарем зроблено вагомий внесок у створення першого в історії СРСР і України оригінального протруйника насіння Сульфокарбатуону-К, високоефективного українського антимикотика Теобону-дитіомікоциду, в розробку високоефективних екологічно чистих регуляторів росту рослин нового покоління. За участі В.П. Кухаря визначено нові напрями, шляхи і конкретні заходи щодо поліпшення роботи нафтодобувних комплексів України, розроблено Концепцію розвитку нафтопереробки та нафтохімії в Україні, проводяться дослідження зі створення високоефективних каталізаторів для нафтопереробної промисловості України.

Плідну творчу працю академік В.П. Кухар органічно поєднує з напруженою науково-організаційною та громадською діяльністю. В найскладніші часи становлення нашої держави він очолював Комісію з питань ядерної політики та екологічної безпеки при Президентові України, Українське хімічне товариство, Малу академію наук, Українське відділення Всесвітньої лабораторії, Український комітет з програми ЮНЕСКО “Людина і біосфера”, Координаційну раду з пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки “Охорона навколишнього природного середовища”. Був заступником голови Комісії з питань науки та науково-технічної політики при Президентові України, голови постійнодіючої Комісії АН УРСР з ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС, голови бюро науково-технічної ради Державної комісії з питань оборонно-промислового комплексу України, також був членом групи ядерної безпеки при Європейському банку реконструкції та розвитку, Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки, експертної ради НАТО з питань цивільних наукових і технологічних досліджень, Ради генеральних конструкторів при Кабінеті Міністрів України.

Нині Валерій Павлович напружено працює в Групі ядерної безпеки при Європейському банку реконструкції та розвитку (Лондон), міжнародній наглядовій групі при Європейському банку реконструкції та розвитку з проблеми Чорнобильського об’єкта “Укриття” (Лондон), науковій раді Організації із заборони хімічної зброї (Гаага), у Всесвітній федерації вчених, адміністративній раді Центру наукової культури (Італія), численних урядових і міжнародних комісіях, радах, комітетах, редколегіях багатьох наукових журналів, є заступником голови Національної комісії з радіаційного захисту населення України, очолює Державний фонд фундаментальних досліджень.

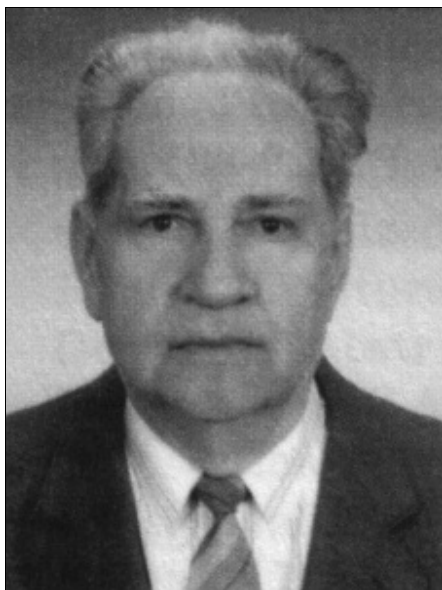
Учений-енциклопедист В.П. Кухар – автор понад 600 наукових публікацій, у тому числі ґрунтовних монографій “Екотехнологія. Оптимізація промислової технології”, “Хімія біорегуляторних процесів”, “Fluorine-Containing Amino Acids”, “Comprehensive Risk Assessment of Chernobyl accident consequences”, “Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids. Chemistry and Biological Activity”, “Достижения энергетики и защита окружающей среды”, “Ресурсосбережение и энергохимическое использование нефти”, понад 70 патентів і авторських свідоцтв на винаходи. Серед учнів Валерія Павловича – більше 30 кандидатів і докторів наук.

В.П. Кухар – лауреат премії ім. А.І. Кіпріанова НАН України, Державної премії України в галузі науки і техніки, премії Міжнародної федерації вчених “TERNI SAN VALENTINO. UN ANNO D’AMORE”, заслужений діяч науки і техніки України. Його заслуги в розвитку науки відзначено численними урядовими нагородами, відзнакою UNEP “GLOBAL-500”.

Валерій Павлович Кухар – дослідник, відданий своїй справі, глибоко інтелігентна, дуже доброзичлива, яскрава і цікава особистість.

Щиро вітаючи Валерія Павловича з Ювілеєм, наукова громадськість зичить йому доброго здоров’я, творчої наснаги і творчого довголіття.

