

*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.

Рекомендован к печати и распространению через сеть Интернет  
ученым советом ИБОНХ НАН Украины от 17.10.12, протокол № 7

**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.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

Компьютерная верстка Л.А. Шевченко

Формат 60×84/8, бумага офс.

Оригинал-макет подготовлен в Институте  
биоорганической химии и нефтехимии  
НАН Украины.

Напечатано в типографии  
ООО “Наш формат”,  
тел. (044) 353-85-58

# Синтез из титанаэросила мезопористых систем $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с нанесенным $\text{V}_2\text{O}_5$ , их физико-химические и каталитические свойства

## I. Гидротермальный синтез, кислотные и каталитические свойства $\text{Ti-MCM-41}$ в процессе дегидрирования пропана

А.В. Редькина<sup>1</sup>, Н.Д. Коновалова<sup>1</sup>, К.Н. Хоменко<sup>1</sup>, Ю.В. Белокопытов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

<sup>2</sup>Национальный авиационный университет,  
Украина, 03680 Киев, просп. Космонавта Комарова, 1

Показано, что гидротермальный темплатный щелочной синтез мезопористой структуры  $\text{Ti-MCM-41}$  на основе пирогенного титанаэросила с изоморфно введенными ионами титана вместо ионов кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  дает возможность упростить синтез мезопористого материала, сохраняя при этом исходное состояние ионов титана. Установлено, что полученная мезопористая система содержит более изолированные и более сильные кислотные центры по сравнению с таковыми в титанаэросиле и проявляет более высокую каталитическую активность в процессах дегидрирования пропана в пропилен как в кислородсодержащей, так и в бескислородной реакционной смеси пропана с инертным газом.

Исследование способов получения и свойств титано-силикатных мезопористых систем  $\text{Ti-MCM-41}$  началось после успешного гидротермального синтеза (ГТС) в 1983 г. микропористого титанзамещенного цеолита TS-1 [1] путем взаимодействия алкооксидов кремния и титана в среде органического основания – тетрапропиламмоний гидроксида. Цеолит имел кристаллическую структуру типа MFI (такую же, как у синтетического Al-замещенного цеолита ZSM-5 [2]), в которой часть атомов Si была изоморфно замещена ионами титана (IV) и характеризовался трехмерной сеткой каналов диаметром 0,53–0,56 нм [3]. Подобно ZSM-5, послужившему основой для производства эффективных кислотных катализаторов многих многотоннажных процессов в нефтепереработке [4], TS-1 оказался лучшим твердым катализатором реакций жидкофазного окисления органических соединений водным раствором пероксида водорода [5, 6]. Каталитическая активность TS-1 зависела от содержания тетраэдрически координированных катионов титана в его структуре. Внеструктурный  $\text{TiO}_2$  с октаэдрической координацией катионов титана способствовал разложению  $\text{H}_2\text{O}_2$  и снижению селективности процессов [3]. Однако в отличие от цеолитов типа ZSM-5, в каркасах которых соотношение Si:Al можно было изменять в широких пределах (от 2,5 до 100 и более), в структуру TS-1 удавалось включить только 1,0–2,5 % титана (по массе) [7]. Это объясняется значительным различием ионных радиусов  $\text{Ti}^{4+}$  (0,64 Å) и  $\text{Si}^{4+}$  (0,39 Å) [8] (это

существенно больше величины 0,15, которая, согласно данным работы [9], ограничивает возможность изоморфного обмена), а также отношением радиусов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$  (1,36 Å), равном 0,470, в отличие от пары  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , для которой оно равно 0,287 [8]. Вместе с тем, по данным работы [10], при образовании титаносиликагелей происходило изоморфное замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{4+}$  в широком интервале содержания  $\text{TiO}_2$  (молярная доля до 15 %, Si:Ti = 5,7). Как считают авторы работы [11], это значит, что в отсутствие четкого ближнего порядка и жестких структурных ограничений некоторые различия в химической природе и строении кислородных соединений Si и Ti не препятствуют их изоморфному сочетанию в титаносиликатном каркасе.

В 1992 г. была опубликована работа [12], посвященная синтезу мезопористых силикатных материалов, названных M41S или MCM-41. Авторы сформировали новое направление нанотехнологии, основанное на соосаждении неорганического материала с надмолекулярным агрегатом органических молекул – поверхностно-активными веществами (ПАВ или сурфактантами – S), сопровождающееся самосборкой жидкокристаллических мезофаз. После удаления ПАВ из систем формировались мезопористые материалы – MCM, текстура которых характеризовалась дальним порядком периодичности и регулярной гексагональной упаковкой цилиндрических пор диаметром 3,0–3,5 нм, разделенных тонкой аморфной силикатной стенкой (< 1 нм). MCM-41 с Ti в структуре впервые был синте-

зирован в 1993 г. [13]. Ожидалось, что мезопористая структура Ti-MCM-41 при отсутствии в ней ближнего порядка позволит ввести больше тетраэдрически координированного Ti, чем в TS-1, и тем самым создать большее количество активных каталитических центров, но ожидание не оправдалось. Внедрение Ti в структуру MCM-41 сопровождалось увеличением параметров решетки и толщины стенки (от 0,8 до 1,0–1,5 нм) [14]. Без разрушения структуры MCM-41 можно было ввести от 0,35 до 2,50 % Ti (по массе). Однако при массовой доле Ti выше 1 % в дополнение к обычным мезопорам в образце возникали вторичные нерегулярные впадины и четкость структуры искажалась [15]. По мнению авторов работы [16], такое несовершенство структуры Ti-MCM-41 связано с неоднородностью координационного состояния, нерегулярностью локализации атомов Ti в каркасе MCM и наличием внекаркасного Ti – вплоть до образования отдельной фазы TiO<sub>2</sub>.

Установлено [15, 17, 18], что в тетраэдрической координации Ti внедряется в структуру MCM-41 наиболее полно, если при ГТС в качестве источников использовать алкоксиды Ti и Si (например, дорогостоящие тетраэтилортосиликат Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> и тетраэтилорто-титанат Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). Однако, поскольку гидролиз соединений титана происходит намного быстрее, то для предотвращения образования связей Ti–O–Ti при конденсации групп Ti–OH и обеспечения возможности включения титана в структуру силикатных образцов такой синтез необходимо строго контролировать, что осуществляется добавлением в реакционную смесь синтеза комплексообразователей, сорастворителей или сосуфрактантов. Избыточный, невнедренный Ti образует фазу октаэдрически координированного TiO<sub>2</sub> [15, 17, 18].

Логично предположить, что синтез микро- или мезопористых титаносиликатных систем можно упростить, если исходная реакционная смесь будет содержать структурные единицы со связями Ti–O–Si и тетракоординированными ионами титана(IV). В качестве такого материала пригодны высокодисперсные смешанные оксиды титана и кремния – пирогенные титан-аэросилы (ТАС), получаемые в Украине в заводских условиях. Они производятся совместным гидролизом паров SiCl<sub>4</sub> и TiCl<sub>4</sub> в воздушно-водородном пламени при температурах ≥ 1000 °С. В этих жестких условиях цепной разветвленный процесс горения водорода с образованием промежуточных активных радикалов создает множество каналов генерации связей Si–O–Si, Si–O–Ti, Ti–O–Ti [19]. При низкой концентрации TiCl<sub>4</sub> в реакционной смеси атомы Ti в формирующемся ТАС в тетраэдрической координации с кислородом изо-морфно замещают Si в матрице SiO<sub>2</sub> (мас. доля не более 2,5 % содержания TiO<sub>2</sub>) и сосредоточиваются в поверхностном слое глобул его аморфной структуры. С увеличением массовой доли TiO<sub>2</sub> сверх 5 % формиру-

ется отдельная кристаллическая фаза октаэдрически координированного Ti, связанная с кремнекислородными тетраэдрами через атомы кислорода, и образуются цепочки связей Si–O–Ti [20].

Исходя из этого, логично предположить, что системы ГТС Ti-MCM-41 можно усовершенствовать, применяя ТАС как единственный источник Ti и Si поскольку наличие в составе ТАС внедренных тетракоординированных ионов Ti(IV) может быть сохранено и перенесено в структуру пористого материала: присутствие структурных единиц со связями Si–O–Ti преимущественно на поверхности глобул ТАС может способствовать их первоочередному взаимодействию с функциональными группами темплата, покрываясь затем диоксидом кремния, поэтому после удаления темплата поверхность образованных мезопор может быть обогащена каталитически активными центрами ионов титана.

Исследование свойств системы Ti-MCM-41 в реакции жидкофазного окисления легких алкенов пероксидом водорода показало, что ее кислотность и активность намного ниже, чем TS-1 [14,17], но мезопористость, большая площадь внутренней поверхности (~ 1000 м<sup>2</sup>/г), значительное количество поверхностных OH-групп и наличие активных центров тетраэдрически координированного Ti в структуре делают Ti-MCM-41 перспективным катализатором крекинга углеводородов [21] и окисления больших молекул [22, 23]. Замечено также, что наличие ионов титана(IV) в силикатном носителе активной фазы процесса окислительно-го дегидрирования (ОДГ) пропана и его структура MCM-41 способствуют увеличению выхода пропилена [24–26].

Получение пропилена дегидрированием пропана на оксиде ванадия, нанесенном на различные пористые носители, в настоящее время широко исследуется в связи со значительным повышением спроса на чистый пропилен [27]. В работе [28] показано, что при нанесении оксида ванадия на титан-аэросил ТАС-1,4, содержащий ионы титана(IV) только в виде изоморфного замещения ими ионов Si(IV), выход пропилена в процессе ОДГ пропана существенно больше, чем при нанесении на аэросил или ТАС, содержащие фазу TiO<sub>2</sub>. В первой части этой работы была поставлена задача из ТАС-1,4 синтезировать систему Ti-MCM-41, идентифицировать ее структуру, определить адсорбционно-текстурные параметры, кислотные свойства и каталитическую активность; во второй – определить влияние нанесения активной фазы ванадия на стабильность структуры Ti-MCM-41 и активность полученного нанесенного катализатора в процессе дегидрирования пропана в пропилен.

#### *Экспериментальная часть*

Гидротермальный синтез титаносиликатной мезопористой структуры – Ti-MCM-41 – проводили из геля пирогенного титан-аэросила ТАС-1,4 путем

электростатического взаимодействия катионов органического темплата  $S^+$  и неорганических анионов  $\Gamma^-$  в щелочной среде. Темплатом для получения мезопористых молекулярных сит служил цетилтриметиламмоний-бромид (ЦТМА-Br) –  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ . Состав реакционной смеси (в молях в пересчете на оксиды) был следующим:  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{ЦТМА-Br}:\text{H}_2\text{O} = 0,01 : 1 : 0,2 : 0,2 : 30$ .

Рассчитанные количества NaOH и темплата растворяли в дистиллированной воде при осторожном нагревании и перемешивании магнитной мешалкой до полного растворения темплата. В полученный прозрачный раствор добавляли рассчитанные количества ТАС, смесь гомогенизировали перемешиванием в ультразвуковом диспергаторе. Образовавшийся гель переносили в тефлоновый стаканчик, помещали в стальной герметичный автоклав и оставляли его при комнатной температуре на 1 сут. для протекания процесса старения геля. Затем автоклав в течение 1 сут. выдерживали в сушильном шкафу при 140 °С. Продукт, полученный при ГТС, промывали до нейтральной реакции промывных вод, сушили при 110 °С и удаляли темплат прокаливанием образца на протяжении 6 ч при 560 °С. Для перевода образца в активную H-форму проводили реакцию ионного обмена  $\text{Na}^+$ , содержащегося в порах образца, на  $\text{H}^+$  путем обработки 2 М раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в течение 6 ч при 90 °С. Затем образец фильтровали, промывали, сушили и прокаливали при 560 °С.

Дифрактограммы рентгенофазового анализа исследуемых образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении  $\text{Cu K}_\alpha$  линии анода с Ni-фильтром в отраженном пучке с геометрией съемки по Брэггу–Брентано. Доступ к малоугловой области осуществлялся с помощью дополнительно установленных коллимирующих щелей перед образцом и счетчиком.

Количество  $\text{TiO}_2$  в синтезированном материале определяли рентгенофлуоресцентным спектрометрическим анализом (РФСА) на энергодисперсном рентгенофлуоресцентном спектрометре “ElvaX 2.7”. Для калибровки прибора использовали навески чистого  $\text{TiO}_2$ .

Спектры диффузионного отражения (ДО) образцов в УФ- и видимой областях света (20–800 нм) снимали на спектрофотометре Specord M-40 (“Carl Zeiss”, Jena, Germany) без предварительной вакуумной обработки.

Микрофотографии синтезированных структур получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) с помощью электронного микроскопа JEOL JEM 100 CX 11. Порошки образцов в виде суспензии в особо чистом ацетоне наносили на углеродную подложку и снимали при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Изотермы адсорбции азота получали на приборе ASAP 2405 N Micromeritics по стандартной процедуре после вакуумной обработки при 623 К. Их подвергали традиционному анализу, который включал определе-

ние удельных поверхностей BET ( $S_{\text{BET}}$ ) в обычно используемой области  $P/P_0 = 0,05\text{--}0,30$ . Распределение пор по размерам рассчитывали методами ВЈН ( $D_{\text{ВЈН}}$ ) и NLDFIT ( $D_{\text{DFIT}}$ ), объем микропор ( $V_{\text{Міс}}$ ) –  $t$ -методом. Полные объемы порового пространства ( $V_{\Sigma}$ ) были получены из значений адсорбции при давлении  $P/P_0 = 0,95$ .

Кислотность образцов определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака после его адсорбции при комнатной температуре (20 °С), подачей доз  $\text{NH}_3$  в поток газа-носителя гелия до полного насыщения поверхности и удаления продувкой в нем физически адсорбированного  $\text{NH}_3$ . Скорость повышения температуры при ТПД составляла 8 град/мин. Подробно методика измерений изложена в работе [29].

Каталитическую активность образцов (0,3 г, частицы размером 0,25–0,5 мм) определяли в проточном кварцевом реакторе длиной 30 см и внутренним диаметром 0,5 см. Пустой объем реактора до и после слоя катализатора инертным наполнителем не заполняли. Реакционная смесь состояла из  $\text{C}_3\text{H}_8$  (об. доля 7 %) и  $\text{O}_2$  (3,5 %) в гелии или  $\text{C}_3\text{H}_8$  (7 %) в аргоне. Время контакта смеси с катализатором поддерживали на уровне 4 с. После проведения реакции при 300 °С в течение 2 ч, температуру повышали на 25 градусов через каждые 30 мин до 700 °С. Продукты реакции анализировали на хроматографических колонках, наполненных силикагелем и молекулярными ситами с использованием пламенно-ионизационного детектора и катарометра. Каталитические характеристики рассчитывали в виде степени превращения пропана –  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ , селективности образования пропилена –  $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ , продуктов крекинга –  $S_{\text{C}_x\text{H}_x}$  ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), продуктов окисления –  $S_{\text{CO}_x}$  ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ) и выхода пропилена –  $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ .

#### Результаты исследований и их обсуждение

Дифрактограммы и УФ-ДО-спектры полученной структуры приведены на рис. 1, а–в. На дифрактограмме образца, гидротермально синтезированного из ТАС-1,4 после удаления темплата, в области малых углов (рис. 1, а) выделяются интенсивный пик с индексом межплоскостных расстояний ( $hkl$ ) – (100) и три более слабых пика – (110), (200), (210). Эти рефлексии характеризуют мезоструктурированные материалы с гексагональной упаковкой цилиндрических мезопор, типичной для Ti-MCM-41 [14, 17, 30]. В соответствии с методом оценки размера мезопор, предложенным в работе [30], внутренняя структура такой мезофазы характеризуется значениями межплоскостных расстояний –  $d_{hkl}$  и параметром элементарной ячейки идеальной гексагональной упаковки цилиндров –  $\alpha_0$ , равным сумме диаметра мезофазы ( $D_{\text{M}}$ ) и толщины стенки мезофазы ( $h_{\text{W}}$ ):  $\alpha_0 = D_{\text{Me}} + h_{\text{W}}$ . Для двухмерной гексагональной (сотовой) упаковки мезопор  $\alpha_0$  можно определить из рентгенографических данных, при этом должно наблюдаться равенство соотношений:  $\alpha_0 = 2d_{100}/\sqrt{3} =$

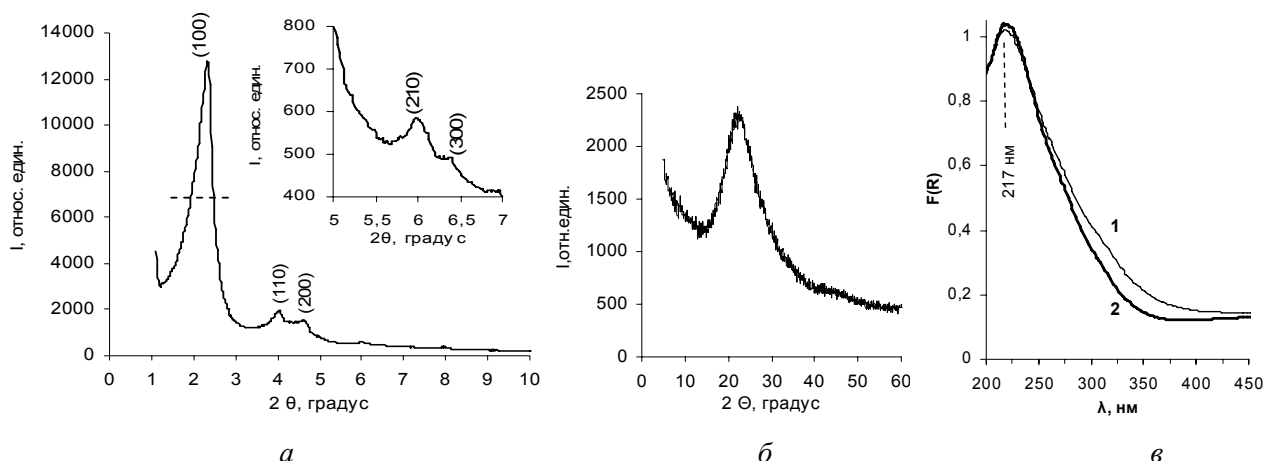


Рис. 1. Диффрактограмма на малых (а) и больших (б) углах мезопористого титаносиликата Ti-MCM-41 и сравнение УФ-ДО спектров (в) ТАС-1,4–1 и Ti-MCM-41–2

$= 2d_{110} = 4d_{200}/\sqrt{3} = 2d_{210}\sqrt{7}/\sqrt{3}$  [30]. Значения межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  определяются по уравнению Брегга–Вульфа:  $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$  (где коэффициент отражения  $n = 1$ , длина волны излучения  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418$  Å). Расчет величин  $d_{hkl}$  и  $\alpha_0$  из значений углов, соответствующих пикам на рис. 1, а, приведен в табл. 1. Как видим, параметр  $\alpha_0$  практически постоянный, по этим данным гексагональную упаковку пор можно считать доказанной. Согласно работе [17], пик (100) у Ti-MCM-41 имеет ширину на полувысоте ( $w_{h/2}$ ), равную  $(0,4-0,7)^\circ$ . Линия, проведенная на рис. 1, а, посередине высоты пика (100), показывает, что  $w_{h/2} = 2,30-1,72 = (0,58)^\circ$ . Дополнительно в области больших углов мезопористый титаносиликат (рис. 1, б) показывает аморфное гало, типичное для некристаллических систем, в том числе и для Ti-MCM-41.

УФ-спектроскопия диффузионного отражения – наиболее доступный метод определения состояния ионов Ti(IV). Согласно многочисленным литературным данным, частота колебаний в УФ-ДО-спектрах титаносиликатов зависит как от координационного числа Ti(IV), так и от степени его изолированности (дисперсности) в силикатной матрице [17]. УФ-ДО-спектр синтезированного образца по сравнению со спектром исходного ТАС-1,4, снятым при комнатной температуре без предварительного прогрева и вакуумирования, приведены на рис. 1, в. Они характеризуются

положением края сильного отражения и максимумами полос поглощения, определяемыми переносом заряда лигандов на незаполненную  $d$ -орбиталь металлического иона (ПЗЛМ): лиганды  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}^-$ ,  $\text{TiO}^-$ ; ион  $\text{Ti}^{4+}$ . Полосу с максимумом ПЗЛМ при 205–208 или 210–225 нм, наблюдающуюся в спектрах вакуумированного или невакуумированного TS-1, относят к переносу заряда от  $\text{O}^{2-}$  к изолированному  $\text{Ti}^{4+}$ , находящемуся в тетраэдрическом координационном окружении в структуре TS-1 [3, 31–33]. Полоса при 250–280 нм соответствует октаэдрически скоординированному внеструктурному Ti(IV) [31, 34]. В УФ-ДО-спектрах мезопористых титаносиликатов с содержанием титана меньше 2,5 %, как правило, наблюдается основная полоса с максимумом при 220–230 нм, на которой часто имеется плечо в области 250–280 нм [17, 32, 33]. Полосу относят к изолированному состоянию Ti(IV) в искаженном тетраэдрическом [35] или пента(окта)эдрическом [3, 32, 36] координационном окружении.

Из приведенных спектров видно, что ТАС-1,4 характеризуются интенсивной узкой полосой ПЗЛМ с максимумом при 217 нм, которую, учитывая условия записи спектра, согласно данным литературы, можно с уверенностью отнести к изолированному состоянию титана(IV) в тетраэдрическом координационном окружении  $\text{O}^{2-}$  в аморфной структуре ТАС. Интенсивность этой полосы сохраняется и в синтезированном Ti-MCM-41, а ее максимум даже немного смещается в микроволновую область (от 217 до 215 нм). Это может указывать на полный перенос ионов титана, содержащихся в ТАС-1,4, в синтезированную пористую систему и сохранение или увеличение в них степени изолированности ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в матрице кремнезема.

Структуру образцов, определенную по данным РФА, подтверждают и электронно-микроскопические снимки ТЭМ, приведенные на рис. 2. Они наглядно показывают наличие у Ti-MCM-41 регулярной пористой структуры дальнего порядка с гексагональной упаковкой унифицированных мезопор.

Таблица 1. Расчет структурных параметров  $d_{hkl}$  и  $\alpha_0$  мезопористого титаносиликата

$hkl$	$2\theta$	$\sin \theta \cdot 10^2$	$d_{hkl}$ , нм	$\alpha_0$ , нм
(100)	2,14	1,8674	4,12821	4,76699
(110)	3,70	3,2283	2,38794	4,77579
(200)	4,28	3,7341	2,06447	4,76782
(210)	5,64	4,9198	1,56692	4,78707

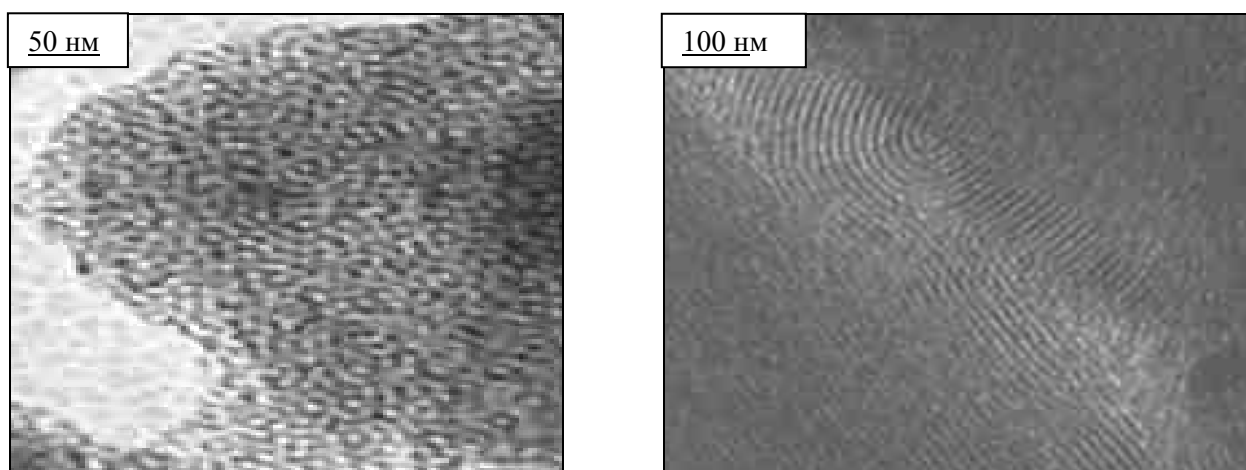


Рис. 2. Светлопольное изображение мезопористого Ti-MCM-41 при разных ракурсах и увеличениях. ТЭМ-микрофотографии на электронном микроскопе JEOL JEM-100 CX 11

В табл. 2 сравнены текстурные характеристики TAC-1,4, синтезированного Ti-MCM-41 и его H-формы, полученные в результате анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота (рис. 3, а), и результаты определения содержания титана в образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа. Как видно, РФСА не показывает изменений концентрации  $\text{TiO}_2$  в системе Ti-MCM-41 ни в ее исходной, ни в активированной H-форме по сравнению с TAC-1,4.

Изотерма TAC-1,4 имеет вид изотерм III типа [37], характерный для непористых твердых тел (рис. 3, а, кривая 3). Такие изотермы часто описываются уравнением Ленгмюра. Заполнение поверхности и дальнейшая полимолекулярная физическая адсорбция азота происходят при более высоких значениях  $P/P_0$  [37]. При определении распределения объема пор по размеру их радиусов методом теории нелокального функционала плотности NLDFT [38, 39] у TAC-1,4 выявлены отсутствие выраженной пористости (рис. 3, б, кривая 3) и наличие текстурной микропористости на поверхности частиц титанаэросила. Средний диаметр измеренного межчастичного пространства TAC-1,4 высок и равен  $\sim 50$  нм.

Изотерма Ti-MCM-41 – типичная изотерма IV типа (рис. 3, а, кривая 1). Она характерна для мезопористых объектов и свидетельствует о наличии пор с характерными размерами в диапазоне 2–100 нм, которые заполняются по механизму капиллярной конденсации. В этой изотерме могут быть выделены три различные адсорбционные области: первая –  $0,01 < P/P_0 < 0,42$  –

соответствует смещению адсорбированных слоев на стенках поры; вторая –  $0,42 < P/P_0 < 0,80$  – связана с капиллярной конденсацией азота в порах; третья область –  $P/P_0 > 0,80$  – относится к многослойной адсорбции на внешней поверхности твердого образца. Точка острого перегиба при  $P/P_0 > 0,3$  (между 0,35 и 0,40), характерная для капиллярной конденсации, указывает на однородное распределение размера мезопор, типичное для MCM 41 [40, 41]. Практическое отсутствие на изотерме обычного гистерезиса, когда равновесная десорбционная ветвь изотермы располагается над равновесной адсорбционной, также свидетельствует об однородном характере мезопор [41].

Рассчитанные площадь поверхности по BET ( $\sim 700$   $\text{m}^2/\text{г}$ ) и диаметр мезопор синтезированной системы методом NLDFT  $D_{\text{DFT}}$  ( $\sim 3,5$  нм) соответствуют опубликованным в литературе значениям, характерным для Ti-MCM-41 [17]. Расчет текстурных параметров классическим методом ВДН [42], не учитывающим, как известно [33], поры размером менее 2,0 нм и более чем на 1,0 нм недооценивающим размер мезопор [38], соответственно приводит к меньшим значениям  $D_{\text{ВДН}}$  (табл. 2). Перевод Ti-MCM-41 в H-форму немного разупорядочивает систему – сглаживается ступень перегиба на изотерме образца (рис. 3, а, кривая 2), уменьшается площадь BET поверхности образца, увеличивается внешняя поверхность мезофазы (табл. 2). Узкое NLDFT-распределение мезопор по радиусам, характерное для исходной Ti-MCM-41 (рис. 3, б), несколько расширяется, и у H-Ti-MCM-41 проявляется неболь-

Таблица 2. Характеристики поверхности и структуры титаносиликатов

Образец	% $\text{TiO}_2$ РФСА	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma_2}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{Mес}}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{Mис}}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВДН}}$ , нм	$D_{\text{DFT}}$ , нм	$D_{\text{ср}}$ , нм	$h_w$ , нм
TAC-1,4	2,5	173	2,165		0,006			50,1	
Ti-MCM-41	2,5	714	0,737	0,624	0	2,45	3,64	4,14	1,13
H-Ti-MCM-41	2,5	564	0,746	0,61	0,008	2,09	3,41	5,41	1,36

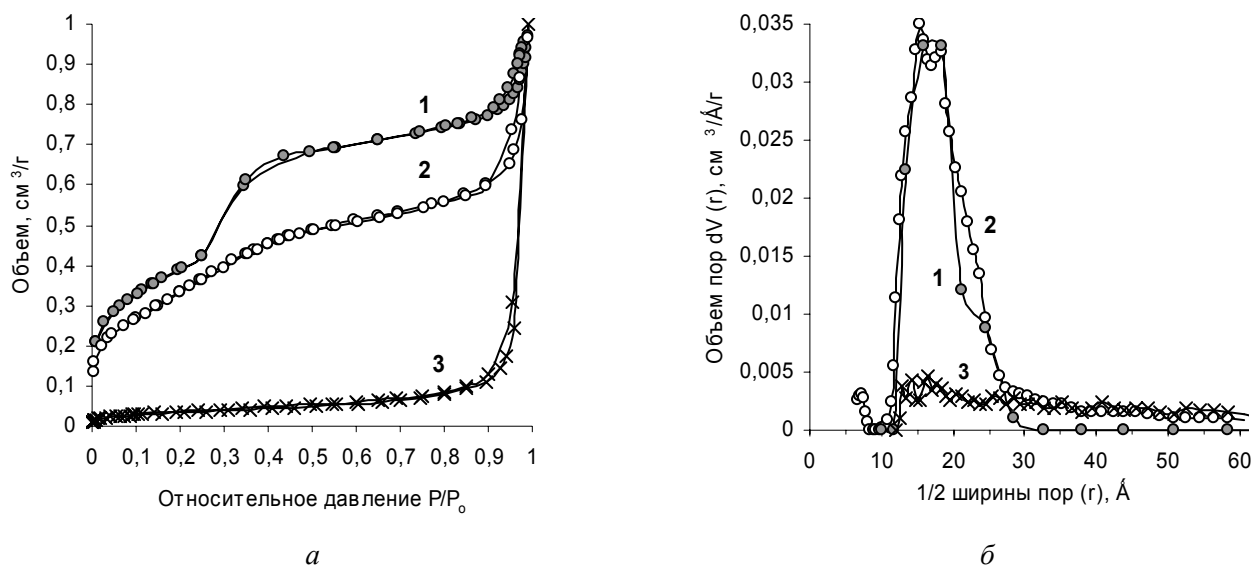


Рис. 3. Форма изотермы адсорбции азота (а) и распределение мезопор по размерам радиусов, рассчитанное методом NLDFIT (б): 1 – Ti-MCM-41, 2 – H-Ti-MCM-41, 3 – TAC-1,4

шая текстурная микропористость, что можно объяснить, как и в работе [39], образованием маленьких трещин в стенках пор.

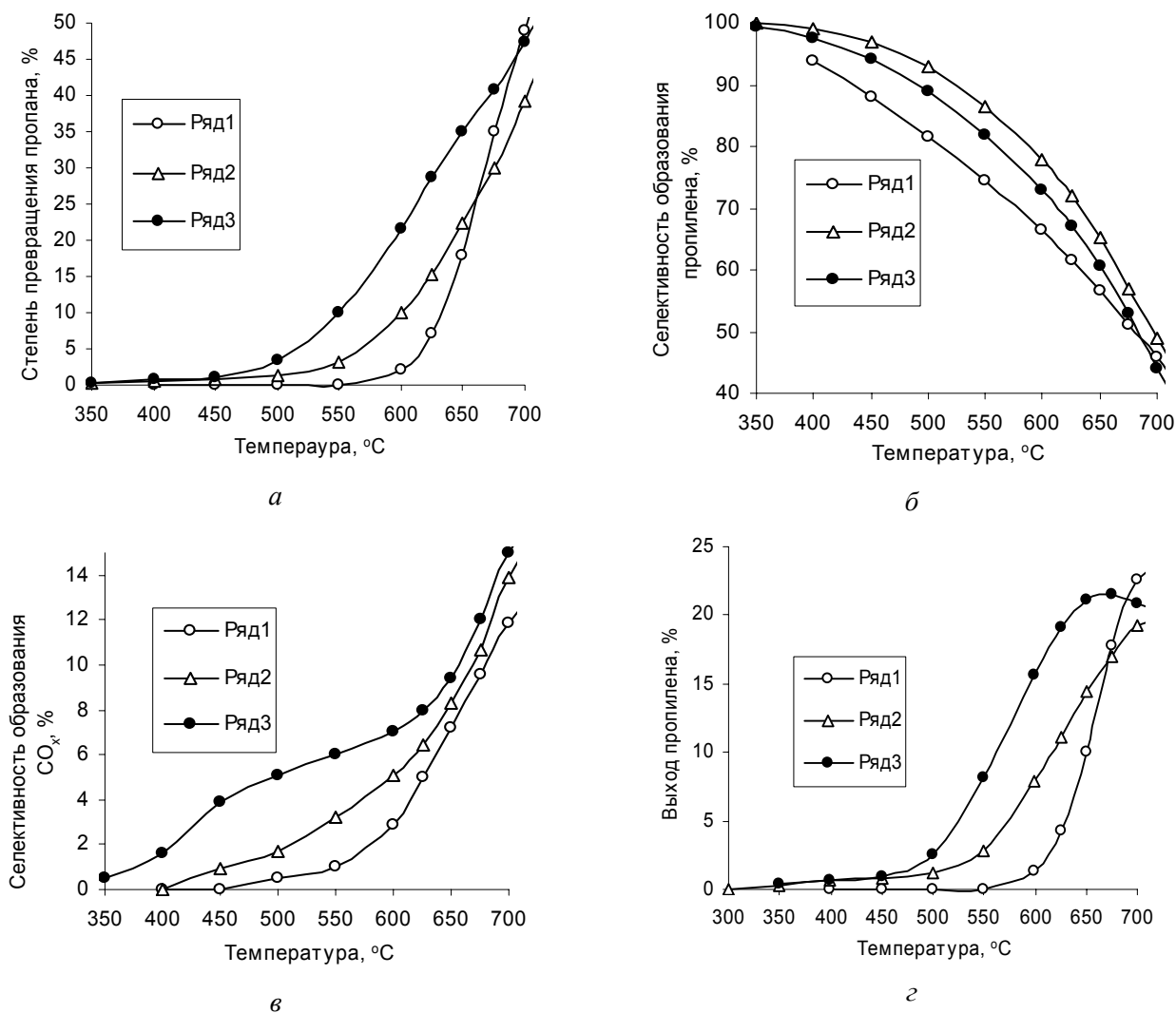
Расчет толщины стенки между мезопорами ( $h_w$ ) по разности между величиной  $\alpha_0$ , вычисленной из рентгеноструктурных данных и  $D_{DFIT}$ , определенной методом NLDFIT (табл. 2) показал, что  $h_w$  Ti-MCM-41 при переводе в H-форму увеличивается от 1,13 до 1,36 нм. Такая толщина  $h_w$  (1,0–1,5 нм) обычно характерна для Ti-MCM-41 [17].

Данные каталитических испытаний H-Ti-MCM-41 по сравнению с данными для TAC-1,4 и измерениями гомогенного протекания реакции в пустом реакторе в процессе ОДГ пропана представлены на рис. 4. Как отмечалось в работе [43], цепная радикальная реакция термического разложения пропана при наличии кислорода начинается с образования следовых количеств пропилена, который является промежуточным продуктом реакции полного окисления пропана. Подробно стадии этого процесса были описаны в работе [28]. Активные центры Ti(VI), содержащиеся в TAC-1,4 и H-Ti-MCM-41, катализируют дегидрирование пропана, способствуя, вероятно, его активации и образованию пропильных радикалов, что приводит к повышению селективности и выхода пропилена (рис. 4, б, з). При этом H-Ti-MCM-41 в большей мере, чем TAC-1,4, увеличивает степень превращения пропана при 300–650 °С (рис. 4, а). В результате при несколько меньшей селективности образования пропилена (рис. 4, б), выход пропилена на H-Ti-MCM-41 является существенно большим (рис. 4, з). При температуре, близкой к 700 °С, наличие катализатора и кислорода в реакционном потоке тормозит интенсивно протекающую цепную радикальную реакцию, и выход пропилена снижается, что согласуется с данными работы [43].

Еще в большей степени каталитическое действие активных центров Ti(VI) проявляется при дегидрировании (ДГ) пропана в реакционной смеси, не содержащей O<sub>2</sub> (рис. 5). При отсутствии ускоряющего влияния кислорода образование следовых количеств C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в пустом реакторе наблюдается лишь при достижении 550 °С, в то время как на TAC-1,4 и H-Ti-MCM-41 он со значительно большей селективностью образуется уже при 400 °С (рис. 5, б). В процессе ДГ X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> ниже, чем в ОДГ (рис. 5, а), но S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> выше, поэтому Y<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> к ~700 °С (рис. 5, з) достигает значений, близких к получаемым при ОДГ, при этом на H-Ti-MCM-41 выход C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> также выше.

Такие отличия каталитической активности H-Ti-MCM-41 по сравнению с таковой для TAC-1,4 могут быть связаны не только с формированием пористой структуры, но и с изменением кислотных свойств поверхности системы. Измерение адсорбции аммиака на поверхности образцов показало, что общая кислотность у TAC-1,4 выше, чем у H-Ti-MCM-41, так как количество NH<sub>3</sub>, хемосорбированного при комнатной температуре, составляет соответственно 0,868 и 0,740 ммоль NH<sub>3</sub>/г или 5·10<sup>-3</sup> и 1,3·10<sup>-3</sup> ммоль NH<sub>3</sub>/м<sup>2</sup>. Меньшая концентрация кислотных центров на поверхности H-Ti-MCM-41 может свидетельствовать о том, что такие центры находятся в более изолированном положении, чем на TAC-1,4. Именно изолированность активных центров, по мнению многих авторов, например работ [44, 45], способствует получению больших селективности и начальной скорости образования C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в процессе каталитического ОДГ пропана, поскольку такое положение центров, обеспечивая активацию пропана, уменьшает возможность дальнейшего превращения образовавшегося пропи-





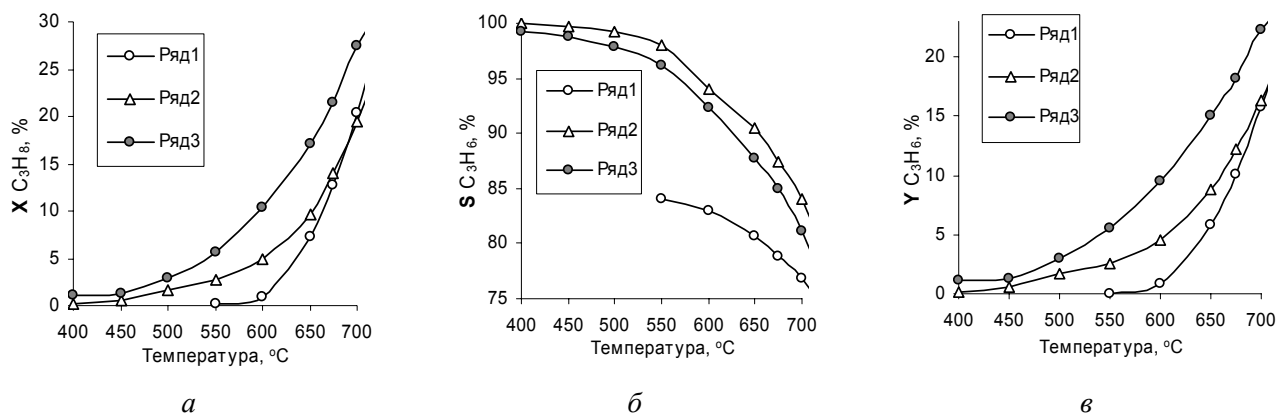
**Рис. 4.** Зависимости степени превращения пропана (а), селективности образования пропилена (б), продуктов полного окисления (в) и выхода пропилена (г) от температуры реакции ОДГ пропана в пустом реакторе (ряд 1), на ТАС-1,4 (ряд 2) и на Н-Тi-МСМ-41 (ряд 3). Реакционная смесь: об. доля C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 7%; об. доля O<sub>2</sub> 3,5 % в He; время контакта 4 с

лена. Однако, как видно из рис. 4, 5,  $S_{C_3H_6}$  получаемая на Н-Тi-МСМ-41 с диаметром пор  $\sim 3,5$  нм, ниже, чем на непористом ТАС-1,4 со средним размером межчастичного пространства  $\sim 50$  нм (табл. 1). Это можно объяснить как влиянием суммарного объема межчастичного и порового пространства  $V_{\Sigma}$  на протекание гомогенно-гетерогенной реакции, так и большей силой кислотных центров у Н-Тi-МСМ-41.

Спектры ТПД NH<sub>3</sub> приведены на рис 6. Видно, что аммиак десорбируется в широком интервале температур – от 20 до 650 °С, т. е. поверхность образцов содержит кислотные центры различной силы. На кривых ТПД наблюдаются два пика с максимумами при температурах ( $T_m$ ) до 300 и выше 300 °С. Как показали предыдущие подробные исследования ТПД NH<sub>3</sub> с поверхностей ТАС, SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> [29], первый низкотемпературный пик можно отнести к десорбции NH<sub>3</sub> с Si-содержащих центров, второй, высокотемпературный –

к десорбции сильнокислотных центров групп со связью Ti–O–Si, содержащих электрофильный кислород. В продуктах десорбции второго пика ТПД вместе с NH<sub>3</sub> анализируется и NO [29]. Как видно, ТПД-спектр Н-Тi-МСМ-41 по форме подобен спектру ТАС-1,4, но максимумы пиков у мезопористой системы смещены в сторону более высоких температур.

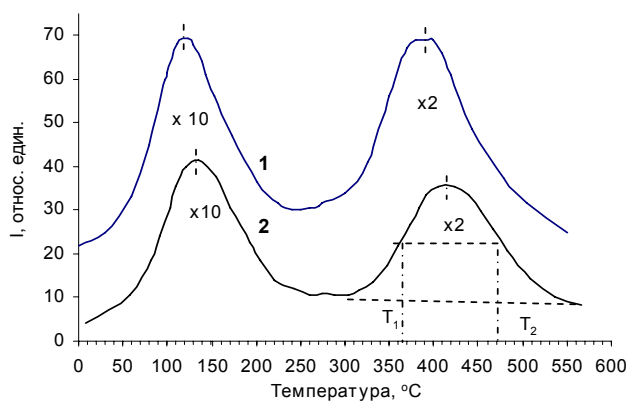
Скорость выделения газа при ТПД в общем случае описывается уравнением Поляни–Вигнера [46]:  $-\Delta\theta/\Delta T = A/\beta\theta^n \exp(-E_d/RT)$ , где  $\theta$  – количество адсорбируемого вещества, оставшегося на поверхности при достижении образцом температуры  $T$ , К;  $\Delta\theta$  – количество выделившегося вещества при увеличении температуры на  $\Delta T$ ;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_d$  – энергия активации десорбции;  $\beta$  – скорость повышения температуры;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $n$  – порядок реакции десорбции. Максимальная скорость десорбции наблюдается при температуре



**Рис. 5.** Зависимости степени превращения пропана (а), селективности образования пропилена (б) и выхода пропилена (в) от температуры реакции ДГ пропана в пустом реакторе (ряд 1), на ТАС-1,4 (ряд 2) и на Н-Тi-МСМ-41 (ряд 3). Реакционная смесь: об. доля  $C_3H_8$  в  $Ag$  7%; время контакта 4 с

максимума пика десорбции –  $T_m$ . Из уравнения выводится, что  $E_d \cong [\ln(A/\beta) - \ln(-\Delta\theta/\Delta T\theta^b)] T_m/R \cong \ln(\Delta T\theta^b/\Delta\theta\beta) T_m/R \cong K_0 T_m$ , т.е. должна соблюдаться приблизительная пропорциональность между энергией активации десорбции вещества и положением  $T_m$  пика его десорбции на термодесорбционной кривой. Большие значения  $T_m$  на кривой ТПД  $NH_3$  с поверхности Н-Тi-МСМ-41 по сравнению с  $T_m$  для ТАС-1,4 могут свидетельствовать о более высокой энергии активации десорбции аммиака с кислотных центров мезопористой системы и, соответственно, об их большей силе.

В работе [47] предложен упрощенный оценочный способ вычисления  $E_d$ , выведенный математически. Используя значения  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  по кривой термодесорбции можно приближенно вычислить энергию активации десорбции по формуле:  $E_d = \ln(\theta_1/\theta_2) R T_1 T_2 / (T_2 - T_1)$ , где  $T_1$  и  $T_2$  – соответствуют значениям температурных границ ширины пика десорбции на середине его высоты (как показано на рис. 6);  $\theta_1$  и  $\theta_2$  вычисляются как уча-



**Рис. 6.** Спектр ТПД  $NH_3$  с поверхности: 1 – ТАС-1,4, 2 – Н-Тi-МСМ-41; температура адсорбции 20 °С; скорость повышения температуры – 8 град/мин

стки площади под кривой ТПД, соответствующие количеству вещества, оставшегося на поверхности при достижении температур  $T_1$  и  $T_2$ .

Оценка величины  $E_d$  по этому уравнению для первого пика ТПД кривой ТАС-1,4 дает значение ~28 кДж/моль, а для второго пика ~69 кДж/моль. Таким образом, первый пик, соответствует десорбции  $NH_3$  со слабых кислотных центров, а второй – с более сильных. Соответствующая оценка  $E_d$  по пикам кривой ТПД аммиака Н-Тi-МСМ-41 приводит к получению значений  $E_d$  соответственно ~35 и ~80 кДж/моль. Заметим, что последняя величина  $E_d$  по значению совпадает с энергией активации дегидрирования  $C_3H_8$  (~80 кДж/моль) по классическому механизму передачи протона между поверхностными карбениум-ионами и реагирующими молекулами, характерного для низких температур реакции [48].

Таким образом, гидротермальный темплатный синтез Н-Тi-МСМ-41 на основе аморфного пирогенного титанаэрозоля, содержащего тетракоординированные ионы титана, сохраняет состояние ионов  $Ti(IV)$  и дает возможность получить упорядоченную мезопористую систему с развитой поверхностью, более сильными и более изолированными активными кислотными центрами, проявляющую относительно высокую активность в процессе дегидрирования пропана в пропилен.

1. Taramasso M., Perego G., Notari; Enichem B. Pat. 4410501 USA. *Chem. Abstr.*, 1983, 95, 206272.

2. Жданов С.П., Хвошев С.С., Самулевич Н.Н. *Синтетические цеолиты*, Москва, Химия, 1981.

3. Notari B. *Adv. Catal.*, 1996, **41**, 253.

4. Нефедов В.К. Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. *Катализаторы процессов углубленной переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.

5. Clerici M.G., Ingallina P., *J. Catal.*, 1993, **140**, 71.

6. Schuchart U., Pastore H.O., Spinace E.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 1877.
7. Cundy C.S., Forrest J.O., Plaisted R.J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **66**, 143.
8. Бокий Г.Б. *Кристаллохимия*. Москва, Наука, 1971.
9. Урусов В.С. *Проблема изоморфных замещений в кристаллах*, Москва, Наука, 1971.
10. Бондарь Л.А., Кустов Л.М., Белецкий И.П., Стахеев А.Ю., Чуйко А.А., *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1991, **10**, 2217.
11. Коваленко А.С., Ильин В.Г., Филиппов А.П., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (5), 322.
12. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth Q.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, 1992, **359**, 710.
13. Kresge C.T., Leonowicz M.F., Roth W.J., Vartuli J.C., Pat. 52 50 282 USA. CO1B 3334. Publ. 05. 10. 93.
14. Blasco T., Corma A., Navarro M.T., Perez-Pariente J., *J. Catal.*, 1995, **156** (1), 65.
15. Eimer G.A., Chanquia C.M., Sapag K., Herrero E.R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **116**, 670.
16. Коваленко А.С., Ильин В.Г., Филиппов Ф.П., *Теоретич. и экспер. химия*, 2000, **36** (3), 135.
17. Халдеева О.А., Трухан Н.Н., *Успехи химии*, 2005, **75** (5), 460.
18. Galacho C., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **100**, 312.
19. Миронюк І.Ф. Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико-хімічні властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра хім. наук. Київ, 2000.
20. Воронин Е.Ф., Зарко В.И., Козуб Г.М., Пахлов К.М., *Журн. Физ. химии*, 1993, **67** (10), 2082.
21. Reschetilowski W., Koch H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, **25**, 127.
22. He J., Xu W., Evans D.G., Duan X., Li C., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **44–45**, 587.
23. Kholdeeva O.A., Zalomaeva O.V., Shmakov A N, et al., *J. Catal.*, 2005, **236**, 62.
24. Watson R. B and Ozkan U.S., *J. Catal.*, 2000, **191**, 12.
25. Monaci R., Rombi E., Soinas V., et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **214**, 203.
26. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **110**, 157.
27. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. *Международ. научн. журн. "Альтернативная энергетика и экология"*, 2010, **86** (6), 67.
28. Редькина А.В., Хоменко К.Н., Коновалова Н.Д., Оранская Е.И., *Катализ и нефтехимия*, 2009, **17**, 76.
29. Руднева А.В., Хоменко К.М., Коновалова Н.Д., и др., *Вісник НАУ*, 2005, **3**, 201.
30. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **28**, 57.
31. Tamura M., Chaikittisilp W., Yokoi T., Okubo T., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **112**, 202.
32. Corma A., *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373.
33. Gao X., Wachs I.E., *Catal. Today*, 1999, **51**, 233.
34. Zecchina A., Spoto G., Bordiga S., et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **69**, 251.
35. Shan Z., Jansen J.C., Marchese L., Maschmeyer T., *Micripor. Mesopor. Mater.*, 2001, **48**, 181.
36. Kholdeeva O.A., Melgunov M.S., Shmakov A.N., et al., *Catal. Today*, 2004, **91–92**, 205.
37. Грег С. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Москва, Мир, 1984.
38. Ravikovitch P.I., Neimark A.V., *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2001, **11**, 187–188.
39. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M., *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 1013.
40. Araujo R.S., Azevedo D.C.S., Rodriguez-Castellon E., et al., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 2008, **281**, 154.
41. Lin K., Sun Z., Lin S., Jiang D., Xiao F.-S., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **72**, 193.
42. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
43. Скарченко В.В., *Дегидрирование углеводов*, Киев, Наукова думка, 1981.
44. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Ignesis. E., *J. Catal.*, 1999, **181**, 205.
45. Matra G., Arena F., Coluccia S., et al., *Catal. Today*, 2000, **63**, 197.
46. Якерсон В.И., Розанов В.В. *Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика*, Москва, 1974.
47. Ibok E. E., Ollis D.F., *J. Catal.*, 1980, **66**, 391.
48. Wang X., Carabineiro H., Lemos F., et al., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 2004, **216**, 131.

Поступила в редакцию 23.03.2012 г.

**Синтез із титанаеросилу  
мезопоруватих систем  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  з нанесеним  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  
їх фізико-хімічні та каталітичні властивості  
I. Гідротермальний синтез,  
кислотні і каталітичні властивості  $\text{Ti-MCM-41}$   
в процесі дегідрування пропану**

*А.В. Редькіна<sup>1</sup>, Н.Д. Коновалова<sup>1</sup>, К.М. Хоменко<sup>1</sup>, Ю.В. Білокопитов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13*

<sup>2</sup>*Національний авіаційний університет,  
Україна, 03680 Київ, просп. Космонавта Комарова, 1*

Показано, що гідротермальний темплатний лужний синтез мезопоруватої структури  $\text{Ti-MCM-41}$  на основі пірогенного титанаеросилу з ізоморфно введеними іонами титану замість іонів кремнію в матриці  $\text{SiO}_2$  дає можливість спростити синтез мезопоруватого матеріалу і зберегти при цьому початковий стан іонів титану. Встановлено, що отримана мезопорувата система містить більш ізольовані і сильніші кислотні центри порівняно з титаноеросилом і виявляє більшу каталітичну активність у процесах дегідрування пропану в пропілен як у кисневмісній, так і у безкисневій реакційній суміші пропану з інертним газом.

**Synthesis from titanaerosil  
mesoporous of systems of  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  with supported  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  
their physical-chemical and catalytic properties  
I. Hydrothermal synthesis,  
acidic and catalytic properties of  $\text{Ti-MCM-41}$   
in the process of dehydrogenation of propane**

*A.V. Redkina<sup>1</sup>, N.D. Konvalova<sup>1</sup>, K.N. Khomenko<sup>1</sup>, Yu.V. Belokopytov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Sorption and Problem Endoecology of NAS of Ukraine,  
13, Gen. Naumov Str., 03164 Kiev, Ukraine*

<sup>2</sup>*National Aviation University of Ukraine,  
1, Cosmonaut Komarov Av., 03680 Kyiv, Ukraine  
E-mail: [toniamail@rambler.ru](mailto:toniamail@rambler.ru)*

It has been shown that the hydrothermal template alkaline synthesis of mesoporous  $\text{Ti-MCM-41}$  structure on the basis of pyrogenic titanaerosil, that contains titan ions as an isomorphic substitution of silicon ions with the titan ions in the matrix of  $\text{SiO}_2$ , allows to simplify the synthesis of structure and to save the initial state of titan ions. It has been established that the obtained mesoporous system contains more isolated and more strong acidic sites, as compared to titanaerosil, and displays higher catalytic activity in the processes of dehydrogenation of propane to propylene in the presence and in the absence of oxygen in a reactionary mix of propane – rare gas.

# Синтез из титанаэросила мезопористых систем $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с нанесенным $\text{V}_2\text{O}_5$ , их физико-химические и каталитические свойства

## II. Получение катализатора $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H--Ti--MCM-41}$ и его свойства в процессе дегидрирования пропана в пропилен

А.В. Редькина<sup>1</sup>, Н.Д. Коновалова<sup>1</sup>, К.Н. Хоменко<sup>1</sup>, Е.И. Оранская<sup>2</sup>

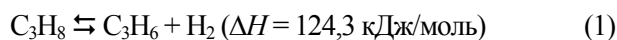
<sup>1</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17

Показано, что при нанесении оксида ванадия методом окислительного разложения оксалатного и ацетилацетонатного комплексов ванадила на поверхность Н-формы мезопористой структуры Ti–MCM-41 ее упорядоченность нарушается, диаметр и объем мезопор уменьшаются, но в процессах дегидрирования пропана в пропилен как в отсутствие, так и в присутствии кислорода в реакционной смеси пропан–инертный газ полученные катализаторы высокоактивны. Максимальный выход пропилена при 650–675 °С экстремально зависит от сформированного объема пор и его соотношения с кислотностью активных центров на поверхности систем и приходится на определенный оптимальный диапазон изменения этих величин.

Пропилен – крупнотоннажный базовый полупродукт нефтехимической промышленности [1]. Из него получают полипропилен, акролеин, акриловую кислоту, акрилонитрил, изопропиловый спирт, ацетон, оксид пропилена, пенополиуретан, смазочные масла, изопрен, ацетальдегид, масляный альдегид, бутанолы, из бензола и пропилена получают кумол, а из последнего – фенольные смолы [2]. Большая часть пропилена производится традиционными способами на установках термического крекинга или пиролиза (~60 %) и каталитического жидкофазного крекинга (~30 %) продуктов переработки сырой нефти [1, 3]. Однако основным газообразным продуктом этих производств является этилен. В 2010 г. мировые мощности по выпуску  $\text{C}_3\text{H}_6$  составляли ~80 млн т [3]. Ожидается, что к 2020 г. спрос на пропилен достигнет уровня в 120 млн т  $\text{C}_3\text{H}_6$ /год, что значительно превысит объемы его производства [3, 4]. Устранение этого дефицита возможно альтернативным “не нефтяным”, или целевым, способом – получением пропилена путем каталитического дегидрирования (ДГ) пропана [4]. Доля ДГ в мировом производстве пропилена в 2010 г. составляла ~10 %, рост получения такого пропилена высокой чистоты ожидается на уровне 22,5 % в год, против 2–5 % его роста в традиционных производствах [3, 4]. Для организации получения пропилена по технологии ДГ требуется меньше капиталовложений. Однако проведение процесса осложняется тем, что для протекания обратимой равновесной эндотермической реакции дегид-

рирования

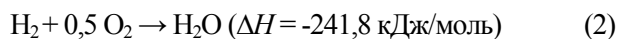


необходима высокая температура, что делает процесс очень энергоемким. При этом происходят побочные реакции – менее эндотермический крекинг и дальнейшее коксообразование [5].

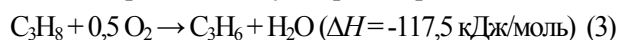
Применение катализаторов, способных избирательно активировать в молекуле пропана более прочную связь С–Н по сравнению со связью С–С позволяет проводить ДГ при более низких температурах, когда побочные реакции протекают медленнее [4–6]. В каталитическом ДГ пропана активны оксиды:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  [6]. Отмечаются отличные свойства  $\text{V}_2\text{O}_5$  как устойчивого и не подверженного каталитическим ядам [7, 8]. В настоящее время в промышленности для ДГ пропана используют процессы, основанные преимущественно на каталитических системах:  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , применяемые также для дегидрирования других парафинов [4, 9]. При 550–650 °С и конверсии пропана ~25–65 % по этим технологиям пропилен образуется с селективностью ~90 %. Эти процессы не лишены недостатков – требуется периодическая регенерация катализаторов, поэтому поиск более эффективных каталитических систем и технологий ДГ пропана продолжается [4].

Для снижения энергозатрат, увеличения выхода пропилена и уменьшения коксования катализатора предлагается сместить равновесие реакции (1) вправо

путем проведения ДГ при наличии  $O_2$  в реакционной смеси [10]. Экзотермическая реакция окисления выделяющегося водорода



делает экзотермическим суммарный процесс



такого окислительного дегидрирования (ОДГ). Проведенные исследования, например [11–15], показали, что в ОДГ пропана активны нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы, и что не только развитая поверхность, но и пористая структура и химическая природа оксидного носителя существенно влияют на протекание реакции. Сравнительным испытанием  $SiO_2$  и мезопористых силикатных материалов со структурой МСМ-41, SBA 15, MCF в качестве носителей  $V_2O_5$  [16] установлено, что в процессе ОДГ пропана более активна система  $V_2O_5$ –МСМ-41. Отмечено положительное влияние на увеличение выхода пропилена на  $MoO_3$  наличия центров тетракоординированного титана в структуре носителя  $TiO_2$ – $SiO_2$  с соотношением  $Si:Ti = 1$  [17]. Влияние носителя  $Ti$ –МСМ-41 на процесс дегидрирования пропана на оксиде ванадия не изучено.

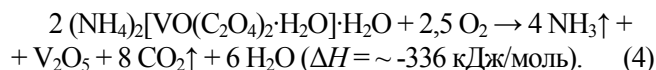
Целью этой части работы было приготовление и исследование свойств ванадийоксидного катализатора, нанесенного на титаносиликатную мезопористую систему  $Ti$ –МСМ-41.

#### Экспериментальная часть

Мезопористая система  $Ti$ –МСМ-41 была получена в первой части этой работы гидротермальным темплатным синтезом в щелочной среде из пирогенного титанаэрозила ТАС-1,4. Концентрация тетракоординированных с кислородом ионов титана в обоих материалах найдена как одинаковая и равная массовой доле  $TiO_2$  в них 2,5 %.

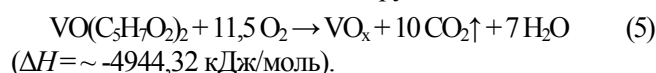
Оксид ванадия наносили на  $H$ -форму  $Ti$ –МСМ-41 методом разложением на поверхности металлоорганических комплексов ванадила в водной и неводной средах.

$V_2O_5$  мало растворим в воде и органических растворителях, поэтому общим способом подготовки оксидных нанесенных ванадиевых катализаторов является пропитка носителя водным раствором метаванадата аммония в щавелевой кислоте. Полученный глубокосиний раствор содержал комплекс  $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$ , который обычно называют ванадийоксалатным комплексом. В свободном состоянии он имеет размеры  $\sim 0,8 \times 0,5$  нм [16]. Рассчитанное количество  $NH_4VO_3$  для нанесения  $V_2O_5$  от 5 до 25 % по массе, исходя из влагоемкости носителя, добавляли в раствор щавелевой кислоты. Мольное соотношение  $NH_4VO_3:H_2C_2O_4$  равнялось 1:2 или выше, чтобы гарантировать полное растворение  $NH_4VO_3$ . Пропитанные образцы высушивали при комнатной температуре, при 100 °С в течение 3 ч и прокаливали на воздухе при 500 °С в течение 6 ч. Реакция разложения комплекса в воздушной среде:



Катализаторы, приготовленные таким образом, обозначены как  $x$  %  $V_2O_5/H$ – $Ti$ –МСМ-41.

Другим способом нанесения оксида ванадия была пропитка раствором ацетилацетоната ванадила –  $VO(C_5H_7O_2)_2$ , или сокращенно  $VO(acac)_2$ , в апротонном растворителе – ацетонитриле  $CH_3CN$ .  $VO(acac)_2$  – внутрикислотное хелатное соединение размером в свободном состоянии  $\sim 1,0 \times 0,8$  нм [18]. Разложение этого комплекса в воздушной среде может привести к образованию на поверхности носителей  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$  и/или связанных ванадийных групп  $VO_x$ :



Образцы готовили из расчета 2–30 % (по массе) нанесения групп  $VO$ . Их высушивали и прокаливали аналогично методу 1. Полученные катализаторы обозначены как  $x$  %  $VO_x/H$ – $Ti$ –МСМ-41.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) образцов проводили после пропитки навесок  $H$ – $Ti$ –МСМ-41 растворами  $NH_4VO_3$  в концентрированном водном растворе  $H_2C_2O_4$  или растворе  $VO(acac)_2$  в  $CH_3CN$  и перед измерениями высушивали досуха при 20–100 °С. Анализ проводили на серийном дериватографе Q-1500D (MOM, Будапешт) в интервале температур 20–650 °С в керамических тиглях. В качестве стандарта применяли  $Al_2O_3$ . Скорость нагрева составляла 10 град/мин, масса навесок образцов –  $100 \pm 0,1$  мг, точность измерения  $\pm 2$  °С. ИК-спектры отражения в области 4000 – 400  $cm^{-1}$  записывали на спектрофотометре Percin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer.

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов, определение содержания  $V$  и  $Ti$  в них методом рентгенофлуоресцентного спектроскопического анализа (РФСА), анализы методом спектроскопии диффузионного отражения (УФ-ДО), измерение текстурных параметров методом низкотемпературной адсорбции азота, определение кислотности поверхности методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, определение каталитических характеристик образцов (степени превращения пропана  $X_{C_3H_8}$ , селективности образования пропилена  $S_{C_3H_6}$ , продуктов крекинга  $S_{C_xH_x}$  ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ), продуктов окисления  $S_{CO_x}$  ( $CO$  и  $CO_2$ ) и выхода пропилена  $Y_{C_3H_6}$  в реакции дегидрирования (ДГ) пропана в пропилен как при отсутствии, так и при наличии кислорода в реакционной смеси (ОДГ) проводили так, как описано в первой части статьи.

#### Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены дериватограммы исходных оксалатного и ацетилацетонатного комплексов ванадила и их разложения после адсорбции на поверхности  $H$ –МСМ-41 на примере образцов с нанесением 20 %  $V_2O_5$  и 5 %  $VO_x$  (по массе). Ванадийоксалатный комплекс

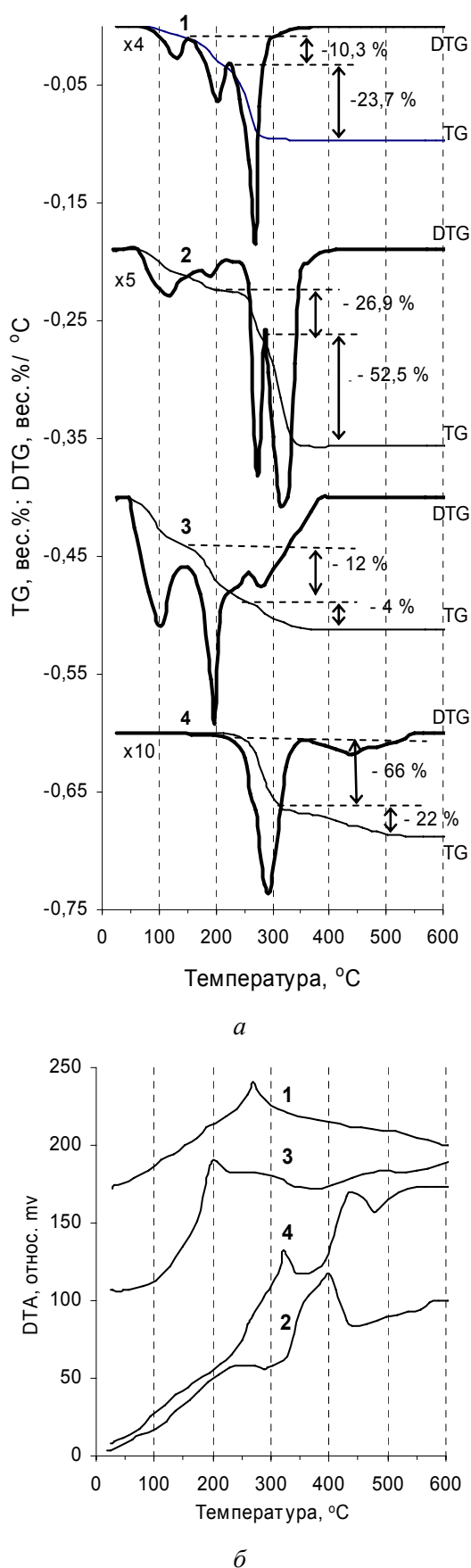
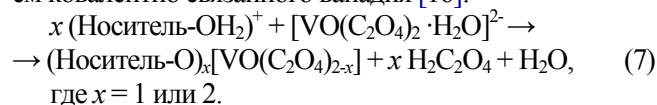


Рис. 1. Дериватограммы TG и DTG (а) и DTA (б): 1 – 20 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/H-Ti-MCM-41; 2 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O; 3 – 5 % VO/H-Ti-MCM-41; 4 – VO(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

разлагается в три стадии потери массы (DTG): при ~100–200, 250–300 и 300–400 °C. Первую (слабую) стадию можно соотнести с удалением примесей щавелевой кислоты, не связанной в комплекс ( $T_{\text{кип.}} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна 105 °C;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 189,5 °C). Вторая (интенсивная) стадия относится к началу разложения комплекса при выделении двух молекул NH<sub>4</sub>OH и одной из двух молекул H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, входящей в комплекс. Выделению таких продуктов соответствует потеря массы в ~27 %, определяемая для этой стадии по кривой TG. Третья стадия с окончательной потерей массы до ~79 % (при выделении CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) по расчету соответствует образованию V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из оставшейся части ванадийоксалатного комплекса и сопровождается значительным экзотермическим эффектом (DTA). После нанесения на поверхность H-MCM-41 комплекс разлагается также в три стадии потери массы в интервале 100–150, 150–200 и 200–300 °C (рис. 1, кривая 1). Первые две стадии можно отнести к удалению водной и безводной щавелевой кислоты. Третья с  $T_{\text{мин}}$  на кривой DTG в 270 °C точно совпадает с положением экзотермического максимума на кривой DTA и с положением  $T_{\text{мин}}$  DTG первой стадии разложения чистого ванадийоксалатного комплекса, относящейся к выделению из него первой молекулы щавелевой кислоты. Объяснить это можно следующим образом. Адсорбция ванадийоксалатного комплекса происходит из кислого раствора, поэтому OH-группы носителя присоединяют H<sup>+</sup> и его поверхность заряжается положительно согласно реакции [16]:

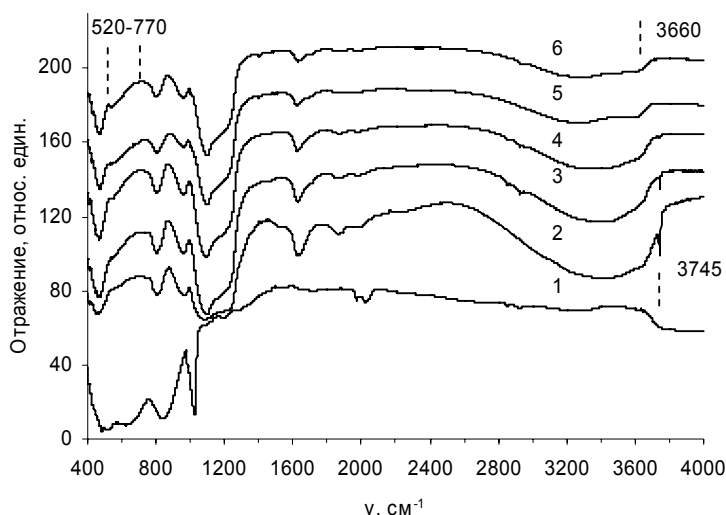


В течение пропитки уже при комнатной температуре происходит реакция замены лиганда, по которой часть лигандкомплексов обменивается с функциональными группами оксидного носителя с образованием ковалентно связанного ванадия [16]:



Расчет по кривой потери массы TG образца 20 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/H-Ti-MCM-41 (рис. 1, кривая 1) показывает, что при прогреве до 230 °C на первых двух стадиях DTG образец теряет ~15 % массы, а при прогреве до 300 °C на третьей стадии – дополнительно еще ~24 %. Это соответствует выделению на первых стадиях молекулы H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и воды после предварительного удаления аммиака и образованию на третьей стадии V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из остатков комплекса при выделении второй молекулы H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ацетилацетонат ванадила (рис. 1, кривая 4) разлагается в две стадии с интенсивным минимумом DTG при 300 °C и слабым при 440 °C, совпадающими с положением экзотермических максимумов DTA, относящихся к тепловым эффектам окислительного разложения комплекса и образования оксида ванадия. Расчет потери массы показал, что на первой стадии DTG комплекс теряет 66 % массы, что соответствует выделению из



**Рис. 2.** Сравнение FTIR-спектров  $V_2O_5$  (1), исходного  $H-Ti-MCM-41$  (2) и образцов с нанесением на него 5 %  $V_2O_5$  (3); 5 %  $VO_x$  (4); 30 %  $VO_x$  (5); 25 %  $V_2O_5$  (6) от массы носителя, образованных при разложении ванадийоксалатного и ацетил-ацетонатного комплексов ванадила

него примерно двух молекул ацетилацетона. Дальнейшее уменьшение массы на 22 % можно объяснить разложением ацетилацетона до  $CO_2$  и  $H_2O$  при поглощении кислорода газовой фазы. Нанесение комплекса на  $H-MCM-41$  сдвигает интервалы стадий его разложения в сторону меньших температур (рис. 1, кривая 3), что может свидетельствовать о взаимодействии комплекса с поверхностью  $H-MCM-41$ . Минимум DTG при 100 °C можно объяснить удалением из пор образца избыточного растворителя – ацетонитрила, имеющего  $T_{кип}$  81,6 °C, или воды, так как носитель перед нанесением  $VO(acac)_2$  не прокаливали. Для сравнения:  $T_{кип}$  ацетилацетона, который мог бы выделяться при взаимодействии комплекса с поверхностью носителя, составляет 139 °C. Расчет потери массы показал, что ниже уровня выделения растворителя или воды образец теряет массу в той же пропорции, что и чистый ацетонат ванадила, т.е. выделение молекул ацетилацетона из нанесенного комплекса также происходит не последовательно.

Известно [18–20], что определить механизм реакции взаимодействия  $VO(acac)_2$  с носителем можно из отношения

$$R = \frac{\text{ммоль (асас)} (\text{г носителя})^{-1}}{\text{ммоль (V)} (\text{г носителя})^{-1}} = \frac{n(\text{асас})}{n(V)}. \quad (8)$$

При  $R = 2$  связывание комплекса с поверхностью носителя происходит только при образовании водородных связей, при  $R = 1$  – в результате возникновения ковалентных связей, при  $R < 2$  – за счет обоих типов связей. Оценочный расчет величины  $R$  по этому соотношению показал, что  $R \sim 2$ . Это согласуется с данными работ [18–20], в которых показано, что нанесение  $VO(acac)_2$  на аморфный  $SiO_2$  приводит исключительно к его водородному связыванию ( $R = 2$ ) [18], нанесение

на  $MCM-41$  главным образом происходит по механизму образования водородных связей ( $R \sim 1,8-2,0$ ) [19, 20].

FTIR-спектры  $V_2O_5$ ,  $H-Ti-MCM-41$  и некоторых образцов с различным количеством оксида ванадия, нанесенного окислительной деструкцией комплексов ванадила, приведены на рис. 2. Как видим, интенсивность полос поглощения в широком диапазоне частот 4000 и 3000  $cm^{-1}$ , обычно приписываемых симметричным и асимметричным валентным колебаниям молекул воды [18], связанной с внешней поверхностью (3400  $cm^{-1}$ ), и колебаниям  $OH$ -групп в пределах различных силанольных  $SiOH$ -групп (изолированных при 3745  $cm^{-1}$ , внутренних – при 3650  $cm^{-1}$  или соединенных водородными связями – при 3540  $cm^{-1}$ ) и полосы при 1630  $cm^{-1}$ , относящейся к  $H-O-H$ -форме адсорбированной воды, уменьшается при увеличении количества нанесенной фазы. Силанольные группы постепенно расходуются при увеличении нагрузки ванадия вследствие формирования связей носитель– $O-VO_x$  [20].

Особенностью этих спектров является небольшое увеличение адсорбции в области 520–770  $cm^{-1}$  при увеличении количества нанесенного  $VO_x$  до 30 % или  $V_2O_5$  до 25 % (по массе) и проявление в спектре образца 25 %  $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$  полосы поглощения при  $\sim 550$   $cm^{-1}$ , что может свидетельствовать об увеличении степени кристалличности исходного  $H-Ti-MCM-41$  [21]. Известно [22–24], что полосы поглощения FTIR между 520 и 670  $cm^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям связей  $V-O-V$ , при 670–770 и 830  $cm^{-1}$  – к валентным колебаниям этих связей. Полосу поглощения при 980  $cm^{-1}$  приписывают валентному колебанию связи  $V=O$  в аморфном  $V_2O_5$ , а при 1020  $cm^{-1}$  относят к колебанию этой связи в кристаллическом  $V_2O_5$ , она исчезает в монослоях нанесенного оксида. Полосу при  $\sim 3670$   $cm^{-1}$  относят к колебанию связи  $V-OH$ .

По аналогии с выводами, сделанными в работе [22], можно заключить, что небольшое увеличение интенсивности полос поглощения  $V-O-V$  в диапазоне 550–800  $cm^{-1}$  (рис. 2), свидетельствует о повышении степени агрегации и уменьшении дисперсности  $V_2O_5$  при увеличении количества оксида ванадия, наносимого на  $H-Ti-MCM-41$ . При этом также проявляется слабая полоса поглощения при 3660  $cm^{-1}$ , относящаяся к поверхностным  $V-OH$ -группам [19, 22].

Такой же вывод можно сделать из сравнения УФ-ДЮ-спектров образцов, приведенных на рис. 3. Анализ отнесения максимумов положения полос поглощения, определяемых переносом заряда лигандов на металл (ПЗЛМ), аналогичный сделанному в работах [14, 15, 19], подтвердил, что оксид ванадия, нанесенный на поверхность  $H-Ti-MCM-41$ , выявил:

– наличие  $V^{5+}$ -центров в изолированных тетраэдрах



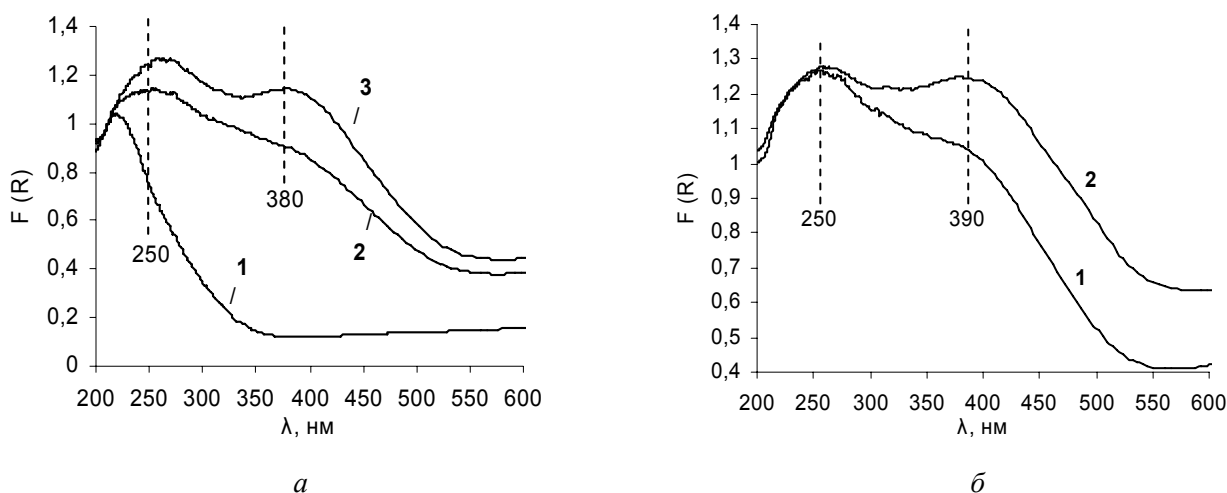


Рис. 3. УФ-ДО-спектры. (а): 1 – H-Ti-MCM-41; 2 – 5 %  $V_2O_5$ /H-Ti-MCM-41; 3 – 25 %  $V_2O_5$ /H-Ti-MCM-41; (б) 1 – 5 %  $VO_x$ /H-Ti-MCM-41; 2 – 30 %  $VO_x$ /H-Ti-MCM-41

(ПЗЛМ при 250–300 нм), при этом максимум полосы смещается от 250 до 270 нм при росте содержания ванадия;

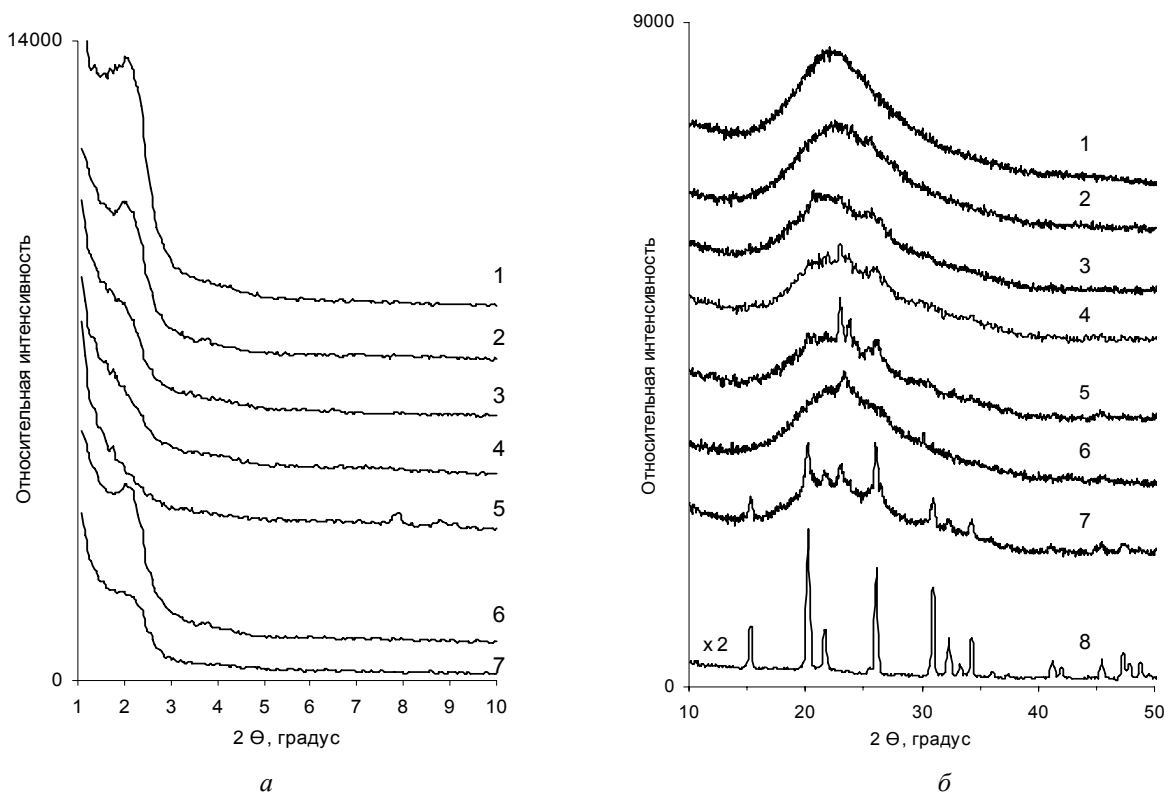
- увеличение интенсивности полосы поглощения между 300–400 нм, относящейся к полимеризованным группам  $VO_4$  тетраэдрически координированного  $V^{5+}$  при нанесении 25 %  $V_2O_5$  и 30 %  $VO_x$ ;

- наличие слабого плеча в области 480 нм, характерного для полосы поглощения кристаллического  $V_2O_5$  (образования маленьких кристаллитов  $V_2O_5$  [19]). Видно также, что при увеличении количества наносимого оксида значительно возрастает интенсивность полосы, характеризующей перенос заряда при 380–390 нм от лиганд- $H_2O$  на металл-тетраэдрически координированный  $V^{5+}$  с образованием псевдооктаэдрически координированных ионов  $V^{5+}$  с молекулами воды [14, 15]. Интенсивность этой полосы увеличивается и при нанесении из  $VO(acac)_2$ , так как комплекс в среде растворителя  $CH_3CN$  наносили на исходную поверхность H-Ti-MCM-41 без ее предварительной дегидратации.

На рис. 4 приведены дифрактограммы в мало- и широкоугловой области измерения для  $V_2O_5$ , исходного H-Ti-MCM-41 и образцов с нанесением на него 5–25 %  $V_2O_5$  и 5–30 %  $VO_x$ . Система Ti-MCM-41 гидролитически малостабильна, поэтому при переводе ее в активную H-форму путем удаления ионов  $Na^+$  из пор образца обменом на ионы  $H^+$  интенсивность пика (100) у H-Ti-MCM-41 по сравнению с его интенсивностью для Ti-MCM-41 (см. I часть статьи) уменьшается. При увеличении количества нанесенного ванадия интенсивность этого пика снижается еще в большей степени (рис. 4, а). В области больших углов (рис. 4, б) у образцов 20–25 %  $V_2O_5$ /H-Ti-MCM-41 на аморфном гало проявляются маленькие рефлексы, относящиеся к наиболее интенсивным дифракционным максимумам пентаоксида ванадия, а на 30 %  $VO_x$ /H-Ti-MCM-41 – четкий спектр  $V_2O_5$ . Вместе с тем наблюдаются рефлексы

фазы при  $2\theta = 23,85$ – $23,1$ , не относящиеся к  $V_2O_5$ , что может свидетельствовать о частичной кристаллизации носителя в результате нанесения оксида ванадия.

Из рис. 4, б также видно, что интенсивность рефлексов  $2\theta = 23,1$  при нанесении возрастающего количества оксида ванадия из ванадийоксалатного комплекса увеличивается, а из  $VO(acac)_2$  изменяется лишь по их относительному положению – от  $2\theta = 23,85$  при 5 % нанесении  $VO_x$  до  $23,1$  при 30 %  $VO_x$ . Это можно объяснить следующим образом. Известно [25, 26], что наиболее сильные бренстедовские кислотные центры в ТАС и, вероятно, в синтезированной из него пористой системе сосредоточены у титаносилоксановой мостиковой связи: Ti–O–Si(OH), Si–O–Ti(OH) или Si–O(H)–Ti. Количество таких центров втрое превышает число атомов титана, содержащихся в образцах. Отношение числа молей нанесенного VO (масс. доля 5 %) к числу молей  $TiO_2$  (масс. доля 2,5 %), содержащегося в 5 %  $VO_x$ /H-Ti-MCM-41, составляет 2, т.е. на каждый атом наносимого ванадия в образце приходится ~1,5 сильного центра Бренстеда у титаносилоксановой мостиковой связи. Кроме того, как было показано в работе [27], электрофильный кислород в связях Ti–O–Si может способствовать деструктивной адсорбции электродонорных молекул и, следовательно, принимать участие в деструкции  $VO(acac)_2$ . Недостатком мезопористых титаносиликатов, как считают авторы работы [28], является низкая прочность связей Ti–O–Si. Такие “напряженные” мостиковые группы, имеющие дефицит электронов, по мнению авторов работы [19], являются наиболее активными центрами для соединения с  $VO(acac)_2$ . Можно предположить, что связи, образуемые через атом V, между такими центрами при взаимодействии с лигандами ацетилацетоната ванадила способствуют “перестройке” или частичной “кристаллизации” мезопористой титаносиликатной системы, отражаемой дифрактограммой образца 5 %  $VO_x$ /H-Ti-



**Рис. 4.** Сравнение дифрактограмм образцов в области малых (*а*) и больших (*б*) углов исходного H-Ti-MCM-41 (*1*) и образцов с нанесением на них: 5 %  $V_2O_5$  (*2*); 15 %  $V_2O_5$  (*3*); 20 %  $V_2O_5$  (*4*); 25 %  $V_2O_5$  (*5*); 5 %  $VO_x$  (*6*); 30 %  $VO_x$  (*7*) от массы носителя, образованных при разложении ванадийоксалатного и ацетилацетонатного комплексов ванадила; 8 –  $V_2O_5$

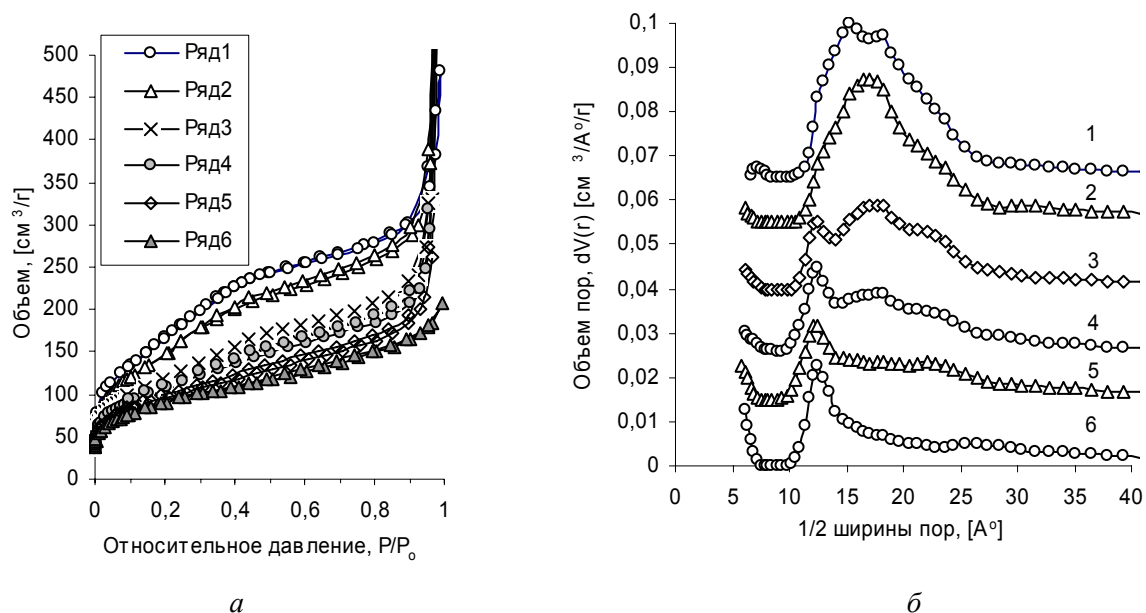
MCM-41. Увеличение количества наносимого  $VO_x$  до 30 % на этот процесс влияет мало, так как он уже практически завершен.

Согласно обзору [29], нанесение  $VO_x$  на поверхность неорганического оксида может привести к образованию следующих молекулярных конфигураций: изолированных ионов ванадия; димерных или полимерных групп; цепочек ионов ванадия, образующих двумерный сверхслой оксида; трехмерного кристаллического оксида ванадия (например,  $V_2O_5$ ).

Известно, что система одномерных пор мезопористого диоксида кремния и цеолитов может использоваться в качестве твердофазных нанореакторов для синтеза упорядоченных массивов одномерных наноструктур соединений переходных металлов. При этом реакционная зона, ограниченная стенками пор, создает условия для синтеза нанофаз [30, 31]. Пирогенные аэросил и, соответственно, титанаэросил являются самыми гидрофильными материалами кремнезема [32, 33]. В процессе нанесения металлоорганических комплексов ванадила на поверхность H-Ti-MCM-41, полученного из TAC-1,4, выделяется вода. Процесс гидратации оксида ванадия, нанесенного на  $SiO_2$ , описан в работе [34]. При гидратации группы ванадия должны пройти ряд последовательных стадий, т.е. гидролиз связей V-O-Si, добавление воды, формирование олигомеров, цепи полимеров, двумерных полимеров и,

наконец, образование двумерной слоистой структуры  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  [34]. Позже комбинацией методов IR, Raman, UV-vis и EXAFS [35] была показана очень высокая чувствительность к воде катализаторов  $V_2O_5/SiO_2$ , гидроксिलирование начиналось мгновенно после воздействия следов влаги и приводило к образованию ди- или полимеров и V...V-гидратированных образований. Авторы работы [35] предложили схему механизма обезвоживания/перегидратации катализаторов  $V_2O_5/SiO_2$ , по которой оксид ванадия содержится в своего рода жидкой фазе подложки, покрывающей поверхность аморфного оксида. Наблюдаемая низкая интенсивность полос поглощения V-OH-групп в ИК-спектрах при  $3660\text{ см}^{-1}$  объясняется в работах [35, 36] их низкой устойчивостью, они образуются промежуточно и быстро выделяют воду.

Показано [24, 37, 38], что наноконпозиты со слоистой структурой  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , относящиеся к минеральным жидким кристаллам или неорганическим полимерам, при  $n \sim 1,6$  имеют характеристические дифракционные максимумы при  $\sim 7,8; 23,1; 30,8$  и  $38,7$   $2\theta^\circ$ . При увеличении содержания в них воды рефлексы структуры смещаются в сторону меньших значений  $2\theta^\circ$  [37]. Однако у  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , нанесенных или интеркалированных в аморфный силикатный материал, дифрактограмма может быть нечеткой, показывать при  $2\theta^\circ$  два пика  $\sim 7,5$  и  $23$  [24], один пик  $\sim 31$  [38] или не иметь их



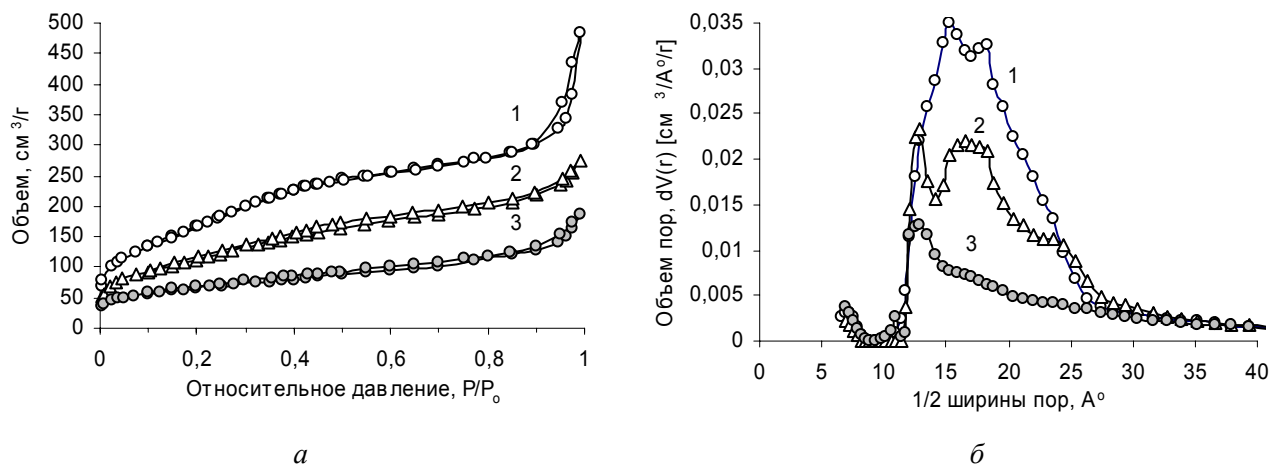
**Рис. 5.** Изменение формы изотерм адсорбции (а) и расчет распределения пор по размерам по программе NLDFT-silica (б) при нанесении  $V_2O_5$  (мас. доля, %) на H-Ti-MCM-41 из ванадийоксалатного комплекса, (по рядам): 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

вовсе, что объясняется образованием гомогенной смеси двух неорганических полимеров и низкой кристаллическостью соединения. Поэтому появление пиков при  $2\theta \sim 23$  (рис. 2) на дифрактограмме H-Ti-MCM-41 при нанесении возрастающего количества оксида ванадия можно объяснить образованием  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

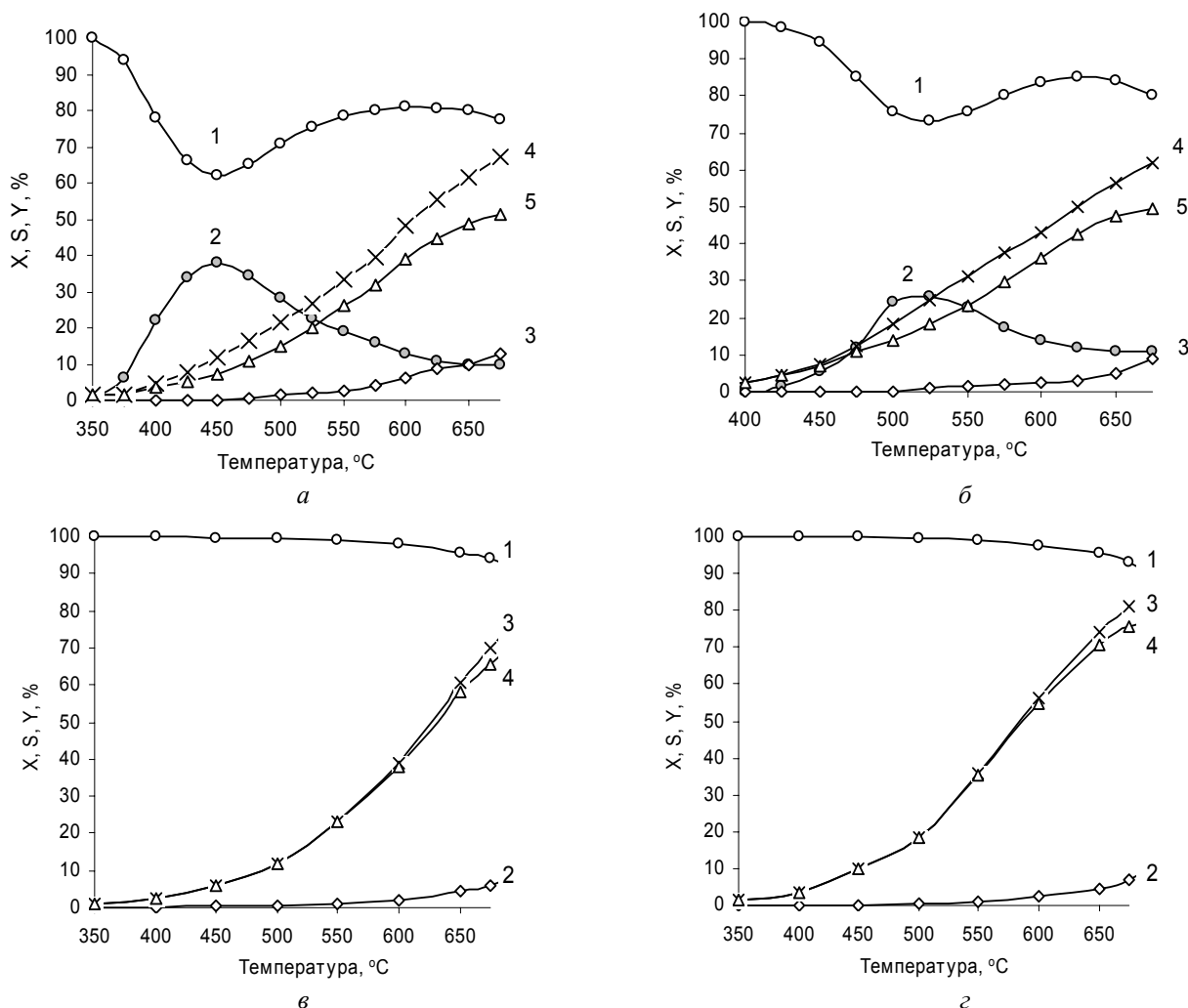
Известно [39, 40], что структуры  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  имеют смешанный ионно-электронный тип проводимости и обладают молекулярно-ситовыми и каталитическими свойствами. Знание молекулярной структуры гидратированных нанесенных оксидных ванадиевых катализаторов необходимо для лучшего понимания их каталитического действия, особенно в реакциях, протекающих с образованием  $H_2O$ , или механизм которых может определяться высокой подвижностью протона по сетке водородных связей из молекул воды, таких, на-

пример, как ОДГ и ДГ пропана. Квантово-химическим расчетом [41] показано, что образование активных центров пероксида ванадия в присутствии  $H_2O$  и  $O_2$  значительно снижает энергетический барьер активации дегидрирования пропана.

На рис. 5 и 6 приведены изотермы адсорбции азота на нанесенных оксидованадиевых катализаторах и распределение пор по размерам (PSD), рассчитанное методом теории нелокального функционала плотности по программе NLDFT-silica из адсорбционных ветвей этих изотерм. Видно, что взаимодействие оксида ванадия, образующегося при разложении ванадийорганических комплексов, с поверхностью H-Ti-MCM-41 приводит к изменению формы изотермы – сглаживанию перегиба в области капиллярной конденсации и уменьшению объема адсорбированного газа. При на-



**Рис. 6.** Изменение формы изотерм адсорбции (а) и расчет методом NLDFT-silica PSD (б) для: 1 – H-Ti-MCM-41; 2 – 5%  $VO_x$ /H-Ti-MCM-41; 3 – 30%  $VO_x$ /H-Ti-MCM-41



**Рис. 7.** Изменение каталитических характеристик при ОДГ пропана на: 20 %  $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$  (а) и 5 %  $VO_x/H-Ti-MCM-41$  (б) (1 –  $S_{C_3H_6}$ ; 2 –  $S_{CO_x}$ ; 3 –  $S_{C_xH_y}$ ; 4 –  $X_{C_3H_8}$ ; 5 –  $Y_{C_3H_6}$ . Смесь – 7 об. %  $C_3H_8$ , 3,5 об. %  $O_2$  в He) и изменение каталитических характеристик при ДГ пропана на: 5 %  $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$  (в) и 5 %  $VO_x/H-Ti-MCM-41$  (г) (1 –  $S_{C_3H_6}$ ; 2 –  $S_{C_xH_y}$ ; 3 –  $X_{C_3H_8}$ ; 4 –  $Y_{C_3H_6}$ . Смесь – 7 об. %  $C_3H_8$  в Ar). Время контакта 2,5 с, скорость потока 30 мл/мин

несении 15 %  $V_2O_5$  и лишь 5 %  $VO_x$  радиус мезопор  $H-Ti-MCM-41$  уменьшается от  $\sim 1,70$  до 1,25 нм. PSD исходного  $H-Ti-MCM-41$  показывает наличие маленького пика, соответствующего радиусу пор  $\sim 0,7$  нм. Подобный результат был получен при расчете PSD  $Si-MCM-41$  по такой же модели NLDFT в работе [42]. Эту исходную микропористость  $H-Ti-MCM-41$ , согласно данным работ [28, 42], можно объяснить возможным наличием маленьких трещин в стенках пор, а также снижением структурной стабильности системы при изоморфном замещении больших, чем ионы Si ионов Ti в структуре MCM-41 и переводе ее в H-форму. Как видно из данных рис. 5, б и 6, б, объем микропор системы при росте количества нанесенного оксида ванадия увеличивается.

В таблице приведены основные структурно-адсорбционные характеристики образцов с различным содержанием ванадия, определенным рентгенофлуоресцентным анализом, и результаты измерения ки-

слотности поверхности образцов (А), полученные методом ТПД аммиака после адсорбции при комнатной температуре и удаления физически адсорбированной формы  $NH_3$ . Данные определения микропористости образцов методом DFT подтверждаются и результатами анализа их  $t$ -графиков, приведенных в таблице в графе  $V_{Mic}$ . Объем микропор и его отношение к объему мезопор  $V_{Mic}/V_{DFT}$  растет при увеличении количества нанесенного оксида ванадия. Общая кислотность поверхности систем при этом также повышается.