90-річчя члена-кореспондента НАН України В.М. Власенка



16 вересня 2011 р. виповнилось 90 років відомому вченому в галузі хімічної технології, кінетики і каталізу члену-кореспонденту НАН України Василеві Михайловичу Власенку.

В.М. Власенко народився в 1921 р. в с. Яблунька (нині – с.м.т. Буча) на Київщині в селянській родині. У 1938 р. вступив до Київського політехнічного інституту, звідки в жовтні 1941 р. був направлений на навчання у Військову хімічну академію. У вересні 1942 р. закінчив інженерний факультет цього закладу за спеціальністю “Протихімічний захист”. Після півторарічного “стажування” в м. Камишин під час жорстоких сталінградських боїв з листопада 1942 р. до вересня 1943 р. обіймав посаду начальника служби проти-хімічного захисту м. Улан-Уде, у 1943–1946 рр. – м. Сталіно (нині – Донецьк), де водночас читав курс лекцій із санітарно-хімічного захисту. Після демобілізації в 1946 р. повернувся до Київського політехнічного інституту, у 1948 р. здобув спеціальність “Технологія електрорхімічних виробництв” і був направлений на Дніпродзержинський азотно-туковий завод у цех виробництва важкої води, де пройшов шлях від інженера до головного технолога виробництва. У 1956 р.

після навчання в аспірантурі Державного інституту азотної промисловості захистив кандидатську дисертацію і до 1958 р. послідовно обіймав посади молодшого і старшого наукового співробітника. Із 1958 р. свою наукову діяльність Василь Михайлович тісно пов’язав з Академією наук УРСР. У 1958–2000 рр. на посадах старшого наукового співробітника і завідувача відділу проводив наукові дослідження, тісно пов’язані з прикладними розробками Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР. В 1967 р. захистив докторську дисертацію, у 1976 р. був обраний членом-кореспондентом АН УРСР за спеціальністю “Хімічна технологія”. З 2000 р. Василь Михайлович – радник при дирекції Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України.

Учень відомого радянського вченого – академіка Г.К. Борескова – В.М. Власенко створив власну школу і зробив вагомий внесок в науку про каталіз, у хімічну технологію. Василь Михайлович першим у світі сформулював основні принципи нового наукового напрямку – “Екологічний каталіз”, який нині здобув загальносвітове визнання як глобальний засіб позитивного впливу на навколишнє середовище. Під керівництвом В.М. Власенка виконано роботи з удосконалення каталізатора й процесу синтезу метанолу, сформульовано поняття макрокінетичних факторів четвертого роду, створено реактор оригінальної конструкції для гетерогенно-гомогенної реакції окиснення монооксиду вуглецю на нанесених паладієвих каталізаторах. Запропонований Василем Михайловичем метод газового промотування каталітичних реакцій дав змогу перевести процес в автотермічний режим без попереднього нагрівання газової суміші. В.М. Власенко розробив новий безвідходний хлорокси-процес отримання хлорметанів, різні методи очищення газових викидів. Останнім часом ним запропоновано метод нетрадиційного каталізу, що уможливив реалізацію ресурсо- та енергозберігаючих технологій продукуючого та екологічного каталізу. Націленість на конкретний практичний результат завжди було відмінною прикметою вченого. Його наукові дослідження увінчалися написанням фундаментальних праць і масштабним впровадженням отриманих результатів. Роботу “Корінне вдосконалення виробництва важкої води і аміаку” удостоєно Державної премії України в галузі науки і техніки. Розроблений Василем Михайловичем адсорбційно-каталітичний спосіб очищення промислових газів впроваджено на численних підприємствах.

Результати досліджень В.М. Власенка відображено у більш як 300 наукових публікаціях, 50 авторських свідоцтвах і патентах, 7 монографіях. Здобутки вченого гідно оцінені державою. Йому присуджено Державну премію України в галузі науки і техніки (1970), премію ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР (1984), премію Ради міністрів СРСР (1990), присвоєно звання заслуженого діяча науки і техніки України (1991), нагороджено орденами “Знак Почета” (1981), “За заслуги” (1997), медаллю “Захиснику Вітчизни” (1999). В.М. Власенко – професіонал світового рівня, людина багатогранна і творча. Серед його учнів понад 25 докторів і кандидатів наук. Він і досі активно працює, нещодавно вийшла з друку його монографія “Экологический катализ”.

Наукова громадськість, колеги, учні, друзі щиро вітають Василя Михайловича з ювілеєм, бажають міцного здоров’я, невичерпної енергії для здійснення подальших творчих задумів.

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 недопустимо. 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. Символы типа sin, max, exp, log, lim, 0 (нуль), названия химических элементов набираются прямо, а не курсивом. Все химические формулы выполняются в ChemDraw или ISIS/Draw, математические – в Microsoft Equation и предоставляются в формате, доступном для редактирования.

9. Размерности величин предпочтительно указываются в международной системе СИ.

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 научным редактором. Окончательное решение о публикации принимает редколлегия сборника. При отклонении статьи редакция возвращает автору один экземпляр рукописи. Верстка авторам не высылается.

Содержание

<i>Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В.</i> Этаноллиз рапсового масла на модифицированных кремнеземах с поверхностными $-SO_3H$ -группами.....	1
<i>Патриляк К.И., Патриляк Л.К.</i> Теория Дж.А. Ола и гетерогенный катализ	6
<i>Поп Г.С., Бодачевская Л.Ю.</i> Синтез и свойства поверхностно-активных веществ на базе высших жирных кислот и продуктов их химической трансформации.....	22
<i>Поп Г.С.</i> Новые представления о протекании процесса карбонатации в микроэмульсиях.....	35
<i>Патриляк Л.К., Патриляк К.И., Охрименко М.В., Левтеров А.М., Мараховский В.П., Савицкий В.Д., Иваненко В.В., Коновалов С.В., Волошина Ю.Г.</i> Характеристики биодизельного топлива различных способов получения.....	39
<i>Поп Г.С., Беленькая В.И., Бодачевская Л.Ю.</i> Водно-топливные микроэмульсии, стабилизированные оксиэтилированными аминоксидами кислот рапсового масла	43
<i>Патриляк К.И., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охрименко М.В., Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Манза И.А.</i> Локализация коксовых отложений по отдельным структурным элементам дезактивированного цеолита HY.....	48
<i>Шкаранута Л.М., Митрохина Л.Л., Морозова И.П.</i> Оптимизация рецептуры адгезива экструдированного покрытия холодного нанесения	52
<i>Рогальский С.П., Каменева Т.М., Бардо Ж.-Ф., Тарасюк О.П., Лобок С.И., Вовк А.И.</i> Антимикробная полимерная композиция на основе полиамида 12 и полигексаметиленгуанидина дибутилфосфата	58
<i>Огурцов Н.А.</i> Синергизм каталитической активности полианилина и ингибиторных свойств допанта в защите низкоуглеродистой стали от коррозии.....	64
<i>Полункин Е.В., Каменева Т.М., Пилявский В.С., Жила Р.С., Гайдай О.А., Трошин П.А.</i> Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов	70
<i>Корж Р.В.</i> Гидротермальная газификация лигноцеллюлозной биомассы в газовое сырье для производства моторных топлив II поколения	75
<i>Небесный Р.В., Ивасив В.В., Жизневский В.М., Пух З.Г.</i> Получение метакриловой кислоты конденсацией пропионовой кислоты с формальдегидом на $V_2O_5 - P_2O_5 - ZnO$ -катализаторах	88
<i>Волошина Ю.Г., Пертко А.П., Демиденко М.Н., Патриляк К.И., Манза И.А., Патриляк Л.К.</i> Дезактивация цеолита HY с селективно обескисленной внешней поверхностью в реакции крекинга пентена-1	91
<i>Юдина В.В., Яворская З.С., Сафронов О.И., Ярмолюк Б.М.</i> Зависимость функциональных свойств борированных сукцинимидов от содержания бора	94
<i>Любинин И.А., Курбатова М.В., Куликов Л.М., Кёниг Н.Б.</i> Пластичные смазки с добавками графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена.....	98
<i>Багрий Е.И.</i> Химия карбкатионов: β -метильный сдвиг – новый тип перегруппировки карбкатионов мостиковых алициклических углеводородов	106
<i>Лесняк В.В.</i> Каталитическое окисление водорода на системах V_2O_5 – нанесенный платиновый металл (Pt/Pd), сформированных при восстановлении в водороде	113
<i>Головка Л.В., Мельничук А.В., Молодой Д.В., Лысухо Т.В.</i> Дифференциация групп кислотного характера на поверхности углеродных материалов разной природы	118
<i>Ворончак Т.О., Никулишин И.Е., Пух З.Г., Рыпка Г.М.</i> Гетерогенно-каталитическая олигомеризация олефинсодержащих фракций продуктов пиролиза углеводородного сырья.....	125
<i>Прудис С.В.</i> Влияние условий синтеза и концентрации вольфрама на свойства кислотного оксида WO_3/ZrO_2-SiO_2	131
<i>Ольшевский И.В., Гаевская Т.А., Белокопытов Ю.В.</i> Газофазное окисление бромбензола на оксидном катализаторе.....	135
70-летие академика В.П. Кухаря	140
90-летие члена-корреспондента НАН Украины В.М. Власенко	142
Правила для авторов.....	143