На рис. 7 приведены примеры изменения каталитических характеристик нанесенных систем при повышении температуры в процессах ОДГ и ДГ пропана. При ОДГ пропана после снижения почти 100 %-й начальной селективности по пропилену, в следовых количествах образующегося при низких температурах реакции, устанавливается ее практически постоянный 80 %-й уровень. При этом  $S_{CO_x}$  в зависимости от количества нанесенного оксида проходит через различную

Таблица. Структурно-адсорбционные и кислотные характеристики поверхности  $V_xO_y/H-Ti-MCM-41$ 

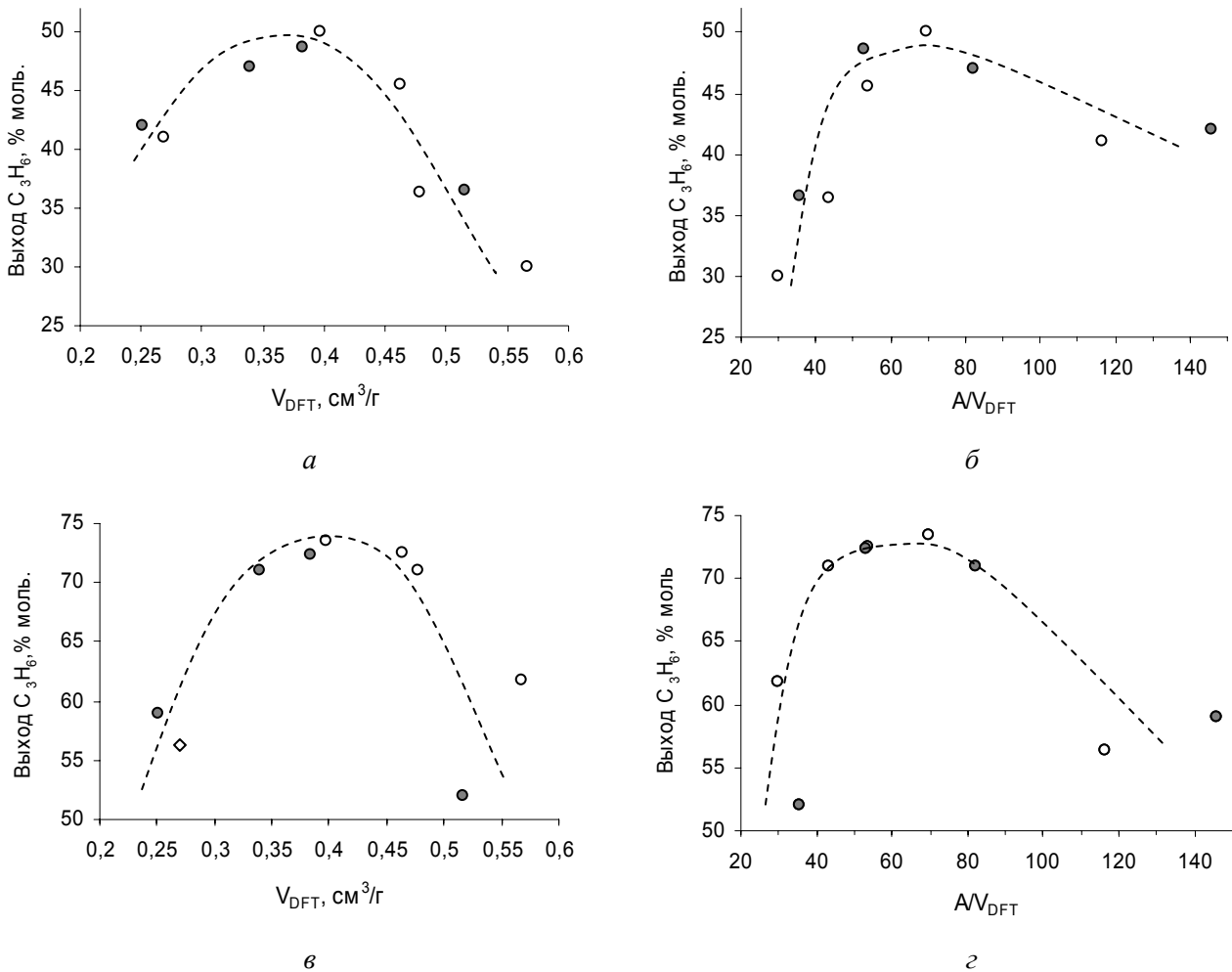
	РФСА, %		$S_{\text{БЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{ДФТ}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{Мис}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{Мис}}/V_{\text{ДФТ}}$	$D_{\text{ДФТ}}$ , нм	$A$ , ммоль NH <sub>3</sub> /г	$A/V_{\text{ДФТ}}$
	V	TiO <sub>2</sub>							
H-Ti-MCM-41	2,5		564,3	0,61	0,008	0,013	3,41	0,74	27,17
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H-Ti-MCM-41	2,5	2,4	518,6	0,567	0,012	0,021	3,41	0,767	30,03
10%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H-Ti-MCM-41	5,2	2,2	388,3	0,478	0,025	0,052	3,41	0,927	43,44
15%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H-Ti-MCM-41	7,3	2,1	374,1	0,463	0,033	0,071	2,50	1,111	53,75
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H-Ti-MCM-41	9,3	2,0	348,4	0,397	0,045	0,113	2,50	1,233	69,57
25%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H-Ti-MCM-41	11,0	1,9	323,9	0,269	0,091	0,338	2,50	1,400	116,6
2%VO <sub>x</sub> /H-Ti-MCM-41	1,5	2,5	515,2	0,516	0,01	0,019	3,41	0,816	35,42
5%VO <sub>x</sub> /H-Ti-MCM-41	3,5	2,3	392,9	0,383	0,023	0,061	2,58	0,918	52,91
15%VO <sub>x</sub> /H-Ti-MCM-41	9,9	2,1	320,2	0,340	0,029	0,085	2,58	1,244	81,95
30%VO <sub>x</sub> /H-Ti-MCM-41	17,6	1,8	233,1	0,251	0,036	0,143	2,58	1,636	146,0

интенсивности максимум. В статье [43] было показано, что это связано с происходящим восстановлением оксида ванадия в процессе реакции при деструктивной адсорбции пропилена на его окисленной поверхности с образованием  $CO_x$ . На восстановленной поверхности  $C_3H_6$  адсорбируется преимущественно обратимо и  $S_{C_3H_6}$  увеличивается. При температурах 650–675 °C выход  $C_3H_6$  при ОДГ достигает своего максимального значения ~ 50 % (мол. доля), а селективность его образования начинает снижаться. При неокислительном ДГ пропана (рис. 7, в, з)  $S_{C_3H_6}$  практически во всем диапазоне изменения температуры процесса остается на высоком и почти постоянном уровне, близком к 95 % моль. Максимум  $Y_{C_3H_6}$  также достигается при высоких температурах и он ~ на 20 % больше, чем в процессе ОДГ. Интересно, что на 20 %  $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$  и 5 %  $VO_x/H-Ti-MCM-41$  как при ОДГ, так и при ДГ пропана  $Y_{C_3H_6}$  почти одинаковы.

На рис. 8 средний выход пропилена при температуре реакции 650–675 °C на образцах с содержанием нанесенного оксида ванадия, приведенном в таблице, сопоставлен с объемом их мезопор –  $V_{\text{ДФТ}}$  и его соотношением с измеренной кислотностью поверхности систем –  $A/V_{\text{ДФТ}}$ . Видно, что максимальный выход пропилена, получаемый на образцах с различным содержанием оксида ванадия, приходится на определенный, оптимальный диапазон изменения этих величин.

Необходимость наличия у нанесенных катализаторов изолированных и умеренно кислых активных центров для получения большего выхода пропилена в процессах ДГ и ОДГ пропана показана в ряде работ, например [44–46]. Наиболее сильные кислотные центры способствуют деструкции молекул, а умеренно кислые центры вызывают дегидрирование пропана [44, 45]. Катализатор также, вероятно, участвует в зарож-

дении пропильных радикалов на поверхности, и общий механизм реакции складывается из гетерогенных, гетерогенно-гомогенных и гомогенных стадий [45, 46]. О влиянии размера пор силикатного носителя на протекание реакции дегидрирования пропана на оксиде ванадия получены противоречивые данные. Например, в работе [15] составы, образующиеся при нанесении ~ 4 % ванадия (по массе) на мезопористые силикаты MCF, SBA-15 и MCM-41 имели диаметр пор ~20; 6,5 и 2,5 нм соответственно. В процессе ОДГ для смеси с соотношением  $C_3H_8:O_2:He = 1:1:8$  и при отношении навески катализатора к скорости потока смеси  $W:F = 1$  ( $\Gamma_{\text{кат.}}:c/\text{мл}$ ) больший выход  $C_3H_6$  (27,8 %) при 550 °C был получен в системе V-MCF. В работе [16] образцы примерно таких же состава и структуры испытаны в более разбавленной смеси с соотношением  $C_3H_8:O_2:He = 5:5:95$  при меньшем времени контакта, соответствующем отношению  $W:F = 0,1$  ( $\Gamma_{\text{кат.}}:c/\text{мл}$ ), при этом наиболее активным оказался образец V-MCM-41 ( $Y_{C_3H_6} = 19$  % при 600 °C). Основываясь на этих данных, можно предположить, что для эффективной работы катализатора в процессе дегидрирования пропана необходимо обеспечить также оптимальную частоту взаимодействия пропана с активными каталитическими центрами на поверхности стенок мезопор, вызывающими активацию пропана с продолжением цепной реакции в объеме пор. Этому способствует определенный, зависящий от концентрации смеси, времени ее контакта и концентрации активных центров оптимальный размер диаметра и объема пор носителя. Полученные нами экстремальные зависимости выхода пропилена от величины объема мезопор катализаторов  $V_xO_y/H-Ti-MCM-41$  и от его соотношения с кислотностью активных центров на поверхности образцов (рис. 8) подтверждают такое предположение.



**Рис. 8.** Зависимость выхода пропилена при средней температуре 650–675 °С в процессе ОДГ (а), (б) и ДГ пропана (в), (г) на  $x\%$  V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/H-Ti-MCM-41 – точки (○) и  $x\%$  VO<sub>x</sub>/H-Ti-MCM-41 – точки (●) от величины объема мезопор катализаторов (а, в) и от отношения кислотности их поверхности к объему мезопор (б, г)

Для более точного суждения о молекулярной структуре активных центров нанесенного оксида ванадия, как сделали вывод и авторы работ [29, 35], необходима более полная их характеристика с использованием многих спектроскопических современных методов исследования.

В заключение следует подчеркнуть, что применение мезопористой системы Ti-MCM-41 в качестве носителя оксидованадиевого катализатора позволило значительно увеличить выход пропилена в процессах дегидрирования пропана.

1. Брагинский О.Б., *Мировая нефтехимическая промышленность*, Москва, Наука, 2003.

2. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты органических и неорганических веществ*, Часть II, Санкт-Петербург, Профессионал, 2005.

3. *Мировой рынок пропилена*, <http://www.akpr.ru>.

4. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И., *Международ. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология"*, 2010, **86** (6), 67.

5. Скарченко В.К., *Дегидрирование углеводородов*, Киев, Наук. думка, 1981.

6. Андрус Ф., Гребен К., *Химия и технология пропилена*, Ленинград, Химия, ЛО, 1973.

7. Ройтер В.А., *Каталитические свойства веществ*, Киев, Наук. думка, 1968.

8. Реми Г., *Курс неорганической химии*, Москва, Мир, 1974, Т. 2.

9. Пахомов Н.А., Кашкин В.Н., Молчанов В.В., Носков А.С., *Газохимия*, 2008, **4** (3), 66.

10. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е., *Окислительное дегидрирование углеводородов*, Москва, Химия, 1980.

11. Parmaliana A., Sokolovskii V., Miceli D., Giordano N., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **135**, 1.

12. Matra G., Arena F., Coluccia S. et al., *Catal. Today*, 2000, **63**, 197.

13. Monaci R., Rombi E., Soinas V. et al., *Appl. Catal.*

- A: *General*, 2001, **214**, 203.
14. Solsona B., Blasco T., Lopez Nieto J.M. et al., *J. Catal.*, 2001, **203**, 443.
15. Liu Y.-M., Feng W.-L., Li T.-C. et al., *Ibid.*, 2006, **239**, 125.
16. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **110**, 157.
17. Watson R.B., Ozkan U.S., *J. Catal.*, 2000, **191**, 12.
18. Van Der Voort P., White M.G., Vansant E.F., *Langmuir*, 1998, **14**, 106.
19. Baltès M., Cassiers K., Van Der Voort P. et al., *J. Catal.*, 2001, **197**, 160.
20. Hanu A.-M., Liu S., Meynen V. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **95**, 31.
21. Goncalves M.L., Dimitrov L.D., Jorda M.H. et al., *Catal. Today*, 2008, **133**, 69.
22. Iannazzo V., Neri G., Galvagno S. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2003, **246**, 49.
23. Xue M., Chen H., Ge J., Shen J. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, **131**, 37.
24. Barbosa G.N., Oliveira H.P., *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**, 3009.
25. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al., *Langmuir*, 1999, **15**, 5694.
26. Воронин Е.Ф., Зарко В.И., Козуб Г.М., Пахлов К.М., *Журн. физ. химии*, 1993, **67** (10), 2082.
27. Руднева А.В., Хоменко К.М., Коновалова Н.Д. и др., *Вісн. НА України*, 2005, **3**, 201.
28. Халдеева О.А., Трухан Н.Н., *Успехи химии*, 2005, **75** (5), 460.
29. Weckhuysen B.M., Keller D.E., *Catal. Today*, 2003, **78**, 25.
30. Богомолов В.Н., *Успехи физ. науки*, 1978, **124** (1), 171.
31. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А., *Успехи химии*, 2004, **73** (9), 974.
32. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В., *Строение и химия поверхности кремнезема*, Киев, Наук. думка, 2007.
33. Amiri A., Oye G., Sjoblom J., *Coll. Surf. A: Phys. Chem.*, 2009, **349**, 43.
34. Gao X., Bare S.R., Weckhuysen B.M., Wachs I.E., *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, 10842.
35. Keller D.E., Visser T., Soulimani F. et al., *Vibrat. Spectros.*, 2007, **43**, 140.
36. Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P., *Progr. Surf. Sci.*, 2003, **73**, 117.
37. Anaissi F.J., Engelmann F.M., Araki K, Toma H.E., *Solid State Sci.*, 2003, **5**, 621.
38. Wang C.-B., Herman R.G., Shi C. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2003, **247**, 321.
39. Livage J., *Materials*, 2010, **3**, 4175.
40. Волков В.Л., Захарова Г.С., Переляева Л.А., *Журн. неорг. химии*, 2006, **51** (1), 47.
41. Cheng M.-J., Chenoweth K., Oxgaard J. et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 5115.
42. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M., *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 1013.
43. Редькина А.В., Белокопытов Ю.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., *Теорет. и эксперим. химия*, 2007, **46** (6), 373.
44. Bandiera J., Dufaux M., Ben Taarit Y., *Appl. Catal. A: General*, 1997, **148**, 283.
45. Pantazidis A., Auroux A., Herrmann J.-M., Mirodatos C., *Catal. Today*, 1996, **132**, 81.
46. Chen K., Xie S., Bell A.T., Iglesia E., *J. Catal.*, 2000, **195**, 244.

Поступила в редакцию 23.03.2012 г.

**Синтез із титанаеросилу  
мезопоруватих систем  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  з нанесеним  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  
їх фізико-хімічні та каталітичні властивості  
II. Отримання каталізатора  $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H--Ti--MCM-41}$   
і його властивості у процесі дегідрування  
пропану в пропілен**

*А.В. Редькіна<sup>1</sup>, Н.Д. Коновалова<sup>1</sup>, К.М. Хоменко<sup>1</sup>, О.І. Оранська<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13*

<sup>2</sup>*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17*

Показано, що при нанесенні оксиду ванадію методом окиснювального розкладання оксалатного й ацетилацетонатного комплексів ванаділу на поверхню Н-форми мезопоруватої структури  $\text{Ti--MCM-41}$  її впорядкованість порушується, діаметр і об'єм мезопор зменшуються, але в процесах дегідрування пропану в пропілен як за відсутності, так і за наявності кисню в реакційній суміші пропан–інертний газ отримані каталізатори високоактивні. Максимальний вихід пропілену за 650–675 °С екстремально залежить від сформованого об'єму пор та його співвідношення з кислотністю активних центрів на поверхні систем і припадає на певний оптимальний діапазон зміни цих величин.

**Synthesis from titanaerosil,  
of mesoporous systems  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$   
with supported  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  
their physical-chemical and catalytic properties  
II. Obtaining of catalyst  $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H--Ti--MCM-41}$   
and its properties in the processes  
of dehydrogenation of propane to propylene**

*A.V. Redkina<sup>1</sup>, N.D. Konovalova<sup>1</sup>, K.N. Khomenko<sup>1</sup>, E.I. Oranskaya<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Sorption and Problem Endoecology NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kiev, Ukraine*

<sup>2</sup>*A.A. Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,  
17, General Naumov Str., 03164 Kiev, Ukraine*

It has been shown that upon supporting oxide of vanadium by the method of oxidizing decomposition of vanadium oxalate and vanadium acetylacetonate complexes on the H-form surface of mesoporous structure of  $\text{Ti--MCM-41}$  its order is violated, diameter and volume of mesopores is diminished, but in the processes of dehydrogenation of propane to propylene, both in the absence and in the presence of oxygen in reactionary mixture propane – rare gas the obtained catalysts demonstrates high activity. The maximal yield of propylene at 650–675 °C depends extremely on the formed volume of pores and the volume correlation with acidity of active sites on the surface of the systems and falls within a certain optimal range of the values change.



## Электрокаталитические реакции $\alpha$ -липовой кислоты

Г.С. Шаповал<sup>1</sup>, О.С. Кругляк<sup>1</sup>, Т.И. Мотрониук<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины  
"Киевский политехнический институт",  
Украина, 03056 Киев, просп. Победы, 37; тел.: (044) 241-76-06

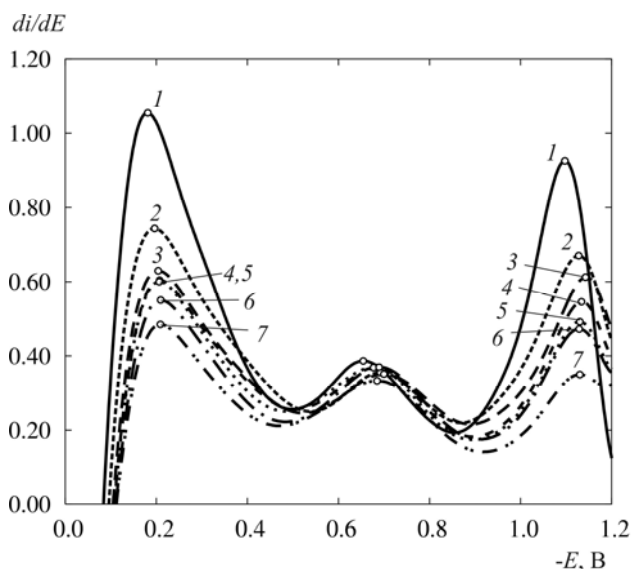
При исследовании методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии на медном и платиновом электродах реакций электрокаталитического окисления и электрохимического восстановления  $\alpha$ -липовой кислоты установлены особенности ее антиоксидантного действия. По взаимодействию с гидроксильными радикалами и пероксидом водорода  $\alpha$ -липовой кислоты определена ее антирадикальная и антиокислительная активность, а по взаимодействию с ионом двухвалентного железа – превентивная антиоксидантная активность. Установлено, что электрокаталитические и электрохимические реакции  $\alpha$ -липовой кислоты сопровождаются адсорбцией на медном и платиновом электродах. Показано, что аскорбиновая кислота усиливает антиоксидантное действие  $\alpha$ -липовой кислоты.

Каталитические реакции биологически активных органических соединений в организме, как правило, протекают с участием ферментов, которые регулируют их направление и скорость. Интенсификация каталитических реакций под влиянием активных форм кислорода (АФК), таких как пероксид водорода и гидроксильные радикалы, т. е. при возникновении "кислородного стресса", приводит к различным патологиям жизненно важных систем организма. Противостоит этому антиоксидантная система, которая кроме целой армии высокомолекулярных ферментов имеет на вооружении ряд низкомолекулярных эндогенных антиоксидантов. К ним, в частности, относятся такие аминокислоты, как цистеин, ацетилцистеин, трипептид глутатион и  $\alpha$ -липовая кислота [1]. Существование этих соединений в двух формах – восстановленной, содержащей тиольную группу, и окисленной, содержащей дисульфидную группу, играет ключевую роль в защите жизненно важных систем организма при перекисном окислении липидов и перекисной модификации макромолекул белка. Кроме других функций  $\alpha$ -липовая кислота выполняет роль наиболее эффективного эндогенного антиоксиданта и радиопротектора, принимает участие в дезактивации значительного количества свободных радикалов, разрушающих митохондрии и мембраны клеток многих систем организма [1]. Универсальные свойства  $\alpha$ -липовой кислоты, ее локализация в клеточных мембранах, цитоплазме и внеклеточной жидкости, а также ее способность к совместному действию, в частности с аскорбиновой кислотой и глутатионом при антиоксидантной защите организма, вызывают все возрастающий интерес исследователей к изучению на молекулярном уровне механизма окисли-

тельно-восстановительных реакций с участием этого биологически активного вещества (БАВ) [2–4].

Определенную информацию об этом позволяют получить электрохимические методы [5]. Однако известные работы по электрохимическим исследованиям  $\alpha$ -липовой кислоты ограничены реакциями переноса электронов с участием электрода и деполяризатора, в то время как в биосистемах такие реакции протекают с участием кислорода и АФК. Кроме того, известные электрохимические исследования  $\alpha$ -липовой кислоты, проведенные в водной среде и в не свойственной биосистемам среде органических растворителей, оставляют много вопросов и поводов для уточнений и дискуссий [2, 6–8].

С нашей точки зрения, более корректно судить о механизме редокс-реакций  $\alpha$ -липовой кислоты и ее сравнительной антиоксидантной активности *in vitro* можно в условиях, моделирующих "кислородный стресс" организма, на основании изучения реакций каталитического окисления этого соединения с помощью АФК при образовании последних на поверхности катода в водной среде. Возможность подобного моделирования была установлена и успешно использована ранее [9, 10]. Так, для определения антиоксидантной активности БАВ были предложены три модели [11]: первая – взаимодействие БАВ с гидроксильными радикалами для определения антирадикальной активности, вторая – взаимодействие этих соединений с пероксидом водорода для характеристики их антиокислительной активности, и третья – взаимодействие БАВ с ионами двухвалентного железа, участниками реакции Фентона [12] – для характеристики способности БАВ выступать в качестве превентивных антиоксидантов.



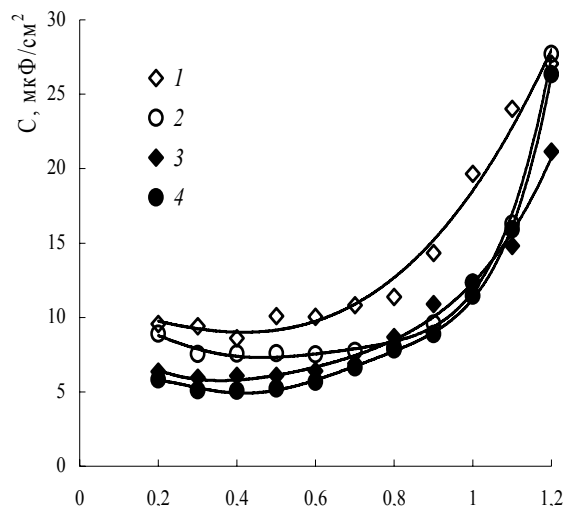
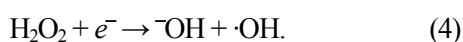
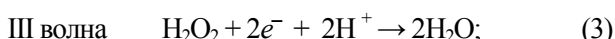
**Рис. 1.** Дифференциальные вольтамперограммы восстановления кислорода на медном катоде на фоне 0,1 М раствора NaCl в воде (1) и при различных концентрациях  $\alpha$ -липовой кислоты: 2 – 0,098; 3 – 0,19; 4 – 0,37; 5 – 0,54; 6 – 0,69; 7 –  $0,83 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>

Разработанный метод определения антирадикальной и антиокислительной активности состоит в электрохимическом восстановлении кислорода в специальном импульсном режиме, который позволяет одновременно генерировать гидроксильные радикалы, пероксид водорода и изучать процесс их взаимодействия с антиоксидантами на поверхности электрода. При этом, чтобы удостовериться в том, что каталитический процесс взаимодействия кислорода и АФК с  $\alpha$ -липовой кислотой протекает непосредственно на поверхности электрода, необходимо исследовать адсорбцию на этой поверхности участников процесса.

#### Материалы и методы исследования

Методика получения вольтамперных кривых, на которых удается выделить волны восстановления молекулярного кислорода и гидроксильных радикалов, образующихся в процессе одноэлектронного восстановления пероксида водорода, описана в работах [9–11].

Она состоит в следующем: в специальном импульсном режиме снимают дифференциальные вольтамперные кривые кислорода в 0,1 М водном растворе NaCl (модель физиологического раствора) на медном катоде. В результате наблюдают, появление трех пиков волн (рис. 1), которые характеризуют реакции (1–4), аналогичные протекающим в биосистемах в процессе дыхания, обмена веществ, а также кислородного стресса [11]:



**Рис. 2.** Дифференциальная емкость медного катода в фоновом растворе NaCl, продутом аргоном (1); то же при концентрации  $\alpha$ -липовой кислоты:  $0,098 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup> (2); в фоновом растворе NaCl в присутствии кислорода (3); в том же растворе при концентрации  $\alpha$ -липовой кислоты  $0,19 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup> (4)

О механизме каталитического окисления  $\alpha$ -липовой кислоты с помощью АФК можно судить по изменениям в ее присутствии морфологии и количественных показателей вольтамперной кривой восстановления кислорода (рис. 1), о восстановительных процессах – по электрохимическому восстановлению окисленной формы  $\alpha$ -липовой кислоты на платиновом катоде.

Дифференциальные вольтамперные кривые получали с помощью сопряженного с компьютером полярографа ПУ-1. Потенциал медного и платинового рабочего электрода задавали относительно хлорсеребряного электрода сравнения, вспомогательным электродом служила платиновая спираль.

Адсорбцию исследуемых соединений на медном и платиновом катодах, которые представляли собой торец соответствующей проволоки, изучали методом спектроскопии электрического импеданса [13] с помощью универсальной системы ACM Instruments Auto и по той же трех-электродной схеме, по которой получали вольтамперные кривые. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Потенциал задавали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

В работе использована  $\alpha$ -липовая кислота фирмы “Sigma”.

Раствор  $\alpha$ -липовой кислоты в 0,1 М водном растворе NaCl готовили непосредственно перед измерениями. Фоновый электролит – 0,1 М NaCl – готовили из дважды перекристаллизованного NaCl квалификации “х. ч.” в бидистиллированной воде. Концентрация кислорода в исследуемом растворе соответствовала равновесной при атмосферном давлении и температуре 20 °С.

### Результаты исследований и их обсуждение

Из полученных в обескислороженном растворе 0,1 М NaCl кривых (рис. 2) зависимости емкости двойного электрического слоя (ДЭС) от потенциала медного электрода (кривая 1) в присутствии  $\alpha$ -липовой кислоты следует, что емкость ДЭС снижается во всем исследуемом интервале потенциалов (кривая 2). Это свидетельствует об адсорбции  $\alpha$ -липовой кислоты в этом интервале потенциалов. Аналогичное снижение емкости ДЭС медного катода в указанных условиях наблюдается под влиянием растворенного молекулярного кислорода (кривая 3), который не только адсорбируется, но и восстанавливается в том же интервале потенциалов.

Полученные зависимости степени заполнения поверхности электрода  $\alpha$ -липовой кислотой от концентрации последней соответствуют изотерме Ленгмюра, которая характерна для адсорбции органических соединений без учета их межмолекулярных взаимодействий [14].

Судя по изотермам адсорбции (рис. 3), степень заполнения электрода  $\alpha$ -липовой кислотой  $\Theta$  не превышает 0,85, что не препятствует адсорбции молекулярного кислорода. Как видно из рис. 2 (кривая 4), емкость ДЭС при совместном присутствии кислорода и  $\alpha$ -липовой кислоты в фоновом растворе ниже, чем в присутствии каждого из этих веществ в отдельности, что свидетельствует об их совместной адсорбции.

О взаимодействии АФК и кислорода с  $\alpha$ -липовой кислотой дают основание судить следующие данные. Добавка этой кислоты в водный раствор NaCl, содержащий кислород, приводит к пропорциональному ее концентрации снижению предельного тока волны гидроксильных радикалов при  $E = -0,2$  В, пероксида водорода при  $E = -1,1$  В, а также катодному сдвигу ее потенциала (рис. 1). При этом пик восстановления самого молекулярного кислорода незначительно снижается, а его потенциал также незначительно сдвигается в катодную область. Эти данные свидетельствуют о

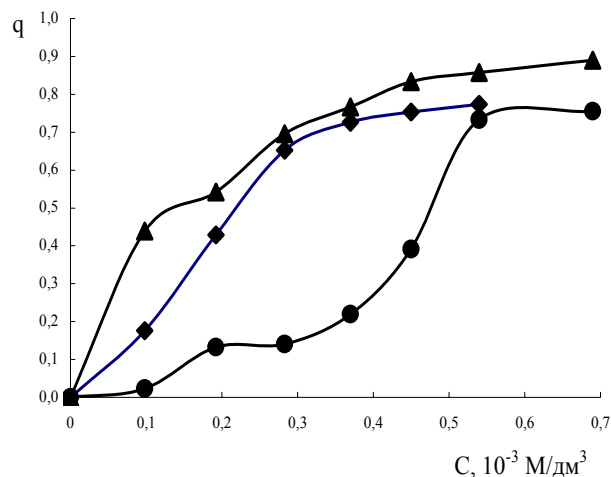


Рис. 3. Изотермы адсорбции  $\alpha$ -липовой кислоты на медном катоде при потенциалах:  $\blacklozenge$  –  $-0,2$  В;  $\bullet$  –  $-0,6$  В;  $\blacktriangle$  –  $-1,1$  В в присутствии кислорода

том, что механизм антиоксидантной активности  $\alpha$ -липовой кислоты включает антирадикальную и антиокислительную составляющие. Несущественное взаимодействие с молекулярным кислородом говорит о достаточной устойчивости к нему окисленной формы  $\alpha$ -липовой кислоты, что служит веским основанием для преимущественного применения именно этой формы в фармакологии [15].

Сопоставлением влияния  $\alpha$ -липовой кислоты на волны гидроксильных радикалов и пероксида водорода с изученным ранее [9–11] аналогичным влиянием окисленной формы глутатиона установлено (рис. 4), что действие последнего на указанные волны подобно, однако, начиная с концентрации  $0,3 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup> проявляется значительно сильнее. Это согласуется с литературными данными оценки антиоксидантной активности указанных соединений в биосистемах [1, 15, 16].

Следует отметить, что основная функциональная

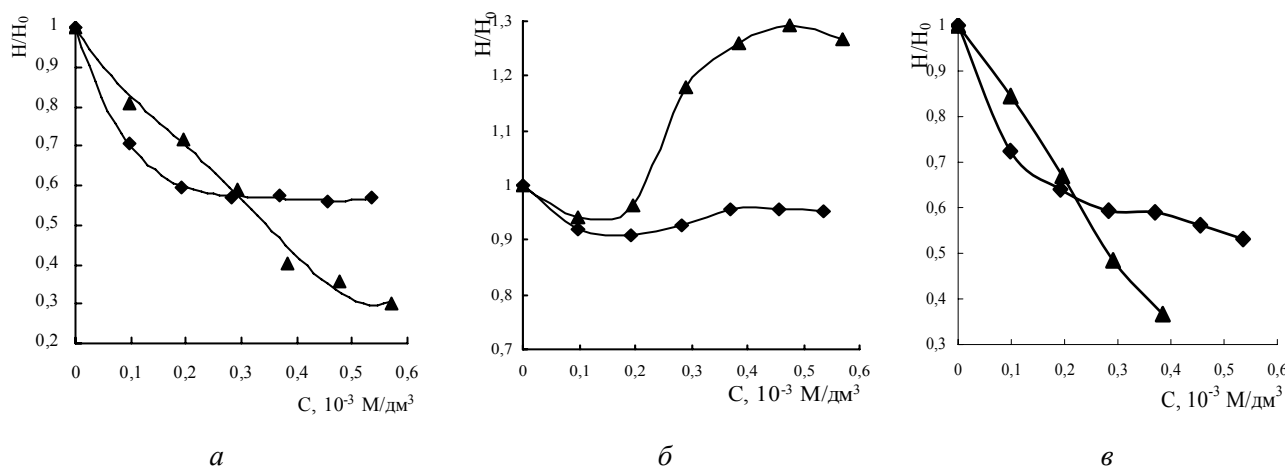
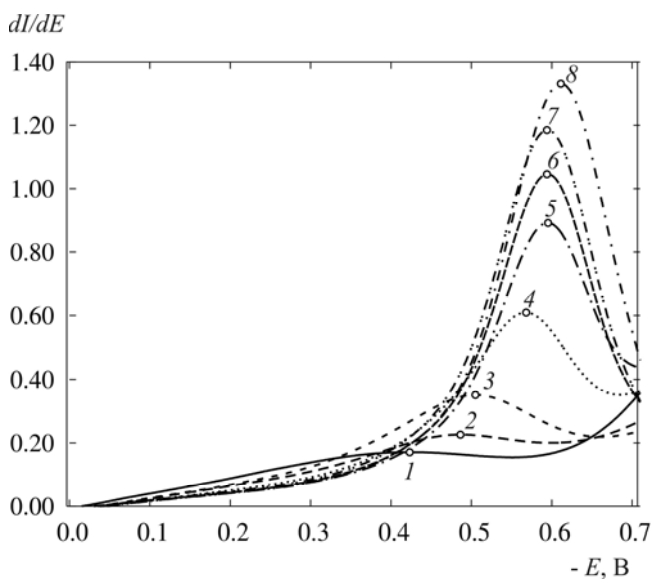


Рис. 4. Изменение относительной высоты волны гидроксильных радикалов (а), волны восстановления кислорода (б) и пероксида водорода (в) при действии:  $\alpha$ -липовой кислоты ( $\blacklozenge$ ) и глутатиона окисленного ( $\blacktriangle$ )

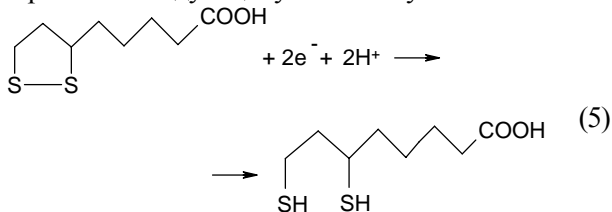


**Рис. 5.** Дифференциальные вольтамперограммы восстановления  $\alpha$ -липоевой кислоты на платиновом катоде при продувке аргоном: 1 – фон; 2 – 0,19; 3 – 0,28; 4 – 0,37; 5 – 0,45; 6 – 0,53; 7 – 0,61; 8 –  $0,69 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>

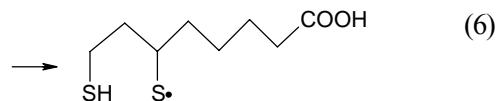
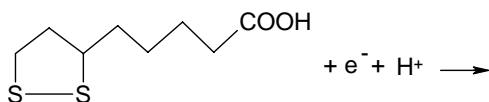
группа  $\alpha$ -липоевой кислоты, участвующая в окислительных процессах – циклический дисульфид – отличается напряжением кольца, составляющим приблизительно 17 – 25 кДж/моль. Это обусловило его достаточно низкий восстановительный потенциал  $E_0$ , который при pH 7,0 (25 °C) равен -0,3 В [1].

В результате проведенных исследований процесса электрохимического восстановления  $\alpha$ -липоевой кислоты на платиновом катоде установлено следующее. На фоне обескислороженного 0,1 М водного раствора NaCl  $\alpha$ -липоевая кислота восстанавливается при потенциале  $E = -0,48$  В, давая в импульсном режиме одну, пропорциональную ее концентрации, волну, катодно сдвигающуюся с повышением концентрации деполаризатора (рис. 5), что свидетельствует о полной необратимости процесса восстановления.

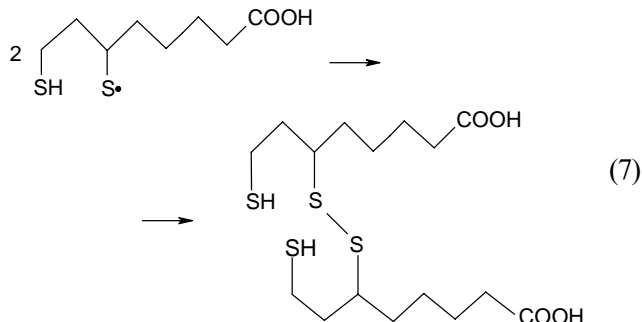
Логично предположить, что электрохимическое восстановление протекает с присоединением двух электронов по следующему механизму:



В то же время, как следует из работы [8], реакция (5) может быть ступенчатой с присоединением одного электрона, образованием одной тиольной группы и S• радикала:

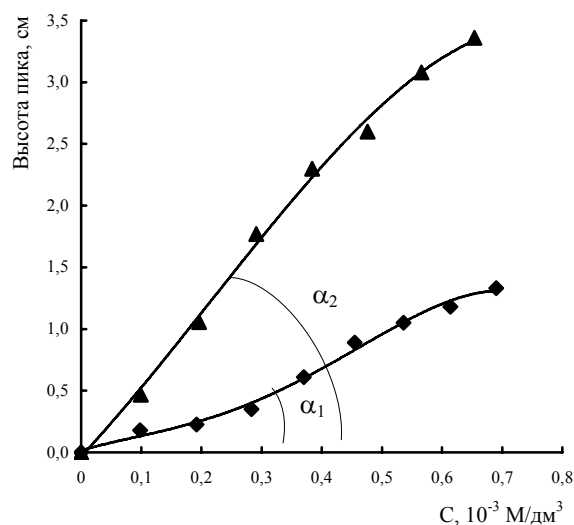


что может сопровождаться последующей димеризацией, как это происходит в биосистемах [8]:

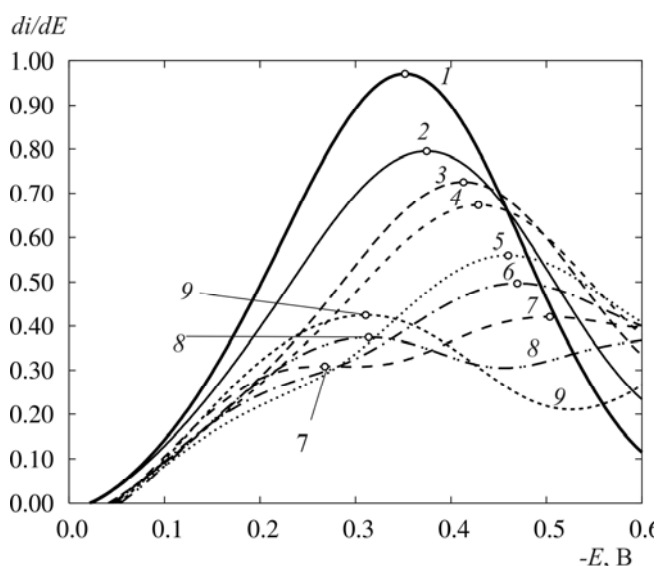


С нашей точки зрения, на платиновом катоде также осуществляется именно одноэлектронное восстановление  $\alpha$ -липоевой кислоты, которое может сопровождаться не только быстрой химической стадией димеризации продуктов восстановления, но и инициированием реакции полимеризации  $\alpha$ -липоевой кислоты. Это и является причиной полной необратимости процесса ее электрохимического восстановления.

Для подтверждения сделанного предположения была получена зависимость предельного тока (высоты пика) восстановления от концентрации  $\alpha$ -липоевой кислоты и окисленного глутатиона на платиновом катоде (рис. 6). Глутатион представляет собой димер трипептида, молекула которого приблизительно втрое более крупная и громоздкая, чем молекула  $\alpha$ -липоевой кислоты. Это достаточно веское основание для того, чтобы угол наклона кривой зависимости предельного тока от концентрации  $\alpha$ -липоевой кислоты был значи-



**Рис. 6.** Зависимость высоты волны восстановления  $\alpha$ -липоевой кислоты (♦) и глутатиона (▲) от концентрации на платиновом катоде при продувке аргоном



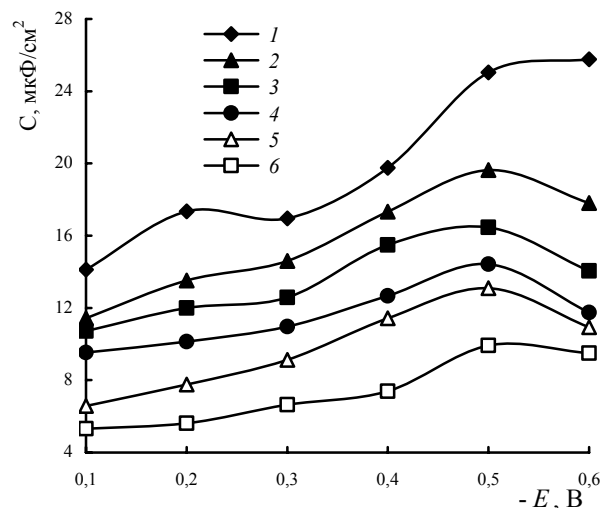
**Рис. 7.** Дифференциальные вольтамперограммы восстановления  $\alpha$ -липоевой кислоты на платиновом катоде в присутствии кислорода: 1 – фон; 2 – 0,098; 3 – 0,19; 4 – 0,28; 5 – 0,37; 6 – 0,45; 7 – 0,54; 8 – 0,69; 9 –  $0,83 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>

тельно больше угла наклона аналогичной зависимости для глутатиона. Однако, как следует из рис. 6, угол наклона кривой зависимости предельного тока (высоты пика) от концентрации  $\alpha_2$  глутатиона значительно выше, чем  $\alpha_1$   $\alpha$ -липоевой кислоты. Это свидетельствует о том, что восстановление  $\alpha$ -липоевой кислоты, очевидно, сопровождается химическим превращением, которое приводит к достаточно высокой скорости исчерпания деполаризатора у поверхности катода, т. е. не только к димеризации, а скорее к инициированию процесса полимеризации.

В присутствии кислорода электрохимическое поведение  $\alpha$ -липоевой кислоты выглядит иначе. Ее добавление в насыщенный кислородом раствор фона приводит к снижению предельного тока волны молекулярного кислорода вследствие взаимодействия АФК с  $\alpha$ -липоевой кислотой и к появлению при потенциале  $E = -0,28$  В волны продукта этого взаимодействия, предельный ток и потенциал которого растет с увеличением концентрации  $\alpha$ -липоевой кислоты (рис. 7).

Специфика процессов в биосистемах, в частности в живой клетке, связана с их протеканием на поверхности биомембран. Прогрессивность электрохимического моделирования таких редокс-реакций, кроме всего прочего, состоит в том, что они протекают на электроодной поверхности, на которой может адсорбироваться деполаризатор.

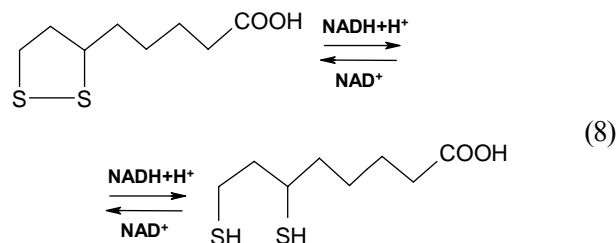
Такая способность  $\alpha$ -липоевой кислоты установлена здесь при исследовании ее адсорбции на поверхности платинового катода методом импедансометрии. Так,  $\alpha$ -липоевая кислота снижает пропорционально ее концентрации емкость ДЭС платинового электрода в интервале потенциалов  $-0,1$  –  $-0,6$  В, т. е. при потен-



**Рис. 8.**  $C - E$  кривые ДЭС платинового катода на фоне 0,1 М раствора NaCl воде (1) при различных концентрациях  $\alpha$ -липоевой кислоты: 2 – 0,098; 3 – 0,19; 4 – 0,37; 5 – 0,54; 6 –  $0,83 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>.

циале восстановления как самой липоевой кислоты, так и кислорода (рис. 8).

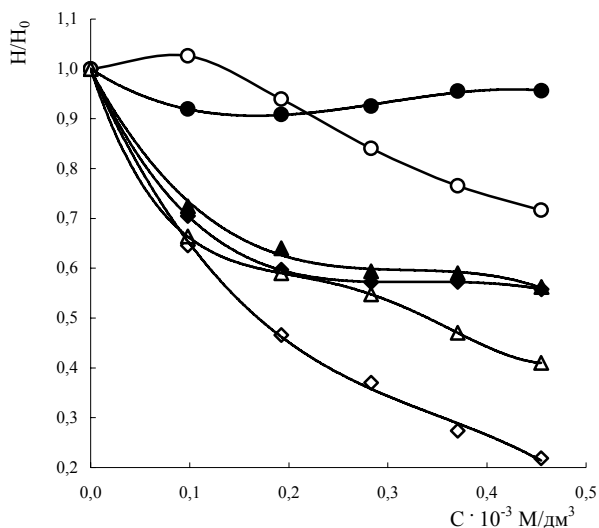
По-видимому, наблюдаемые особенности электрохимических реакций с участием  $\alpha$ -липоевой кислоты, кислорода и АФК в определенном приближении могут служить моделью редокс-процессов, протекающих в биосистемах с участием NADH и NAD<sup>+</sup> [7]:



Кроме того, известно, что в биосистемах [17] при совместном применении  $\alpha$ -липоевой и аскорбиновой кислоты их антиоксидантное действие усиливается.

В наших экспериментах также наблюдалось значительное усиление антиоксидантного действия  $\alpha$ -липоевой кислоты при совместном присутствии с аскорбиновой кислотой. Как видно из рис. 9, при наличии аскорбиновой кислоты под влиянием  $\alpha$ -липоевой кислоты предельный ток волны как гидроксильных радикалов, так и пероксида водорода, характеризующих соответственно антирадикальную и антиокислительную активность  $\alpha$ -липоевой кислоты, снижается значительно более резко.

Далее мы попытались установить, обладает ли  $\alpha$ -липоевая кислота превентивной антиоксидантной активностью по ее взаимодействию с ионами двухвалентного железа [11].

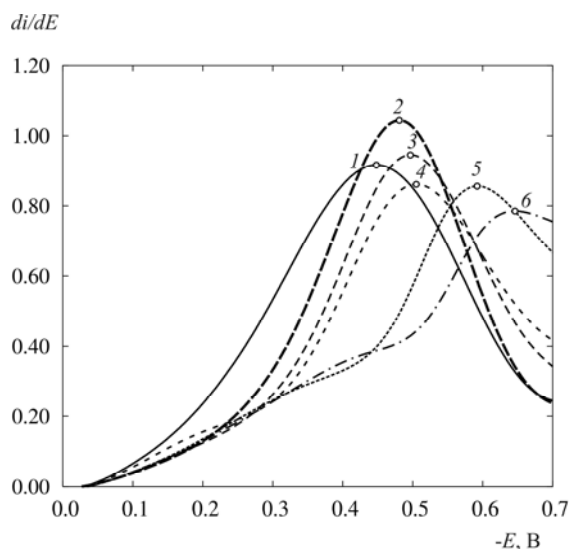


**Рис. 9.** Зависимость относительной высоты пика:  $\blacklozenge$  – первой,  $\bullet$  – второй,  $\blacktriangle$  – третьей волны от концентрации  $\alpha$ -липовой кислоты, то же в присутствии аскорбиновой кислоты в соотношении 2 : 1:  $\diamond$  – первая,  $\circ$  – вторая,  $\Delta$  – третья волна

Для этого в водный раствор  $\text{FeCl}_2$  на фоне 0,1 М NaCl добавляли раствор  $\alpha$ -липовой кислоты. При этом происходят следующие изменения на вольтамперной кривой (рис. 10). Волна двухвалентного железа снижается и сдвигается в отрицательную область потенциала симбатно концентрации  $\alpha$ -липовой кислоты, очевидно, в результате ее взаимодействия с двухвалентным железом, т. е. благодаря наличию превентивной антиоксидантной активности. Кроме того, нельзя исключить того, что наблюдаемые изменения вольтамперограмм ионов двухвалентного железа под влиянием  $\alpha$ -липовой кислоты могут быть связаны и с образованием ее комплекса с железом.

Интересно отметить, что антиоксидантный эффект  $\alpha$ -липовой кислоты в биосистемах связывают именно с ее способностью переводить двухвалентное железо в трехвалентное, что препятствует его участию в процессах пероксидации организма [18], а также со способностью дигидролиповой кислоты хелатировать свободное железо и выводить его таким способом из организма [19].

Проведенные исследования окислительно-восстановительных реакций  $\alpha$ -липовой кислоты *in vitro* позволили уточнить на молекулярном уровне и расширить представления о механизме ее антирадикального и антиокислительного действия, а также о способности выступать в роли превентивного антиоксиданта. Полученные данные хорошо согласуются с описанным в литературе действием  $\alpha$ -липовой кислоты в биосистемах [1,3,12,15–20], в том числе при ее применении в сочетании с аскорбиновой кислотой.



**Рис. 10.** Дифференциальные вольтамперограммы восстановления на платиновом катоде на фоне 0,1 М раствора NaCl в воде ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (1),  $C = 0,57 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>, при различных концентрациях  $\alpha$ -липовой кислоты: 2 – 0,098; 3 – 0,19; 4 – 0,37; 5 –  $0,54 \cdot 10^{-3}$  М/дм<sup>3</sup>

1. Мецлер Д., *Биохимия*, Москва, Мир, 1980, Т.2.
2. Howie J.K., Honts J.J., Sawyer D.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99** (19), 6323–6326.
3. Барабой В.А., *Укр. биохим. журн.*, 2005, **77** (3), 20–26.
4. Antonovich M., Prenzler P.D. et al., *Analyst*, 2002, **127**, 183–198.
5. Зиятдинова Г.К., Григорьева Т.Б., Будников Г.К., *Журн. аналит. химии*, 2006, **52** (4), 45–49.
6. Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **375** (1), 465–468.
7. Eicher I., Schmidt H.-L., *Biosens. and Bioelectron.*, 2001, (16), 245–252.
8. Krishnan C. V., Garnett M., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, (6), 3607–3630.
9. Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., *Журн. общей химии*, 2002, **72** (5), 828–831.
10. Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., Громова В.Ф., Кругляк О.С., *Катализ и нефтехимия*, 2006, (14), 43–47.
11. Шаповал Г.С., Кругляк О.С., *Журн. общей химии*, 2011, **81** (7), 1092–1099.
12. Pryor W.A., *Free Radicals in Biolodg.*, New York, Academic Press, San Francisco, London, 1976, Vol. 1.
13. Шаповал Г.С., Кругляк О.С., Пуд А.А., *Теорет. и эксперим. химия*, 2011, **47** (4), 229–233.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В., *Адсорбция органических соединений на электродах*, Москва, Наука, 1968.
15. Одинак М.М., Вознюк И.А., Мельникова Е.В. и др., *Consilium Med.*, 2007, **8**, 179–183.
16. Patel M.S., Packer L., *Lipoic Acid: Energy production, Aantioxidant Activity and Health Effects*, CRC Press,

Taylor & Francis Group, New York, 2008.

17. Xu D.P., Wells W.W., *J. Bioenerg. Biomembr.*, 1996, **28** (1), 77–85.

18. Hagen T.M., Ingersoll R.T., Lykkesfeldts J. et al., *FASEB J.*, 1999, **13** (2), 411–418.

19. Biewenga G.P., Haenen G.R., Bast A., *Gen. Pharmacol.*, 1997, **29** (3), 315–319.

20. Ou P., Trirschler H.J., Wolff S.P., *Biochem. Pharmacol.*, 1995, **29** (50), 123–126.

Поступила в редакцію 23.03.2012 г.

## Електрокаталітичні реакції $\alpha$ -ліпоєвої кислоти

Г.С. Шаповал<sup>1</sup>, О.С. Кругляк<sup>1</sup>, Т.І. Мотронюк<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”

Україна, 03056 Київ, пр. Перемоги, 37; тел.: (044) 241-76-06

Під час дослідження методом диференціальної імпульсної вольтамперометрії на мідному і платиновому електродах реакцій електрокаталітичного окиснення і електрохімічного відновлення  $\alpha$ -ліпоєвої кислоти встановлено особливості її антиоксидантної дії. По взаємодії з гідроксильними радикалами і пероксидом водню  $\alpha$ -ліпоєвої кислоти визначена її антирадикальна і антиокиснювальна активність, а по взаємодії з іоном двовалентного заліза – превентивна антиоксидантна активність. Встановлено, що електрокаталітичні і електрохімічні реакції  $\alpha$ -ліпоєвої кислоти супроводжуються адсорбцією на мідному і платиновому електродах. Показано, що аскорбінова кислота підсилює антиоксидантну дію  $\alpha$ -ліпоєвої кислоти.

## Electro-catalytic reactions of $\alpha$ -lipoic acid

G.S. Shapoval<sup>1</sup>, O.S. Kruglyak<sup>1</sup>, T.I. Motronyuk<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”,  
37, Peremogy av., Kyiv, 03056, Ukraine, tel.: (044) 241-76-06

Electro-catalytic oxidation and electrochemical reduction of  $\alpha$ -lipoic acid have been studied by differential pulse voltammetry on the copper and platinum electrodes. This allowed estimating the specificity of antioxidant action of this acid. Thus, by its interaction with hydroxyl radicals and hydrogen peroxide its antiradical and antioxidation activity has been determined. In the case of its interaction with  $Fe^{2+}$  cations its preventive antioxidation activity has been found. It has been established that the electro-catalytic and electrochemical reactions of  $\alpha$ -lipoic acid are accompanied with its adsorption on copper and platinum electrodes. It has been demonstrated that ascorbic acid enhances the antioxidant action of  $\alpha$ -lipoic acid.

## Этерификация уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокислотном катализаторе Dowex DR-2030

*В.В. Брей, В.М. Сонцев*

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

В стационарных условиях изучены процессы этерификации уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокатионите Dowex-DR2030 и смешанном оксиде  $ZrO_2-SiO_2$ . Высокоселективное образование ацетонилацетата наблюдается на катализаторе Dowex-DR2030 при 60–80 °С. Этерификация акриловой кислоты сопровождается образованием таких побочных продуктов, как 3-гидроксипропионовая кислота и кетилали.

Получение востребованных химических продуктов на основе возобновляемого сырья, в том числе из блок-соединений [1], привлекает внимание многих исследователей. Японскими учеными предложен процесс гидрирования водно-глицериновой смеси в пропиленгликоль на медьсодержащем катализаторе [2]. При этом в качестве промежуточного продукта образуется гидроксиацетон (ацетол). Высокая селективность по ацетолу (85 %) наблюдается в случае дегидратации глицерин-этанольной смеси в атмосфере аргона при 230 °С на  $Cu/Al_2O_3$ -катализаторе [3]. Этот реакционноспособный  $\alpha$ -оксикетон может рассматриваться как исходное сырье для синтеза кетозэфиров, ацеталей и других оксигенатов.

В этом сообщении излагаются результаты получения ацетонилацетата и ацетонилакрилата на кислотных катализаторах.

### Экспериментальная часть

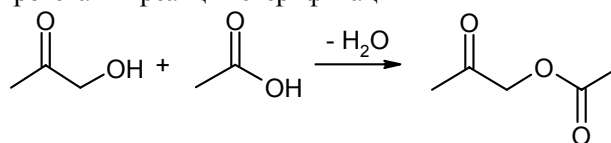
Гидроксиацетон 95 %-й (ABCR GmbH & Co., Karlsruhe), уксусная кислота ледяная (х.ч.), акриловая кислота (х.ч.) и перегнанный над цеолитом NaA этилацетат использовали в качестве реагентов. Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst (Supelco) с содержанием кислотных центров 4,6 ммоль/г и смешанный  $ZrO_2-SiO_2$ -оксид ( $Si:Zr = 2:1$ ,  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $[BH] = 1,3 \text{ ммоль/г}$ ;  $H_0 \geq -11,2$ ), синтезированный по методике [4], применяли как кислотные катализаторы. Каталитические эксперименты проведены в стационарных условиях, как с применением вращающегося автоклава (60 об/мин), так и при атмосферном давлении в стеклянном реакторе с перемешиванием. Опыты под давлением проводили в температурном интервале от 60 до 100 °С в течение 2–7 ч. Обычно 15 мл смеси кислота–ацетол помещали в тефлоновый стаканчик (25 мл) и добавляли 10 мас. % катализатора. Мольное отношение (М) кислота : ацетол варьировали в пределах от 7 : 1 до 1 : 1. При атмосферном давлении эксперименты проводили с продув-

кой реактора азотом (30–50 мл/мин) для удаления образующейся воды при  $M = 3$ .

Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Chrom-5 с капиллярной колонкой 50 м и на ЯМР-спектрометре Bruker Avance 400. Для идентификации наблюдаемых линий в  $^{13}C$  ЯМР-спектрах использовали базу данных спектров органических соединений (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, [www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp)).

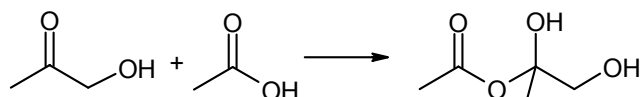
### Результаты исследований и их обсуждение

Продуктом реакции гидроксиацетона с уксусной кислотой, как показывают  $^{13}C$  ЯМР-спектры (рис. 1), является сложный эфир – ацетонилацетат. Так, в спектре продукта наблюдали сигналы как исходных реагентов –  $CH_3COCH_2OH$  при 208, 69, 25 м.д. и  $CH_3COOH$  при 176 и 20 м.д., так и достаточно интенсивные линии образующегося ацетонилацетата при 203, 172, 68, 26 и 20 м.д. (рис. 1), что свидетельствует о протекании реакции этерификации

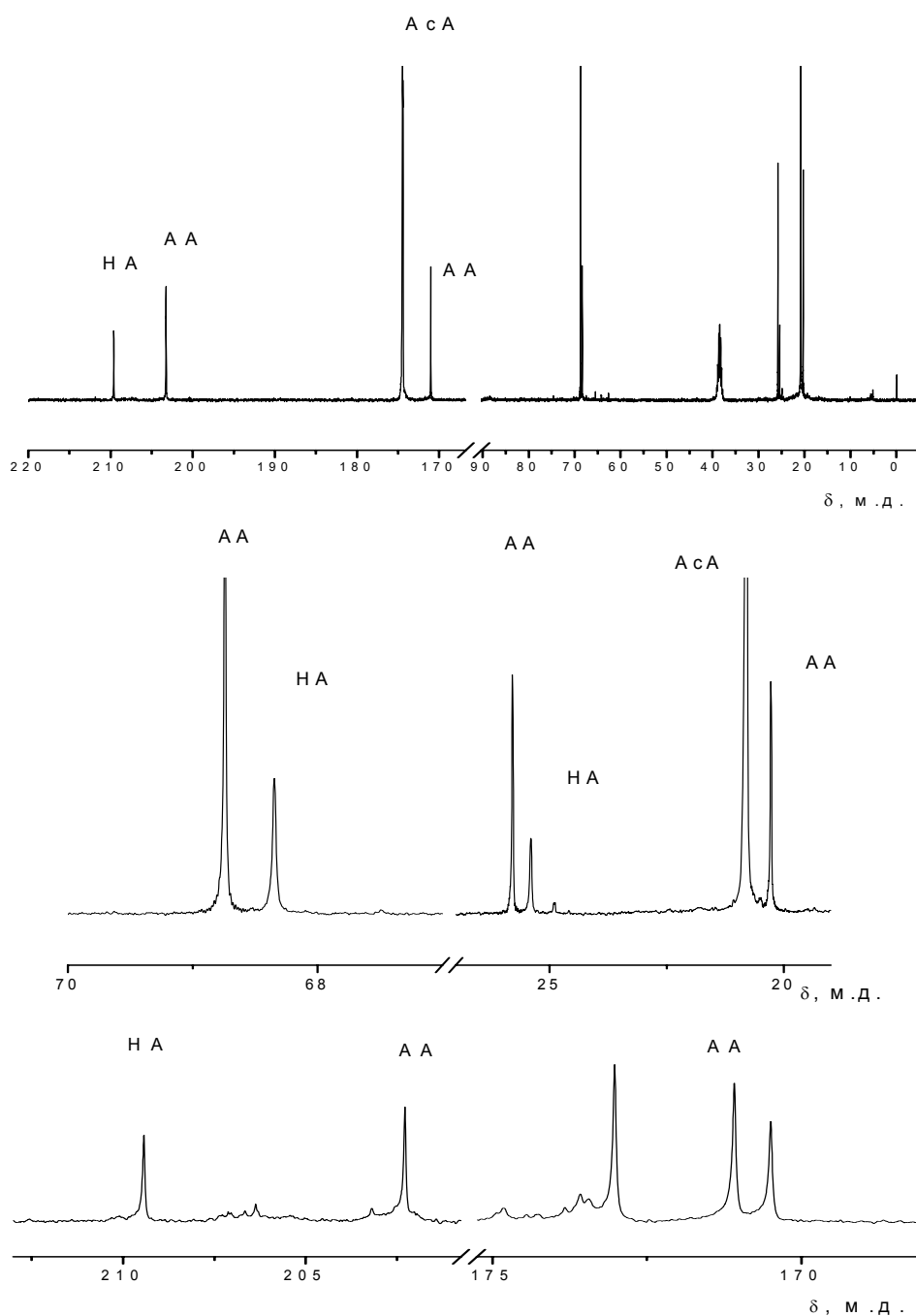


При 60–80 °С наблюдали практически 100 %-ю селективность по ацетонилацетату.

На рис. 2 приведены значения конверсии ацетола по кетозэфиру при различных температурах на катализаторе Dowex DR-2030. С повышением температуры реакции с 60 до 100 °С конверсия возросла до 90 %, однако селективность снизилась на 5–10 %. Основным побочным продуктом явился полукетилаль (106, 104, 86 и 85 м.д.), образующийся по реакции





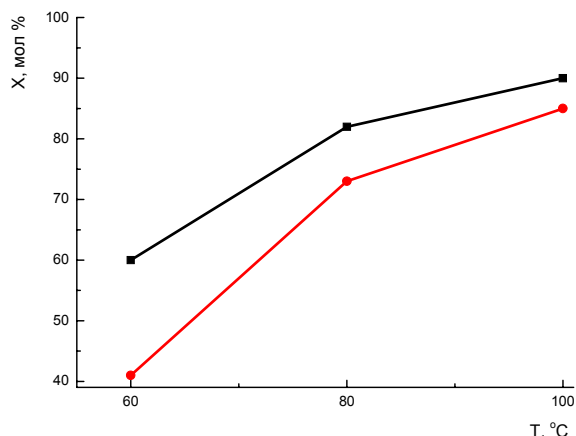


**Рис. 1.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр продуктов этерификации уксусной кислоты ацетоном на катализаторе Dowex-DR2030 при  $80^\circ\text{C}$ , представленный в различных интервалах химического сдвига: HA – ацетон; AA – ацетонилацетат; AcA – уксусная кислота

Влияние мольного отношения кислоты : ацетон на выход кетоэфира нивелируется с повышением температуры (рис. 2), поэтому отношение  $M = 3$  близко к оптимальному. Изучаемая реакция, как и другие процессы этерификации, является обратимой и протекает достаточно медленно. Проведение этерификации при атмосферном давлении с отдувкой воды в токе азота при  $80^\circ\text{C}$  позволило получить 78 %-ю конверсию ацетона при практически 100 %-й селективности по эфиру после 6-часового протекания реакции. Следует отметить, что выбор сульфокислотного катализатора оказался весьма удачным, поскольку гидроксиацетон про-

являет тенденцию к автоконденсации как на кислотных, так и на основных катализаторах с образованием димеров и тетрамеров.

В отличие от сульфокатионита Dowex DR-2030, оксидный смешанный оксид  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  оказался неприемлемым катализатором для изучаемого процесса, поскольку он катализирует преимущественно присоединение молекул кислоты по карбонильной группе ацетона с образованием кетилалей и полукетилалей. Это связано с различной силой кислотных центров катализаторов. При более низком содержании В-центров в  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (1,3 ммоль/г) их сила примерно

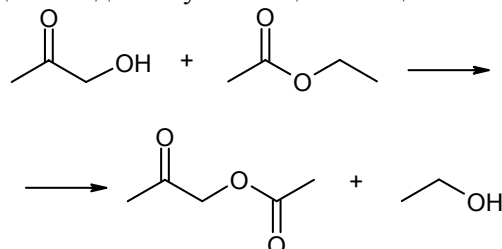


**Рис. 2.** Конверсия ацетона при различных температурах на катализаторе Dowex DR-2030 при  $M = 3$  (■) и  $M = 5$  (●)

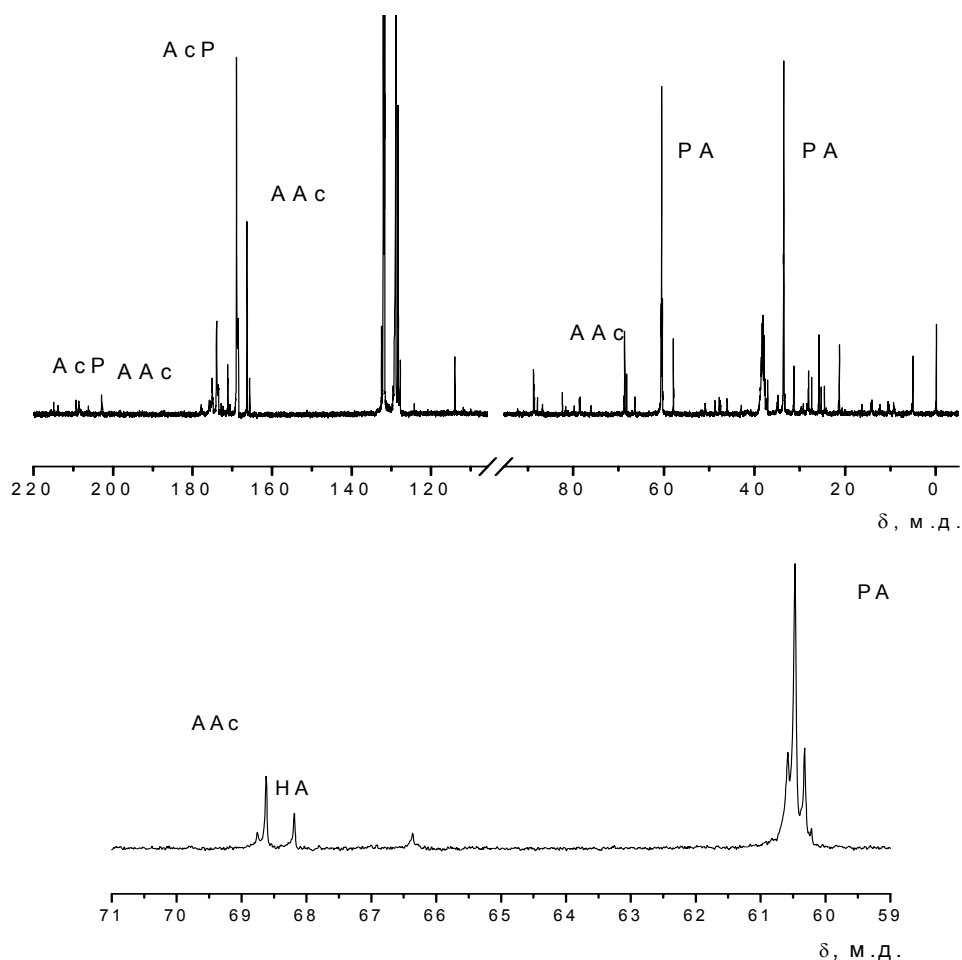
на 5 порядков выше ( $H_0 \geq -11,2$ ), чем на Dowex DR-2030 ( $H_0 \geq -5,6$ ).

Известный лабораторный метод получения ацетона

[5] включает конденсацию хлорацетона или бромацетона с формиатом либо ацетатом натрия или калия до ацетонилацетата с последующим его метанолизом в кислой среде. Мы провели эксперименты по реализации обратной реакции переэтерификации этилацетата с ацетоном для получения ацетонилацетата



Результаты исследования представлены в таблице. Dowex DR-2030 обеспечивает 75–85 %-ю конверсию ацетона при 80–100 °C. Однако по сравнению с уксусной кислотой использование этилацетата снизило селективность по ацетонилацетату до 50–60 % за счет побочной реакции образования полукеталей и кеталей из выделяющегося этанола и ацетона. Эти продукты идентифицированы в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах по сигналам при 106–103 м.д. и 88–85 м.д. соответственно. Из-



**Рис. 3.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр продуктов этерификации акриловой кислоты ацетоном на катализаторе Dowex-DR2030 при 80 °C, представленный в различных интервалах химического сдвига: НА – ацетол; ААс – ацетонилакрилат; АсА – акриловая кислота, РА – 3-гидроксипропионовая кислота

Таблица. Конверсия ацетола и селективность по ацетонилацетату для реакционной смеси этилацетат–ацетол (M = 3)

Катализатор	T, °C*	Конверсия ацетола, (%)	Селективность по ацетонилацетату (мол. доля, %)
Dowex DR-2030	60	52	51
	80	76	62
	100	85	48
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (Si/Zr = 2)	80	31	30
	100	80	40

\* 2 ч, автоклав

вестно, что при обработке гидроксиацетона метанолом в присутствии хлористого водорода образуется циклический эфир димера (ацеталь) C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> [5].

В случае взаимодействия ацетола с акриловой кислотой в продуктах реакции находится ацетонилакрилат, сигналы которого обнаружены в <sup>13</sup>C ЯМР-спектрах при 203, 166, 131, 126, 68,2 и 26 м.д. (рис. 3). Однако в отличие от уксусной кислоты этерификация акриловой кислоты осложняется реакцией присоединения образующейся воды по двойным связям CH<sub>2</sub>=CHCOOH с образованием 3-гидроксипропионовой кислоты (δ = 176, 60, 34 м.д.; рис. 3), а также кетилалей (δ = 117–85 м.д.). Значения конверсии ацетола и селективности по ацетонилакрилату представлены на рис. 4. Проведение реакции при 80 °C с отдувкой образующейся воды позволило практически исключить образование 3-гидроксипропионовой кислоты. Однако при этом суммарное содержание побочных кетилалей (мол. доля 60, %) превысило выход ацетонилакрилата.

Таким образом, показано, что ацетонилацетат может быть получен с высокой селективностью при этерификации уксусной кислоты ацетолом на сульфокислотном катализаторе при 80 °C. Ацетонилацетат с

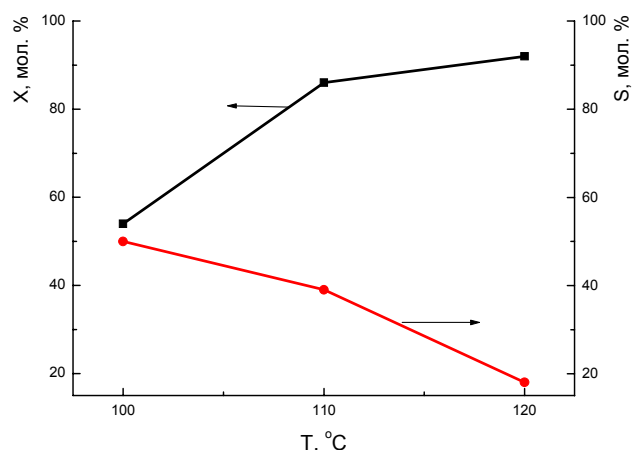


Рис. 4. Конверсия ацетола (■) и селективность (●) по ацетонилакрилату при различных температурах на катализаторе Dowex DR-2030 при M = 3

температурой кипения 174 °C может найти применение как высококипящий растворитель.

1. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, (12), 539.
2. Akiyama M., Sato S., Takahashi R., Inui K., Yokota M., *Appl. Catal. A*, 2009, (371), 60.
3. Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудюс С.В., Брей В.В., *Химия, физика и технология поверхности*, 2012, 3 (1), 61.
4. Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1.
5. Неницеску К.Д., *Органическая химия*, Москва, 1962, т. 2.

Поступила в редакцию 05.09.2012 г.

## Естерифікація оцтової та акрилової кислот гідроксіацетоном на сульфокислотному каталізаторі Dowex DR-2030

*В.В. Брей, В.М. Сонцев*

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

За стаціонарних умов досліджено процеси естерифікації оцтової та акрилової кислот із гідроксіацетоном на сульфокислотному Dowex DR-2030 та змішаному  $ZrO_2-SiO_2$  каталізаторах. Висока селективність за ацетонілацетатом спостерігається на каталізаторі Dowex DR-2030 при 60–80 °С. Естерифікація акрилової кислоти супроводжується утворенням таких побічних продуктів, як 3-гідроксипропіонова кислота і кетілалі.

## Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulpho-acidic Dowex DR-2030-catalyst

*V.V. Brey, V.M. Sontsev*

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

Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulphocationite Dowex DR-2030 and mixed  $ZrO_2-SiO_2$  oxide under steady-state conditions have been studied. It has been found that high-selective formation of acetyl acetate is observed over Dowex DR-2030 catalyst at 60–80 °C. Esterification of acrylic acid is accompanied by formation of such by-products as 3-hydroxypropionic acid and kethylals.

## Этаноллиз рапсового масла на MgO–ZrO<sub>2</sub>-катализаторе с участием *n*-бутиламина

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 процесс этанолиза рапсового масла на MgO–ZrO<sub>2</sub>-катализаторе в присутствии *n*-бутиламина. Показано, что добавка 2–4 % амина обеспечивает 90 %-ю конверсию масла при 130 °С с 65 %-м выходом этиловых эфиров жирных кислот. *n*-Бутиламин легко отгоняется с избыточным этанолом от продуктов реакции.

Разработка эффективного гетерогенно-каталитического процесса переэтерификации растительных масел продолжает привлекать внимание многих исследователей [1–4]. На сегодня предлагаемые твердые катализаторы не могут конкурировать с метилатом натрия или спиртовыми растворами щелочи, как по температурным, так и по временным параметрам в промышленных процессах производства биодизеля. Так, на промышленном ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе переэтерификацию растительных масел проводят при 170–250 °С, давлении 10 МПа в течение 2–6 ч [5], а в присутствии щелочи – при 60 °С, 1–2 ч [3].

В качестве фактора интенсификации процесса переэтерификации может рассматриваться добавление в реакцию смесь аминов. Известно, что сложные эфиры реагируют с первичными и вторичными аминами с образованием амидов [6]. Этот процесс протекает более гладко, чем переэтерификация. Так, по нашим данным, перемешивание моноэтаноламина с рапсовым маслом при 140 °С в течение 3 часов обеспечивает практически 100 %-й выход амида без какого-либо катализатора. Также известно, что для эффективного протекания обратной реакции алкохолиза амидов необходимо участие ионов OH<sup>–</sup> [6]. В таком случае можно ожидать, что добавка амина будет ускорять переэтерификацию сложных эфиров в присутствии основных катализаторов. В работе [7] показано, что при добавлении ди- и триэтиламина (мас. доля 6 %) значительно повышается выход метиловых эфиров хлопкового масла при использовании KOH в качестве катализатора. Авторы работы [8] для метанолиза подсолнечного масла успешно применили амины пиперидинового ряда. Эффективными катализаторами метанолиза растительных масел являются также алкилгуанидины [9], при добавлении которых (мас. доля 2–3 %) выход метиловых эфиров достигает 95 % в течение 1,5 ч при 65 °С. Это соизмеримо с активностью щелочи, но при этом не образуются мыла, усложняющие выделение целевого продукта в технологии с использованием KOH или NaOH. Основные недостатки алкилгуа-

нидиновых катализаторов – их высокая стоимость и сложность отделения от продуктов реакции.

В этой работе представлены результаты этанолиза рапсового масла на смешанном MgO–ZrO<sub>2</sub> оксиде в присутствии *n*-бутиламина (*n*-БА).

### Экспериментальная часть

Смешанный оксид MgO–ZrO<sub>2</sub> (Mg:Zr = 7,5:1, атом.) синтезировали методом соосаждения растворов Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и ZrOCl<sub>2</sub> согласно методике [10]. В работе [11] при синтезе подобного смешанного оксида в качестве осаждающего реагента применяли 1М раствор KOH с 0,25 М K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В данной работе для осаждения гидроксидов использовали концентрированный водный раствор аммиака. Финишная температура термобработки образца составляла 600 °С (2 ч).

Исходными веществами в реакции переэтерификации служили абсолютизированный этанол, рафинированное рапсовое масло производства ОАО “Нежинский жиркомбинат” и *n*-БА (Fluka, >98 %). Согласно данным хроматографического анализа, применяемое масло содержит 98 % триглицеридов. Реакцию переэтерификации проводили при 130–160 °С, 2,5–5,0 ч в автоклавах с тефлоновыми вкладышами (25 мл) при вращении со скоростью 60 об/мин. В автоклав помещали навеску (5–7 г) масла, соответствующие количества этанола (мольное соотношение этанол : масло – 12, 18 и 24), *n*-БА (мольное соотношение *n*-БА : масло – 0,25, 0,5 и 1 или соответственно 2, 4 и 8 % от массы масла) и катализатора (15 % от массы масла). После отделения гранул оксидного катализатора из продукта перегонкой удаляли избыток этанола и *n*-БА ( $T_{\text{кип}} = 78$  °С). Отогнанную смесь *n*-БА с этанолом после соответствующего корректирования концентрации можно использовать повторно.

Идентификацию продуктов реакции (моноглицеридов, диглицеридов, этиловых эфиров жирных кислот) проводили на основе <sup>13</sup>C ЯМР-спектров (спектрометр Bruker Avance 400), как описано в работе [12]. Оценка конверсии и селективности по продуктам реакции базировалась на сдвиге и интенсивности сигналов ядер

Таблица 1. Конверсия рапсового масла и селективность образования этиловых эфиров на катализаторе MgO–ZrO<sub>2</sub> в зависимости от концентрации *n*-бутиламина и времени реакции (140 °С, этанол : масло = 12)

Концентрация <i>n</i> -БА, %	Время реакции, ч	Конверсия масла, %	Селективность по этиловым эфирам, %
0	3	28	72
	5	39	73
2	3	78	66
	5	82	68
4	3	89	68
	5	90	67
8	3	96	68
	5	97	69
2*	3	60	45
	5	65	48

\* – Без катализатора

<sup>13</sup>C в области 75–35 м. д., поскольку здесь можно выделить пики, которые количественно соответствуют каждому продукту, и на основании площади линий рассчитать их мольное соотношение. В частности, для расчетов использовали линии при 70,2 м. д. – для моноглицеридов, 68,1 м. д. – для диглицеридов, 69,2 м. д. – для триглицеридов, 39,5 м. д. – для амидов.

#### Результаты исследований и их обсуждение

По данным низкотемпературной адсорбции азота (установка Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer) синтезированный образец MgO–ZrO<sub>2</sub> характеризуется следующими текстурными параметрами: удельная поверхность по методу BET – 100 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0,23 см<sup>3</sup>/г со средним их диаметром 8,8 нм. Концентрация основных центров оксида по методу обратного титрования толуольного раствора 2,4-динитрофенола раствором KOH в присутствии бромтимолового синего составляла 0,7 ммоль/г

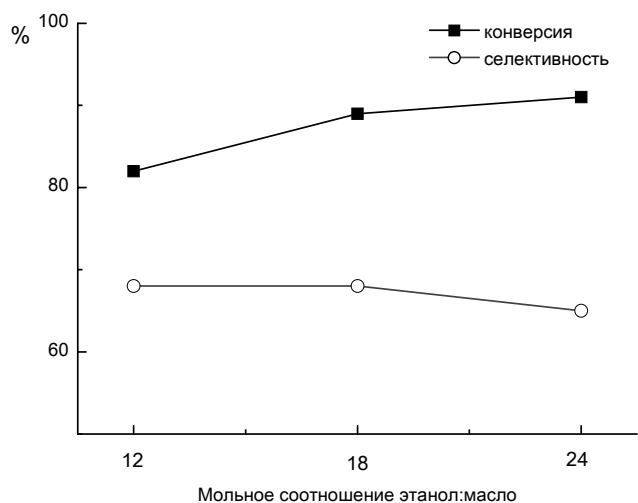


Рис. 1. Конверсия масла и селективность образования этиловых эфиров в зависимости от мольного соотношения этанол : масло (140 °С, 2,5 ч, 4 % *n*-бутиламина)

Таблица 2. Етанолиз рапсового масла на кислотных и основных катализаторах (130 °С, 2,5 ч, этанол : масло = 12)

Катализатор	Конверсия масла, %	Селективность по этиловым эфирам, %
<i>Твердые кислоты:</i>		
ZrO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub> (h) (Zr : Si = 1 : 2)	28	72
Amberlyst <sup>R</sup> 15 [12]	58	86
SiO <sub>2</sub> /–SO <sub>3</sub> H [12]	100	96
<i>Твердые основания:</i>		
AlMgCO <sub>3</sub> – гидроталькит	11	22
MgO–ZrO <sub>2</sub> (Mg : Zr = 7,5 : 1)	22	72
ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	29
MgO–ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg:Zn=3:1)	8	33
CaO–ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca : Zn=1 : 2)	6	26

при силе центров H<sub>+</sub> ≤ + 27,0.

Синтезированный оксид MgO–ZrO<sub>2</sub> обеспечивал конверсию масла при 140 °С на уровне 28 % (табл. 1) при 72 %-й селективности по этиловым эфирам жирных кислот. Это не согласуется с данными работы [11], согласно которым на образце MgO–ZrO<sub>2</sub> достигалась 100 %-я конверсия масел при 65 °С в течение 1 ч. Очевидно, такая высокая активность катализатора связана с наличием остаточных ионов калия в структуре оксида, полученного, как уже отмечалось, с использованием KOH и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Так, факт снижения активности K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в метанолизе подсолнечного масла авторы работы [13] объясняли постепенным вымыванием ионов калия в раствор. По нашим результатам, полученным в одинаковых экспериментальных условиях (табл. 2), твердые основания (при отсутствии в их составе растворимых щелочных элементов) катализируют реакцию переэтерификации в целом менее эффективно, чем твердые кислоты. Причиной этого может быть

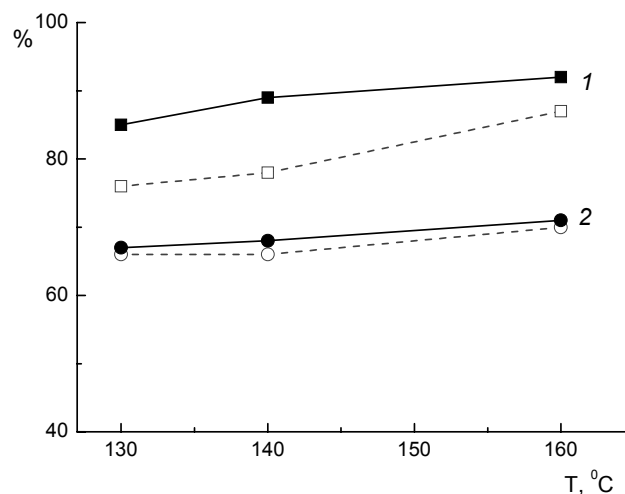
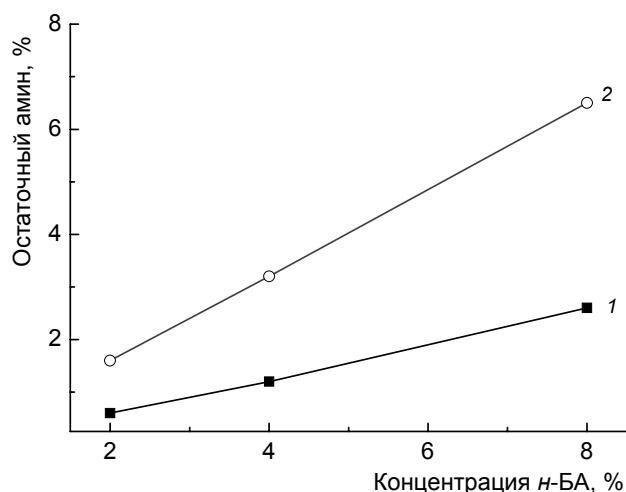


Рис. 2. Конверсия масла (1) и селективность образования этиловых эфиров (2) при различных температурах и концентрации *n*-бутиламина 2 % (штриховые линии) и 4 % (сплошные линии) (2,5 ч, этанол : масло = 18)



**Рис. 3.** Зависимость количества остаточного *n*-бутиламина от его исходной концентрации после этанолиза на  $\text{MgO-ZrO}_2$ -катализаторе (1) и без катализатора (2) (140 °С, 2,5 ч, этанол : масло = 12)

примесь воды в этаноле. В таком случае образующиеся жирные кислоты будут реагировать с катионами оксидной матрицы с образованием соли  $\text{RCOO}^- \text{Me}^+$ . Если при гидролизе масел в растворах щелочи именно образование солей жирных кислот обеспечивает смещение равновесия и полноту гидролиза, то в гетерогенном катализе омыление твердого основания приводит к уменьшению его активности. Так, проведение переэтерификации с 90 %-м этанолом уменьшает конверсию масла на  $\text{MgO-ZrO}_2$  с 28 до 7 %.

Добавление к спиртово-масляной смеси *n*-БА повышает конверсию масла до 78–96 % в зависимости от содержания амина при селективности по этиловым эфирам 66–68 % (табл. 1). Проведение реакции без  $\text{MgO-ZrO}_2$ -катализатора снижает конверсию до 60 % и селективность до 45 % (табл. 1).

Увеличение времени реакции от 2,5 до 5 ч приводит к незначительному повышению конверсии при практически неизменной селективности по целевому продукту (табл. 1).

Изучено влияние мольного соотношения этанол : масло на конверсию масла и выход этиловых эфиров (рис. 1). При увеличении содержания этанола с 12 до 24 моль/моль масла конверсия возрастала примерно на 10 %, но селективность образования целевого продукта при этом практически не изменилась, т. е. шестикратный избыток этанола (соотношение 18 : 1) обеспечивает приемлемый результат по выходу этиловых эфиров в присутствии *n*-БА.

Практически важным является то, что повышение температуры реакции от 130 до 160 °С слабо влияет на выход целевого продукта (рис. 2).

Наличие в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах продуктов этанолиза сигналов амидов жирных кислот при 173–174 м. д.

( $R\text{-CO-NH-CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ ) и 39,5 м. д. ( $\text{RCO-NH-CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ ) указывает на то, что процесс протекает через первоначальное амидирование триглицеридов с последующим алкоголизом образующихся амидов избытком спирта с участием основных центров катализатора.

На рис. 3 приведены результаты по содержанию остаточного *n*-БА, переходящего в продукты в виде бутиламида жирных кислот, от его исходной концентрации. Так, после этанолиза на  $\text{MgO-ZrO}_2$  при исходной концентрации *n*-БА 2 % остается 0,6 % связанного амина (~30 % от исходных 2 %), что соответствует ~3 % содержания амидов в конечном продукте. Без катализатора связывается 79 % исходного амина, что соответствует содержанию амидов 11 %.

Таким образом, показано, что добавка 2–4 % *n*-БА интенсифицирует этанолиз рапсового масла на основном  $\text{MgO-ZrO}_2$ -катализаторе. При 130 °С достигается 90 %-я конверсия масла с 65 %-м выходом этиловых эфиров.

1. Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90**, 1502–1514.
2. Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., *Ibid.*, 2009, **90**, 770–777.
3. Balat M., Balat H., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 1815–1835.
4. Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K., *Bioresource Technol.*, 2011, **102**, 2151–2161.
5. Stern R., Hillion G., Rouxel J.-J., Leporq S. *Pat.* 5908946 USA, Publ. 1.06.1999.
6. Матъе Ж., Панико Р., *Курс теоретических основ органической химии*, Москва, 1975.
7. Yao J., Ji L., Sun P., Zhang L., Xu N., *Fuel*, 2010, **89**, 3871–3875.
8. Cerro-Alarcon M., Corma A., Iborra S., Martinez C., Sabater M. J., *Appl. Catal. A: General*, 2010, **382**, 36–42.
9. Karavalakis G., Anastopoulos G., Stourmas S., *Appl. Energy*, 2011, **88**, 3645–3650.
10. Brei V., Starukh G., Levytska S., Shistka D., *Chem. and Chem. Technol.*, 2012, **6**, (1), 89–94.
11. Sree R., Babu N.S., Prasad P.S.S., Lingaiah N., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90**, 152–157.
12. Левицька С.І., Шістка Д.В., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 1–5.
13. Alonso D.M., Mariscal R., Moreno-Tost R., Zafra Poves M.D., Lopez Granados M., *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 2074–2080.

Поступила в редакцию 20.06.2012 г.

## Етаноліз ріпакової олії на MgO-ZrO<sub>2</sub>-катализаторі за участі *n*-бутиламіну

*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 процес етанолізу ріпакової олії на MgO-ZrO<sub>2</sub>-катализаторі в присутності *n*-бутиламіну. Показано, що добавка 2–4 % аміну дозволяє досягти 90 % конверсії олії при 130 °С з 65 %-м виходом етилових естерів жирних кислот. *n*-Бутиламін легко відганяється з надлишковим етанолом від продуктів реакції.

## Ethanolysis of rapeseed oil over MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst with participation of *n*-butylamine

*S.I. Levitska, D.V. Shistka, V.V. Breji*

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

The process of rape seed oil ethanolysis on MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst in the presence of *n*-butylamine has been studied. It has been shown that addition of 2–4 % of amine allows to achieve 90 % oil conversion at 130 °C with 65 % yield of ethyl esters of fat acids. It has been found that *n*-butylamine is easily distilled off with excess ethanol from reaction products.



## Емульсії та мікроемульсії, стабілізовані олеохімічними поверхнево-активними речовинами

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

З використанням біознешкоджуваних олеохімічних ПАР створено низку стійких інвертних емульсій з регульованими колоїдно-хімічними властивостями та термодинамічно стійких мікроемульсій які володіють високою солнобілізаційною ємністю і можуть бути використані як нанореактори для синтезу ультрадисперсних речовин.

Специфічна структура та пов'язані з нею унікальні властивості емульсій і мікроемульсій забезпечили їм широке практичне застосування. Це мастильно-охолоджувальні рідини для металообробки, прямого і зворотного типів, бітумні будівельні й дорожні матеріали, різноманітні препарати (гербіциди, пестициди, активатори росту тощо) для сільського господарства, лікарські й косметичні засоби. Структуровані емульсії часто не мають альтернативи в різноманітних процесах первинного і вторинного розкриття продуктивних пластів, капітального ремонту свердловин, інтенсифікації видобутку нафтогазоконденсату. Мікроемульсії привертають увагу як системи з високою солнобілізаційною ємністю в процесах третинного видобутку вуглеводневої сировини [1], вилучення нафтозабруднень із ґрунтів і води та як новий вид палива [2], що дає змогу зменшити витрати на дорогі нафтопродукти, суттєво поліпшити екологічний стан навколишнього середовища.

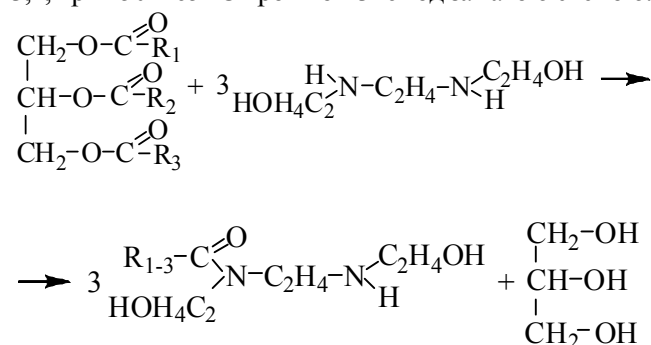
Емульсії з 60-х років минулого століття використовують як середовища для здійснення відомих процесів полімеризації, фотохімічного, електрохімічного та органічного синтезів [2]. Останнім часом мікроемульсії дедалі частіше застосовують для проведення хімічних реакцій. Серед них – синтез нано- чи субмікронних частинок металів (Pt, Au, Ag, Si, Cu), оксидів (CuO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), водонерозчинних солей (карбонатів CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, сульфатів BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, фосфату кальцію Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) тощо.

Головним в усіх цих процесах є вдале композиційне поєднання емульсійних і мікроемульсійних систем, як ефективних реакторів для подальших синтезів ультрадисперсних речовин і матеріалів відповідно до умов їх застосування. Це потребує системного комплексного підходу до вибору поверхнево-активних речовин (ПАР), співПАР, дисперсійного середовища, дисперсної фази та їх концентрацій, а також активних добавок солей різної мінералізації, що стало основою цієї роботи.

### Матеріали і методи досліджень

Синтез ПАР, відомої під товарною маркою „Кати-

онний жир Р-1” (ТУ 24.6-00205601.093-2001), проведено на фірмі “Барва” переамідуванням низькоерукової ріпакової олії кубовим залишком виробництва β-оксіетилетилендіаміну, взятими у співвідношенні 1 : 3,2, при 150–165 °С протягом 3–6 год за такою схемою:



де R<sub>1</sub> – R<sub>3</sub> – масові частки залишків насичених і моно/поліненасичених вищих карбонових кислот, %: C<sub>14:0</sub> = 0,2; C<sub>16:0</sub> = 4,5; C<sub>16:1</sub> = 0,3; C<sub>18:0</sub> = 1,5; C<sub>18:1</sub> = 56,0; C<sub>18:2</sub> = 19,6; C<sub>18:3</sub> = 10,3; C<sub>20:0</sub> = 1,5; C<sub>20:1</sub> = 3,8; C<sub>22:0</sub> = 0,4; C<sub>20:2</sub> = 0,2; C<sub>22:1</sub> = 1,7.

За фізико-хімічними властивостями катіонний жир – мастилоподібна субстанція коричневого кольору густиною 936 кг/м<sup>3</sup>, яка диспергується в гексані, бензолі, ксилолі, ацетоні, тетрагідрофурані тощо. У воді утворює дисперсію молочно-білого кольору.

Розчиненням у гексані з наступним центрифугуванням з катіонного жиру виділено тверді домішки, а відгонкою гексану і висушуванням у вакуумі водоструменевого насосу за температури 60 °С до сталої маси отримано олеодин.

Хімічний склад і будову виділених речовин встановлювали за результатами елементного аналізу, ПМР, ІЧ- (Фур'є-спектрометр Vertex 70) і мас-спектроскопії.

З використанням олеодину приготовлено низку інвертних емульсій, досліджено їх властивості за методикою, наведеною у праці [3]. Для отримання мікроемульсій як розчинник використано гептан, в якому ПАР добре розчиняються, в ролі співПАР було взято

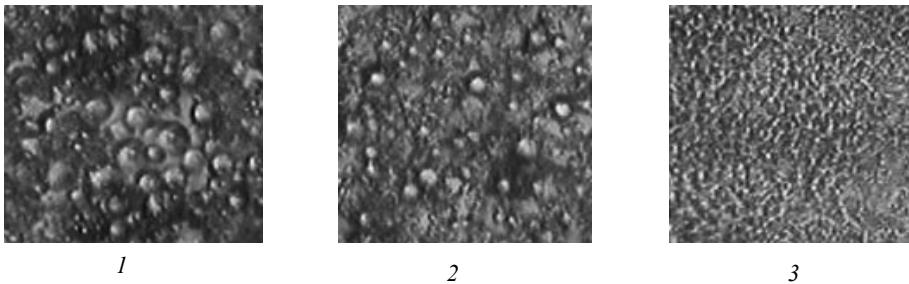


Рис. 1. Мікроструктура зворотних емульсій за вмісту ПАР, % об.: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2

циліндричних міцел, з яких надалі утворюється впорядкована гексагональна мезофаза. Взаємний вплив складових катіонного жиру та олеодину надає системам високих емульгувальних та структуроутворювальних властивостей, які виявляються у швидкому й легкому приготуванні емульсійних систем (за швидкості перемішування 7000 об/хв протягом 3–5 хв) з граничною стабілізацією дисперсної фази.

низькомолекулярний ізопропаноловий спирт (ІПС). Колоїдну розчинність води і водних розчинів електролітів вивчали методом прямого титрування, суть якого полягає в поступовому додаванні води чи 0,05–0,10 М розчинів солей (карбонат натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , хлорид кальцію  $\text{CaCl}_2$ ) з каліброваної бюретки до спиртовуглеводневого розчину ПАР за інтенсивного перемішування на магнітній мішалці до появи каламуті (візуально), яка не зникає протягом 1–2 хв. Солубілізаційну ємність мікроемульсій визначали згідно з даними [4] як число молекул солубілізату, що припадає на 1 молекулу ПАР у краплі мікроемульсії  $W = [\text{вода}]/[\text{ПАР}]$ . Кількість колоїдно-розчинної води й відповідно зміну розміру міцелярних агрегатів досліджували за різного молярного відношення спирт/ПАР.

Вибір електролітів ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) зумовлено утворенням у полярній частині міцел нанокarbonату кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) з регульованими розмірами частинок.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Методами елементного аналізу, ПМР, ІЧ- та мас-спектроскопії доведено що катіонний жир є складною сумішшю речовин. Виділені з нього тверді речовини – виключно гідрофільний  $N,N'$ -біс(2-гідроксиетил)піперазин і гідрофобні  $N$ -(2-гідроксиетил)етилендіаміди жирних кислот ріпакової олії, тоді як основна фракція, названа олеодино, містила суміш  $N,N'$ -біс(2-гідроксиетил)етиленмоноамідів вищих жирних кислот, гліцерину і тетрагідроксиетилетилендіаміну. За даними ПМР і мас-спектрометрії до складу олеодину входять переважно оксіетильовані етиленмоноаміди олеїнової, лінолевої, ліноленової і гондоїнової кислот з 2-ма і 3-ма гідроксигрупами [5].

Отримані алкіламідовмісні ПАР мають виражену дифільну будову – розвинену ліпофільну частину з довжиною вуглеводневого радикалу  $\text{C}_{14-22}$  й гідрофільну гідроксиетильну групу  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , що створює всі передумови для максимального їх концентрування на межі поділу фаз і зниження міжфазового натягу до  $10^{-2}$  мН/м. Дослідженням електропровідності вуглеводневих розчинів аміноамідів різної концентрації встановлено наявність двох критичних концентрацій міцелоутворення:  $\text{ККМ}_1$  за вмісту ПАР  $10^{-3}$  моль/л та  $\text{ККМ}_2$  за концентрації  $10^{-2}$  моль/л, які зумовлені формуванням в об'ємі різних структур – від сферичних асоціатів до

циліндричних міцел, з яких надалі утворюється впорядкована гексагональна мезофаза. Взаємний вплив складових катіонного жиру та олеодину надає системам високих емульгувальних та структуроутворювальних властивостей, які виявляються у швидкому й легкому приготуванні емульсійних систем (за швидкості перемішування 7000 об/хв протягом 3–5 хв) з граничною стабілізацією дисперсної фази. Надійне екранування крапель водної фази за співвідношення фаз “вода/вуглеводень” (в/о) 60/40 % досягається за об'ємної частки ПАР 0,3–0,5 %, яка вища за  $\text{ККМ}_1$ , проте стабілізація всієї емульсійної системи настає за вмісту ПАР понад 1 %. Підвищення об'ємної частки емульгатора до 2 % ущільнює захисний шар навколо крапель води і додатково стабілізує адсорбційно-сольватний шар. Отримані результати підтверджені електронно-мікроскопічними знімками емульсійних систем (рис. 1).

Так, за об'ємної частки ПАР 0,5 % і співвідношення фаз в/о – 60/40 % (мікрофото 1) добре помітні дисперговані у вуглеводневному середовищі краплі води із середнім діаметром 20–24 мкм. З підвищенням вмісту емульгатора розміри часточок дисперсної фази зменшувались до 12–17 мкм при 1 % ПАР і далі до 5–10 мкм за концентрації ПАР 2 % (мікрофото 2 і 3). За об'ємної частки 2 % вмісту ПАР водна фаза вже тонкодиспергована, а система в макромасштабі – однорідна і гомогенна. З підвищенням дисперсності відстань між краплями води значно перевищує їх діаметр, що заважає процесам флокуляції та коалесценції й відповідно зберігається цілісність системи. Такі особливості мікроструктури підтверджують чітку кореляцію між розмірами крапель водної фази та властивостями емульсій, наведених у табл. 1.