Зміст

<i>Левицька С.І., Шістка Д.В., Брей В.В.</i> Етаноліз ріпакової олії на модифікованих кремнеземах з поверхневими –SO ₃ H-групами.....	1
<i>Патриляк К.І., Патриляк Л.К.</i> Теорія Дж.А. Ола та гетерогенний катализ.....	6
<i>Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю.</i> Синтез і властивості поверхнево-активних речовин на базі вищих жирних кислот і продуктів їх хімічної трансформації.....	22
<i>Поп Г.С.</i> Новітні уявлення щодо перебігу процесу карбонатації в мікроемульсіях.....	35
<i>Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В., Левтеров А.М., Мараховський В.П., Савицький В.Д., Іваненко В.В., Коновалов С.В., Волошина Ю.Г.</i> Характеристики біодизельного палива різних способів приготування.....	39
<i>Поп Г.С., Біленька В.І., Бодачівська Л.Ю.</i> Водно-паливні мікроемульсії, стабілізовані оксіетильованими аміноамідами кислот ріпакової олії.....	43
<i>Патриляк К.І., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г., Манза І.А.</i> Локалізація коксових відкладень по окремих структурних елементах дезактивованого цеоліту HY.....	48
<i>Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П.</i> Оптимізація рецептури адгезиву екструдованого покриття холодного нанесення.....	52
<i>Рогальський С.П., Каменєва Т.М., Бардо Ж.-Ф., Тарасюк О.П., Лобок С.І., Вовк А.І.</i> Антимікробна полімерна композиція на основі поліаміду 12 і полігексаметиленгуанідину дибутилфосфату.....	58
<i>Огурицов М.О.</i> Синергізм каталітичної активності поліаніліну та інгібіторних властивостей допанту в захисті низьковуглецевої сталі від корозії.....	64
<i>Полункін Є.В., Каменєва Т.М., Пилявський В.С., Жила Р.С., Гайдай О.О., Трошин П.А.</i> Антиокиснювальні й протизадирні властивості галогенових фулеренів.....	70
<i>Корж Р.В.</i> Гідротермальна газифікація лігноцелюлозної біомаси до газової сировини для виробництва моторних палив II покоління.....	75
<i>Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Піх З.Г.</i> Одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом на В ₂ O ₃ – Р ₂ O ₅ – ZnO-катализаторах.....	88
<i>Волошина Ю.Г., Пертко О.П., Демиденко М.М., Патриляк К.І., Манза І.А., Патриляк Л.К.</i> Дезактивація цеоліту HY із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею в реакції крекінгу пентену-1.....	91
<i>Юдіна В.В., Яворська З.С., Сафронов О.І., Ярмолюк Б.М.</i> Залежність функціональних властивостей борованих сукцинімідів від вмісту бору.....	94
<i>Любінін І.А., Курбатова М.В., Куліков Л.М., Кьоніг Н.Б.</i> Пластичні мастила з додатками графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену.....	98
<i>Багрій Є.Г.</i> Хімія карбокатионів: β-метильний зсув – новий тип перегруповання катіонів місткових аліциклічних вуглеводнів.....	106
<i>Лісняк В.В.</i> Каталітичне окиснення водню на системах V ₂ O ₅ – нанесений платиновий метал (Pt/Pd), сформованих при відновленні у водні.....	113
<i>Головко Л.В., Мельничук О.В., Молодий Д.В., Лисуха Т.В.</i> Диференціація груп кислотного характеру на поверхні вуглецевих матеріалів різної природи.....	118
<i>Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.Є., Рипка Г.М.</i> Гетерогенно-каталітична олігомеризація олефінвмісних фракцій продуктів піролізу вуглеводневої сировини.....	125
<i>Прудіус С.В.</i> Вплив умов синтезу і концентрації вольфрама на властивості кислотного оксиду WO ₃ /ZrO ₂ -SiO ₂	131
<i>Ольшевський І.В., Гаєвська Т.А., Білокопитов Ю.В.</i> Газофазне окиснення бромбензолу на оксидному катализаторі.....	135
70-річчя академіка В.П. Кухаря.....	140
90-річчя члена-кореспондента НАН України В.М. Власенка.....	142
Правила для авторів.....	143