Як видно з даних табл. 1, в емульсійних системах, стабілізованих олеодиною і катіонним жиром, у разі зміни концентрації ПАР і виду водорозчинної солі спостерігаються однотипні закономірності: зі збільшенням вмісту емульгатора в'язкість, електростабільність і стійкість емульсій до розшарування підвищуються. Використання мінералізованих розчинів на противагу дистильованій воді забезпечує невелике зростання в'язкості, тоді як у межах одно- та двовалентних електролітів цей параметр практично незмінний, а електростабільність, навпаки, істотно зменшувалась. Привертає увагу низька електростабільність емульсій, за використанням водних розчинів хлориду кальцію відносно хлориду натрію і дистильованої води, що зумовлено вищою електропровідністю водних розчинів, високою структурованістю водної фази, меншою гідратацією молекул ПАР та їх граничною адсорбцією на міжфазовій поверхні. За таких умов адсорбційно-соль-

Таблиця 1. Склад і властивості емульсійних систем на основі катіонного жиру та олеодіну

Номер зразка	Склад емульсій						Властивості емульсій					
	Назва ПАР	Об'ємна частка, %	Водна фаза			Об'ємна частка олійної фази (ДП), %	Густина, кг/м <sup>3</sup>	В'язкість, Па·с	Статична напруга зсуву, дПа	Електростабільність, В	Термостабільність, °С	Об'ємна частка відокремлення вуглеводню, %/10 діб
			Назва	Масова частка солі, %	Об'ємна частка розчину, %							
1	Катіонний жир	0,5	Вода	–	59,7	39,8	0,93224	0,145	4,2 / 4,2	110	75	8
2		1,0	Те саме	–	59,4	39,6	0,93248	0,157	4,4 / 4,5	200	85	4
3		2,0	„ – “	–	58,8	39,2	0,93296	0,170	4,5 / 4,7	320	95	0
4		0,5	Розчин CaCl <sub>2</sub>	10	59,7	39,8	0,98298	0,155	4,3 / 4,4	60	85	4
5		1,0	Те саме	10	59,4	39,6	0,98297	0,160	4,4 / 4,5	110	95	0
6		1,0	„ – “	30	59,4	39,6	1,09939	0,172	4,4 / 4,8	90	100	0
7		2,0	„ – “	30	58,8	39,2	1,09818	0,215	4,8 / 5,0	138	105	0
8		0,5	Розчин NaCl	10	59,7	39,8	0,97403	0,160	4,3 / 4,5	55	85	3
9		1,0	Те саме	10	59,4	39,6	0,97406	0,169	4,4 / 4,6	115	95	0
10		1,0	„ – “	20	59,4	39,6	1,01979	0,174	4,5 / 4,7	120	95	0
11		2,0	„ – “	10	58,8	39,2	0,97412	0,192	4,6 / 4,8	150	100	0
12		2,0	„ – “	20	58,8	39,2	1,01939	0,207	4,8 / 5,0	198	100	0
13	Олеодін	0,5	Вода	–	59,7	39,8	0,93202	0,148	4,3 / 4,3	115	70	7
14		1,0	Те саме	–	59,4	39,6	0,93204	0,157	4,4 / 4,5	220	90	4
15		2,0	„ – “	–	58,8	39,2	0,93208	0,173	4,6 / 4,8	350	100	0
16		0,5	Розчин CaCl <sub>2</sub>	10	59,7	39,8	0,98276	0,150	4,4 / 4,4	55	80	5
17		1,0	Те саме	10	59,4	39,6	0,98253	0,169	4,4 / 4,6	100	90	0
18		1,0	„ – “	30	59,4	39,6	1,09895	0,173	4,6 / 4,8	80	95	0
19		2,0	„ – “	30	58,8	39,2	1,09730	0,213	4,8 / 5,0	120	100	0
20		0,5	Розчин NaCl	10	59,7	39,8	0,97381	0,155	4,3 / 4,4	55	85	5
21		1,0	Те саме	10	59,4	39,6	0,97362	0,165	4,5 / 4,6	105	95	0
22		1,0	„ – “	20	59,4	39,6	1,01935	0,170	4,6 / 4,7	115	95	0
23		2,0	„ – “	10	58,8	39,2	0,97324	0,185	4,7 / 4,8	130	100	0
24		2,0	„ – “	20	58,8	39,2	1,01852	0,190	4,6 / 4,9	190	100	0

Таблиця 2. Розподіл міцел у мікроемульсійних системах

Номер зразка	Склад системи – її молярний вміст	Діаметр міцел, нм	Інтенсивність, %	Ширина, нм	Розмір, нм	Середній гідродинамічний діаметр, нм	Коефіцієнт полідисперсності
1	0,3 М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	12,77	76	4,08	7–40	17,95	0,310
		2040	24	1025	800–8000		
2	0,3 М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 3,2 М R <sub>3</sub> OH	0,796	1,6	0,1896	0,7–2,0	29,49	0,402
		15,30	63,9	6,535	6,0–60,0		
		1783	34,4	1018	600–8000		
3	0,3 М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 8,5 М R <sub>3</sub> OH	1,64	14,6	0,79	0,7–7,0	51,89	0,301
		16,29	60,3	7,71	7,0–60,0		
		3544	25,1	1213	1000–8000		
4	0,3 М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 10,5 М R <sub>3</sub> OH	18,92	93,2	17,61	3,0–150	14,88	0,243
		3552	6,8	1236	1100–8000		
5	0,3М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 8,5М R <sub>3</sub> OH + 0,05М розчин Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 9,2М	22,13	97,2	15,74	3,0–100	22,53	0,190
		4183	2,8	1073	3000–8000		
6	0,3М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 8,5М R <sub>3</sub> OH + 0,05М розчин Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 45,7 М	149,8	100	41,62	80–500	136,1	0,089
7	0,3М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 8,5М R <sub>3</sub> OH + 0,1 М розчин Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 9,2М	0,948	2,7	0,2205	0,7–3,0	37,57	0,268
		37,27	86,0	21,84	8,0–200		
		4112	11,3	1083	2000–8000		
8	0,3М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 8,5М R <sub>3</sub> OH + 0,1 М розчин Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 40,2 М	108,3	100	34,37	60–400	97,17	0,095
9	0,3М (ПАР + C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) + + 8,5М R <sub>3</sub> OH + 0,1 М розчин CaCl <sub>2</sub> – 12,0 М	7,590	19,3	2,439	4,0–20,0	877,5	0,750
		25,63	40,1	9,826	20,0–80,0		
		4941	36,3	657,5	4000–8000		

ватний шар навколо крапель води компактний і за даними електростабільності зменшується в ряду вода > водний розчин NaCl > водний розчин CaCl<sub>2</sub>.

При зіставленні досліджуваних ПАР виявлено подібні структурно-реологічні показники й відмінні значення електростабільності. В емульсіях на основі катіонного жиру нижча електростабільність на дистильованій воді зумовлена, на нашу думку, наявністю твердих часточок оксидованого піперазину та діамідів. Водночас у мінералізованих розчинах, навпаки, електростабільність вища через концентрування молекул ПАР і нерозчинних часточок на поверхні водної фази внаслідок їх висолування. Агрегативна і седиментаційна стійкість цих систем незалежно від виду електроліту, через високу щільність молекул ПАР в адсорбційному шарі, залишається високою і відділення вуглеводню упродовж 3 міс становило всього 7–9 %.

Спроби отримати мікроемульсії описаним методом виявились невдалими, оскільки самовільна солубілізація води в трикомпонентних системах “вуглеводень – ПАР – вода” не перевищує 6 моль H<sub>2</sub>O/моль ПАР за концентрації аміноамідів 12,42 % (0,3 М) і зі збільшенням їх кількості зростає слабо. Неспроможність ПАР

солубілізувати більші кількості водних розчинів зумовлені, на нашу думку, недостатнім зниженням міжфазового натягу на поверхні поділу вода/вуглеводень. Цього вдається досягти введенням у трикомпонентну систему ізопропанолу, який слугує співПАР і співрозчинником. ПС разом із гідроксильними групами інших компонентів системи, зосередившись у міжфазовому шарі, змінює його кривизну, а як гідрофобний співрозчинник сприяє підвищенню полярності ліпофільного шару. Тому для рівномірного розподілу спирту й отримання збалансованої системи необхідна вища його концентрація. Вплив спирту на розподіл міцел у мікроемульсіях за результатами динамічного світлорозсіювання (в табл. 2) на прикладі 0,3 М розчину олеодину у гептані вказує на те, що введення у вуглеводневий розчин олеодину до 8,5 М ПС (зразки 1–3) забезпечує існування сферичних міцел з мінімальним діаметром 2 нм. Унаслідок пептизації, з коагульованих агрегатів з одночасною солубілізацією ПС пластинчастими міцелами гексагональної мезофази алкіламідів (утворюються за концентрації 10<sup>-2</sup> моль/л, значно вищої за ККМ<sub>2</sub>), розміри сформованих агрегатів збільшуються до 3,5 мкм. Разом з цим зростає і розрахова-

ний середній діаметр міцел від 17,95 нм до 51,89 нм. Відповідно спирт концентрується в середині міцел, а не у зовнішній неполярній фазі. Подальше збільшення концентрації спирту (зразок 4) підвищує розчинність ПАР у вуглеводні, в результаті різко зменшується інтенсивність часточок діаметром 3,55 мкм і збільшується кількість міцел діаметром 18,92 нм. Незважаючи на утворення практично монодисперсних систем, процеси солубілізації все ж таки відбуваються, оскільки порівняно з системою ПАР/вуглеводень (зразок 1), розміри міцел дещо збільшуються.

Висока концентрація ПАР і наявність спиртів сприяють досягненню ультранизького натягу ( $10^{-3}$  мН/м), внаслідок чого мікроемульгування 0,05М–0,1М водних розчинів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  проходить легко і швидко. Введення 9,2 М водних розчинів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 0,3 М розчину ПАР у гептані концентрацією ППС 8,5 М сприяє утворенню більш дисперсних часточок – 22,53 нм і 37,57 нм (зразки 5,7), порівняно з вихідною системою – 51,89 нм (зразок 3). Ймовірно, вже невелика кількість карбонату натрію знижує міжфазовий натяг, що приводить до збільшення мікрогетерогенності. Граничне насичення вихідної системи 0,05 М–0,1 М розчинами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  становить 45,7 М і 40,2 М на 1 М ПАР (зразки 6,8) і сприяє гомогенізації та формуванню виключно монодисперсних крапель діаметром 136,1 нм і 97,17 нм. За таких умов процеси солубілізації вже інтенсифікуються внутрішньою, полярною частиною міцел, тому діаметр крапель істотно збільшується.

Розчини  $\text{CaCl}_2$  емульгуються значно важче і дають полідисперсні системи з більшим діаметром часточок (зразок 9) та порівняно невеликою солубілізаційною ємністю міцел. Причиною таких змін може бути підвищення міжфазового натягу й формування низки об'ємних агрегатів, що в сукупності зумовлює зменшення площі поверхні поділу.

Крім дослідження впливу спиртів і водних розчинів солей на процеси мікроемульгування й розподіл часточок за розмірами в отриманих системах було вивчено колоїдну розчинність мікроемульсії з використанням 0,1 М розчинів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та  $\text{CaCl}_2$  концентрацією ПАР 0,1–0,5 М і ППС 4,5–14,5 М, склад яких наведено у табл. 3. Аналіз цих систем вказує на зростання колоїдної розчинності за сталої концентрації ПАР зі збільшенням концентрації спирту (зразки 1, 2, 4, 5, 7–9, 11–15). Така поведінка систем зумовлена зменшенням міжфазового натягу з одночасним збагаченням адсорбційно-сольватних шарів молекулами співПАР і збільшенням кількості міцелярних асоціатів. Проте збільшення об'єму міцелярних структур під час солубілізації не безмежне, а лімітується спонтанною кривизною поверхні поділу або взаємним притяганням мікроемульсійних крапель. Взаємне об'єднання мікрокрапель чітко реєструється за помірних кількостей спирту й надлишкової концентрації води, яка спричинює утворення двофазової системи.

Подібні закономірності відмічені також авторами

праці [6], а саме: зі збільшенням радіуса крапель понад критичну величину відбувається зчеплення міцелярних часточок й вивільнення води як окремої фази. Отже, збільшення розміру мікроемульсійних крапель веде до збільшення сили їх притягання і зменшення міцності адсорбційної плівки, що, врешті, завершується розширенням системи. Ефект кривизни виникає тоді, коли взаємодія між сусідніми молекулами через міжфазовий шар нерівномірна, тобто прилеглі полярні групи взаємодіють за одним механізмом, а прилеглі вуглеводневі ланцюги за іншим, у результаті чого створюється тиск, який змушує плівку вигинатися [7]. Найчіткіше це виявляється у системах з високою концентрацією спирту, коли солубілізаційна здатність (відносно водних розчинів) максимально заповненої внутрішньої частини міцел полярним ППС різко знижується (зразки 3, 6, 10, 16). Надлишок водної фази у таких системах також призводить до утворення двофазових систем: верхньої – прозорої і нижньої – злегка жовтуватої (45–55 %) з чіткою межею поділу. Примітно, що вода як окрема фаза не відокремлюється, а входить до складу однієї з фаз.

У межах сталою молярного вмісту спирту зі збільшенням концентрації ПАР від 0,1 до 0,5 М систем з відношенням ППС/ПАР – 4,5 М і 6,5 М, а для 0,3–0,5 М розчинів ПАР і за вмісту спирту 8,5 М значення максимальної солубілізації водних розчинів відрізняються мало. Ймовірно, це зумовлено формою самоорганізованих ансамблів ПАР і сталістю їх внутрішньої полярної фази, оскільки молярна концентрація спирту всередині міцел залишається незмінною і не залежить від концентрації ПАР.

Подальше зростання солубілізації води у системі з вмістом ПАР 0,5 М спостерігається за підвищення ППС до 12,5 М. Передбачалось, що високі концентрації ППС сприятимуть збільшенню кількості міцел в об'ємі та їх трансформації в пластинчасті агрегати. Зіставлення властивостей великої кількості солубілізованих систем і узагальнення експериментальних результатів приводять до висновку, що мікрогетерогенні системи з високими концентраціями ПАР (0,3–0,5 М), спирту (8,5–12,5 М) і солубілізованої води (до 67,8 М) утворюють об'ємні циліндричні міцели з гелеподібними прошарками й тому характеризуються підвищеною в'язкістю. Подальше збільшення концентрації ППС (14,5 М) не тільки не підвищує солубілізацію водних розчинів, а й призводить до руйнування стабілізаційних гелеподібних прошарків і системи загалом.

За використання хлориду кальцію зі збільшенням концентрації ППС колоїдна розчинність водного розчину порівняно з аналогічним розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  зростає повільніше, тобто змішаний адсорбційно-сольватний шар стає гранично щільним і менш еластичним. На нашу думку, це є наслідком локалізації спирту здебільшого усередині міцели [8], а не в ГЛШ. Відповідно солубілізується менша кількість сольового розчину в полярній частині, тоді як діаметр міцел, згідно з дани-

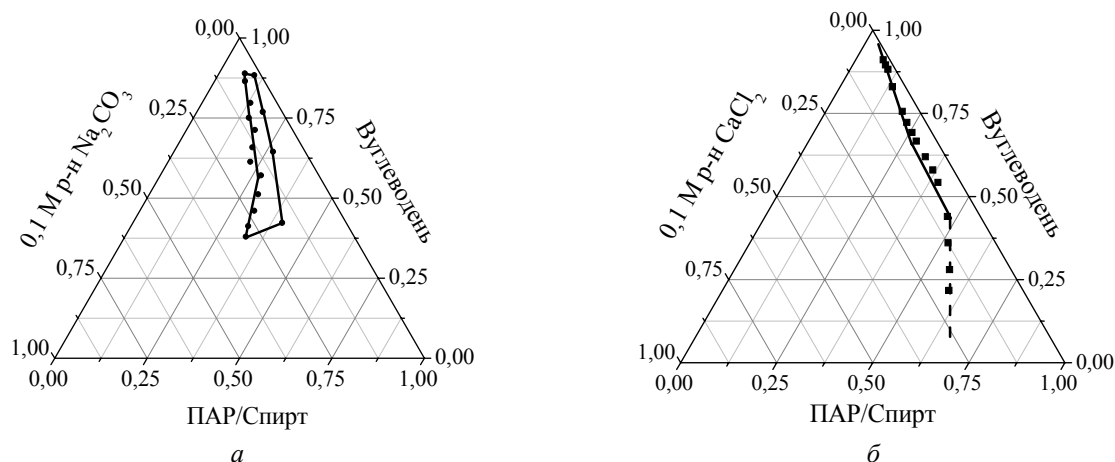
Таблиця 3. Солюбілізаційна ємність мікроемульсій, стабілізованих олеодіном

Номер зразка	Вміст спирт/ПАР		Склад системи, об'ємна частка, %.: ПАР/вуглеводень/ІПС/водний розчин солі	Розчин Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ПАР		Розчин CaCl <sub>2</sub> /ПАР	
	М	% об.		моль	% об.	моль	% об.
0,1 М р-н – 4,14 %							
1	4,5	3,4	3,84/88,92/3,15/4,09 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,93/91,12/3,23/1,72 – CaCl <sub>2</sub>	24,5	4,25	10	1,74
2	6,5	5,0	3,75/86,83/4,53/4,89 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,87/89,59/4,67/1,87 – CaCl <sub>2</sub>	30,0	5,14	11	1,9
3	8,5	6,5	3,82/88,39/6,0/1,79 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3,81/88,27/5,98/1,94 – CaCl <sub>2</sub>	10,8	1,83	11,9	1,97
0,2 М розчин – 8,28 %							
4	4,5	6,8	7,2/79,76/5,91/7,13 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7,5/83,0/6,15/3,35 – CaCl <sub>2</sub>	22,8	7,67	10,2	3,46
5	6,5	10,0	6,79/75,18/8,2/9,83 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7,25/80,31/8,75/3,69 – CaCl <sub>2</sub>	33,3	9,16	11,5	3,82
6	8,5	13,0	6,94/76,95/10,91/5,2 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7,0/77,79/11,03/4,18 – CaCl <sub>2</sub>	17,2	5,49	13,3	4,33
0,3 М розчин – 12,42 %							
7	4,5	10,3	10,13/71,63/8,42/9,82 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10,73/75,69/8,9/4,68 – CaCl <sub>2</sub>	22,2	10,87	10,3	4,90
8	6,5	14,9	9,33/65,85/11,21/13,61 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10,26/72,38/12,31/5,05 – CaCl <sub>2</sub>	33,6	15,7	11,6	5,31
9	8,5	19,4	8,7/61,33/13,58/16,39 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 9,79/69,07/15,3/5,84 – CaCl <sub>2</sub>	40,2	19,60	12,0	6,20
10	10,5	24,0	9,14/64,49/17,67/8,70 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 9,34/65,9/18,06/6,7 – CaCl <sub>2</sub>	21,8	9,52	16,3	7,18
0,5 М розчин – 20,70 %							
11	4,5	17,1	15,00/57,27/12,37/15,36 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 16,37/62,52/13,51/7,6 – CaCl <sub>2</sub>	23,5	18,14	10,67	8,22
12	6,5	24,7	13,41/51,25/16,0/19,34 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 15,28/58,38/18,23/8,11 – CaCl <sub>2</sub>	33,1	23,9	12,2	8,81
13	8,5	32,5	12,06/46,07/18,9/22,97 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 14,28/54,56/22,37/8,79 – CaCl <sub>2</sub>	42,9	29,81	14,0	9,62
14	10,5	40,1	10,81/41,28/20,9/27,01 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 13,48/51,50/26,07/8,95 – CaCl <sub>2</sub>	57,5	37,02	15,2	9,81
15	12,5	47,5	9,94/37,96/22,75/29,35 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 12,77/48,77/29,23/9,23 – CaCl <sub>2</sub>	67,8	41,52	16,6	10,17
16	14,5	55,0	11,06/42,27/29,33/17,34 – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 12,08/46,14/32,02/9,76 – CaCl <sub>2</sub>	36,0	20,97	18,6	10,81

ми динамічного світловимірювання, навпаки, зростає.

Як і в системах із карбонатом натрію, в отриманих мікроемульсіях показники максимальної солюбілізації за сталої молярної концентрації ІПС/ПАР практично не відрізняються, що дає підставу припустити утворення однотипних міцел. Останні, мають слабку колої-

дну розчинність і великий діаметр, тому легко флокулюють й коагулюють з наступним відокремленням води як окремої фази. Цікаво, що в межах досліджених концентрацій у жодному з випадків ми не спостерігаємо впливу високих концентрацій спирту на спонтанну кривизну міжфазової плівки. Очевидно, це є наслідком



**Рис. 2.** Фазові діаграми для систем олеодін/нефрас/ПС/вода за концентрації ПАР 0,1–0,5 М й співвідношенні ПАР/ПС – 1:(4,5–14,5) М з використанням: а) 0,1 М розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , б) 0,1 М розчину  $\text{CaCl}_2$

компактного розміщення молекул ПАР на поверхні поділу фаз унаслідок їх висолування.

Проаналізувавши отримані мікроемульсійні системи, можна констатувати, що зі збільшенням вмісту ПАР і спирту межі формування однофазних мікроемульсійних систем розширюються (рис. 2).

Для мікроемульсій на основі хлориду кальцію ділянка мікроемульгування в усьому діапазоні розглянутих концентрацій значно більша, що уможливило приготування стійких систем із різним вмістом води та спирту.

Таким чином, у всіх досліджуваних системах зростала сольобілізаційна ємність в результаті збільшення об'єму циліндричних міцел. Звідси, згідно з даними праці [9], ємність розчинення води геометрично пов'язана з радіусом крапель мікроемульсій, який, у свою чергу, термодинамічно пов'язаний зі стійкістю мікроемульсійних систем. Підвищені концентрації ПАР створюють сприятливі умови як для максимальної сольобілізації водних розчинів, так і для пришвидшення процесу їх розчинення внаслідок граничного зниження міжфазового натягу та формування низки об'ємних міцелярних структур.

Нарешті, порівнявши отримані емульсії й мікроемульсії загалом, слід зазначити їх дивовижну відмінність залежно від способу приготування, будови й колоїдно-хімічних властивостей (табл. 4).

З аналізу даних табл. 4 випливає, що отримання стійких емульсійних систем перш за все потребує великих енергозатрат для диспергування крапель води, тоді як мікроемульсії формуються самочинно або за слабого перемішування. В мікроемульсіях ПАР і співПАР розміщуються на поверхні поділу фаз *в/о*, тому забезпечується оптимальне ущільнення їх міжфазової поверхні. В емульсіях, навпаки, молекули ПАР на поверхні поділу утворюють менш щільний шар, що створює передумови для флокуляції й коагуляції крапель аж до виділення води в окрему фазу. У зв'язку з

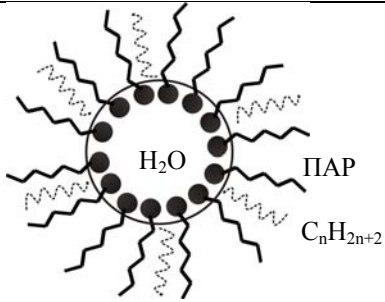
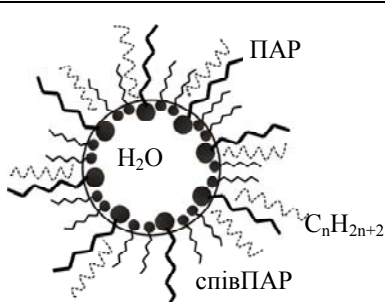
цим у вивчених емульсійних системах відшарування вуглеводневої фази стає помітним лише через декілька місяців. Емульсіям властива кінетична стійкість, яка в більшості випадків забезпечується структурно-механічним фактором.

У мікроемульсіях, навпаки, дисперсна фаза настільки тонкодиспергована, що краплі води, які надійно екрановані ПАР/співПАР, легко відштовхуються одна від одної і швидко розподіляються по всьому об'єму системи. Звідси стійкість мікрогетерогенних систем забезпечується адсорбційно-сольватним та ентропійним факторами, які відповідають за термодинамічну стійкість. Рівномірний розподіл крапель дисперсної фази пояснюється їх надзвичайно малими розмірами – до 140 нм, вони видимі лише в електронний мікроскоп. Мікроемульсії є оптично-прозорими, оскільки розмір їх крапель менший за довжину хвилі світла і світло не розсіюється. В емульсіях, навпаки, світлорозсіювання переходить у відбиття великими мікронними краплями дисперсної фази; такі системи оптично неоднорідні й за високих концентрацій ПАР набувають молочно-білого забарвлення. Однією з характерних відмінностей цих систем є показники міжфазового натягу, які в емульсійних системах сягають 3–4 мН/м, у мікроемульсії –  $1,2 \cdot 10^{-2}$  –  $3,7 \cdot 10^{-3}$  мН/м. Через вміст спиртів мікроемульсії мають високі кривизну та еластичність міжфазової плівки, що уможливує сольобілізацію значних кількостей полярних речовин.

Отже, узагальнивши отримані результати, можна зробити такі висновки:

1. Катіоактивний жир та виділений з нього олеодін є ефективними емульгаторами-стабілізаторами зворотних емульсій. Зі збільшенням їх масової частки до 1–2 % у поєднанні з електролітами в'язкість, густина, електро-стабільність і стійкість інвертних емульсійних систем підвищуються, що дає змогу легко регулювати технологічні властивості емульсій при їх практичному використанні.

Таблиця 4. Характерні ознаки емульсійних і мікроемульсійних систем

Емульсія (макросистема)	Мікроемульсія
 <p>ПАР – утворення міжфазової плівки</p>	 <p>співПАР – забезпечення еластичності й гідропровідності міжфазового шару</p>
Ліофобні системи	Проміжні ліофобно-ліофільні системи
Кінетично стійкі	Термодинамічно стійкі
Відносна розрідженість міжфазової плівки	Висока щільність міжфазового адсорбційно-сольватного шару
Діаметр міцел понад 1000 нм	1–100 нм
Непрозорі, опалесцювальні	Оптично-прозорі
Міжфазовий натяг понад 1 мН/м	$10^{-2}$ – $10^{-4}$ мН/м
Мала кривизна й певна жорсткість міжфазового шару	Велика кривизна й підвищена еластичність міжфазового шару
Багатофазові, множинні системи	Однофазова система

2. Встановлено, що в олеодині поєднані аміноаміди кислот ріпакової олії з реакційним гліцериним, моно- і діацилгліцеринами та ізопропанолом, перші з яких підвищують поверхневу активність, й отже, диспергувальну здатність, другі – забезпечують стабільність олеодисперсних систем як унаслідок об'ємного структуроутворення, так і в результаті формування змішаного адсорбційно-сольватного шару, що дозволяє отримувати термодинамічно стійкі мікроемульсії.

3. Внаслідок утворення об'ємних циліндричних міцел із гелеподібними прошарками мікрогетерогенні системи з високими концентраціями ПАР (0,3–0,5 М) та ізопропанолу (8,5–12,5 М) дають змогу сольобілізувати до 68 М води або водних розчинів солей-реагентів, а це створює передумови для використання розроблених мікроемульсій як реакторів для синтезу нанодисперсних систем різного технологічного призначення.

1. Акционерное общество закрытого типа "Химико-Ганг", Пат. № 2110675 РФ, Опубл. 10.05.1998.

2. Г.С. Поп, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська та ін.,

Пат. на винахід № 91305 України, Опубл.12.07.2010.

3. Поп Г.С., Біленька В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2006, (14), 33–41.

4. Русанов А.И., *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*, Химия, 1992.

5. Г.С.Поп, В.І.Біленька, В.С. Броварець та ін. *Наук. вісник Чернів. ун-ту*, 2012, (20), 50–53.

6. Brunette S., Roux D., Bellocq A. M. et al. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87 (6), 1028–1034.

7. Mukherjee Surajit, Miller Clarence A., Fort Tomlinson, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 91 (1), 223–243.

8. Яновская Л.А. Юфит С.С. *Органический синтез в двухфазных системах*, Химия, 1982.

9. Mean-Jeng Hou, Shah D. O., *Langmuir*, 1987, (3), 1086–1096.

Надійшла до редакції 30.05.2012 р.



## **Эмульсии и микроэмульсии, стабилизированные олеохимическими поверхностно-активными веществами**

*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*

С использованием биоразлагаемых олеохимических ПАВ создан ряд устойчивых инвертных эмульсий с регулируемыми коллоидно-химическими свойствами и термодинамически устойчивых микроэмульсий, которые обладают высокой солубилизационной емкостью и могут быть использованы как нанореакторы для синтеза ультрадисперсных веществ.

## **Emulsions and microemulsions stabilized by oleochemical surfactants**

*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*

A number of stable invert emulsions with controlled colloid-chemical properties and thermodynamically stable microemulsions, which have a high solubilization capacity and can be used as nanoreactors for the synthesis of superdispersed materials have been produced using biodegradable oleochemical surfactants.

## Антиоксидантні, антимікробні і трибологічні властивості йонної рідини 1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборату

С.П. Рогальський, Т.М. Каменєва, Л.Г. Льошина, О.В. Булко,  
О.П. Тарасюк, Ю.І. Богомолов, В.П. Кухар

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 559-46-22

Синтезовано водонерозчинну йонну рідину 1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборат (ОМІМ- $\text{BF}_4$ ). Отримана сполука є термічно стійкою до 360 °С і має високу змащувальну здатність, знижуючи коефіцієнт тертя трибологічної пари сталь–сталь до 0,052. Встановлено антиоксидантні властивості ОМІМ- $\text{BF}_4$  за допомогою модельної системи ініційованого окиснення бензилового спирту. Показано, що обрив ланцюгів окиснення останнього відбувається за участі пероксильних радикалів. Визначено константу швидкості обриву ланцюгів інгібованого окиснення бензилового спирту, яка становить 6,02 л/(моль·с). Встановлено антимікробну активність ОМІМ- $\text{BF}_4$  по відношенню до бактерії *E.coli*.

За останнє десятиліття стрімко зросла кількість публікацій, присвячених синтезу, властивостям і застосуванню йонних рідин. До останніх відносять сольові сполуки, які є рідкими при кімнатній температурі, складаються з об'ємних органічних катіонів і неорганічних та органічних аніонів. Ці сполуки поєднують в собі такі унікальні властивості, як негорючість, низьку токсичність, надзвичайно низьку пружність парів, високу термостабільність, йонну провідність, а також високу розчинювальну здатність по відношенню до багатьох органічних і неорганічних сполук [1, 2]. Завдяки таким характеристикам йонні рідини мають практично необмежену область застосувань в науці й техніці, зокрема, як розчинники для проведення хімічних процесів, функціональні рідини, електроліти в хімічних джерелах енергії, модифікуючі домішки до полімерних матеріалів і т. д. [3–6]. За останні 10 років опубліковано ряд праць, в яких описано високі змащувальні властивості йонних рідин на основі солей 1-алкіл-3-метилімідазолію по відношенню до металів і керамічних матеріалів [7–12], а також для трибологічних систем термопластичний полімер–сталь [13, 14] і епоксидний полімер–сталь [15]. Основними перевагами йонних рідин над традиційними мастильними матеріалами є відсутність леткості, висока стійкість до термоокиснення, а також низькі температури замерзання. Завдяки своїй негорючості вони можуть застосовуватись у високотемпературних умовах експлуатації, де існує ризик займання традиційних мастил. Відсутність леткості йонних рідин надає їм перспективи застосування у вакуумних трибологічних системах у космічній галузі [7, 10]. Ще однією практично важливою властивістю йонних рідин для застосування в трибологічних системах є їх висока адсорбційна здатність по відношенню до металів, включаючи сталеву повер-

хню [16–18]. Йонні рідини здатні формувати бар'єрну плівку на ковзаючих поверхнях трибологічних пар, ефективно знижуючи їх тертя і стирання [8]. Більше того, йонні рідини з фторвмісними аніонами здатні до трибохімічних реакцій зі сталевими поверхнями в процесі тертя, формуючи сполуки  $\text{FeF}_2$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$ , які надають їм антифрикційних властивостей [8, 10].

Йонні рідини також розглядають як перспективні модифікуючі домішки до традиційних мастил [7, 10]. Так, введення лише 1 масової частки солей 1-алкіл-3-метилімідазолію в мінеральні або синтетичні мастила знижує як коефіцієнт тертя контактних пар (сталь–сталь, сталь–алюміній), так і швидкість їх стирання майже на порядок [10]. Високі змащувальні властивості йонних рідин як домішок до традиційних мастил пояснюють їх здатністю формувати адсорбційні плівки на ковзаючих поверхнях, утворювати продукти трибохімічних реакцій з антифрикційними властивостями, а також легко суміщатись з базовими оливами [10]. До перерахованих вище переваг цих сполук варто додати їхню високу інгібуючу активність до корозії металів у кислому середовищі [16–18], а також широкий спектр антимікробних властивостей [19, 20]. Таким чином, імідазолієві йонні рідини можна розглядати як комплексні модифікуючі домішки до традиційних мастил, які здатні істотно покращувати їх антифрикційні характеристики в широкому діапазоні температур, а також підвищувати стійкість до дії шкідливих мікроорганізмів. Крім того, солі 1,3-діалкілімідазолію можуть проявляти антиоксидантну активність [21]. З практичної і економічної точок зору, перспективними для застосування в якості мастильних матеріалів є тетрафторборати 1-алкіл-3-метилімідазолію з алкільними радикалами  $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{12}$ . Збільшення довжини алкільного замісника біля катіона 1-алкіл-3-метилімідазолію покращує триболо-

гічні характеристики йонної рідини і сумісність з базовими оливами, а також посилене гідрофобні властивості [7, 22, 23] і антимікробну активність [19, 20]. Водночас термічна стійкість таких сполук знижується зі збільшенням довжини аліфатичного радикала [22, 23].

Метою даної роботи було отримання гідрофобної йонної рідини на основі катіона 1-алкіл-3-метилімідазолію з оптимальним балансом термічної стійкості, змащувальних властивостей і антимікробної активності. Такі сполуки можуть бути перспективними комплексними модифікуючими домішками до традиційних мастил. Літературні дані щодо антимікробних властивостей йонних рідин в основному стосуються водорозчинних солей 1-алкіл-3-метилімідазолію [19, 20]. У зв'язку з цим одним із завдань досліджень було розроблення методики оцінки антимікробної активності водонерозчинних імідазолієвих йонних рідин. В літературі також мало даних, які стосуються досліджень антиоксидантних властивостей таких сполук. В даній роботі досліджено кінетичні закономірності взаємодії йонної рідини на основі 1-алкіл-3-метилімідазолію з вільними радикалами.

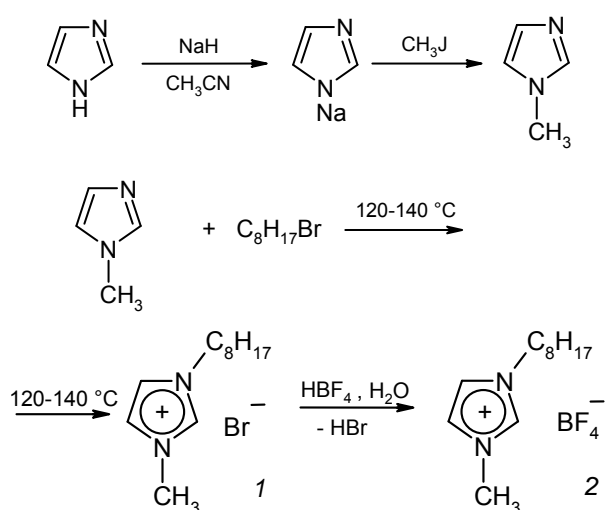
#### Експериментальна частина

Для синтезу йонної рідини використано такі реактиви: імідазол, йодистий метил, гідрид натрію, 1-бромоктан (Fluka), ацетонітрил, етилацетат, гексан, тетрафторборна кислота (40 %), метиленхлорид (Синбіас, Україна).

Ацетонітрил очищували за методикою, описаною в праці [24].

#### Синтез йонної рідини 1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборату (ОМІМ-ВF<sub>4</sub>).

Йонну рідину синтезували за методикою, описаною в праці [25].



Синтез йонної рідини 1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборату

13 г гідриду натрію (60 % суспензія в парафіні) промивали на фільтрі гексаном (60 мл) і додавали до 200 мл сухого ацетонітрилу, після чого вводили порці-

ями 20 г (0,29 моль) імідазолу, перемішували суміш протягом 2 год до припинення газовиділення. До суміші по краплях при перемішуванні вводили 43 г (0,3 моль) йодистого метилу. Екзотермічну реакцію проводили протягом 2 год, після чого суміш кип'ятили 6 год. Ацетонітрил відганяли при нормальному тискові. Отриманий 1-метилімідазол переганяли у вакуумі водоструменевого насосу при 105–108 °С. Вихід продукту становив 18 г (75 %).

Суміш 27 г (0,14 моль) 1-бромоктану і 10 г (0,12 моль) 1-метилімідазолу нагрівали при перемішуванні і температурі 120–140 °С протягом 2 год. Після охолодження отримували в'язку рідину світло-коричневого кольору, яку промивали трьома порціями по 100 мл суміші етилацетат–гексан (3:1, об.) для видалення вихідних реагентів, що не вступили в реакцію. Залишки розчинників видаляли у вакуумі водоструменевого насосу при 60–70 °С. Отриману йонну рідину бромід 1-октил-3-метилімідазолію розчиняли в 200 мл води і додавали при перемішуванні 20 мл (0,15 моль) 40 %-го водного розчину тетрафторборної кислоти. Утворений водонерозчинний шар екстрагували метиленхлоридом (3 x 100 мл) і промивали об'єднаний розчин водою до нейтрального середовища. Розчин йонної рідини в метиленхлориді сушили над сульфатом натрію. Розчинник відганяли при нормальних умовах, залишки видаляли у вакуумі 10 мбар і температурі 80 °С протягом 8 год. Отримували рухливу рідину світло-коричневого кольору – тетрафторборат 1-октил-3-метилімідазолію. Вихід продукту складав 28,5 г (86 %).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 мГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,86 (т, 3H, CH<sub>3</sub>, J=7,2 Гц), 1,25–1,31 (м, 9H, CH<sub>2</sub>), 1,86 (м, 3H, CH<sub>2</sub>), 3,94 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4,16 (т, 2H, NCH<sub>2</sub>, J=7,2 Гц), 7,27–7,38 (м, 2H, NC(H)C(H)N), 8,78 (с, 1H, NC(H)N).

<sup>19</sup>F ЯМР (188 мГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = -151,4 (с, 4H).

Термогравіметричний аналіз (ТГА) йонної рідини проводили на дериватографі Q-1500D в діапазоні температур 20–1000 °С при швидкості нагрівання 10 °С / хв у повітрі. Маса зразка становила 100 мг. Згідно з результатами ТГА (рис. 1), температура початку деградації ОМІМ-ВF<sub>4</sub> в атмосфері повітря (втрата маси 5 %) становить 360 °С. Втрату маси 10 % було зареєстровано при 405 °С.

Динамічну в'язкість йонної рідини визначали на реометрі DV-III Ultra (Brookfield) при температурах 23 і 40 °С, швидкості деформації зсуву 200 с<sup>-1</sup>.

Для визначення коефіцієнта тертя при використанні йонної рідини як змащувального матеріалу використовували машину тертя "Тріботест" з реалізацією схеми тертя "кільце–кільце". Деталі пари тертя виготовляли зі сталі Ст 45, загартовували й відшліфували робочі поверхні. Змащування пари тертя проводили зануренням в йонну рідину. Швидкість ковзання (відносного переміщення зразків) контролювали тахометром Т410-Р. Тиск на контакті становив 0,5 мПа.

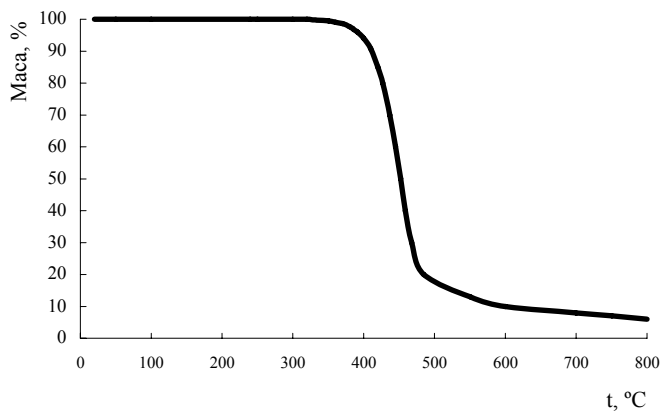


Рис. 1. Термогравіметрична крива йонної рідини ОМІМ-ВF<sub>4</sub>

Антиокиснювальні властивості йонної рідини ОМІМ-ВF<sub>4</sub> досліджували в розчині бензилового спирту методом ініційованого окиснення при 50 °С.

Бензиловий спирт марки “С” очищували від можливих інгібуючих домішок методом одноразового пропускання крізь колонку з активованими оксидом алюмінію та вугіллям з подальшою перегонкою при тиску 3–5 кПа у середовищі аргону в присутності ацетилацетонату заліза(III) (Aldrich). Як ініціатор ланцюгів окиснення використовували 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН) марки “С”, очищений перекристалізацією з етанолу і висушений у вакуумі при 20 °С.

Швидкість окиснення ВС вимірювали волюмотрично за поглинанням кисню [26]. Ефективність антиокиснювальної дії ОМІМ-ВF<sub>4</sub> визначали за початковою швидкістю ініційованого окиснення бензилового спирту. 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 %.

Для визначення антимікробної активності йонної рідини використовували стандартний штамп *E. coli* GM 2163. Нічну культуру вирощували в 5 мл бульйону Luria-Bertani (LB): 5 г дріжджового екстракту, 10 г триптоні і 10 г NaCl на 1 л води при рН 7,5 і температурі 37 °С [27]. Стерилізацію середовища проводили автоклавуванням протягом 20 хв при тискові 1 атм. Концентрація бактеріальної культури становила  $10^8$  колоній утворюючих одиниць (оптична густина 0,2 при довжині хвилі 620 нм).

Середовище для росту бактерій (1л LB з додаванням 15 г бакто-агару) розливали у чашки Петрі по 25 мл. З метою приготування зразків для інкубації йонну рідину (2, 3, 10, 20, 25 мкл) розчиняли в 100 мкл спирту. Після застигання агару в чашках Петрі на середовище наносили по 100 мкл зразка, розтирали шпателем (~ 2 хв) до випаровування спирту. На плівку, що утворилася, наносили 50 мкл бактеріальної суспензії, рете-

льно розтираючи шпателем. До контрольної чашки додавали 100 мкл спирту без досліджуваної речовини. В іншому варіанті експерименту бактерії наносили штрихом за допомогою бактеріологічної петлі.

Антимікробну активність визначали підрахунком кількості колоній (КОЕ), що виростили на чашках після 12 год інкубації при 37 °С. Повне число колоній визначали за рівнянням, яке враховує можливе перекриття колоній:

$$N = N_{\text{спост}} \left[ 1 - \frac{q N_{\text{спост}}}{0,503 S} \right]^{-1}$$

де  $S$  – площа відбитку (см<sup>2</sup>);  $q$  – площа однієї колонії (см<sup>2</sup>);  $N$  – пошукуване повне число колоній;  $N_{\text{спост}}$  – число спостережуваних колоній.

Максимальну частку площі, яку займають колонії, що не перекриваються, прийнято рівною 0,503, як при випадковому розміщенні нерухомих на площині дисків [28]. Тестування кожного варіанту проводили в трьох повторностях, визначаючи відсоткове співвідношення росту бактеріальних колоній.

#### Результати досліджень та їх обговорення

##### Термічні, реологічні і трибологічні властивості йонної рідини ОМІМ-ВF<sub>4</sub>

При ковзанні твердих поверхонь одна відносно одної генерується тепло тертя, що спричинює зміну в'язкості змащувального мастила. Крім того, за підвищених температур прискорюється автоокиснення мастил. Такі процеси негативно впливають на змащувальні характеристики лубрикантів [7]. У зв'язку з цим термоокиснювальна стабільність мастил є однією з найважливіших характеристик для практичних застосувань.

Згідно з результатами ТГА (рис. 1), температура початку деструкції йонної рідини ОМІМ-ВF<sub>4</sub> в атмосфері повітря становить 360 °С при втраті маси 5 %. Втрату маси 10 % зареєстровано при 405 °С, 20 % – при 425 °С, 50 % – при 452 °С. Таким чином, йонна рідина має значно вищу термічну стійкість, ніж традиційні мастила на основі нафтових вуглеводнів, синтетичних естерів і диметилсиліконів, температура початку деструкції яких знаходиться нижче 300 °С [7].

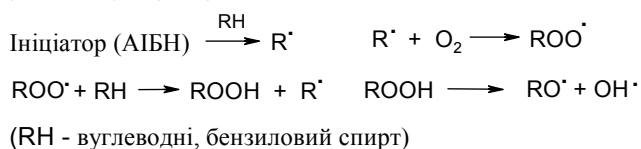
Динамічна в'язкість йонної рідини, визначена при 23 і 40 °С, становила 420 і 136 сП відповідно. Ці значення знаходяться в діапазоні значень в'язкості типових індустріальних мастил.

Згідно з результатами трибологічних досліджень, величина коефіцієнта тертя для системи сталь–сталь при змащуванні йонною рідиною становила 0,050; 0,052 і 0,057 при швидкостях тертя 0,4; 0,6 і 0,8 м/с відповідно. Отримані дані вказують на високу змащувальну здатність ОМІМ-ВF<sub>4</sub> і корелюють з літературними даними для імідазолієвих йонних рідин [7, 8]. Для порівняння, коефіцієнт тертя по сталі для іншої йонної рідини – 1-гексил-3-метилімідазолій гексафторфосфату, визначений в праці [8], становив 0,065, а коефіцієн-

ти тертя промислових низьколетких фторованих лубрикантів – фосфазену (X1-P) і перфторполіетеру (PFPE) – відповідно 0,098 і 0,145 [8].

**Антиоксидантні властивості йонної рідини OMIM-BF<sub>4</sub>**

У модельній системі ініційованого окиснення бензилового спирту, як і при окисненні нафтових вуглеводнів, утворюються два типи вільних радикалів: алкільні R<sup>•</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH) і пероксильні ROO<sup>•</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OO)OH) [26, 28] за схемою:

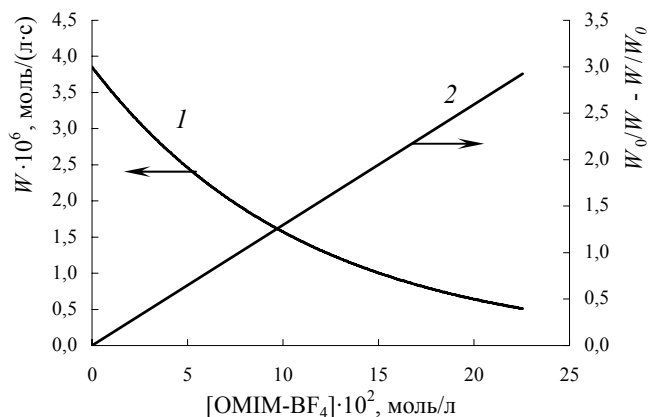


Результати досліджень впливу OMIM-BF<sub>4</sub> на модельну систему ініційованого окиснення бензилового спирту при 50 °С вказують на його антиоксидантні властивості. Кінетичні залежності поглинання кисню бензиловим спиртом у присутності йонної рідини представлено на рис. 2. Система бензиловий спирт – АІБН поглинала кисень із швидкістю  $W = 3,77 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с). Введення в розчин OMIM-BF<sub>4</sub> в діапазоні концентрацій від  $0,75 \cdot 10^{-2}$  до  $2,26 \cdot 10^{-1}$  моль/л знижувало початкову швидкість окиснення бензилового спирту до  $0,37 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (рис. 2).

Швидкість ініційованого окиснення бензилового спирту в присутності йонної рідини з концентрацією  $2,26 \cdot 10^{-1}$  моль/л, яку вимірювали за поглинанням кисню при його парціальних тисках 0,02–0,1 МПа, підпорядковується рівнянню (рис. 3):

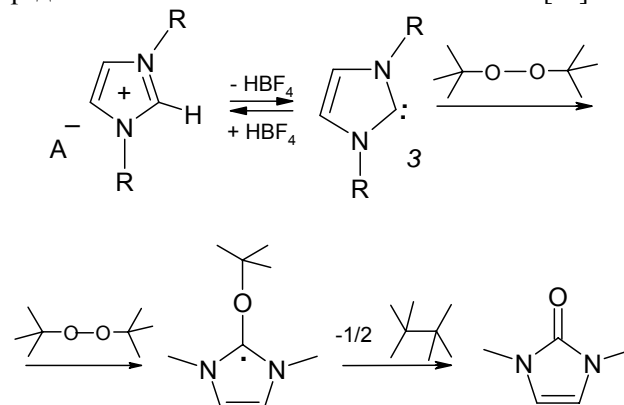
$$W = \text{const} \cdot [\text{O}_2]^0 \cdot W_i / [\text{OMIM-BF}_4]$$

Таке підпорядкування свідчить про те, що обрив ланцюгів окиснення бензилового спирту іде за участі пероксильних, а не алкільних радикалів [29]. Із залежності параметра  $F = W/W_0 - W/W_0$  ( $W = W_0$  при  $[\text{OMIM-BF}_4] = 0$ ) від початкової концентрації OMIM-BF<sub>4</sub> при постійній швидкості ініціювання (рис. 3) визначено константу швидкості обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту  $k_{\text{ROO}^{\bullet}} = 6,02$  л/(моль·с).

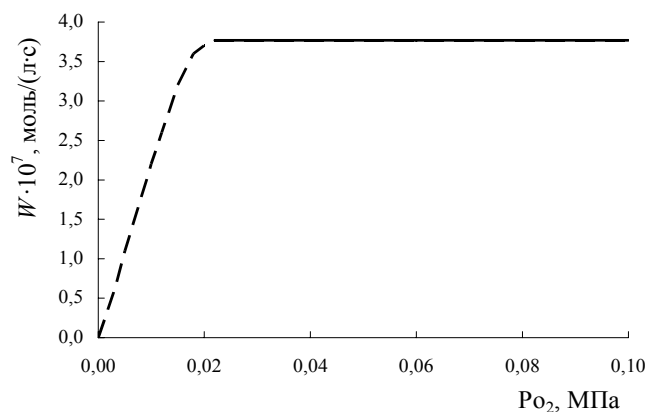
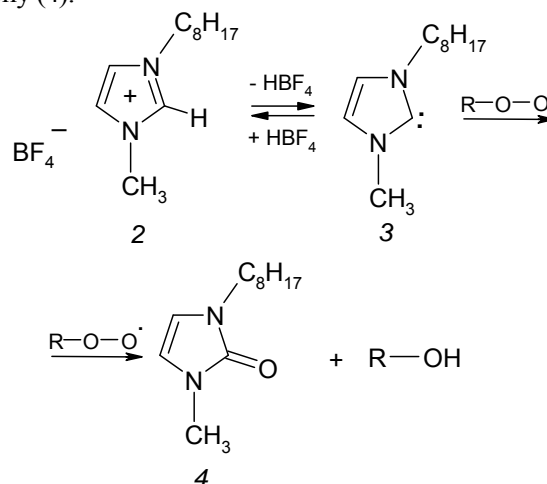


**Рис. 2.** Залежність швидкості окиснення бензилового спирту (1) і функції F (2) від початкової концентрації OMIM-BF<sub>4</sub> ( $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с),  $t = 50$  °С)

В літературі антиоксидантну активність 1,3-діалкілімідазолієвих солей пояснюють взаємодією 1,3-діалкілімідазолієвого карбену (3) з пероксидами або радикальними частками за таким механізмом [21]:



Таким чином, можна припустити, що дезактивація пероксильних радикалів йонною рідиною OMIM-BF<sub>4</sub> проходить через їх взаємодію з 1-октил-3-метилімідазолієвим карбеном (3), який утворюється в модельній системі окиснення бензилового спирту, з утворенням 1-октил-3-метил-1,3-дигідро-2H-імідазол-2-ону (4):



**Рис. 3.** Залежність швидкості окиснення бензилового спирту при 50 °С від парціального тиску кисню при  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) та  $[\text{OMIM-BF}_4] = 2,26 \cdot 10^{-1}$  моль/л

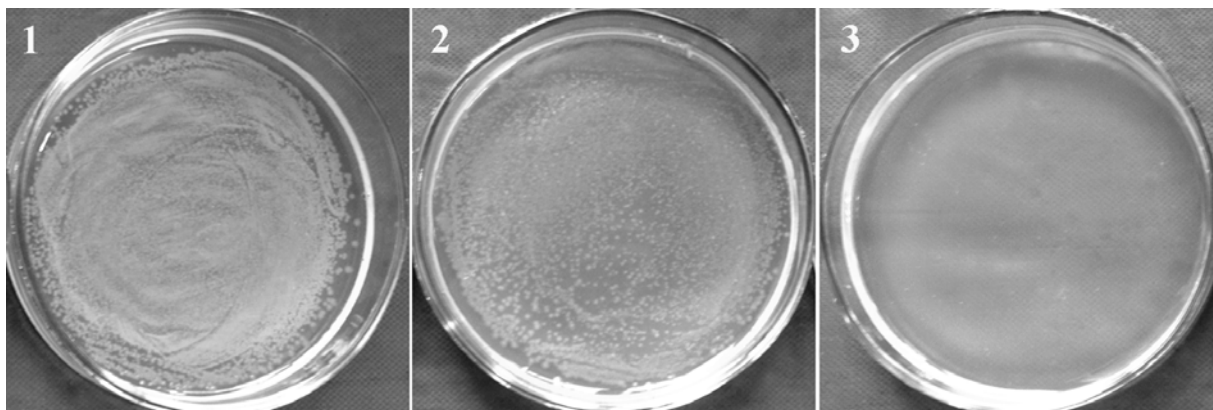


Рис. 4. Ріст бактеріальної культури *E. coli* на поверхні щільного живильного середовища після розсіву шпателем: 1 – контроль; 2 – в присутності 3 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>; 3 – в присутності 25 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>

#### Антимікробні властивості йонної рідини ОМІМ-ВF<sub>4</sub>

Після 12-годинної інкубації бактеріальної суспензії *E. coli* GM 2163, яка була нанесена на LB-агар з додаванням різної кількості йонної рідини, отримано такі результати. На контрольній чашці Петрі без досліджуваної речовини бактерії вирости суцільним газоном (рис. 4), або щільним штрихом (рис. 5). Додавання зразка (розчину йонної рідини в 100 мкл спирту), який містив 2 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>, не пригнічувало росту бактеріальної культури. Зразок, який містив 3 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>, зменшував ріст мікроорганізмів на 10 %. Збільшення вмісту йонної рідини в зразку до 10 мкл спричинювало загибель 60 % бактерій, до 20 мкл речовини – 90 %. Введення зразка, який містив 25 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>, повністю пригнічувало ріст тест-культури (рис. 4, 5).

В результаті досліджень встановлено мінімальний вміст йонної рідини в живильному середовищі (3 мкл), який затримує ріст бактеріальних колоній. Достатньою кількістю для 100% - ї антимікробної активності відносно штаму *E. coli* GM 2163 є введення 25 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>.

#### Висновки

Синтезовано гідрофобну йонну рідину 1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборат (ОМІМ-ВF<sub>4</sub>) кватернізацією 1-метилімідазолу бромоктаном з наступним аніонним обміном між отриманим 1-октил-3-метилімідазолій бромідом і тетрафторборною кислотою. Синтезована йонна рідина є термічно стійкою до 360 °С і має високу змащувальну здатність, знижуючи коефіцієнт тертя трибологічної пари сталь–сталь до 0,052.

Встановлено антиоксидантні властивості ОМІМ-ВF<sub>4</sub> за допомогою модельної системи ініційованого окиснення бензилового спирту. Показано, що обрив ланцюгів його окиснення відбувається за участю пероксильних радикалів. Визначено константу швидкості обриву ланцюгів інгібованого окиснення бензилового спирту, яка становить 6,02 л/(моль·с).

Встановлено високу антимікробну активність ОМІМ-ВF<sub>4</sub> відносно бактерії *E. coli*.

Результати досліджень вказують на перспективність йонної рідини ОМІМ-ВF<sub>4</sub> як змащувальної оливи або комплексної присадки до базових оливи для покращення їх трибологічних властивостей, а також стійкості до термоокиснювальної деструкції і до дії мікроорганізмів.

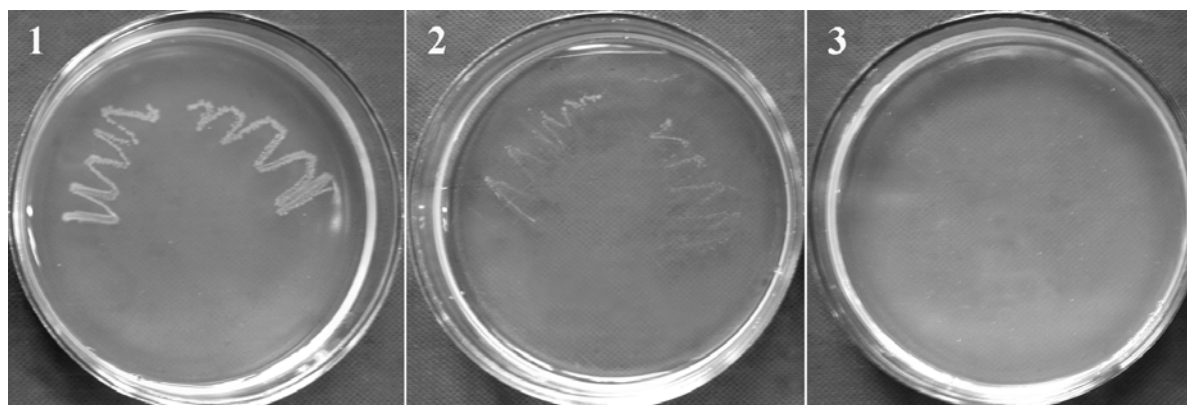


Рис. 5. Ріст бактеріальної культури *E. coli* на поверхні щільного живильного середовища після розсіву бактеріологічною петлею: 1 – контроль; 2 – в присутності 10 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>; 3 – в присутності 25 мкл ОМІМ-ВF<sub>4</sub>

1. Welton T., *Chem Rev.*, 1999, **99** (8), 2071–2084.
2. Earle M.J., Seddon K.R., *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72** (7), 1391–1398.
3. Freemantle M., London C&EN. *Chem. Eng. News*, 2004, **82** (18), 26–29.
4. Weyershausen B., Lehmann K., *Green Chem.*, 2005, **7**, 15–19.
5. Kubisa P., *J. Polym. Sci.*, 2005, **43** (20), 4675–4683.
6. Zhao H., *Chem. Eng. Commun.*, 2006, **193**, 1660–1677.
7. Minami, I. *Molecules*, 2009, **14**, 2262–2269.
8. Liu W., Ye C., Gong Q., Wang H., Wang P., *Tribol. Lett.*, 2001, **13** (2), 81–85.
9. Zhou F., Liang Y., Liu W., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **28**, 2590–2599.
10. Bermudez M. D., Jimenez A. E., Sanes J. Carrion F., *J. Molecules*, 2009, **14**, 2888–2908.
11. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K., Kuwawata S., *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1196–1221.
12. Zhang C., Zhang Sh., Yu L., Zhang P., Zhang Z., Wu Z., *Tribol. Lett.*, 2012, **46** (1), 49–54.
13. Sanes J., Carrion, F.J., Bermudez M.D., Martinez-Nicolas G., *Tribol. Lett.*, 2006, **21**, 121–133.
14. Carrion F.J., Sanes J., Bermudez M.D., *Mater Lett.*, 2007, **61**, 4531–4535.
15. Sanes J., Carrion F.J., Bermudez M.D., *Wear*, 2010, **268**, 1295–1302.
16. Shukla S.K., Murulana L.C., Ebenso E.E., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, **6**, 4286–4295.
17. Scendo M., Uznanska J., *Int. J. Corros.*, 2011, **2011**, 1–13.
18. Quraishi M.A., Rafiquee M.Z. A., Khan S., Saxena N., *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37** (10), 1153–1162.
19. Docherty K., Kulpa C.F., *Green Chem.*, 2005, **7** (4), 185–189.
20. Ganske F., Bornscheuer U.T., *Biotechnol. Lett.*, 2006, **28** (7), 465–469.
21. Zhao L., Zhang C., Zhuo L., Zhang Y., Ying J.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12586–12587.
22. Ngo H.L., LeCompte K., Hargens L., McEwen A.B., *Thermochim. Acta*, 2000, **357–358**, 97–102.
23. Anthony J.L. et al. *Physicochemical properties of ionic liquids*. In: Wassercheid P., Welton T., (Ed.). *Ionic Liquids in Synthesis*, Weinheim, Wiley-WCH, 2003, 41–126.
24. Беккер Г. и др., *Органикум. Практикум по органической химии*, Москва, Мир, 1979, 442.
25. Dzyuba S.V., *Synthesis, properties and applications of ionic liquids*. Dissertation submitted to the graduate faculty of Texas Tech University, 2002, 147.
26. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993, 224.
27. Sambrook J., Fitch E.F., Maniatis T., *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, New York, Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989, 1659.
28. Finegold S. M., *Hosp. Pract.*, 1979, **14** (10), 71–81.
29. Ковтун Г.А., Плужников В.А. *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995, 296.

Надійшла до редакції 01.11.2012 р.

## Антиоксидантные, антимикробные и трибологические свойства ионной жидкости 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторбората

*С.П. Рогальский, Т.М. Каменева, Л.Г. Лешина, О.В. Булко,  
О.П. Тарасюк, Ю.И. Богомолов, В.П. Кухарь*

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

Синтезирована водонерастворимая ионная жидкость 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторборат (ОММ-ВF<sub>4</sub>). Полученное соединение является термически устойчивым до 360 °С, имеет высокую смазочную способность, понижая коэффициент трения трибологической пары сталь-сталь до 0,052. Установлены антиоксидантные свойства ОММ-ВF<sub>4</sub> с помощью модельной системы окисления бензилового спирта. Показано, что обрыв цепей ингибированного окисления бензилового спирта происходит с участием пероксильных радикалов. Определена константа скорости этого процесса, которая составляет 6,02 л/(моль·с). Установлена антимикробная активность ОММ-ВF<sub>4</sub> по отношению к бактерии *E.coli*.

## Antioxidant, antimicrobial and tribological properties of ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

*S.P. Rogalsky, T.M. Kameneva, L.G. Lyoshina, O.V. Bulko,  
O.P. Tarasyuk, Y.I. Bogomolov, V.P. Kukhar*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Tel.: (044) 559-46-22*

Water immiscible ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (OMIM-BF<sub>4</sub>) has been synthesized. The obtained compound is thermally stable up to at least 360 °C and has high lubricating properties, reducing friction coefficient for steel-steel tribological pair to at least 0,052. Antioxidant properties of OMIM-BF<sub>4</sub> have been established using model system of the initiated oxidation of benzyl alcohol. It has been demonstrated that the chains breaking of inhibited oxidation of benzyl alcohol proceeds with the participation of peroxy radicals. The rate constant of this process has been found to be equal to 6,02 l/(mol·s). Antimicrobial activity of OMIM-BF<sub>4</sub> against *E.coli* bacteria has been established.



## Вплив дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту HY на перебіг реакції крекінгу кумолу

Л.К. Патрляк, Ю.Г. Волошина, М.М. Демиденко, І.А. Манза

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044)559-98-00,  
E-mail: lkr@ukrpost.net

Немодифікований каталізатор крекінгу на основі цеоліту HY та цей самий каталізатор з дезактивованою зовнішньою поверхнею протестовано у крекінзі кумолу в мікроімпульсному режимі. Встановлено позитивний вплив модифікування на тривалість роботи каталізатора. Показано, що величина молярного співвідношення пропілен : бензол у продуктах реакції є найчутливішим показником, який характеризує перебіг перетворення.

Провідне місце серед твердих кислот – найефективніших сучасних каталізаторів процесів нафтопереробки та нафтохімії – посідають кислотні цеоліти. Найпоширенішим серед них є каталізатор крекінгу нафтових фракцій, активною компонентою якого є воднева форма цеоліту типу фожазиту. Підвищення стійкості останнього до дезактивації вуглистами відкладеннями є актуальним завданням дослідників.

Відомо, що зовнішньоповерхневі (екстернальні) центри, тобто центри, розміщені на зовнішній поверхні цеолітних мікрочастин, становлять незначну частку в загальній кількості кислотних центрів. Однак через підвищену доступність для молекул реагуючих речовин вони спричинюють як неселективний перебіг реакцій, так і швидку дезактивацію каталізатора – останнє внаслідок посиленого зовнішньоповерхневого коксоутворення. В результаті настає закупорювання входів у цеолітні порожнини, а значний ресурс внутрішньопористої активності каталізатора залишається нереалізованим. У зв'язку з цим позбавлення цеолітних каталізаторів зовнішньоповерхневої кислотності, а отже, й відповідної активності сприятиме підвищенню їх ефективності.

У праці [1] показано позитивний вплив селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту HY на перетворення пентену-1, тобто олефіну, який по суті не є сировинним вуглеводнем, а утворюється в процесі реакції в результаті розщеплення більших вуглеводневих молекул.

Метою цієї роботи було оцінити характер впливу знекислотнення зовнішньої поверхні цеоліту HY на перебіг дезактивації каталізатора в крекінзі ароматичних сполук на прикладі відомої тестової реакції крекінгу кумолу.

Перевагою крекінгу кумолу при дослідженні активності кислотних каталізаторів перед крекінгом, наприклад парафінів, є простий склад каталізатору [2–4]. Продуктами реакції є пропілен, бензол, толуол, етилбензол. На каталізаторах, що мають ізомеризуючу зда-

тність, додатково можна зафіксувати н-пропілбензол.

Як каталізатор використано зразки цеоліту типу Y ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ , АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, Росія, ТУ 38,102168–85) у водневій формі [1] з недеактивованою (зразок 1) та дезактивованою (зразок 2) селективним силіціюванням тетрахлоридом кремнію зовнішньою поверхнею. Зразки випробовували в мікроімпульсному режимі при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  з використанням установки на базі хроматографа. Доза кумолу становила 1 мкл.

Серед продуктів реакції зафіксовано пропілен і бензол, тоді як толуол та етилбензол спостерігали лише у слідових кількостях.

На рис. 1 представлено розподіл продуктів крекінгу. Для обох зразків початкова масова частка бензолу та пропілену в продуктах реакції знаходиться на рівні 70 і 30 % відповідно. Однак ця картина достатньо швидко змінюється. В разі немодифікованого зразка вже після 20 імпульсів кумолу зменшується вміст бензолу. На зразку з дезактивованою зовнішньою поверхнею стабільність за бензолом зберігається до 40 імпульсу. Відповідно з 30 і 50 імпульсів відбувається різке зростання в продуктах реакції перетвореного кумолу, який в остаточному підсумку доходить фактично до 100 % вмісту для 60 і 75 імпульсів у разі немодифікованого та модифікованого зразків відповідно.

Ще яскравіше видно різницю між зразками при аналізі зміни конверсії кумолу в часі (рис. 2). Якщо на першому зразку прийнятні для каталітичного крекінгу конверсії (приблизно 80 %) забезпечуються до 20 імпульсу, то на другому зразку така картина зберігається значно довше – до 50-го імпульсу, тобто знекислотнення зовнішньої поверхні істотно (приблизно у 2,5 раза) подовжує життя каталізатора.

На досліджених зразках розраховано молярне співвідношення пропілену до бензолу (рис. 3). Раніше [5] при експериментальному вивченні багатьох зразків кислотних цеолітвмісних каталізаторів було спостережено чимало цікавих особливостей перебігу крекінгу

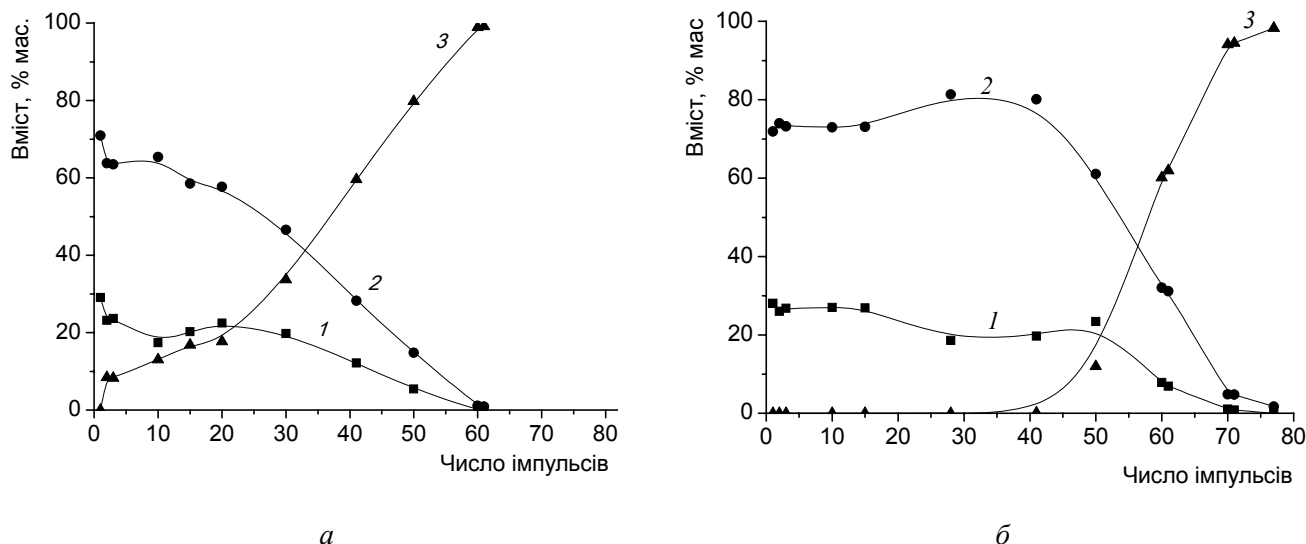


Рис. 1. Залежність розподілу продуктів реакції від числа імпульсів кумолу на катализаторах 1 (а) та 2 (б): 1 – пропілен, 2 – бензол, 3 – кумол

кумолу. Зокрема, незважаючи на те, що кумол, згідно з формальним рівнянням реакції, розщеплюється лише на пропілен і бензол у молярному співвідношенні 1:1, останнє спостерігається дуже рідко: воно коливається в межах від 0,5–1,0 до 1,0–2,5. На досліджених зразках отримано співвідношення пропілен : бензол у межах 0,5–0,8 і 0,38–0,92 для немодифікованого та модифікованого зразків відповідно.

Ці особливості розподілу основних продуктів пов'язані з тим, що аналізовані каталітичні системи є складним поєднанням бренстедової та льюїсової кислотності. Для крекінгу важливішими є, як відомо, бренстедові кислотні центри. Проте останні є не лише активними центрами катализатора. Вони одночасно слугують центрами хемосорбції як вихідного кумолу, так і продуктів його перетворення: пропілену, бензолу, толуолу та етилбензолу, причому хемосорбція перелічених компонентів, особливо пропілену на бренстедових кислотних центрах, це перша стадія подальших його перетворень до коксу. Останній, будучи активною субстанцією, може також поглинати продукти реакції, і серед них насамперед пропілен.

Якщо бренстедовими кислотними центрами є поверхневі кислотні гідроксили, то льюїсовими центрами у наших системах може слугувати координаційно ненасичений алюміній [6–9], який утворюється у глибоко декатіонованих цеолітних формах і який може виникнути в процесі модифікування цеоліту тетрахлоридом силіцію. Можна припустити, що такий алюміній інтенсивно хемосорбуватиме продукти реакції, передусім теж пропілен як найсильнішу серед усіх реакційних компонентів основу Льюїса.

У зв'язку з цим, чим більше у катализаторі координаційно ненасиченого алюмінію, тим більше пропілену він може сорбувати.

Звичайно, слід враховувати також ту чи іншу полі-

меризацію пропілену на бренстедових кислотних центрах залежно від їх сили, але експериментальні дані показують [10], що хемосорбція на координаційно ненасиченому алюмінії переважає.

Цікаво, що досліджені зразки демонструють (рис. 3) немовби різні тенденції зміни співвідношення пропілен : бензол у ході реакції. Для немодифікованого зразка (1) після початкового зниження воно дещо зростає, а на модифікованому зразку (2), навпаки, після деякого зростання, знижується. Однак різницю цих тенденцій ми не стали б пов'язувати з різним характером зовнішньої поверхні даних зразків. Адже показано [11], що коксові відкладення в цеолітних катализаторах не є іммобілізованими всередині порожнин або на зовнішній поверхні: вони перебувають у постійному русі, в поперемінній динаміці з вектором, спрямованим то в середину цеолітних кристалів, то на їх зовнішню поверхню. Не виключено, що модифікованість чи немодифікованість зовнішньої поверхні не відіграє тут виріша-

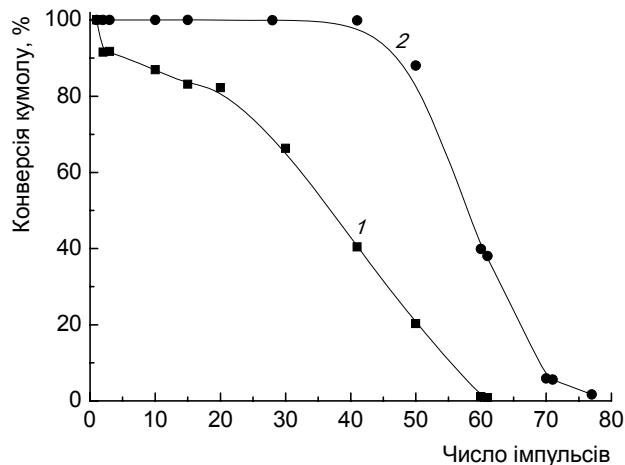


Рис. 2. Зміна конверсії кумолу в часі для зразків 1 та 2

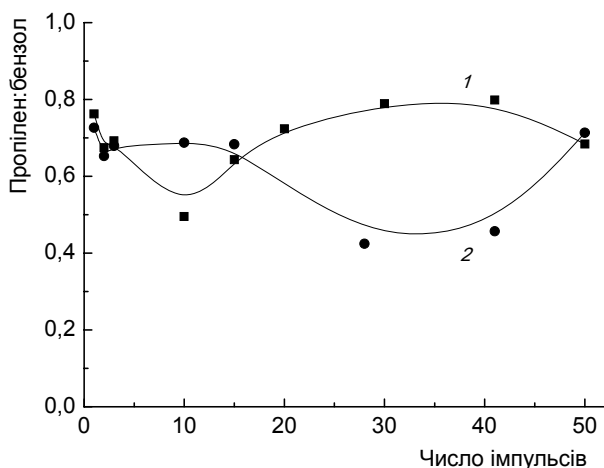


Рис. 3. Молярне співвідношення пропілен:бензол для зразків 1 та 2

льної ролі. Саме поперемінним рухом коксу трактовано [12] коливальний перебіг низки карбоній-іонних реакцій, в тому числі крекінгу кумолу.

Така динаміка позначилась не стільки на виходах продуктів перетворення (хоч у разі модифікованого зразка певну коливальність у виходах бензолу й пропілену можна (рис. 1, б) спостерігати), скільки на величинах співвідношення пропілен : бензол – однозначно вони виявляють коливальні тенденції (рис. 3), причому для обох зразків. Не виключено, що це співвідношення є чутливішим індикатором характеру перебігу реакції, ніж інші показники. А залежно від локалізації коксу різною може бути сорбція пропілену на ньому. Той факт, що коливання протилежні за фазою, може бути спричинено різною природою зовнішньої поверхні синтезованих зразків.

Нарешті, хоча тривалість роботи каталізатора з модифікованою зовнішньою поверхнею кристалів у 2,5 раза більша, ніж у немодифікованого зразка, ця різниця є не вельми великою: можна припустити, що, мігруючи назовні, кокс може поступово нівелювати переваги модифікованого зразка.

Тим не менше досягнення якомога повнішого селективного знекислотнення зовнішньої поверхні для максимального переведення перебігу реакції у внутрішньопористий простір цеолітних структур з максимальним виявленням специфіки каталітичної дії цеолітів слід розглядати як перспективний напрям вдосконалення цеолітних каталізаторів.

1. Волошина Ю.Г., Пертко О.П., Демиденко М.М. та ін., *Каталіз и нефтехимия*, 2012, (20), 91.
2. Corma A., Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
3. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
4. Youseff A.M., Ahmed A.J., Samra S.E. et al., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1998, **16** (3), 175.
5. Ліхнівський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (7), 1.
6. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка", Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.
7. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
8. Patrylak L.K., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
9. Патриляк Л.К., Бартош П.І., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.
10. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Лихневський Р.В., Патриляк К.И., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (7), 5.
11. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2010, **46** (4), 245–251.
12. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., *Сборник тезисов симпозиума "Современные проблемы нанокатализа"*, Ужгород, 2012, 32.

Надійшла до редакції 29.10.2012 р.

## **Влияние дезактивации внешней поверхности цеолита HY на протекание реакции крекинга кумола**

*Л.К. Патриляк, Ю.Г. Волошина, М.Н. Демиденко, И.А. Манза*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044)559-98-00,  
E-mail: lkp@ukrpost.net*

Немодифицированный катализатор крекинга на основе цеолита HY и этот же катализатор с дезактивированной внешней поверхностью протестированы в крекинге кумола в микроимпульсном режиме. Установлено положительное влияние модифицирования на длительность работы катализатора. Показано, что величина молярного соотношения пропилен : бензол в продуктах реакции является наиболее чувствительным показателем, который характеризует протекание преобразования.

## **Influence of external surface deactivation of zeolite HY on cumene cracking reaction proceeding**

*L.K. Patrylak, Yu.G. Voloshyna, M.M. Demydenko, I.A. Manza*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine; Tel./ Fax: (044) 559-98-00  
E-mail: lkp@ukrpost.net*

Unmodified catalyst on the basis of zeolite HY as well as the same catalyst with deactivated external surface has been tested in cumene cracking in micro pulse regime. Positive influence of modification on catalyst time-on-stream has been stated. It is shown that the value of molar ratio propene:benzene in reaction products may be considered as the most sensitive index, which characterized reaction proceeding.

## Оцінка коксових відкладень у цеолітних каталізаторах різної структури дериватографічним методом

Ю.Г. Волошина<sup>1</sup>, В.М. Соломаха<sup>2</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>, К.І. Патриляк<sup>1</sup>, Л.К. Патриляк<sup>1</sup>,  
М.В. Охріменко<sup>1</sup>, В.В. Іваненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: (044)559-98-00

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
Україна, 03028 Київ, пр. Науки, 31

Деактивовані *n*-гексаном кислотні форми цеолітів типу фожазиту, морденіту і пентасилу досліджено методами дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) і дериватографії. Показано, що результати обох методів не є взаємно суперечливими. Навпаки, методом дериватографічного аналізу вдається одержувати дані, що доповнюють результати ДПМК.

Вивчення дезактивації каталізаторів і утворюваного на них коксу відноситься до дуже непростих експериментальних і теоретичних проблем в силу складності як процесу дезактивації, так і утворюваних вуглецевих відкладень. З цією метою застосовують цілий ряд фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, серед яких ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, інфрачервона та раманівська спектроскопія, електронна та оже-мікроскопія, термопрограмоване окиснення коксу, методи хімічної екстракції, адсорбційні методи тощо [1]. В результаті їх застосування вдалось одержати основні відомості про природу коксових структур, в тому числі про їх здатність «витікати» з глибини пористої структури на зовнішню поверхню цеолітних зерен.

У відділі каталітичного синтезу ІБОНХ НАН України накопичено значний досвід у цьому напрямі із застосуванням мікрозважування одиничних зерен формованого цеоліту [2] диференціально-термічного аналізу [3], дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) [4–9]. При цьому останній метод дає змогу не лише визначити кількісний і якісний склад коксу, але і його розподіл між окремими структурними елементами цеолітів різних типів, що дозволило виявити рух коксу не лише зсередини цеолітних кристалів назовні, але й у зворотному напрямі, тобто коливальну динаміку коксових відкладень [7].

Будучи з цієї точки зору унікальним, метод має той недолік, що не дозволяє визначити загальну кількість коксу в досліджуваних зразках.

Метою даної роботи є залучення до вивчення дезактивованих каталізаторів дериватографічного аналізу як такого, що може дати цю інформацію.

За основу каталізаторів брали порошкоподібні цеоліти NaY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ ), NaM ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,8$ ) та NaЦВМ ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$ ) виробництва АТ “Сорбент”

(Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. Цеоліти переводили у водневі форми терморозкладанням відповідних амонійних форм.

Синтезовані зразки (по 30 г, фракція 1–2 мм) активували при 500 °С упродовж 2 год в потоці азоту. Їх дезактивацію здійснювали *n*-гексаном за проточних умов, теж при 500 °С і протягом 2 год, за масової швидкості подачі гексану 1 год<sup>-1</sup> за відсутності газуносія.

В результаті одержували дезактивовані H<sub>Y</sub>, H<sub>M</sub> і H<sub>ЦВМ</sub> (зразки 1–3), які вивчали методами як ДПМК, так і диференціально-термічного і гравіметричного аналізу (ДТГА) чи, скорочено, методом дериватографії.

Метод ДТГА дозволяє фіксувати хімічні й фізико-хімічні зміни, які ідуть в досліджуваних зразках за умов програмованої зміни температури. Він дає змогу записувати одночасно чотири залежності: різницю температур зразка й еталону у часі (крива ДТА), зміну маси зразка від температури (крива ТГ), швидкість зміни маси зразка (ДТГ), а також саму температуру.

Методом ДПМК вдалось зафіксувати такі максимальні кількості коксу (% мас.) на зразках 1–3: 7,9; 2,5 і 1,5 відповідно.

Вивчення зразків методом ДТГА здійснювали у повітряно-сухому стані (0,3–0,5 г) на серійному дериватографі Q-1000 (Будапешт) в інтервалі температур 20–1000 °С при нагріванні їх у повітрі зі швидкістю 10 град/хв. Точність вимірювання температури становила ± 2 °С. В ролі зразка порівняння використовували α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результати ДТГА-дослідження наведено на рис. 1–3. В цілому залежності 1–3 для всіх трьох зразків є подібними між собою. Зокрема, на кривих 1 і 2 (ТГ і ДТА) чітко виражені дві характерні ділянки.

Таблиця. Параметри термічних перетворень на зразках дезактивованих каталізаторів за даними дериватографічного аналізу ( $T_1$  і  $T_2$  – температури максимальної швидкості втрати води і випалення коксу відповідно, оцінені за кривими ДТГ на рис. 1–3)

Зразок	Загальна втрата маси, % мас.	Вміст води, % мас.	Вміст коксу, % мас.	$T_1$ , °C	$T_{\text{завершення дегідратації}}$ , °C	$T_2$ , °C	$T_{\text{завершення горіння коксу}}$ , °C
1	25,4	9,3	15,6	125	305	540	790
2	16,7	7,9	7,6	115	360	590	695
3	12,9	5,5	6,7	110	340	560	710

Перші, які відбивають ендотермічні ефекти (нижні екстремуми) на кривих 2, характеризують втрату зразками води. Цим екстремумам приблизно відповідають перші впадини на диференційних кривих 3, тобто кривих швидкості втрати маси – ДТГ. Температурні інтервали максимальної швидкості втрати маси в області дегідратації, а також температури завершення процесу дегідратації (таблиця) підтверджують таке віднесення.

Другі, екзотермічні ділянки на кривих 2 відносяться однозначно до горіння основної маси коксу. Температурні показники цих процесів теж наведено в таблиці. Для зразків 1–3 ці кількості (% мас.) склали 15,6; 7,6 і 6,7 відповідно. Звідси випливає, що методом ДПМК для зразків 1–3 визначається всього приблизно 50, 33 і 22 % коксу.

Причина заниження даних із загального вмісту коксу, одержуваних методом ДПМК, полягає в тому, що з використанням даного методу важко досягти повного окиснення коксу через незначне його випалювання при 500 °C тими дозами кисню, які мають порядкові номери 50–60 і вище. Адже відомо, що ефективне випалювання коксу іде лише при температурах порядку 1000K [1]. Можна припустити, що кокс, локалізований у гли-

бині мікрочастінок цеоліту, слабодосяжний для кисню в малих дозах: кисень практично повністю проскакує за межі шару каталізатора, не встигнувши проникнути у глиб цеолітних кристалів, а тому окиснюється кокс лише у їх приповерхневих шарах. Тим не менше, метод ДПМК правильно відбиває розподіл коксу по окремих структурних елементах цеолітів різних типів у цих приповерхневих шарах і на зовнішні поверхні цеолітних кристалів.

Одержані ДТГА-дані становлять також інтерес незалежно від загальної кількості випалюваного коксу, оскільки відбивають до певної міри особливості процесу горіння.

Так, для зразка 1 (рис. 1) перша ділянка на кривій 2 характеризує інтенсивний екзотермічний ефект з чотирма екстремумами, що дозволяє зробити висновок про розгортання горіння в міру послідовного доступу кисню до коксу різної локалізації. Виходячи з визначеної методом ДПМК послідовності горіння коксу в різних структурних елементах зразка 1 [9], знаходимо такий розподіл коксу різної локалізації в цьому зразку за даними дериватографії: зовнішня поверхня – 4,8 % мас., великі порожнини – 5,7 % мас., содалітові комірки – 3,7 % мас., гексагональні призми – 1,4 % мас.

При нагріванні зразка 2 цікавий для нас другий ділянку на кривій ТГ (рис. 2) відповідає значно вужчий і менш інтенсивний, ніж для зразка 1, неструктурований пік. Із дериватографічних даних важко зробити висновок, про розподіл коксу в цьому зразку. Підкреслимо лише, що структура зразка 2 є значно простішою – вона одноканальна, а тому й екзоефект для даного зразка відбивається простим піком.

Горіння коксу на зразку 3 загалом теж відбивається одним досить вузьким піком порівняно невисокої інтенсивності (рис. 3, крива 2). Структура цього каталізатора – цеоліту типу пентасилу – складається з двох типів взаємоперпендикулярних каналів, що перетинаються. При близькості їх розмірів одні з них (магістральні) дещо більші, інші (з'єднувальні) дещо менші. У зв'язку з цим і екзопік міг би мати складнішу форму. Хоч він і не виявляє явної структурованості, однак деяку нерівність на висхідній його вітці, на відміну від чистої висхідної вітки екзопіку для зразка 2 (рис. 2) все-таки можна побачити. Рискнемо стверджувати, що відзначена нерівність висхідної вітки екзотермічного

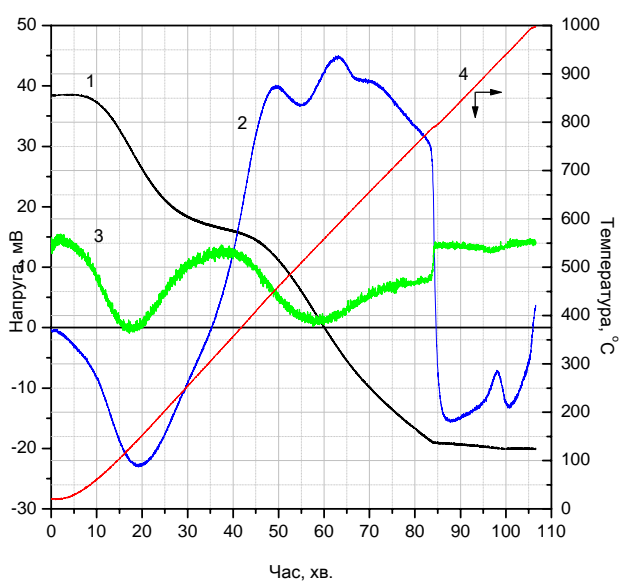


Рис. 1. Дериватографічний аналіз зразка 1 на основі фожазиту. Тут і на рис. 2 і 3: 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ, 4 – температурна крива

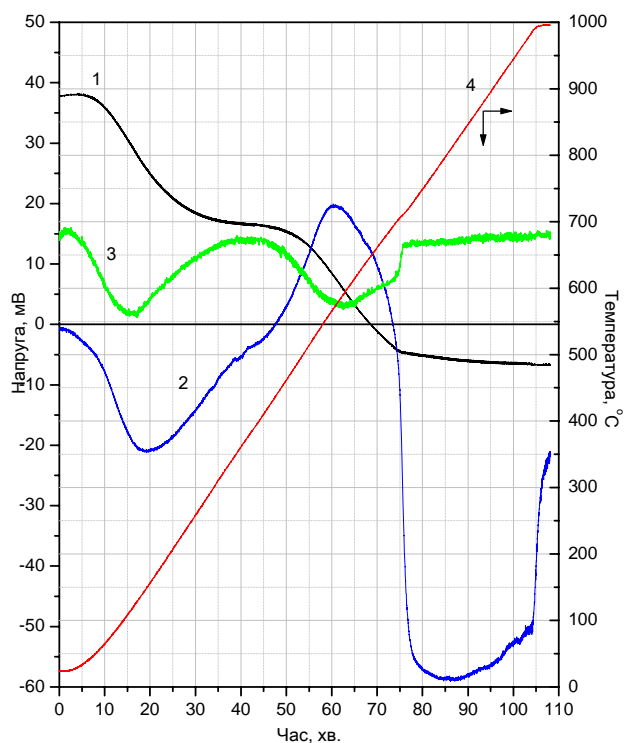


Рис. 2. Дериватографічний аналіз зразка 2 на основі морденіту

піку характеризує не що інше, як деяку різницю в окисненні коксу у магістральних і з'єднувальних каналах, ту різницю, яка вельми чітко проступає на залежностях зміни маси закоксованого зразка НЦВМ від числа імпульсів кисню у вигляді двох чітких піків [7, 8].

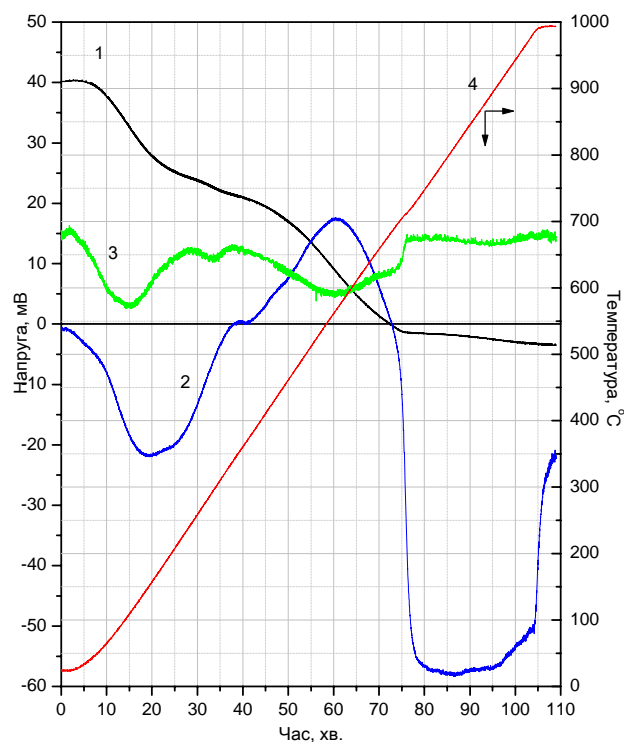


Рис. 3. Дериватографічний аналіз зразка 3 на основі пентасилу

На дериватограмі зразка 3 виступають інші вельми цікаві особливості. Так, на кривій 1 втрати маси спостерігається додаткова ледь намічена ділянка, якій на диференційній кривій 3 відповідає друга, невелика, але чітко окреслена впадина при 295 °C. Цій другій впадині відповідає невеличке плато чи навіть ледь намічений пік на кривій 2 при 360 °C. Не позбавлено також інтересу, що обидві впадини на кривій 3 вирисовуються при дещо нижчих температурах, ніж нижній екстремум і згаданий ледь намічений пік на кривій 2. Це означає, що втрата маси зразком дещо випереджає спричинені нею теплові ефекти. Можна припустити, що таке відставання викликане тепловою інерційністю зразка і системи вимірювання температури. Що ж до віднесення другої впадини на кривій 3 і явно пов'язаного з нею теплового ефекту (скоріше все-таки, екзоефекту), то ця впадина відбиває деяку втрату зразком маси за рахунок низькотемпературного (295 °C) окиснення найбільш реакційноздатного коксу. Здатність коксу до окиснення при порівняно низьких температурах спостережена давно [2].

Хоча крива 2 для зразка 2 (рис. 2) в області дегідратації та горіння коксу загалом більш плавна, ніж для зразка 3 (рис. 3), тим не менше і для зразка 2 ця крива при цій же температурі 360 °C виявляє ледь помітне, але порушення плавності, що спричинено, швидше за все, тим же порівняно низькотемпературним горінням найбільш реакційноздатного коксу.

Що ж стосується ефектів, які відбиваються кривими 2–3 для всіх зразків при високих (вище 700 °C) температурах, то вони спричинені руйнуванням цеолітних структур.

Із наведених дериватограм і їх аналізу видно, що метод ДТГА, хоч і менш чутливий щодо відтворення структурних відмінностей закоксованих цеолітів різних типів, тим не менше, він ці відмінності фіксує, а одержані за його допомогою дані ніскільки не суперечать даним, одержуваним методом ДПМК. Але основна його цінність в тому, що він вдало доповнює останній метод щодо визначення загальної кількості коксу на зразках, які вивчаються.

1. Bauer F., Karge H.G., *Mol. Sieves*, 2007, 5, 249–364.
2. Гапоненко О.І., Патриляк К.І., Назарок В.І. та ін., *Доп. АН УРСР, сер. Б, Геологія, геофізика, хімія та біологія*, 1970, (10), 931–934.
3. Гапоненко О.І., Галич П.Н., *Там же*, 1979, (7), 533–536.
4. Охріменко М.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2005.
5. Іваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., *Теор. експ. хім.*, 2009, 45 (3), 185–189.

6. Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г. та ін., Вісник НАУ, 2009, (1), 150–156.

7. Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Іваненко В.В. и др., *Теорет. и эксперимент. химия*, 2010, 46 (4), 245–251.

8. Іваненко В.В., *Дис. ... канд. хім. наук.*, Київ, 2011.

9. Патриляк К.І., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г., Манза І.А., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 48–51.

Надійшла до редакції 09.11.2012 р.

## Оценка коксовых отложений в цеолитных катализаторах различной структуры дериватографическим методом

Ю.Г. Волошина<sup>1</sup>, В.М. Соломаха<sup>2</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>, К.І. Патриляк<sup>1</sup>, Л.К. Патриляк<sup>1</sup>, М.В. Охріменко<sup>1</sup>, В.В. Іваненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії і нефтехімії НАН України, Україна, 02660 Київ, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044)559-98-00

<sup>2</sup>Інститут фізическої хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Україна, 03028 Київ, пр. Науки, 31

Дезактивированные *n*-гексаном кислотные формы цеолитов типа фожазита, морденита и пентасила исследованы методами дискретно-последовательного микроокисления кокса (ДПМК) и дериватографии. Показано, что результаты обоих методов не противоречат друг другу. Наоборот, методом дериватографического анализа удается получать данные, дополняющие результаты ДПМК.

## Estimation of coke deposits in zeolite catalysts of different structure using the derivatography

Yu.G. Voloshyna<sup>1</sup>, V.M. Solomakha<sup>2</sup>, S.V. Konovalov<sup>1</sup>, K.I. Patrylak<sup>1</sup>, L.K. Patrylak<sup>1</sup>, M.V. Okhrymenko<sup>1</sup>, V.V. Ivanenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel./Fax: (044)559-98-00

<sup>2</sup>L.V. Pysarzhevskiy Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 31, av. Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine

Zeolites acid forms of faujasite, mordenite and pentasile type deactivated by *n*-hexane have been investigated by discrete consecutive coke microoxidation (DCCM) method and by derivatography method. It has been shown that the results of both methods are not contradictory in evaluating the distribution of coke among the elements of the zeolite structure. In addition, derivatographic analysis has been shown to provide data complementing the DCCM data.



## Каталітична газифікація водно-вугільної суспензії за надкритичного тиску

*Р.В. Корж, В.А. Бортишевський, В.Г. Бурдейний*

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

Досліджено процес газифікації 30 % водної суспензії бурого вугілля в діапазоні температур 260–450 °С і тисків 8,0–24,0 МПа в присутності каталізаторів різної природи (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>). Показано, що в температурному діапазоні 330–450 °С за надкритичного тиску 24,0 МПа найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю (20,5; 95,73; 201,56 мг/год відповідно) досягаються при 400–450 °С в присутності Ca(OH)<sub>2</sub>.

Зрослий останніми роками інтерес до процесів газифікації водних суспензій вуглецевої сировини (вугілля і/або біомаси) за надкритичних умов [1–3] зумовлений перспективами отримання на першій стадії цінної сировини для хімічної та нафтохімічної промисловості – біосинтез-газу. Останній на другій стадії можна перетворювати на метанол та/або спирти C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, етери, бензинове і дизельне палива [4, 5] або отримувати водень [6–8].

Традиційні процеси газифікації здійснюються в температурному діапазоні 800–1000 °С [9]. Нижньої температурної межі дотримуються для досягнення достатньої швидкості газифікації біомаси, верхньої – вугілля більшості сортів [9–11].

Одним зі способів зниження робочої температури хімічного процесу є заміна реакційного середовища з газу або рідини на надкритичний флюїд, коли зникають відмінності між газом і рідиною. У процесах газифікації водних суспензій у стан надкритичного флюїду переводять один із реагентів газифікації – воду, яка характеризується високими значеннями критичних параметрів: температура  $T_K = 374$  °С, тиск  $P_K = 22,1$  МПа і густина  $\rho_K = 320$  кг/м<sup>3</sup> [12].

Рідка вода за стандартних умов ( $T = 25$  °С,  $P = 0,1$  МПа) має високу діелектричну сталу ( $\epsilon = 78,5$ ) за високої густини  $\rho = 997$  кг/м<sup>3</sup>. Вона дуже слабо змішується з вуглеводнями та газами, але добре розчиняє солі.

Вода за тиску вищого від критичного і температури понад 200 °С (так звана гаряча стиснена вода [12]) декілька разів змінює свої властивості. Зокрема, показано, що під тиском 25 МПа при нагріванні до 200–300 °С густина гарячої стисненої води повільно знижується до 840–730 кг/м<sup>3</sup>; діелектрична проникність  $\epsilon$  падає від 40 до майже 20 при зростанні на 3 порядки константи дисоціації води  $K_d$  (з  $10^{-14}$  до  $10^{-11}$ ) [13, 14].

Подальше нагрівання від 300 °С до критичної температури знижує густина води більше, ніж удвічі, з подальшим зменшенням діелектричної сталості до  $\epsilon = 10$ . Субкритична вода виявляє підвищену розчин-

ність органічних сполук. Константа дисоціації води  $K_d$  в межах означеного температурного діапазону повертається до попереднього рівня.

За надкритичних температури і тиску густина води стає нижчою 300 кг/м<sup>3</sup>, діелектрична стала знижується до 6 [13, 15], що близько до відносної діелектричної сталості метилхлориду за стандартних умов. Через це надкритична вода є поганим розчинником для іонних сполук типу неорганічних солей [16], але повністю змішується з багатьма органічними сполуками і газами [14, 17, 18]. Вище від критичної температури  $K_d$  різко знижується до  $10^{-21}$ , але наростає з підвищенням тиску. Аналіз зміни  $K_d$  в означених температурних діапазонах дає змогу передбачити, що у субкритичному стані вода є джерелом іонів H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> і OH<sup>-</sup>, які ініціюють іонні реакції, а в надкритичному стані молекули води вступають в реакції, які реалізуються за радикальним механізмом через утворення радикалів H· і ·OH [19, 20].

Участь цих часточок у механізмі газифікації передбачає значний вплив каталізаторів, які генерують вищезазначені часточки [21–23]. Так, каталізаторами надкритичної парової газифікації (600–700 °С, 23–30,0 МПа) вуглецевої сировини (як вугілля, так і біомаси) до водню можуть бути сполуки заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [24–27], металічні і нанесені на носій Ni [28–31], Rh, Ru, Pt, Pd [22, 32, 33], оксиди церію [34, 35] і молібдену [33], сполуки лужних і лужноземельних металів (Na, K, Cs, Ca, Mg) [28, 30, 36–38], а також вуглець [39, 40]. Газифікацію біомаси та/або вуглецевих сполук до метану за температури близької до критичної (350–400 °С, 30,0–56,0 МПа), здійснюють в присутності, як правило, карбонатів калію і кальцію [39, 41]. Газифікацію у гарячій стисненій воді (215–265 °С, 29,0–56,0 МПа) досліджували на прикладі модельних сполук біомаси типу глюкози, сорбітолу, метанолу та гліколю в присутності твердих каталізаторів (Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir) [39, 42, 43]. Газифікацію вугілля нижче 380 °С не досліджували [44, 45].

Ця стаття присвячена порівняльному дослідженню активності каталізаторів різної природи у газифікації

Таблиця 1. Результати аналізів бурого вугілля (Олександрійське родовище, Україна), масова частка, %

Технічний аналіз			Елементний аналіз				
Вологість,	Органічна частина,	Зола,	C,	H,	S,	N,	O, (за залишком)
2,7	72,5	24,8	62,66	6,0	4,96	0,98	25,4

водної суспензії бурого вугілля за надкритичного тиску в суб- і надкритичному діапазоні температур.

#### Матеріали і методи дослідження

Як модельну вуглецеву сировину досліджували буре вугілля Олександрійського родовища (Україна) з характеристиками, наведеними у табл. 1.

Вугілля у вигляді водної суспензії (мас. частка 30 %) газифікували в присутності каталізаторів двох типів: промислових лужних – гідроксидів натрію (NaOH) і кальцію (Ca(OH)<sub>2</sub>) і синтезованого в лабораторних умовах біфункціонального – алюмонікельмолібденового (АНМ). Методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) показано, що у зразках АНМ, підготовлених для спектрального дослідження відновленням у реакторі потоком водню при 350 °С протягом 4 год із наступною пасивацією парами води у потоці аргону, енергія зв'язку електронів рівня Ni 2p дорівнює ~856,3 еВ, що відповідає E<sub>зв</sub> Ni 2p<sub>3/2</sub> у оксиді Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в якому нікель знаходиться у максимально окисненому стані Ni<sup>3+</sup> (табл. 2) [46]. Енергія зв'язку електронів рівня Mo 3d<sub>5/2</sub> для пасивованого каталізатора має три значення: 229,3 еВ, що відповідає діоксиду молібдену MoO<sub>2</sub> зі ступенем окиснення молібдену Mo<sup>4+</sup>; 230,6 еВ, що можна віднести до частково відновленого оксиду Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> зі ступенем окиснення молібдену 5 < n < 6, який характеризується кисневими вакансіями; 232,6 еВ, що дорівнює E<sub>зв</sub> остовних електронів Mo 3d<sub>5/2</sub> у MoO<sub>3</sub> (Mo<sup>6+</sup>). Співвідношення елементів у приповерхневому шарі становить: Ni : Mo : Al : O = 2,8 : 16,3 : 12,3 : 68,6, отже, загальний склад приповерхневого шару каталізатора можна подати формулою Ni<sub>2,8</sub>Mo<sub>16,3</sub>Al<sub>12,3</sub>O<sub>68,6</sub>.

Виходячи з даних РФЕС, можна передбачити, що у синтезованому біфункціональному каталізаторі АНМ окисно-відновна складова представлена оксидом ніке-

лю Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кислотна – оксидами молібдену MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> та алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Дослідження газифікації водної суспензії вуглецевої сировини виконували на лабораторній установці надкритичного тиску проточного типу (рис. 1). Воду насосом закачували у реактор (б) до надкритичного тиску води (≥ 22,1 МПа). Після цього за сталого прокачування води нагрівали реактор до заданої температури. Після виходу системи на робочий температурний режим (від 200 до 500 °С) починали подачу в реактор робочої суміші вуглецевої сировини. Остання у складі водного розчину в реакторі за надкритичного тиску і суб- або надкритичної температури піддавалася гідротермальній конверсії. Утворені продукти з реактора подавали у сепаратор (д), де розділяли на газову та рідку фази. Газова фаза містить водень, діоксид і монооксид вуглецю та метан, рідка – неперетворену водно-вугільну суспензію.

Отриману газову фазу після накопичення аналізували газохроматографічно на вміст H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> в газовій фазі ("Chrom-5" (Чехія) з детектором по теплопровідності).