Contents

<i>Levitska S.I., Shistka D.V., Brei V.V.</i> Ethanolysis of rapeseed oil on modified silica samples with surface –SO ₃ H-group	1
<i>Patrylak K.I., Patrylak L.K.</i> G.A. Olah's Theory and Heterogeneous Catalysis	6
<i>Pop G.S., Bodachivska L.Ju.</i> Synthesis and properties of surface-active substances based higher fatty acids and products of their chemical transformation	22
<i>Pop G.S.</i> Modern Concept of Carbonation Process Progress in Microemulsions	35
<i>Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savytskyi V.D., Ivanenko V.V., Konovalov S.V., Voloshyna Yu.G.</i> Characteristics of biodiesels of different production ways	39
<i>Pop G.S., Bilenka V.I., Bodachivska L.Ju.</i> Water-fuel microemulsions stabilized with ethoxylated amineamides of acid rapeseed oil	43
<i>Patrylak K.I., Konovalov S.V., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Ivanenko V.V., Voloshyna Yu.G., Manza I.A.</i> Localization of coke deposits within the separate structure elements of deactivated HY zeolite	48
<i>Shkaraputa L.M., Mitrokhina L.L., Morozova I.P.</i> Optimization of the composition adhesive of extrusion coating of cold application	52
<i>Rogalskyy S.P., Kameneva T.M., Bardeau J.-F., Tarasyuk O.P., Lobok S.I., Vovk A.I.</i> Antimicrobial polymeric composition based on polyamide 12 and poly(hexamethylene)guanidine dibutylphosphate	58
<i>Ogurtsov N.A.</i> Synergy between a catalytic activity of polyaniline and inhibitory properties of a dopant in corrosion protection of mild steel	64
<i>Polunkin E.V., Kameneva T.M., Piljavsky V.S., Zhyla R.S., Gaidaj O.A., Troshin P.A.</i> Antioxidant and antiwelding properties of halogenated fullerenes	70
<i>Korzh R.V.</i> Hydrothermal Gasification of Lignocellulose Biomass into Gaseous Feedstock for the 2nd Generation Motor Fuels Production	75
<i>Nebesnyi R.V., Ivasyv V.V., Zhyznevskiy V.M., Pikh Z.G.</i> Methacrylic acid obtaining by condensation of propionic acid with formaldehyde on B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZnO-catalysis	88
<i>Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Demydenko M.M., Patrylak K.I., Manza I.A., Patrylak L.K.</i> Deactivation of HY zeolite of the selectively deacidified outer surface in the pentene-1 cracking reaction	91
<i>Yudina V.V., Yavors'ka Z.S., Safronov O.I., Yarmoljuk B.M.</i> Borated succinimides properties depending on boron content	94
<i>Lubin J., Kurbatova M., Kulikov L., König N.</i> Greases with additions of graphene-like molybdenum disulfide nanoparticles	98
<i>Bagrii E.I.</i> Carbocation Chemistry: β-methylshift – a new type of rearrangement of cations of bridged alicyclic hydrocarbons	106
<i>Lisnyak V.V.</i> Catalytic oxidation of hydrogen over the systems V ₂ O ₅ – supported platinum metal (Pt/Pd) which formed at reduction with hydrogen	113
<i>Golovko L.V., Melnichuk A.V., Molodiy D.V., Lysukho T.V.</i> Differentiation of acid groups on different nature carbon materials	118
<i>Voronchak T.O., Nykulyshyn I.Ye., Pikh Z.G., Rypka G.M.</i> Heterogeneous catalytic oligomerization of olefinecontaining fractions of hydrocarbons pyrolysis products	125
<i>Prudius S.V.</i> Influence of the syntheses conditions and tungsten concentrations on characteristic of the acid oxides WO ₃ /ZrO ₂ -SiO ₂	131
<i>Olszewski I.V., Gaevskaya T.A., Belokopytov Yu.V.</i> The gas-phase oxidation of bromobenzene at oxide catalyst	135
70-th anniversary of Academician Kukhar V.P.	140
90-th anniversary of Corresponding Member of NASU Vlasenko V.M.	142
Regulations for authors	143