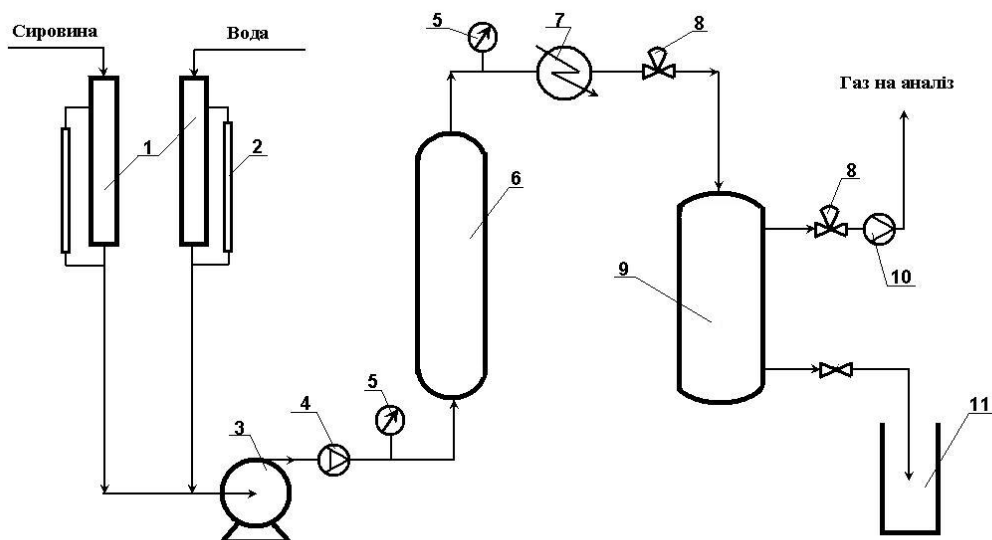
Вплив тиску на некаталітичну конверсію бурого вугілля досліджували при пропусканні водної суспензії вугілля (мас. частка 30 %) крізь реакційну зону при 330 °С з об'ємною швидкістю подачі суспензії 27 см<sup>3</sup>/год. Дослідження впливу температури на перебіг каталітичної гідротермальної газифікації водної суспензії бурого вугілля виконували під тиском 24,0 МПа (надкритичний) в діапазоні 260–450 °С.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Експериментально встановлено, що гідротермальна газифікація бурого вугілля за низького тиску і відсутності каталізаторів починається при 200–250 °С з утво-

Таблиця 2. Енергії зв'язку (E<sub>зв</sub>, еВ) остовних електронів для різних фаз у складі пасивованого АНМ каталізатора [46]

Електронний рівень	E <sub>зв</sub> , еВ	Сполука	Довідкові дані [47, 48]	Атомна частка елементів, %	Склад приповерхневого шару каталізатора
Ni 2p	856,3	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	856,3	2,8	Ni <sub>2,8</sub> Mo <sub>16,3</sub> Al <sub>12,3</sub> O <sub>68,6</sub>
Mo 3d	229,3	MoO <sub>2</sub>	229,2	16,3	
	230,6	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	230,8		
	232,6	MoO <sub>3</sub>	232,6		
Al 2p	74,3	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,2	12,3	
O 1s	531,6	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,6	68,6	
		Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,5		
		MoO <sub>3</sub>	531,9		



**Рис. 1.** Принципова технологічна схема установки гідротермальної газифікації вугілля за надкритичних умов: 1 – ємності подачі сировини; 2 – рівнемір; 3 – насос високого тиску; 4 – клапан зворотний; 5 – манометри; 6 – реактор газифікації; 7 – холодильник; 8 – регулятори тиску; 9 – сепаратор; 10 – лічильник газовий; 11 – ємність збору рідкого каталізата і твердої фази.

ренням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (34) і  $CO_2$  (66). З підвищенням тиску температура початкових швидкостей газифікації зсувається в ділянку  $300\text{--}320^\circ\text{C}$  з утворенням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (9–12),  $CH_4$  (8–10) і  $CO_2$  (78–83). Виконаним дослідженням газифікації при  $330^\circ\text{C}$  показано (рис. 2), що при переведенні тиску із субкритичної в надкритичну ділянку (на рис. 2 відокремлено пунктиром) наростала швидкість утворення водню у 20 разів (рис. 2, а),  $CO_2$  – майже на 2 порядки (рис. 2, б) і суттєво зростала швидкість утворення метану (рис. 2, в). За усіх досліджених тисків у газоподібному продукті не утворювався монооксид вуглецю. Підвищення тиску забезпечувало прискорення перетворення вуглецю на діоксид вуглецю і метан з 0,27 до 23,5 мг/год (у 78 разів), тобто майже на 2 порядки посилювало його конверсію, але призводило до значного зниження мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  отриманого газу – практично у 5 разів (рис. 2, з).

Показано, що додавання до реакційної суміші при  $330\text{--}340^\circ\text{C}$  біфункціонального алюмонікельмолібденового каталізатора (рис. 3, а, крива 2) підвищило швидкість утворення водню порівняно з некаталітичною газифікацією на 10 % (рис. 3, а, крива 1) і практично не впливало на швидкість утворення метану (рис. 3, в, криві 2 і 1 відповідно). Підвищення температури процесу прискорило утворення водню у 8 разів і метану у 6 разів. Що ж до діоксиду вуглецю, то його утворення прискорювалось за субкритичної і гальмувалось за надкритичної температури (рис. 3, б). Необхідно зауважити, що в газовому продукті відсутній в межах детектування газохроматографічним методом монооксид вуглецю. Сліди CO зареєстровано за температури

газифікації понад  $500^\circ\text{C}$ .

Введення каталізаторів лужної природи (рис. 3, а, криві 3 і 4) змінило профілі кривих в надкритичній ділянці. Зокрема, швидкість утворення водню в присутності гідроксидів натрію і кальцію при  $455^\circ\text{C}$  (рис. 3, а, криві 3 і 4 відповідно) зростала до 2 і 5 разів порівняно з газифікацією на АНМ (крива 2). Максимальне значення швидкості утворення водню на  $Ca(OH)_2$  досягло 20,5 мг/год. Подібну ситуацію спостерігали і в реакції метанування (рис. 3, в): у присутності гідроксиду кальцію при  $455^\circ\text{C}$  швидкість утворення метану зростала у 5 разів порівняно з газифікацією на АНМ. Разом з тим, введення гідроксидів кальцію (рис. 3, б, крива 4) і натрію (крива 3) порівняно з кислотним процесом різко пригнічувало утворення діоксиду вуглецю за субкритичної температури і різко прискорювало його утворення за надкритичної.

Розрахунок мольного співвідношення водню до діоксиду вуглецю  $H_2:CO_2$  показало, що використання каталізаторів дає змогу підвищити його з 0,1 до 0,6 ще в субкритичній ділянці при  $330^\circ\text{C}$  (рис. 3, з). Можна передбачити, що підвищення температури газифікації в присутності каталізаторів на  $30\text{--}40^\circ$  дасть можливість отримувати газ із мольним співвідношенням  $H_2:CO_2 \approx 1$  при  $360^\circ\text{C}$  без переходу у надкритичний температурний режим.

Здійснення процесу за надкритичної температури ( $450^\circ\text{C}$ ) з використанням лужних каталізаторів створило передумови для отримання газу з мольним співвідношенням  $H_2:CO_2$  близько 2. Одержуваний газ може бути використаний як сировина для процесів отримання спиртових компонентів синтетичних моторних

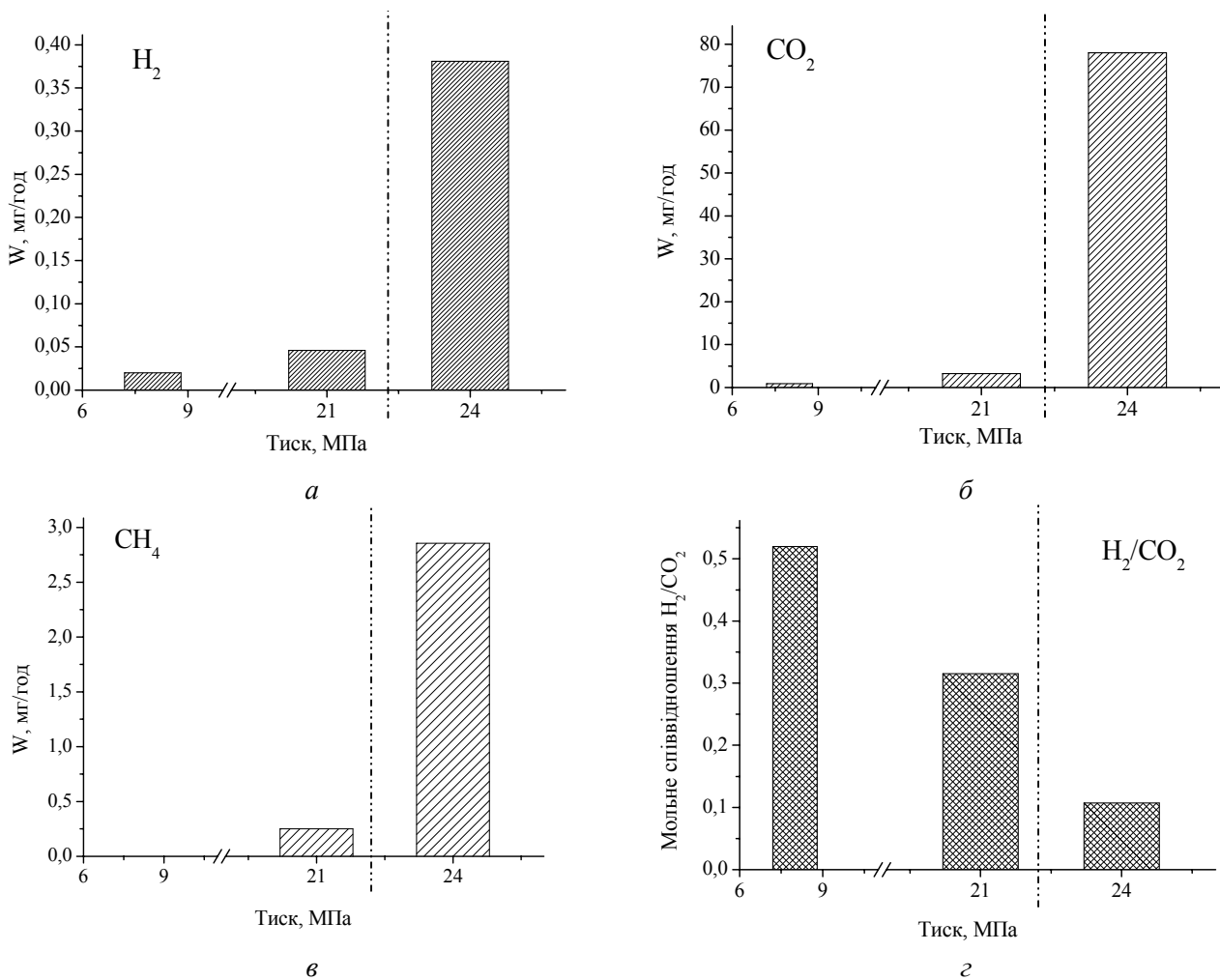


Рис. 2. Залежність швидкості утворення водню (а), діоксиду вуглецю (б) і метану (в), а також величини мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  (г) від тиску при некаталітичній конверсії суспензії бурого вугілля

палив. Перевагою надкритичної конверсії є те, що газ знімається під високим тиском і не потребує очищення від сполук сірки та азоту, які видаляються з надкритичною водою.

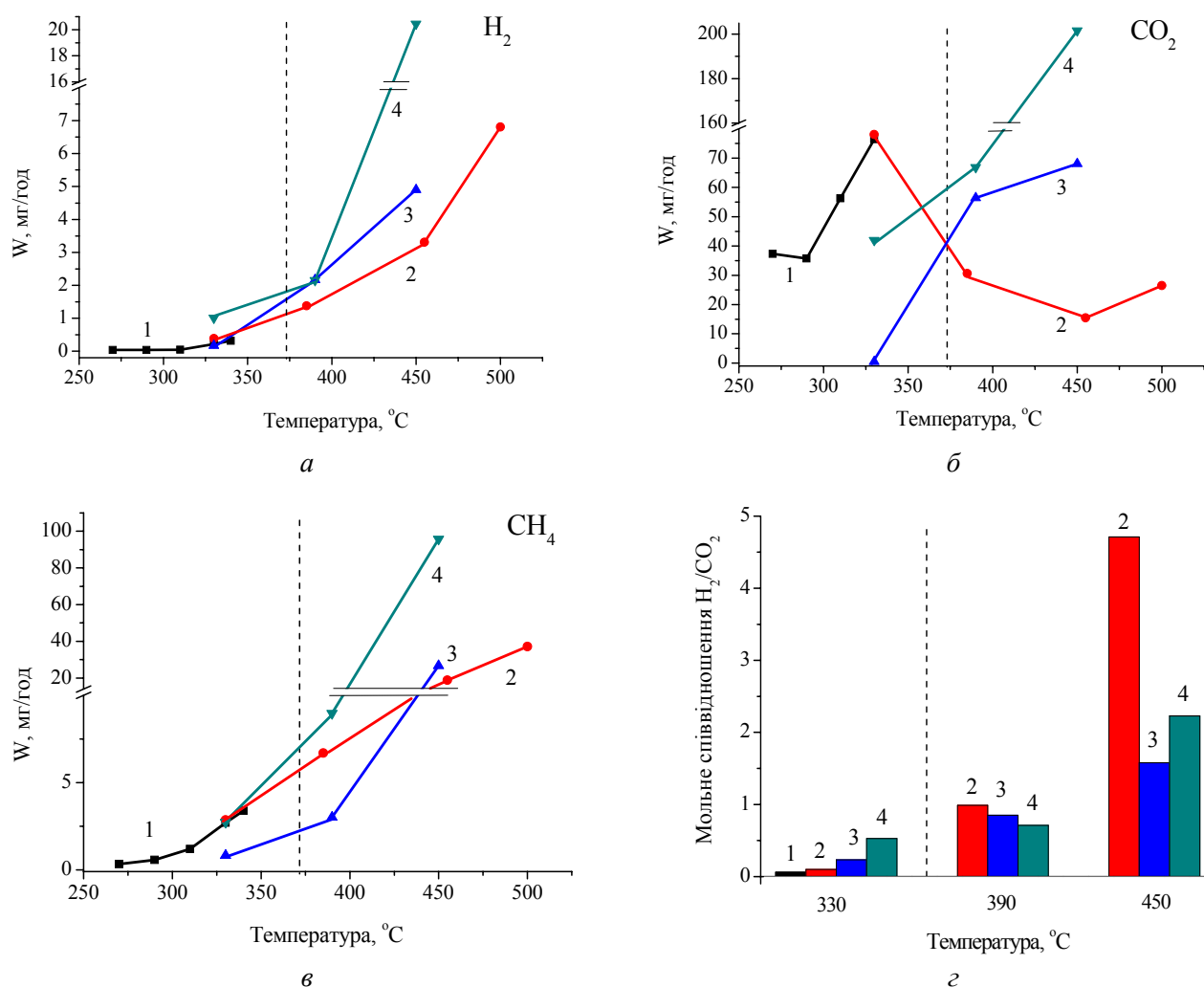
Застосування алюмонікельмолібденового каталізатора в надкритичній ділянці за температур понад  $400\text{ }^\circ\text{C}$  підвищило мольне співвідношення  $H_2:CO_2$  до 5. Можна передбачити, що таке різке підвищення мольного співвідношення відбулося за рахунок впливу металічної складової біфункціонального каталізатора, але з'ясування механізму такого впливу ще потребує додаткових досліджень. Отриманий газ може бути використаний як сировина для цільового одержання водню. Утворення за умов знижених температур  $CO_2$ , розчинного у воді, за відсутності  $CO$  дає змогу легко відокремити його від продуктів процесу і отримувати досить чистий водень.

#### Висновки

Встановлено, що гідротермальна газифікація бурого вугілля за низького тиску у відсутності каталізаторів

починається при  $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  з утворенням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (34) і  $CO_2$  (66). З підвищенням тиску температура початкових швидкостей газифікації зсувається в ділянку  $300\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$  з утворенням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (9–12),  $CH_4$  (8–10) і  $CO_2$  (78–83). Виявлено, що нарощування тиску до  $24,0\text{ МПа}$  при  $330\text{ }^\circ\text{C}$  підвищує загальну швидкість перетворення вуглецю у 78 разів зі зниженням мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  до 5 разів.

Задовільних швидкостей утворення водню і метану можна досягти вже в процесі некаталітичної парової газифікації вугілля в разі переведення процесу в надкритичну температурну ділянку. Застосуванням каталізаторів лужної природи можна дещо знизити робочу температуру в бік критичної точки. Показано, що в діапазоні температур  $330\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  за надкритичного тиску  $24,0\text{ МПа}$  найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю ( $20,44$ ;  $95,73$ ;  $201,56\text{ мг/год}$  відповідно) досягаються при  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  в присутності  $Ca(OH)_2$ . Отриманий газ має склад, об. частка, %:  $H_2$  –



**Рис. 3.** Вплив каталізаторів на швидкість утворення водню (а), діоксиду вуглецю (б), метану (в) і мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  (г) у газифікації бурого вугілля за надкритичного тиску: 1 – без каталізатора; 2 – алюмінієво-молібденовий (мас. частка 10 %); 3 – NaOH (5 %); 4 –  $Ca(OH)_2$  (10 %)

45–49,  $CH_4$  – 28–30 і  $CO_2$  – 21–27 і мольне співвідношення  $H_2:CO_2$  рівне 2. Одержаний газ може бути використаний як сировина для процесів отримання спиртових компонентів синтетичних моторних палив. Перевагою надкритичної конверсії є те, що газ знімається під високим тиском і не потребує очищення від сполук сірки та азоту, які видаляються з надкритичною водою.

1. Kruse A., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **47**, 391–399.
2. Zhang L., Xu Ch., Champagne P., *Energy Convers. and Manag.*, 2010, **51**, 969–982.
3. Guo Y., Wang S.Z., Xu D.H. et al., *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 2010, **14**, 334–343.
4. Кузнецов Б.Н., *Рос. хим. журн.*, 2003, **47** (6), 83–91.
5. Кузнецов Б.Н., *Соросов. образов. журн.*, 1996,

(12), 47–55.

6. Onwudili J.A., Williams P.T., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 5645–5656.
7. Bjorklund A., Melaina M., Keoleian G., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26** (11), 1209–1221.
8. Bhandarkar P.G., *Chem. Ind. Dig.*, 2001, **14** (3), 62–71.
9. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К., *Синтезы на основе оксидов углерода*, Москва, Химия, 1987.
10. Беляев А.А., *Газификация высокозольных топлив в кипящем слое*, Москва, МЭИ, 2006.
11. Бабаходжаев Р.П., Юнусов Б.Х., Рахманов Н.М., *Горение твердого топлива: сб. докл. VI всерос. конф., 8–10 нояб. 2006*, Новосибирск, Т. 2, 20–27.
12. Franck E.U., *Endeavour*, 1968, **27**, 55–59.
13. Meyer C.A., McClintock R.B., Silvestri G.J., Spencer R.C., Jr., *ASME Steam Tables—Thermodynamic and Transport Properties of Steam*, New York, Amer. Soc. Mech. Eng., 1992.

14. Marshall W.L., Franck E.U., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, **10**, 295–304.
15. Franck E.U., Rosenzweig S., Christoforakos M., *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1990, **94**, 199–203.
16. Tester J.W., Marrone A., DiPippo M.M. et al., *J. Supercrit. Fluids*, 1998, **13**, 225–240.
17. Weingartner H., Franck E.U., *Angew. Chem (Int. Ed. Engl.)*, 2005, **44**, 2672–2692.
18. Heilig M., Franck E.U., *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1990, **94**, 27–35.
19. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю. и др., *XTT*, 2007, (6), 6–14.
20. Kruse A., Dinjus E., *J. Supercritical Fluids*, 2007, **39**, 362–380.
21. Solomon P.R., Hamblen D.G., Yu Z.Z., *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1989, **34** (4), 1280–1289.
22. Tomishige K., Asadullah M., *Progress in Catalysis Research., Ed. L.P. Bevy*, Nova Sci. Publi., Inc., 2005, 1–39.
23. Fushimi C., Goto M., Tsutsumi A. et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, **70**, 185–197.
24. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., *Chem. Sustainable Dev.*, 1996, **4**, 419–425.
25. Orio A., Corella G., Narvaez I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 3800–3808.
26. Ohtsuka Y., Tamai Y., Tomita A., *Energy Fuels*, 1987, **1**, 32–36.
27. Ohtsuka Y., Asami K., *Catal. Today*, 1997, **39**, 111–125.
28. Carazza J., Tysoe W.T., Heinemann H., Somorjai G.A., *J. Catal.*, 1985, **96**, 234–241.
29. Amar M. P., Corella J., Delgado J., Laboz J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 1–10.
30. Takarada T., Tamai Y., Tomita A., *Fuel*, 1986, **65**, 679–683.
31. Ishida Y., Kumabe K., Hata K. et al., *Biomass and Bioenergy*, 2009, **33** (1), 8–13.
32. Yamamura T., Mori T., Park K.C. et al., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **51** (1), 43–49.
33. Silva I.F.L.S., *Fuel*, 1986, **65**, 1400–1403.
34. McKee D.W., *Carbon*, 1985, **23** (6), 707–713.
35. McKee D.W., *Ibid.*, 1974, **12**, 453–464.
36. Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K., *Fuel*, 1998, **77**, 1209–1219.
37. Quyn D.M., Wu H., Bhattacharya S.P., Li C.-Z., *Ibid.*, 2002, **81**, 151–158.
38. Ishida Y., Kumabe K., Hata K. et al., *Biomass and Bioenergy*, 2009, **33** (1), 8–13.
39. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008, **2**, 254–265.
40. Antal M.J., Allen S.G., Schulman D. et al., *Industr. and Eng. Chem Res.*, 2000, **39**, 4040–4053.
41. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environm. Sci.*, 2008, **1**, 32–65.
42. Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W. et al., *Appl. Catal. B: Environment*, 2005, **56**, 171–186.
43. Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, 2002, (418), 964–967.
44. Предтеченский М.Р., Пуховой М.В., *Сверхкрит. флюиды: теория и практика*, 2008, **3** (4), 52–55.
45. Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю. и др., *Там же*, 2007, **2** (4), 70–84.
46. Каменських Д.С., Дис. ... канд. хім. наук, 02.00.13, нафтохімія та вуглехімія, Київ, ІБОНХ НАН України, 2011.
47. Нефедов В.И., *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*, Москва, ХИМИЯ, 1984.
48. Charles D. Wagner, Alexander V. Naumkin et al., *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5, and 4.0*, NIST, Gaithersburg, MD, USA, 2003, [http://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx).

Надійшла до редакції 26.12.2011 р.

## Каталитическая газификация водноугольной суспензии при сверхкритическом давлении

*Р.В. Корж, В.А. Бортышевский, В.Г. Бурдейный*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Исследован процесс газификации 30 % водной суспензии бурого угля в диапазоне температур 260–450 °С и давлений 8,0–24,0 МПа в присутствии катализаторов различной природы (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>). Показано, что в температурном диапазоне 330–450 °С при сверхкритическом давлении 24,0 МПа наиболее высокие скорости образования водорода, метана и диоксида углерода (20,5; 95,73; 201,56 мг/ч соответственно) достигаются при 400–450 °С в присутствии Ca(OH)<sub>2</sub>.

## Catalytic Gasification of Aqueous Coal Suspension under Supercritical Pressure

*R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskyy, V.G. Burdeinyi*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmans'ka Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-04-95*

The gasification of aqueous brown coal suspension (mass conc. 30 %) at a temperature of 260–450 °C under a pressure of 8,0–24,0 MPa in the presence of catalysts of different nature (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) has been studied. The highest rates of hydrogen, methane and carbon dioxide formation (20,5; 95,73; 201,56 mg/h respectively) have been shown to be reached at 330–450 °C under supercritical pressure of 24,0 MPa in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>.

## Дослідження газифікації водновугільної суспензії в присутності інжекттованих гідроксилів за умов 330–450 °С і 24 МПа

*Р.В. Корж, В.А. Бортишевський, В.Г. Бурдейний*

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

Досліджено процес газифікації під тиском 24,0 МПа 30 % водної суспензії бурого вугілля в температурному діапазоні 330–450 °С в присутності каталізаторів різної природи (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) при інжекції в зону надкритичної газифікації додаткових гідроксильних іонів, отриманих поза реакційною зоною.

Однією з альтернатив нафті та газу як джерелам енергії дослідники вважають буре вугілля, запаси якого в Україні оцінюються у 7–8 млрд т. Для переробки низькосортного вугілля розроблено низку високотемпературних технологій піролізу, газифікації, гідрогенізації та зрідження, спрямованих на отримання низькомолекулярних органічних продуктів. Кожній із технологій притаманні її власні недоліки, перелік яких подано у праці [1]. Перспективною є нова технологія переробки низькосортного вугілля у вигляді його водних суспензій, яка передбачає в разі створення високого тиску і застосування каталізаторів зменшити недоліки традиційної парової високотемпературної газифікації.

Відомі дослідження газифікації водно-вугільних суспензій в діапазоні температур 350–700 °С і тисків 23–56 МПа [2–7]. Зазначені діапазони відповідають стану реакційної системи, за якого вода як складова водно-вугільної суспензії та учасник газифікації перебуває у критичному стані ( $T_{\text{крит}} = 374$  °С і  $P_{\text{крит}} = 22,1$  МПа) [8]. Вище критичної точки у води різко змінюються фізико-хімічні властивості (густина, діелектрична проникність, константа дисоціації, структура водневих зв'язків), завдяки чому зростає її реакційна здатність відносно неполярних сполук. Вода до критичної температури є джерелом іонів H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> і OH<sup>-</sup>, а вище критичної – радикалів H· і ·OH [8]. Переважання тих чи інших залежить від ступеня досягання реакційною системою критичних параметрів. Такі зміни дають змогу прогнозувати високу активність води у перетвореннях вугілля та інших вуглецевмісних речовин, які відбуваються відповідно за іонним або радикальним механізмом.

Зазначено, що додавання у зону газифікації каталізаторів лужної і лужноземельної природи дає змогу підвищити швидкість перетворення вугілля до 20 разів [5, 6]. Можна передбачити, що таке прискорення пов'язане з участю активних OH<sup>-</sup>-груп, утворених при розчиненні у воді сполук лужних металів. Разом з тим прийнято вважати, що традиційна високотемпературна паро-киснева газифікація відбувається за радикальним механізмом [9–13].

Винесені у заголовок роботи температурний діапазон 330–450 °С і тиск 24,0 МПа обрані, виходячи з міркувань, що вони перекриватимуть критичні параметри суспензії по воді, яка одночасна виступає як реагент та реакційне середовище газифікації. У досліджуваному діапазоні можливе формування каталітично активних часточок газифікації типу як іонів, так і радикалів. У зв'язку з цим конкретизація природи й структури активних часточок, їх участі в механізмі реакції дала б змогу відкрити нові шляхи пошуку каталізаторів і технологій, які забезпечували б високу конверсію вуглецю у важливі цільові газові продукти H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> тощо.

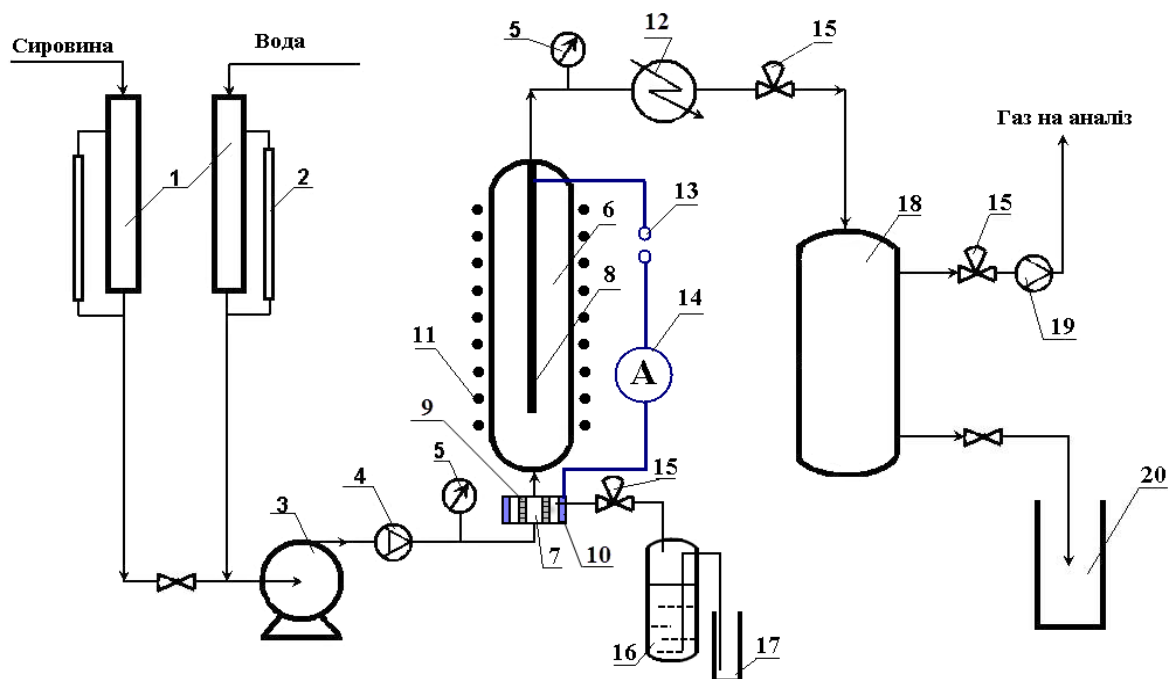
З цього і виходили при дослідженні газифікації водно-вугільної суспензії. Раніше у праці [14] показано, що помітна конверсія вуглецю спостерігається в присутності лужних і лужноземельних металів, у яких активною часточкою є OH<sup>-</sup>-група, тому й у цій роботі наведено результати газифікації, яку здійснювали за наявності в системі гідроксильних груп. Проте, на відміну від відомих досліджень [2–6], OH<sup>-</sup>-групи вводили не у складі основ або солей, а шляхом інжекції їх в реакційну зону з вертикального електролізера, де вони генерувалися в результаті електролізу води. Основним завданням даного дослідження ставилося з'ясувати еквівалентність каталітичних властивостей гідроксильних груп, які вносяться в зону газифікації у складі основних каталізаторів, і таких же груп, інжекттованих з електролізера.

### **Матеріали і методи дослідження**

Як модельну вуглецеву сировину досліджували буре вугілля Олександрійського родовища (Україна) з масовою часткою вологи 2,7 %. Масова частка органічної частини становила 72,5 %, золи – 24,8 %. Вміст елементів, мас. частка, %: С – 62,66; Н – 6,0; S – 4,96; N – 0,98; O (за залишком) – 25,4.

Вугілля у вигляді водної суспензії (мас. частка 30 %) газифікували на каталізаторах двох типів: промислових лужних – гідроксидах натрію (мас. частка NaOH 5 % до маси вугілля) і кальцію (мас. частка Ca(OH)<sub>2</sub> 10 %) і синтезованому в лабораторних умовах





**Рис. 1.** Принципова технологічна схема установки гідротермальної газифікації вугілля під тиском 24 МПа: 1 – ємності подачі сировини; 2 – рівнемір; 3 – насос високого тиску; 4 – клапан зворотний; 5 – манометри; 6 – реактор газифікації; 7 – електролізер; 8 – анод; 9 – протонопровідна мембрана; 10 – катод; 11 – піч реактора; 12 – холодильник; 13 – блок живлення електролізера; 14 – амперметр; 15 – регулятори тиску; 16 – гідрозакрив; 17 – технологічна ємність; 18 – сепаратор; 19 – лічильник газовий; 20 – ємності збору рідкого каталізатору і твердої фази

біфункціональному – алюмонікельмолібденовому (мас. частка АНМ 10 %).

Методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) показано, що у зразках АНМ окисно-відновна складова представлена оксидом нікелю  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , кислотна – оксидами молібдену  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  та алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15].

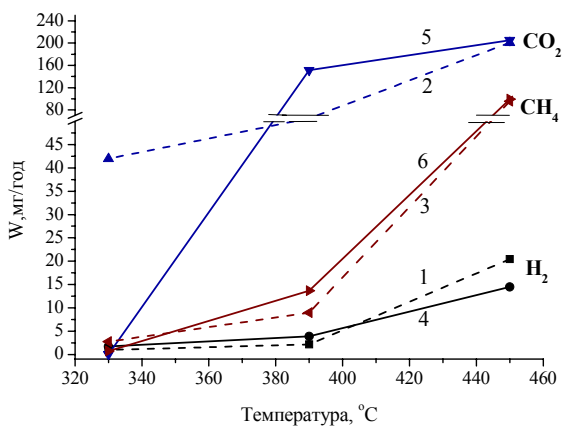
Дослідження газифікації водної суспензії вуглецевої сировини виконували на лабораторній установці проточного типу з інжекцією гідроксилів (рис. 1). Реактор (6) об'ємом  $250 \text{ см}^3$  попередньо завантажували водно-вугільною суспензією з доданим каталізатором, після чого його герметизували. До реактора крізь елек-

тролізер (7) подавали воду знизу вгору за допомогою насосу (3) до стиснення реакційної суміші до 24 МПа. Надалі тиск підтримували сталим регулятором тиску (15).

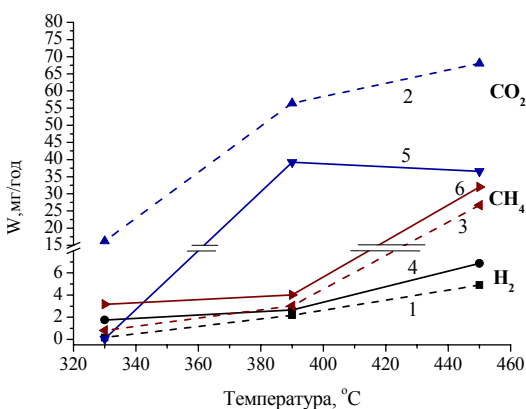
Реактор нагрівали до запланованої температури (звичайно  $320\text{--}330 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при подачі води (витрати  $\leq 10 \text{ см}^3/\text{год}$ ) і включали електролізер (7) вертикального типу, підключений з мінімальним мертвим об'ємом знизу до входу у реактор. Водно-вугільну суспензію піддавали гідротермальній конверсії, а утворювані продукти витіснялися водою, яка подавалась протягом години у сепаратор (16). Звідти щогодини всю газову фазу відбирали на газо-хроматографічний аналіз, а сус-

**Таблиця 1.** Розрахунок швидкості подачі гідроксильних груп, генерованих із каталізаторів та в електролізері

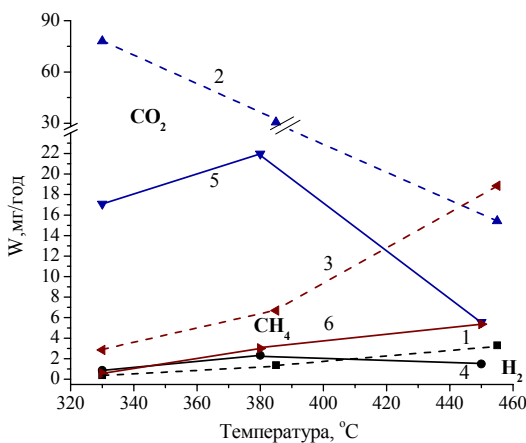
Каталізатор	Швидкість подачі $\text{OH}^-$ , шт./с, внесених із каталізатором	Температура, $^\circ\text{C}$	Струм електролізу, А	Швидкість подачі $\text{OH}^-$ , шт./с, генерованих в електролізері	Частка інжекттованих $\text{OH}^-$ , %
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10 %)	$5,23 \cdot 10^{18}$	330	0,039	$2,46 \cdot 10^{17}$	4,70
		390	0,0088	$5,54 \cdot 10^{16}$	1,05
		450	0,0015	$9,44 \cdot 10^{15}$	0,18
NaOH (5 %)	$2,42 \cdot 10^{18}$	330	0,04	$2,52 \cdot 10^{17}$	10,41
		390	0,031	$1,95 \cdot 10^{17}$	8,05
		450	0,007	$4,41 \cdot 10^{16}$	1,79
АНМ (10 %)	—	330	0,0205	$1,29 \cdot 10^{17}$	100
		390	0,0226	$1,42 \cdot 10^{17}$	100
		450	0,0098	$6,17 \cdot 10^{16}$	100



а



б



в

**Рис. 2.** Швидкість утворення газових продуктів при газифікації водної суспензії бурого вугілля в присутності  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (а),  $\text{NaOH}$  (б) АНМ (в). Переривчасті лінії – без інжекції гідроксилів: 1 –  $\text{H}_2$ ; 2 –  $\text{CO}_2$ ; 3 –  $\text{CH}_4$ . Суцільні лінії – при інжекції гідроксилів: 4 –  $\text{H}_2$ ; 5 –  $\text{CO}_2$ ; 6 –  $\text{CH}_4$ .

пензію скидали з апарату без аналізу. Тривалість роботи реактора без перезавантаження становила 7–8 год.

Вода іонізувалася в анодній частині електролізера, відокремленій від катодної протонопровідною мембраною типу Nafion-400. З катодного боку щогодини кількісно відбирали водневмісний газ на аналіз. Гідроксильні групи окиснювалися на аноді з нержавіючої сталі діаметром 5 мм, розміщеному в реакторі коаксія-

льно з ізолюваним струмовиводом зверху реактора. На катод і анод через блок живлення Б5–50 (13) в усіх дослідках подавали напругу 5 В, отримуваний струм іонізації реєстрували амперметром ВМ859СF (14). Кількість гідроксильних іонів, поданих у реактор, розраховували за відомою формулою розрахунку виходу за величиною сили струму. Отримані результати співвідносили з кількістю виділеного в катодній частині водню. Розбіжність між розрахунковим і практичним значеннями не перевищувала 20 %.

#### Результати досліджень та їх обговорення

У таблиці подано розраховану швидкість подачі двох типів гідроксильних груп – внесених у зону газифікації з катализатором та інжекттованих з електролізера (за струмом) – за витрат водно-вугільної суспензії  $27 \text{ см}^3/\text{год}$ . При розрахунку даних для лужних катализаторів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (мас. частка 10 %) і  $\text{NaOH}$  (мас. частка 5 %) приймали ступінь дисоціації, рівний 100 %. Із наведених даних видно, що швидкість інжекції гідроксильних груп з електролізера на 1–2 порядки нижча, ніж швидкість їх утворення з катализаторів (наприклад, відповідно  $2,46 \cdot 10^{17}$  і  $5,23 \cdot 10^{18}$  для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $2,52 \cdot 10^{17}$  і  $2,42 \cdot 10^{18}$  для  $\text{NaOH}$  при  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Частка гідроксильних груп для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за рахунок інжекції для основних катализаторів сягала 4,70 % і  $\text{NaOH}$  – 10,41 % за нижчої дослідженої температури ( $330 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а з підвищенням температури до  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  частка інжекттованих гідроксилів знижувалась до 0,18 і 1,79 % відповідно.

Для алюмонікельмолібденового катализатора (мас. частка 10 %), який має поверхневі гідроксильні кислотної природи, інжекттовані гідроксильні групи являли собою єдиний тип активних часточок лужної природи, їх частка становила 100 % (таблиця). Такий спосіб створення лужного середовища надав би можливості уточнити ідентичність впливу інжекттованих гідроксильних груп на активність основних катализаторів і оцінити їх питому активність у випадку застосування кислотного катализатора. Згідно з означеними передумовами, незначна кількість інжекттованих гідроксильних груп не повинна була вплинути на активність основних катализаторів, водночас активність катализатора АНМ повинна була помітно зрости.

На рис. 2, а представлено результати газифікації водно-вугільної суспензії в присутності катализатора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . З наведених даних видно, що швидкість утворення отримуваних газів (водень – крива 1, діоксид вуглецю – 2, метан – 3) без інжекції гідроксилів зростає з підвищенням температури. Для усіх кривих чітко виявляється перегин у точці при  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ , у якій може відбуватися перехід реакційної суміші у критичний стан. Інжекція гідроксилів практично не впливала на швидкість утворення газів (криві 4–6).

Для газифікації водно-вугільної суспензії у присутності катализатора  $\text{NaOH}$  без інжекції гідроксилів (рис. 2, б, криві 1–3) залежності швидкостей газоутворення з підвищенням температури мали аналогічний вигляд з

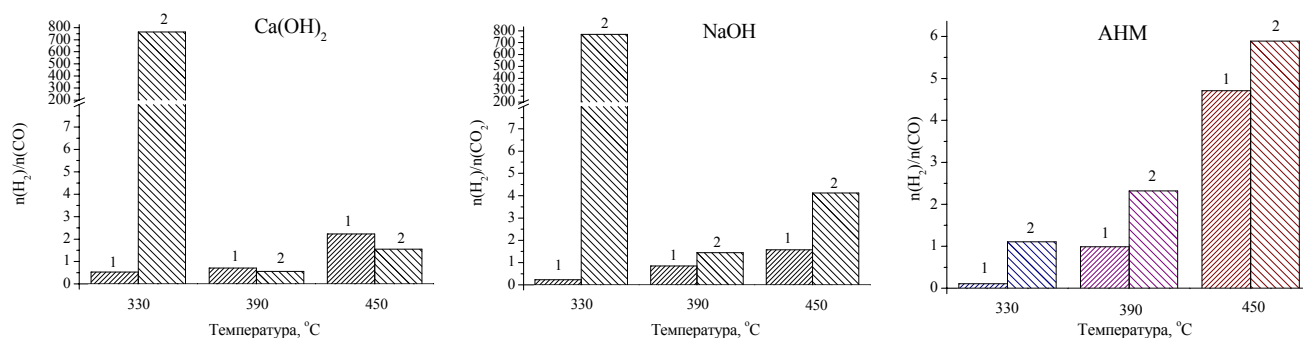


Рис. 3. Мольне співвідношення  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  за наявності  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , NaOH і АНМ при 330, 390 і 450 °С: 1 – без інжекції гідроксилів; 2 – з інжекцією гідроксилів

характерним перегином у точці при 390 °С, але за абсолютними значеннями швидкості утворення газів нижчі, ніж для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Для водню це зниження становило 4 рази, а для діоксиду вуглецю (крива 2) – 3 рази. Зменшення кількості  $\text{CO}_2$  у продуктах у випадку використання гідроксиду натрію порівняно з гідроксидом кальцію не узгоджується з відомим фактом про те, що з використанням  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  частина діоксиду вуглецю буде виводитися з реакційного середовища у вигляді твердого кальциту, а відтак, і кількість утворюваного газоподібного  $\text{CO}_2$  буде нижчою. Інжекція гідроксильних груп у систему водно-вугільна суспензія–NaOH забезпечила незначний приріст швидкості водню і метану (криві 4 і 6) і гальмувала утворення діоксиду вуглецю (крива 5). Зниження швидкості утворення  $\text{CO}_2$  при 450 °С досягло 2 разів. Абсолютні значення швидкості утворення  $\text{CO}_2$  і  $\text{CH}_4$  в присутності NaOH майже вдвічі нижчі, ніж у випадку використання  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Газифікація водно-вугільної суспензії з каталізатором АНМ без інжекції гідроксильних груп значно відрізняється від випадку застосування лужних каталізаторів (рис. 2, в). По-перше, в присутності АНМ значно знижувалась загальна швидкість газифікації. По-друге, з підвищенням температури з 330 до 450 °С за наявності в системі твердого каталізатора кислотного типу швидкість утворення  $\text{CO}_2$  знижувалась у 5 разів (крива 2), швидкість утворення метану зростала у 6,6 разів (крива 3) і до 10 разів монотонно зростала швидкість утворення (крива 1).

Інжекція гідроксилів прискорювала швидкість утворення водню в діапазоні температур 320–375 °С, забезпечувала максимум швидкості при 380 °С, а за вищої температури повільно гальмувала (рис. 2, в, крива 4). Інжекція ОН призводила до помітного зниження швидкостей реакцій утворення  $\text{CO}_2$  і  $\text{CH}_4$  за температури 450 °С порівняно з режимом без інжекції (криві 5 і 6 проти 2 і 3).

Для газів, отриманих в присутності усіх досліджених каталізаторів в режимах без інжекції і з інжекцією гідроксилів, розраховували мольне співвідношення водень:діоксид вуглецю (рис. 3), яке є критерієм оцінки

отриманого газу як вихідної сировини одержання синтетичних моторних палив. Показано, що додавання алюмонікельмолібденового каталізатора в зону газифікації за температур вище 400 °С дає змогу отримувати газ із мольним співвідношенням  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  до 5, який може бути використаний як сировина для цільового одержання водню. При введенні лужних каталізаторів здійснення газифікації при 450 °С створює передумови для отримання газу з мольним співвідношенням  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  близько 1–2. Газ може бути використаний як сировина для процесів одержання спиртових компонентів синтетичних моторних палив. Спільним для двох представників лужних каталізаторів під час інжекції гідроксилів у зону газифікації водно-вугільної суспензії є різке гальмування утворення  $\text{CO}_2$  в докритичній ділянці температур, що дає змогу отримувати газ з об'ємною часткою водню до 80–90 %.

#### Висновки

Досліджено газифікацію під тиском 24,0 МПа 30 % водної суспензії бурого вугілля у широкому температурному діапазоні в присутності каталізаторів кислотної і лужної природи. Показано, що швидкість газифікації різко зростала в досліджуваній ділянці 380–450 °С з використанням лужних рідких каталізаторів, що пов'язано з переходом реакційної системи у критичний стан. У разі використання суспензії з твердим кислотним каталізатором перехід у критичну ділянку був не такий помітний. У діапазоні температур 330–450 °С найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю (20,44; 95,73; 201,56 мг/год відповідно) досягали при 400–450 °С в присутності  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (мас. частка 10 %).

Експериментально показано, що інжекція ОН дещо знижує загальну конверсію процесу газифікації. Негативний вплив інжекції і високий вміст діоксиду вуглецю в присутності  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  порівняно з NaOH суперечать гіпотезі про гідроксильний іон як активну часточку газифікації. Такими активними часточками, відповідальними за каталіз газифікації, можуть бути катіони  $\text{M}^{+n}$  ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ). Перевірка цього припущення потребує додаткових експериментів. Продовження робіт у пода-

ному напрямку зумовлює і зростаючий інтерес до використання отримуваних газів процесу газифікації складу, об. частка, %:  $H_2$  – 45–49,  $CH_4$  – 28–30 і  $CO_2$  – 21–27 для виробництва синтетичних моторних палив (ДМЕ, бензину), метанолу і водню.

1. Williams R.B., Jenkins B.M., Nguyen D., *Solid Waste Conversion, A Review and Database of Current and Emerging Technologies*, Final Report, California Integrated Waste Management Board, Interagency Agreement, IWM-C0172, December, 2003.
2. Carazza J., Tysse W.T., Heinemann H., Somorjai G.A., *J. Catal.*, 1985, **96**, 234–241.
3. Takarada T., Tamai Y., Tomita A., *Fuel*, 1986, **65**, 679–683.
4. Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K., *Fuel*, 1998, **77**, 1209–1219.
5. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008, **2**, 254–265.
6. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environm. Science*, 2008, **1**, 32–65.
7. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю. и др., *XIT*, 2007, (6), 6–14.
8. Kruse A., Dinjus E., *J. Supercritical Fluids*, 2007, **39**, 362–380.
9. Solomon P.R., Hamblen D.G., Yu Z.Z., *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1989, **34** (4), 1280–1289.
10. Solomon P.R., Hamblen D.G., Yu Z.Z., Serio M.A., *Fuel*, 1990, **69**, 754–760.
11. Serio M.A., Solomon P.R., Yu Z.Z., Deshpande, G.V., *Int. Conf. on Coal Science*, Japan, 1989, 10.
12. Tomishige K., Asadullah M., *Progr. Catal. Res.*, Ed. L.P. Bevy, Nova Sci. Publ., Inc., 2005, 1–39.
13. Fushimi C., Goto M., Tsutsumi A. et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, **70**, 185–197.
14. Р.В. Корж, В.А. Бортишевський, В.Г. Бурдейний, *Каталіз і нефтехімія*, 2012, **21**, в друці.
15. Каменських Д.С., *Дис. .... канд. хім. наук*, Київ, 2011.

Надійшла до редакції 26.03.2012 р.

## **Исследование газификации водно-угольной суспензии в присутствии инжесктированных гидроксидов при 330–450 °С и 24 МПа**

*Р.В. Корж, В.А. Бортышевский, В.Г. Бурдейный*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Исследован процесс газификации под давлением 24 МПа 30 % водной суспензии бурого угля в температурном диапазоне 330–450 °С в присутствии катализаторов различной природы (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) при инъекции в зону сверхкритической газификации дополнительных гидроксильных ионов, получаемых вне реакционной зоны.

## **Study of gasification of Aqueous Coal Suspension in the Presence of Injected Hydroxyl Groups at 330–450 °C and under 24 MPa**

*R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskyy, V.G. Burdeinyi*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmans'ka Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-04-95*

The gasification of aqueous brown coal suspension (mass conc. 30 %) at a temperature of 330–450 °C under 24 MPa in the presence of catalysts of different nature (Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH and NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has been studied under the injection of additive hydroxyl ions generated outside the reaction zone into zone of supercritical gasification.

## Особенности смесевых дизельных топлив

*Е.Б. Шевченко<sup>1</sup>, А.М. Данилов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,  
Украина, 49005 Днепропетровск, просп. Гагарина, 8; тел/факс: (0562) 47-33-16,

<sup>2</sup>ВНИИ НП,

Россия, 111116 Москва, ул. Авиамоторная, 6; тел.: +7(985)231-0942

Исследовано влияние рапсметилового эфира на эксплуатационные характеристики негидроочищенного и гидроочищенного дизельных топлив. Показано, что добавки РМЭ улучшают воспламеняемость, смазочные и низкотемпературные свойства нефтяного топлива. Это в принципе позволяет отказаться от использования соответствующих присадок при производстве малосернистых дизельных топлив, удовлетворяющих современным европейским требованиям.

Дизельные топлива, удовлетворяющие современным европейским требованиям, характеризуются малым и ультрамалым содержанием серы (соответственно менее 50 и 10 ppm), достаточно высоким цетановым числом (не ниже 51), отвечающим требованиям современных двигателей, и низкотемпературными свойствами, удовлетворяющими условиям окружающей среды. Производство таких топлив заключается в глубокой гидроочистке прямогонных и вторичных дизельных фракций с последующим добавлением специальных присадок: противоизносных, которые компенсируют потерю смазочных свойств из-за удаления соединений серы, промоторов воспламенения и депресорно-диспергирующих присадок. Кроме того, в соответствии с директивой Евросоюза по биотопливу 2003/30/ЕС, не менее 5 % топлива по объему должно производиться из возобновляемых источников. В действительности за рубежом находят применение топлива Б-5, Б-20, Б-70 и даже Б-100, содержащие соответственно 5, 20, 70 и 100 % биодизеля. Под биодизелем понимают моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемые из растительных или животных масел. Использование биодизеля расширяет ресурсы топлив для двигателей внутреннего сгорания, а в некоторых случаях и улучшает их эксплуатационные свойства.

Для Украины, не располагающей достаточными нефтяными ресурсами, но обладающей большим сельскохозяйственным потенциалом, биодизельные топлива представляют практический интерес. После принятия Закона “Об альтернативных видах жидкого и газового топлива” от 14.01.2000 г. в стране была разработана программа “Украинский биодизель” [1], в соответствии с которой проведены исследования, показавшие принципиальную возможность использования биодизеля на эксплуатирующейся технике. Пока биодизель дороже нефтяных топлив, но полагают [2], что при поддержке государства его использование может быть выгодным. Установлено также [3], что смесевое биодизельное топливо может с успехом применяться на существующих дизельных двигателях при условии их небольшой перерегулировки. Однако эти выводы сделаны по результатам краткосрочных стендовых испытаний. Влияние биодизеля на ресурс работы двигателя и топливной аппаратуры, а также стабильность самого смесевоего топлива в течение длительного хранения изучены недостаточно. В то же время есть данные, свидетельствующие о некоторых нежелательных моментах, например образовании вязких смолистых отложений на фильтре [4], отрицательном влиянии на уплотнительные материалы и т. д.

Ответ на эти вопросы может быть получен в ре-

Таблица 1. Характеристики дизельных фракций

Показатели	Негидроочищенная фракция	Гидроочищенная фракция
Цетановое число	46	51
Температура застывания, °С	-23	-17
Температура предельной фильтруемости, °С	-7	-3
Содержание серы, ppm	4985	40
Средний диаметр пятен износа, мкм	396	550
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	1,8	1,5

Таблица 2. Основные характеристики рапсметилового эфира

Показатели	Значение
Цетановое число	55
Температура застывания, °С	-12
Температура предельной фильтруемости, °С	-9
Содержание серы, ppm	1000
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	0,7

зультате достаточно длительных стендовых испытаний на двигателях, составляющих основу дизельного парка страны, а также эксплуатации под наблюдением по специальным программам. Однако такие испытания дорогие и продолжительные, так как требуют большого количества статистических данных. Паллиативный путь заключается в исследовании основных свойств смесевых топлив по сравнению со стандартными топливами нефтяного происхождения, которые с успехом используются на практике. Некоторые принципиальные результаты исследований в этом направлении приведены в настоящей статье.

Смесевые топлива готовили путем добавки рапсметилового эфира (РМЭ) к прямогонным дизельным фракциям с пределами выкипания 180–365 °С, взятым до и после гидроочистки. Гидроочищенная фракция представляет собой основу стандартного дизельного топлива летнего вида. Характеристики этих фракций до и после гидроочистки резко различаются между собой (табл. 1). В результате гидроочистки не только удаляются сернистые соединения, но в некоторой степени изменяются групповой и химический состав топлива, что приводит к изменению его эксплуатационных характеристик. С удалением серы ухудшаются

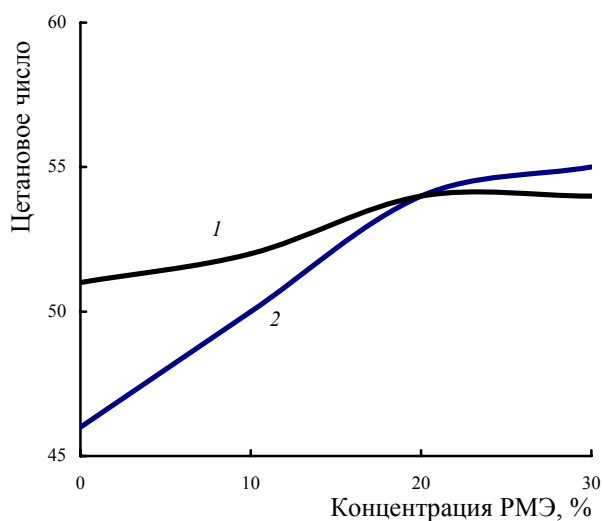


Рис. 1. Влияние добавки РМЭ на цетановое число негидроочищенной (1) и гидроочищенной (2) дизельной фракции

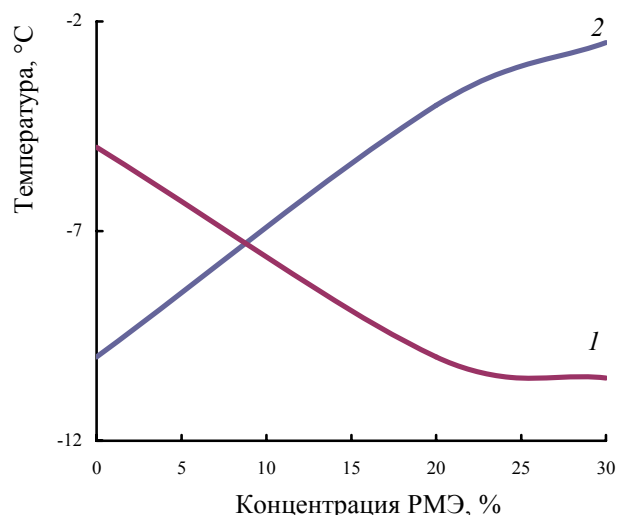


Рис. 2. Влияние добавки РМЭ на предельную температуру фильтруемости прямогонного гидроочищенного (1) и негидроочищенного (2) топлив

смазывающие свойства топлива, поэтому приходится добавлять в них специальные противоизносные присадки. Воспламеняемость топлива после гидроочистки, напротив, улучшается вследствие частичного удаления ароматических соединений. Кроме того, топливо, подвергнутое гидроочистке, обычно характеризуется худшими низкотемпературными свойствами по сравнению с негидроочищенным. Это объясняется изменением молекулярно-массового распределения высокоплавких парафинов в процессе гидроочистки [5].

Характеристики дизельных фракций и РМЭ, представлены в табл. 1 и 2.

Ниже обсуждаются результаты исследования основных эксплуатационных свойств смесевых топлив.

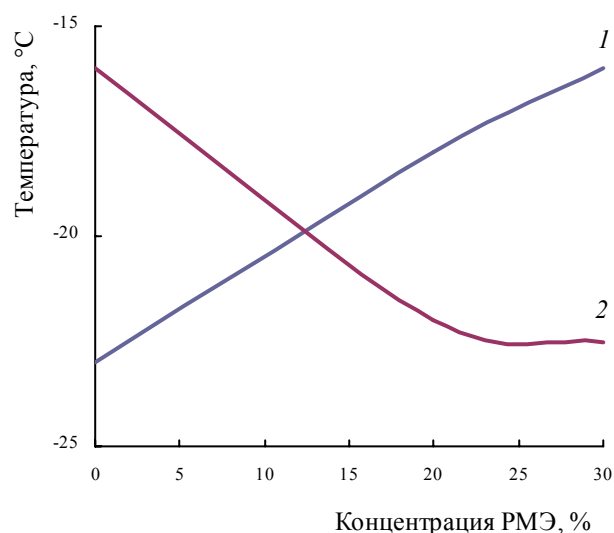


Рис. 3. Влияние добавки РМЭ на температуру застывания прямогонного гидроочищенного (1) и негидроочищенного (2) топлив

Таблица 3. Депрессия температуры застывания дизельных топлив с добавками РМЭ и депрессорных присадок (концентрация присадок – 0,05 %)

Присадка	Топливо негидроочищенное с добавкой РМЭ, %					Топливо гидроочищенное с добавкой РМЭ, %				
	0	20	30	40	50	0	20	30	40	50
На основе ВЭС	7	10	11	5	4	14	7	8	7	5
На основе ПМА	0	5	2	3	2	2	2	2	1	2

*Воспламеняемость.* Сведения из разных источников о цетановом числе (ЦЧ) биодизеля различаются, но общим мнением является то, что ЦЧ эфиров жирных кислот выше, чем дизельных фракций. Можно полагать, что в среднем оно близко к 55. Нами установлено, что при добавке РМЭ к прямогонной дизельной фракции в пределах до 20 %, ЦЧ возрастает линейно (рис. 1), а затем стабилизируется на значении 54–55 ед. Интересно отметить, что в смеси с негидроочищенным топливом ЦЧ растёт быстрее, чем с гидроочищенным. Как известно, добавки промоторов воспламенения действуют наоборот: чем выше ЦЧ исходного топлива, тем сильнее проявляется эффект. Различие можно объяснить тем, что РМЭ не представляет собой присадку, повышающую ЦЧ, а является просто высокоцетановым компонентом. В любом случае добавка РМЭ в концентрации около 30 % дает возможность достичь значения ЦЧ = 55, что удовлетворяет требованиям Евро-5, а использование специальных присадок не требуется.

*Низкотемпературные свойства.* Влияние добавки РМЭ в исследованных образцах также было различным. Добавка РМЭ улучшала температуру застывания и предельную температуру фильтруемости гидроочищенного топлива, а в случае негидроочищенного – ухудшала (рис. 2, 3). Этот факт требует дополнительного изучения. Можно полагать, что объяснение заключается в различном групповом углеводородном составе фракций и различном молекулярно-массовом распределении высокоплавких парафинов топлива. Так или иначе, низкотемпературные свойства товарных малосернистых топлив могут быть улучшены добавкой РМЭ. При необходимости можно использовать депрессорные присадки. Как и в нефтяных топливах, наибольший эффект проявляют депрессоры на основе сополимеров этилена с винилацетатом (ВЭС) по сравнению с присадками на основе полиалкилметакрилатов (ПМА) (табл. 3 и 4).

Интересно отметить, что смесевые топлива с депрессорной присадкой на основе сополимеров этилена и винилацетата выдержали тест на седиментационную устойчивость в условиях хранения при отрицательных температурах без добавки диспергатора парафинов, требующейся в случае дизельного топлива.

*Смазочные свойства* нефтяных топлив при добавке биодизеля улучшаются, что неоднократно отмечалось многими исследователями. Нашими экспериментальными данными это также подтверждено. При добавке РМЭ в гидроочищенную фракцию средний диаметр пятен износа интенсивно уменьшался в области концентраций РМЭ до 1 %, затем зависимость становилась менее выраженной (рис. 4). Эти данные, в частности, свидетельствуют о том, что смесевые дизельные топлива на основе глубокогидроочищенных дизельных топлив не нуждаются в специальных смазывающих присадках, что упрощает технологию и дает возможность избежать дополнительных расходов.

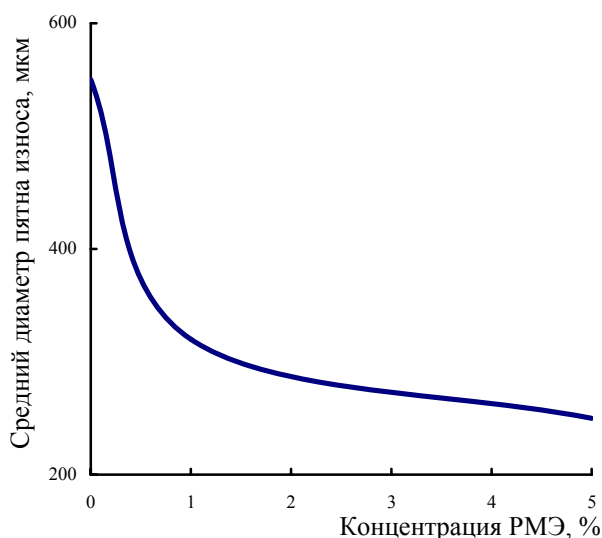
*Окислительная стабильность* смесевых топлив сравнительно низка, что объясняется двумя факторами. Во-первых, дизельные фракции глубокой гидроочистки, не содержащие соединений серы – природных антиоксидантов, окисляются даже в нативных условиях. Во-вторых, биодизельные топлива, содержащие в основном эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, также легко окисляются. Этим вызваны упомянутые ранее отложения на фильтре [4] и это же может привести к нагарообразованию в цилиндропоршневой группе. Имеются сообщения [5, 6], что окислительная стабильность может быть повышена добавкой ингибиторов радикально-цепного окисления типа экранированных фенолов.

*Коррозионная активность* смесевых топлив остаётся под вопросом. Обращает на себя внимание высокое кислотное число биодизеля [7], но проведенная нами оценка коррозионной агрессивности топлив, содержащих до 30 % биодизеля, показала отсутствие

Таблица 4. Депрессия предельной температуры фильтруемости дизельных топлив с добавками РМЭ и депрессорных присадок (концентрация присадок – 0,05 %)

Присадка	Топливо негидроочищенное с добавкой РМЭ, %					Топливо гидроочищенное с добавкой РМЭ, %				
	0	20	30	40	50	0	20	30	40	50
На основе ВЭС	14	10	11	4	4	6	14	13	7	7
На основе ПМА	0	2	0	2	2	0	1	2	0	1





**Рис. 4.** Влияние добавки РМЭ на средний диаметр пятен износа смесевых топлив на базе гидроочищенной фракции

коррозии на медной пластинке. Этот вопрос требует дополнительного исследования с вовлечением других металлов.

#### **Выводы**

1. Смесевые биодизельные топлива на основе РМЭ по сравнению с гидроочищенным дизельным топливом характеризуются лучшими воспламеняемостью, противоизносными и низкотемпературными свойствами. Вследствие этого специальные присадки не требуются.

2. Наличие биодизеля в смесевых топливах обеспечивает их высокую седиментационную стабильность в

условиях холодного хранения.

3. Окислительная стабильность и коррозионная агрессивность смесевых топлив нуждаются в дополнительном изучении.

Авторы выражают благодарность О.В. Угрюмову (ОАО «НИИ Нефтепромхим», Казань), предоставившему образец рапсметилового эфира.

1. Гулямов Ю.М., *Міжнародна науково-технічна конференція "Прогрес в технології горючих копалин та хімії паливно-мастильних матеріалів". Дніпропетровськ, 12–15 вересня 2005 р. Тези доповідей*, Дніпропетровськ: УДХТУ, 2005, 36–37.

2. Семёнов В.Г., *Вісн. Винницького політехн. ін.-ту*, 2007, № 4, с. 62–65, 140–146.

3. Марков В.А., Гайворонский А.И., Девянин С.Н., Пономарёв Е.Г. *Автомоб. пром-сть*, 2006, (2), 1–3.

4. Ведрученко В.Р., *Промышл. энергетика*, 2010, (12), 50–58.

5. Хайрутдинов И.Р., Жирнов Б.С., Сидрачёва И.И., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2011, (1), 43–45.

6. Заявка ФРГ 10252714, 2004.

7. Панкин К.Е., Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И., Штыков С.Н., *Химия и технол. топлив и масел*, 2011, (1), 8–10.

*Поступила в редакцию 14.12.2011 г.*

## Особливості сумішевих дизельних палив

*О.Б. Шевченко<sup>1</sup>, О.М. Данилов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,  
Україна, 49005, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, тел./факс: (0562) 47-33-16

<sup>2</sup>ВНИИ НП,  
Росія, 111116, Москва, вул. Авіамоторна; тел.: +7(985)231-0942

Досліджено вплив ріпакметилового естеру на експлуатаційні характеристики негідроочищеного та гідроочищеного дизельних палив. Показано, що його додавання покращує займистість, мастильні та низькотемпературні властивості нафтового палива. Це в принципі дає змогу відмовитись від застосування відповідних присадок при виробництві малосірчистих дизельних палив, що відповідають сучасним європейським вимогам.

## Features of mixing diesel fuels

*E. Shevchenko<sup>1</sup>, A. Danilov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>State Higher Educational Institution “Ukrainian State Chemical Technological University”,  
8 Gagarin's Av., 49005 Dnipropetrovsk, Ukraine; tel. (+380562) 47-33-16

<sup>2</sup>“All-Russia Research Institute of Oil Refining” Joint Stock Company,  
6 Aviamotornaya str., 111116, Moscow, Russia, tel. +7(985)231-0942

The influence of rape-methyl ester upon performance characteristics of non- hydroprocessed and hydroprocessed diesel fuels has been studied. It has been illustrated that RME additives improve inflammability, lubricative and low-temperature properties of oil fuels. Strictly speaking, this allows to cancel application of relevant additives for low-sulphur diesel fuels manufacturing, which meet current European regulations.

## Кінетичні закономірності окиснювального дегідрування етилбензолу на $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$ -катализаторі

В.М. Жизневський<sup>1</sup>, Є.В. Федевич<sup>2</sup>, Р.Д. Цибух<sup>1</sup>, О.Є. Федевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка"

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

<sup>2</sup>Львівський національний аграрний університет,

Україна, Львівська обл., Жовківський р-н, 80381 Дубляни, вул. В. Великого

Досліджено закономірності перебігу процесу окиснювального дегідрування етилбензолу на оптимальному окисному катализаторі складу  $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$ . Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують кінетику утворення цільового продукту – стирулу та продукту повного окиснення – вуглекислого газу. Встановлено, що продукти повного окиснення утворюються переважно за паралельним маршрутом з етилбензолу. Процес оптимізовано і встановлено, що за оптимальних умов вихід стирулу досягає 92,6 %.

Спільною ознакою процесів гетерогенно-каталітичного окиснення алкілароматичних вуглеводнів та олефінів на окисних катализаторах є можливість перебігу процесу з розривом С–Н-зв'язку в  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку чи бензольного ядра, що зумовлено ослабленням саме цього зв'язку в результаті  $\sigma$ – $\pi$ -спряження.

Згідно з J. Haber [1, 2], на молібдатах металів змінної валентності реалізується двоцентровий механізм: на катіоні металу ( $\text{Vi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) адсорбується олефін з утворенням  $\pi$ -комплексу з подальшим відривом атома водню в  $\alpha$ -положенні відносно подвійного зв'язку та утворення алільних радикалів, які на сусідньому центрі (поліедри Мо–О) формуються у  $\sigma$ -комплекс, зв'язаний з іоном кисню. Наступна стадія – відрив другого атома водню в  $\alpha$ -положенні і приєднання атома кисню з утворенням ненасиченої оксополуки або відрив атома водню в  $\beta$ -положенні (якщо є така можливість) з утворенням діенового вуглеводню. Таким чином, при окисненні пропілену на  $\text{Vi-Mo-O}$ -катализаторі утворюється акролеїн, а з бутену-1 – дивініл.

Метою цієї роботи було вивчення аналогічної реакції окиснення етилбензолу (аналог бутену-1) на молібдатних катализаторах. У працях [3, 4] виявлено, що оптимальні властивості в цій реакції має залізо-вісмут-молібденовий окисний катализатор з атомним співвідношенням активних компонентів  $\text{Fe} : \text{Vi} : \text{Mo} = 2 : 1 : 2$ .

Саме на такому катализаторі досліджено кінетичні закономірності окиснення етилбензолу.

### Методика та результати досліджень

Залізо-вісмут-молібден-окисні катализатори виготовляли з гептамолібдату амонію –  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , нітрату заліза –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та нітрату вісмуту –  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  за методикою, описаною в праці [5]. Катализатор прожарювали впродовж 5 год при 723 К, подрібнювали до зерен розміром 2–3 мм і активували

при 673 К реакційною сумішшю з мольною часткою етилбензолу 5 % в повітрі до сталої активності. Питома поверхня досліджуваного  $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$ -катализатора, виміряна хроматографічно за тепловою десорбцією аргону [6], дорівнювала 5 м<sup>2</sup>/г.

Кінетичні закономірності окиснювального дегідрування етилбензолу вивчали імпульсним мікрометодом у проточному реакторі ( $l = 180$  мм,  $d = 4$  мм), виготовленому з нержавіючої сталі, диференціальний режим в якому забезпечувався віброзрідженням шару катализатора [7]. Реакція проходила у внутрішньо-кінетичній області, оскільки попередніми дослідженнями встановлено, що швидкість реакції окиснення етилбензолу не залежить ні від розмірів зерен катализатора (якщо  $d_3 < 4$  мм), ні від лінійної швидкості потоку газу крізь віброзріджений шар катализатора.

Досліди виконували таким чином Потік газу-носія (He) зі швидкістю 1,94 см<sup>3</sup>/с пропускали крізь шар, що містив 0,5 г віброзрідженого катализатора із зернами розміром 1,5–2 мм, в якому підтримували задану температуру. Для забезпечення стандартного стану поверхні катализатора перед подачею кожного імпульсу реакційної суміші ( $V_{\text{имп}} = 5,5$  см<sup>3</sup>) реактор продували протягом 15 хв стандартною сумішшю з об'ємною часткою етилбензолу в повітрі 5 %. Після пропускання крізь реактор імпульсу реакційної суміші потік гелію з продуктами реакції надходив у трійник, в якому розділявся на два однакові потоки, які подавались на хроматографічний аналіз. Потік I надходив у систему послідовно з'єднаних хроматографічних колонок. На першій з них ( $d = 4$  мм;  $l = 3$  м; хроматон N з рідкою фазою 20 %-го естеру *n*-масляної кислоти і триетиленгліколю)  $\text{CO}_2$  відділявся від повітря і  $\text{CO}$ , на другій ( $d = 4$  мм;  $l = 1$  м; молекулярні сита NaX) – розділявся на  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  і  $\text{CO}$ . Ця система колонок працювала за кімнатної температури, продукти визначали катарометром. Потік II, в якому визначали рідкі продукти окиснювального

Таблиця 1. Вплив температури й концентрації реагентів на перебіг реакції окиснювального дегідрування етилбензолу ( $\tau_k = 0,2$  с,  $G_{кат} = 0,5$  г,  $S_{шт} = 5$  м<sup>2</sup>/г)

$T, K$	$C_{O_2} \cdot 10^3$ , моль/л	$C_{EB} \cdot 10^3$ , моль/л	$W_{CT} \cdot 10^5$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{CO_2} \cdot 10^5$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$S_{CT}$ , %	$k_{CT}$	$k_{CO_2}$	$k_{ct}^{sep}$ $k_{ct}^{poz}$	$k_{CO_2}^{sep}$ $k_{CO_2}^{poz}$
Вплив концентрації етилбензолу									
713	9,55	3,13	49,1	43,7	90,0	3,96	0,079	3,94	0,080
	9,40	1,33	25,1	28,3	87,6	3,84	0,081		
	9,25	1,03	21,4	23,3	86,4	4,06	0,076	4,07	0,076
	8,95	0,63	13,9	19,5	85,1	3,89	0,082		
693	9,55	3,13	36,0	21,4	93,1	2,86	0,039	2,83	0,038
	9,30	1,84	22,7	14,8	92,5	2,75	0,036		
	9,20	1,60	20,9	15,2	91,7	2,81	0,040	2,83	0,038
	9,10	0,92	14,0	10,9	91,1	2,91	0,038		
673	9,60	3,85	28,3	10,3	95,6	1,90	0,017	1,87	0,018
	9,38	2,84	21,4	9,7	94,6	1,86	0,019		
	9,30	1,93	15,5	6,7	94,8	1,92	0,016	1,92	0,019
	9,25	1,34	11,6	6,3	93,6	1,79	0,018		
Вплив концентрації кисню									
693	9,65	2,23	27,4	17,9	92,4	2,76	0,039	2,80	0,0385
	6,94	2,40	21,0	15,2	91,7	2,80	0,037		
	5,09	2,44	15,9	11,5	91,7	2,84	0,040	2,82	0,0382
	3,18	2,36	9,5	10,3	88,1	2,81	0,038		
673	9,60	2,34	19,3	8,06	95,0	1,90	0,017	1,88	0,0185
	7,10	2,45	15,1	7,49	94,1	1,93	0,018		
	5,80	2,50	11,8	7,60	92,5	1,84	0,020	1,92	0,0185
	3,96	2,52	8,3	5,89	91,8	1,86	0,019		
653	9,70	2,40	13,8	3,89	96,5	1,32	0,0081	1,30	0,0082
	7,40	2,61	11,4	3,69	96,1	1,34	0,0084		
	5,90	2,63	8,8	3,18	95,7	1,28	0,0079	1,27	0,0086
	4,10	2,70	6,1	2,73	94,7	1,26	0,0082		

дегідрування етилбензолу, надходив у колонку ( $d = 4$  мм;  $l = 1,5$  м; хроматон N-AW-DMCS з рідкою фазою 15 %-го реоплекс-4 й 1 %-го розчину  $H_3PO_4$ ) в термостаті за 363 К і далі на ПД. Таким чином, в одному імпульсі кількісно визначали всі продукти.

Кінетичні закономірності вивчали в інтервалі 635–713 К, змінюючи концентрацію реагуючих речовин на вході в реактор у таких межах: кисень –  $3,10 \cdot 10^{-3}$  –  $9,65 \cdot 10^{-3}$  моль/л; етилбензол –  $0,63 \cdot 10^{-3}$  –  $3,80 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Концентрацію кисню за сталого вмісту етилбензолу змінювали, регулюючи відповідно витрату  $O_2$  і  $He$  при постійній швидкості газового потоку, який пропускали крізь термостатований при 45 °С випарник з етилбензолом. Концентрацію етилбензолу в реакційній суміші змінювали регулюванням температури термостатованого випарника. Кінетичні дослідження проводили за тривалості контакту 0,2 с. За таких умов конверсія етилбензолу не перевищувала 30 %.

Результати кінетичних досліджень, отримані як середнє значення кількох паралельних дослідів, розходження між якими не перевищувало 10 %, наведено в табл. 1. Відомо, що окиснювальне дегідрування етил-

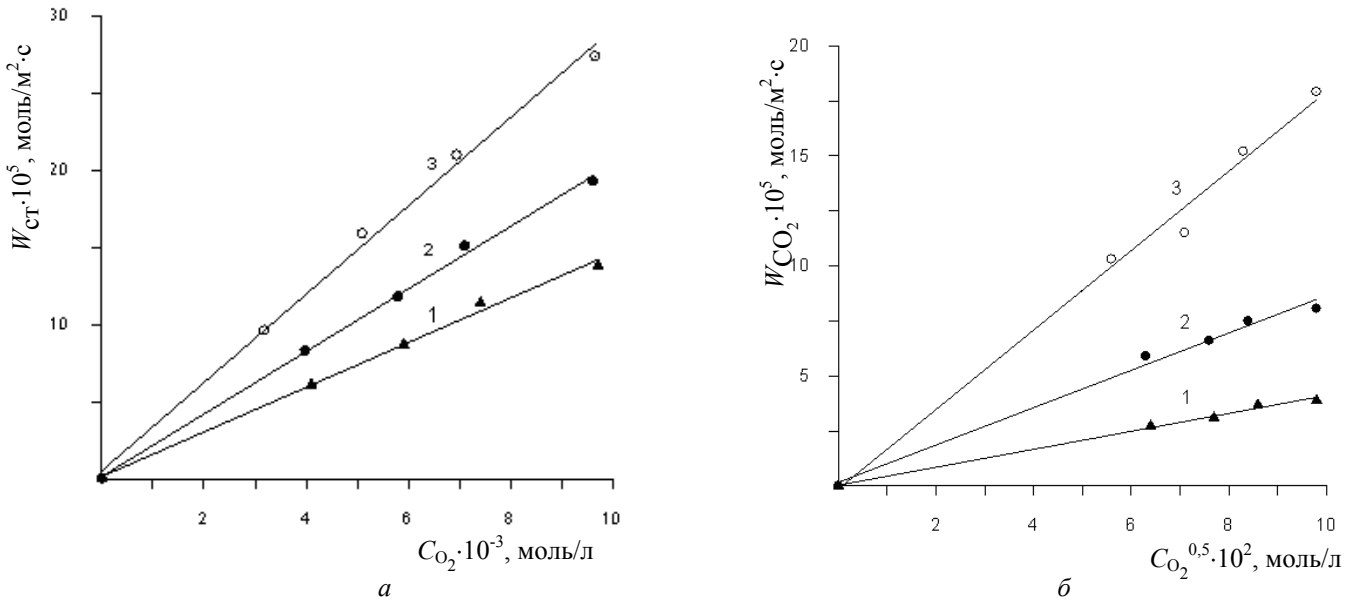
бензолу на окисних каталізаторах іде за стабільним окиснювально-відновним механізмом [8, 9] і описується степеневими рівняннями [10].

Рис. 1, а, б, ілюструє залежність швидкостей утворення стиролу і  $CO_2$  від концентрації кисню в зоні реакції. Встановлено, що в дослідженому інтервалі температур порядок реакції за киснем для утворення стиролу дорівнює одиниці, для  $CO_2$  – 0,5, що зумовлює підвищення селективності утворення стиролу зі збільшенням концентрації кисню (табл. 1).

Рис. 2 відображає вплив концентрації етилбензолу на процес утворення стиролу і  $CO_2$ . Встановлено, що порядок реакції за етилбензолом для утворення стиролу дорівнює 0,75, для  $CO_2$  – 0,5. Це означає, що з підвищенням концентрації етилбензолу селективність утворення стиролу зростає.

Отже, перебіг реакцій утворення стиролу ( $W_1$ ) і  $CO_2$  ( $W_2$ ) під час окиснення етилбензолу в досліджених умовах можна описати кінетичними рівняннями (1) і (2):

$$W_1 = k_1 C_{O_2} C_{EB}^{0,75}; \quad (1)$$



**Рис. 1.** Вплив концентрації кисню на швидкість утворення стиролу (а) та CO<sub>2</sub> (б) при окиснювальному дегідруванні етилбензолу на Fe<sub>2</sub>ViMo<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-катализаторі (τ<sub>p</sub> = 0,2 с; C<sub>EB</sub> = 2,5 · 10<sup>-3</sup> моль/л; 1 – 653 К, 2 – 673 К, 3 – 693 К)

$$W_2 = k_2 C_{O_2}^{0,5} C_{EB}^{0,5}, \quad (2)$$

де C<sub>O<sub>2</sub></sub> і C<sub>EB</sub> – концентрації кисню та етилбензолу в реакційній зоні, моль/л;

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> – константи швидкостей реакцій утворення стиролу і CO<sub>2</sub> відповідно.

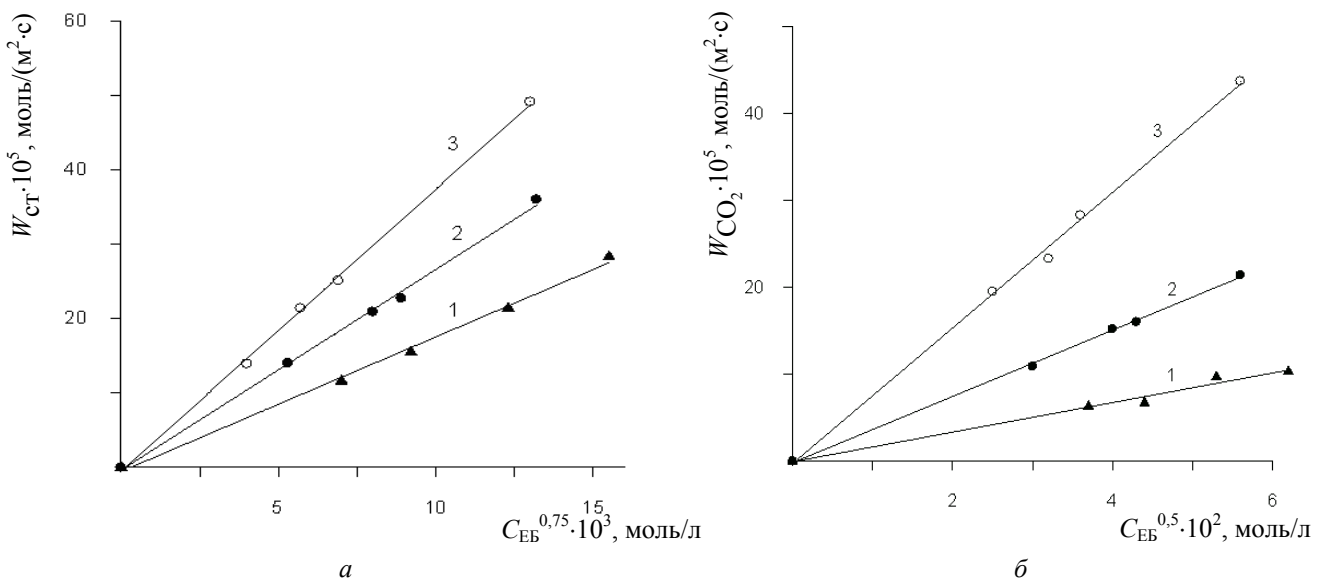
Придатність рівнянь (1) і (2) для опису кінетики окиснювального дегідрування етилбензолу на досліджуваному Fe<sub>2</sub>ViMo<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-катализаторі підтверджує задовільна сталість (± 3 %) обчислених за ними констант швидкостей реакцій утворення стиролу і CO<sub>2</sub> (табл. 1).

Скориставшись значеннями констант швидкостей утворення стиролу (k<sub>1</sub>) і CO<sub>2</sub> (k<sub>2</sub>) за температур 653, 673, 693 і 713 К, методом найменших квадратів розраховано значення енергії активації й передекспоненціальних множників у рівняннях Ареніуса:

$$k_1 = 1,28 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{75000}{RT}}; \quad (3)$$

$$k_2 = 1,38 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{140000}{RT}} \quad (4)$$

У табл. 1 зіставлено значення констант швидкостей за різних температур, що розраховані за рівняннями (3), (4), з експериментальними даними. Їх практичний



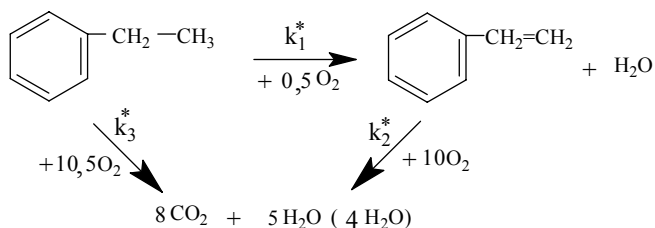
**Рис. 2.** Вплив концентрації етилбензолу на швидкість утворення стиролу (а) та CO<sub>2</sub> (б) при окиснювальному дегідруванні етилбензолу на Fe<sub>2</sub>ViMo<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-катализаторі (τ<sub>p</sub> = 0,2 с; C<sub>O<sub>2</sub></sub> = 9,2 · 10<sup>-3</sup> моль/л; 1 – 673 К, 2 – 693 К, 3 – 713 К)

Таблиця 2. Вплив часу контакту на процес окиснювального дегідрування етилбензолу на  $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$ -катализаторі ( $t_p = 693 \text{ K}$ )

$\tau_k$ , с	Концентрація, моль/л				$X_{EB}$ , %	$S_{CT}$ , %
	$C_{CT} \cdot 10^3$	$C_{CO_2} \cdot 10^4$	$C_{EB} \cdot 10^4$	$CO_2 \cdot 10^3$		
1,4	1,01	1,10	3,31	9,01	18,8	88,08
1,6	1,14	1,25	3,17	8,96	24,3	87,92
1,8	1,26	1,40	3,03	8,90	30,4	87,75
2,0	1,37	1,71	2,89	8,85	37,1	87,59
2,2	1,48	1,86	2,76	8,81	44,4	87,41
2,4	1,59	2,00	2,64	8,76	52,3	87,24
2,6	1,69	2,16	2,52	8,71	60,7	87,07

збіг свідчить, що ці рівняння адекватно описують температурну залежність кінетики реакції на досліджуваному катализаторі. Обчислені значення енергії активації утворення стиролу і  $\text{CO}_2$  узгоджуються з даними для інших окисних катализаторів окиснювального дегідрування етилбензолу [11, 12]. За такого співвідношення енергій активації утворення стиролу і  $\text{CO}_2$  селективність утворення стиролу з ростом температури, як бачимо з табл. 1, істотно зменшується. Отже, для забезпечення максимальної селективності процесу окиснення слід проводити за достатньо високих концентрацій кисню й етилбензолу.

Відомо, що при окиснювальному дегідруванні етилбензолу продукти глибокого окиснення можуть утворюватись як безпосередньо з етилбензолу, так і внаслідок доокиснення стиролу [11, 12]:



Співвідношення констант послідовного ( $k_2^*$ ) і паралельного ( $k_3^*$ ) маршрутів можна знайти, проаналізувавши залежність [14]:

$$S_{cm} = f\left(\frac{X_{EB} \cdot S_{cm}}{1 - X_{EB}}\right) \quad (5)$$

У табл. 2 наведено дані щодо впливу тривалості контакту на перебіг окиснювального дегідрування етилбензолу. На їх основі побудовано залежність (5), яка має лінійний характер і дає змогу екстраполяцією знайти граничне значення  $S_{cm}^0$ . Згідно з даними праці [14],

$$S_{cm}^0 = \frac{k_1^*}{k_2^* + k_3^*}, \quad \text{tg} \alpha = \frac{k_2^*}{k_1^* - k_3^*}.$$

Визначені графоаналітичним методом значення цих величин дорівнюють:  $S_{cm}^0 = 0,882$ ;  $\text{tg} \alpha = 0,0105$ .

На основі отриманих даних обчислено співвідношення констант  $k_1^*$ ,  $k_2^*$ ,  $k_3^*$ . При  $673 \text{ K}$   $k_3^*/k_2^* =$

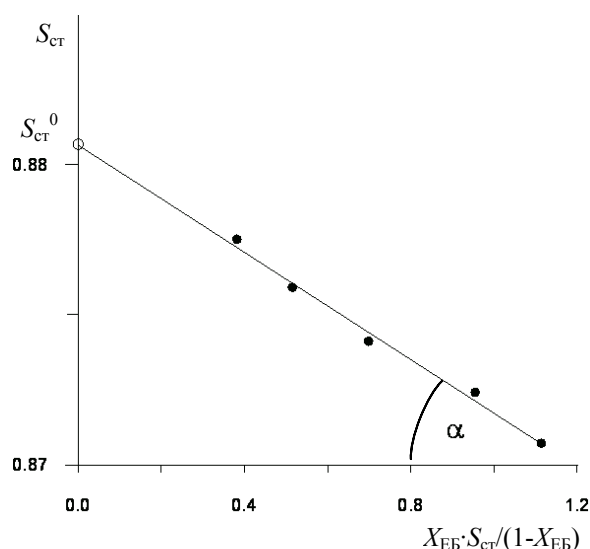


Рис. 3. Залежність  $S_{cm} = f\left(\frac{X_{EB} \cdot S_{cm}}{1 - X_{EB}}\right)$  ( $t_p = 693 \text{ K}$ ;  $\tau_k = 1,0\text{--}2,0 \text{ c}$ )

$= 50,2$ ,  $k_1^*/k_3^* = 0,9$ . Це означає, що за даних умов на досліджуваному катализаторі продукти повного окиснення утворюються в основному безпосередньо з етилбензолу, тобто за паралельною схемою.

За кінетичними рівняннями 1–4 та рівняннями матеріального балансу проведено оптимізацію процесу і встановлено, що максимальний вихід стиролу 92,6 % отримано при  $673 \text{ K}$ ,  $C_{EB} = 1,78 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{O_2} = 9,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\tau_k = 5 \text{ c}$ . При цьому конверсія етилбензолу досягає 98,6 %, селективність утворення стиролу – 93,6 %.

1. Haber J., *J. Catal.*, 1973, **28** (3), 489–506.
2. Haber J., *Pure and Appl. Chem.*, 1978, **50**, 923–940.
3. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Цибух Р.Д., Кудацька Т.Л., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 96–102.
4. Цибух Р.Д., Жизневський В.М., Гуменецький В.В., *Там само*, 2001, **67** (6), 93–97.
5. Zhyznevskiy V., Tsybukh R., Gumenetskiy V., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 2000, **71** (2), 209–215.
6. Ройтер В.А., *Проблеми теорії та практики в області катализа*, Київ, Наукова думка, 1973.
7. Schukin V.P., Ven'yaminov S.A., *Kinet. Katal.*, 1971, **12** (2), 533–535.
8. Mamedov E.A., Talyshinskij R.G., Rizayev J.L., *Catal. Today*, 1996, (32), 177–184.
9. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е., *Окислительное дегидрирование углеводородов*, Москва, Химия, 1980.
10. Кожаров А.И., Келбалиев Г.И., Некрасов Н.В., Лисовский А.Е., *Тез. докл. конф. по окислит. гетероген. катализу*, Баку, 1981, т. 2.
11. Игулянц Г.В., Богданова О.К., Беломестных И.П., Рождественская Н.Н., *Нефтехимия*, 1970, **10** (2),

174–177.

12. Nazaki Fumio, Ichikawa Fumio, *J. Chem. Soc. Japan and Ind. Chem.*, 1973, (2), 254–259.

13. Cortes A., Sevane J.L., *J. Catal.*, 1974, **34**, (1), 7–12.

14. *Парциальное окисление углеводов. Методические и математические вопросы кинетики* (под ред. акад. Г.К. Борескова), Новосибирск, 1973.

Надійшла до редакції 01.11.2011 р.

## Кинетические закономерности окислительного дегидрирования этилбензола на $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ -катализаторе

*В.М. Жизневский<sup>1</sup>, Е.В. Федевич<sup>2</sup>, Р.Д. Цыбук<sup>1</sup>, О.Е. Федевич<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Национальный университет “Львовская политехника”,  
Украина, 79000 Львов, ул. Степана Бандеры, 12, тел.: 258-25-09

<sup>2</sup>Львовский национальный аграрный университет,  
Украина, Львовская обл., Жовковський р-н, 80381 Дубляны, ул. В. Великого

Исследованы закономерности протекания процесса окислительного дегидрирования этилбензола на оптимальном оксидном катализаторе состава  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ . Предложены кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие кинетику образования целевого продукта – стирола и продукта полного окисления – углекислого газа. Установлено, что продукты полного окисления образуются главным образом по параллельному маршруту из этилбензола. Процесс оптимизирован и установлено, что в оптимальных условиях выход стирола достигает 92,6 %.

## Kinetic regularities of the oxidative dehydrogenation of ethyl-benzene over $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ catalyst

*V.M. Zhyznevsky<sup>1</sup>, E.V. Fedevich<sup>2</sup>, R.D. Tsybukh<sup>1</sup>, O.E. Fedevich<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>National University “Lviv Polytechnic”  
S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine; tel. 258-25-09

<sup>2</sup>Lviv National Agrarian University  
Ukraine, Lvivska area, Zhovkovskiy region, 80381 Dublyany, Volodymyr Velykyj Str.

Regularities of the oxidative dehydrogenation of ethyl-benzene process over the optimal  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  catalyst have been investigated. The kinetic equations that describe adequately velocity of formation of the target product–styrene and the product of complete oxidation –  $\text{CO}_2$  have been proposed. It has been established that products of complete oxidation are formed prevalently from the ethyl-benzene parallel route. The process of optimization has been carried out and it has been established that yield of the styrene achieves 92,6 % in optimal conditions.

## Наноструктуровані каталізатори

Н.Ю. Хімач, Є.В. Полункін

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-71-81

Розглянуто достоїнства металевих і оксидних нанорозмірних систем у каталізі. Наведено приклади впливу способу синтезу на розмірні ефекти, зокрема на активність і селективність твердих каталізаторів, отриманих різними хімічними і механохімічними методами. Підкреслено перспективність використання механохімічної технології активації каталізаторів за умов перебігу каталітичних реакцій.

Розвиток сучасних технологій виробництва хімічних продуктів і матеріалів, переробки нафтової та нафтохімічної сировини, захисту навколишнього середовища та виробництва енергії у світі на 80–90 % базується на каталітичних процесах [1–4]. Відповідно до номенклатури IUPAC, каталітичні процеси поділяють за фазовим принципом на дві великі групи: гомогенні (каталізатор і реагуючі речовини існують в одній фазі) та гетерогенні (каталізатор і реагуючі речовини існують в різних фазах) [1, 2, 5, 6]. Гетерогенно-каталітичні процеси у промисловості використовують ширше, ніж гомогенно-каталітичні. Найбільше практичне значення мають газофазні й рідкофазні реакції, що ідуть на твердій поверхні [1, 2].

Вплив ступеня дисперсності твердого гранульованого каталізатора на його активність і селективність досліджувало багато вчених ще в минулому столітті [7–15]. Встановлено, що каталітичні реакції можуть бути розмірно-нечутливими (питома каталітична активність каталізатора практично не залежить від розміру гранул каталізатора), розмірно-чутливими з позитивним ефектом (питома каталітична активність каталізатора підвищується зі зменшенням розміру гранул каталізатора), розмірно-чутливими з негативним ефектом (питома каталітична активність каталізатора знижується зі зменшенням розміру гранул каталізатора) [8, 9].

В останні десятиліття на фоні інтенсивного розвитку нанотехнологій зростає до використання в гетерогенному каталізі нанорозмірних матеріалів інтерес [3–6, 16–36]. До наноматеріалів належать нанопорошки металів, сплавів, інтерметалідів, оксидів, карбідів, боридів, сульфідів та інші, а також нанополімери, вуглецеві наноструктури, нанопористі матеріали, наноккомпозити, біологічні наноматеріали [18, 23]. Наносистеми складаються зі структурних елементів (часточок, кристалітів, гранул), розмір яких хоча б в одному вимірі змінюється в діапазоні 1 – 100 нм. Тверді частинки розміром менш як 1 нм іноді теж відносять до нанорозмірного діапазону, але зазвичай розглядають їх як малі атомні агрегації – кластери, а частинки, більші за 100

нм, класифікують як субмікронні. Наночастинки можна розглядати як проміжні утвори між індивідуальними атомами або молекулами, з одного боку, й об'ємними твердотільними структурами – з іншого [6, 18–23].

### Розмірний ефект

Інтенсивні дослідження структури і властивостей об'ємних наносистем розпочалися після 1985 р., коли були розроблені способи отримання компактних нанокристалічних речовин [23, 31, 32]. Встановлено, що зменшення розміру структурних елементів системи нижче від деякої граничної величини (100 нм) приводить до неочікуваної різкої зміни властивостей за деякого певного розміру частинок. Найчіткіше ці зміни виявляються за розміру частинок менш 10 нм [17–43].

Якісні зміни фізико-хімічних властивостей і реакційної здатності залежно від розміру й кількості атомів або молекул у частинці речовини називають розмірним ефектом [16–43]. Неочікувану зміну властивостей наночастинок речовини порівняно з відповідними твердотільними матеріалами деякі вчені пояснюють проявом того, що ділянка нанорозмірів – це зона дії законів квантової механіки [35, 39, 41, 44, 45]. Найчіткіше це простежується для металів. Кількість атомів у нанорозмірних частинках металу обмежена, тому їх електронна структура є перехідною між дискретними рівнями енергії вільних атомів і безперервними енергетичними зонами об'ємного металу. Для стабілізованих лігандами кластерів металів і заповненою оболонкою, що містять навколо центрального атома металу  $n$  повністю упакованих шарів, кількість поверхневих ( $N_n$ ) атомів у  $n$ -му шарі визначають рівнянням [21, 46]:

$$N_n = 10n^2 + 2, \text{ де } n > 0.$$

За цим рівнянням легко розраховувати загальну кількість атомів у кластері і частку поверхневих атомів [21, 46]:

Загальна кількість атомів у кластері $N$	13	55	147	349	561
Частка поверхневих атомів ( $N_n/N$ )-100, %	92	76	63	52	45
Розмір частки, нм	<0,8	0,8	2	2–10	>10



Електронні спектри нанометрових металевих частинок через збільшення міжатомних відстаней більш подібні на спектр окремої молекули, ніж на спектр об'ємного твердого тіла. Коли електронні рівні атомів, що містяться у частинці, стають дискретними, наночастинка втрачає металічні властивості [21, 23, 46–48].

Властивості атома в кристалічній ґратці визначаються його певним атомним оточенням (кількістю найближчих і віддалених сусідів) і розміром відповідних координаційних сфер. Поверхневі атоми мають електронну конфігурацію й координацію зв'язків, відмінну від атомів, розташованих всередині частинки. Склад поверхні не відповідає стехіометричному складу хімічних сполук в об'ємі – на поверхні наночастинок виникає атомна реконструкція та новий порядок розташування атомів. На електронні властивості поверхневих атомів суттєво впливає наявність структурних дефектів поверхні: виступів, кутів, западин, інших нерівностей, внесок яких зростає зі зменшенням розміру наночастинок. Саме геометричними й електронними особливостями структури наночастинок пояснюють їх унікальні властивості: кристалографічні, механічні, оптичні, електричні, магнітні, теплофізичні, хімічні, у тому числі реакційні та каталітичні [3–6, 17–57].

#### **Методи отримання наноструктур**

Сучасні способи формування наноструктур базовані на двох принципах: укрупнення окремих атомів (“знизу вгору”); диспергування й дезагрегації (“згори вниз”) [18, 58]. Перший принцип характерний в основному для хімічних методів отримання нанорозмірних частинок, другий – для фізичних методів, хоча цей розподіл умовний [22, 58–66].

Класифікацію існуючих методів отримання нанопорошків ілюструє схема 1.

Детальний огляд, переваги й недоліки різних методів наведено в працях [61–63].

Більшість каталітичних систем є наносистемами. В каталізі активні компоненти каталізатора (метали, оксиди, їх комбінації) найчастіше розподілені на поверхні носія з розвиненою поверхнею [1–4, 21, 23, 27, 65]. Функція носія – сприяти досягненню найменшого розміру осаджуваних частинок і запобігати їх спонтанній коалесценції та спіканню. Проте виготовлені за стандартними методиками [1, 2] каталізатори через невідповідність кристалічної ґратки і недостатню енергію взаємодії в системі «активний компонент каталізатора–носій», широкий розподіл нанесених частинок за розмірами та через їх агрегацію в процесі роботи каталізатора часто не відповідають вимогам до високоселективних наноструктур [4, 27].

Для вирішення цієї проблеми вдаються до різних процедур: носій модифікують з метою створення достатньої кількості центрів зародкоутворення часток каталізатора; обирають носій, параметри кристалічної ґратки якого відповідають структурі наночастинок ката-

лізатора; використовують нові носії з оригінальною геометрією поруваного простору [3, 4, 21, 27, 65].

**Отримання нанорозмірних металевих каталізаторів.** Забезпечити однорідність наноструктур металу на поверхні обраного носія можна:

– відновленням нанесеної солі відповідного металу [1, 2, 21, 49, 50, 65];

– відновленням і видаленням лігандів із нанесених металоорганічних сполук [46, 67];

– електрохімічним осадженням металу на поверхню [46, 61, 68, 69];

– осадженням металу на поверхню носія з газової фази за допомогою сучасних високоенергетичних методів, наприклад методом лазерного електродиспергування (ЛЕД) [27, 61].

Останнім часом відзначають переваги технології отримання металевих нанокаталізаторів без використання поруваного носія – механохімічним методом [70–79].

**Одержання металооксидних каталізаторів.** Для синтезу металооксидних каталізаторів, у тому числі й наноструктурованих, використовують як хімічні методи – співосадження колоїдів [20, 43, 65, 80, 81], просочування [28, 29, 65, 80–83], золь-гель процес (алкоксосинтез) [3, 83–85], так і фізичні – самопоширюваного поверхневого високотемпературного синтезу [86], метод гідродинамічної кавітації [87], ультразвуковий [88], механохімічний [70–77, 89, 90] та ін. Найчастіше для синтезу нанорозмірних каталітичних систем застосовують золь-гель метод, який, на думку авторів праць [3, 84, 85], є найперспективнішим методом спрямованого синтезу високодисперсних змішаних оксидів. Достойнством методу є низькі енергетичні витрати (низькі температури), а недоліками – багатостадійність, висока трудоемність, використання значної кількості хімічних реагентів, великі об'єми стічних вод, які потребують очистки.

Екологічно чистим сухим методом синтезу наночастинок, що не потребує додаткових витрат на водоочищення, характеризується відносно низькою вартістю цільових продуктів і мінімальними витратами енергії, є механохімічний метод [70–77, 89, 90].

**Каталіз на наноструктурованих каталізаторах**

За механізмом дії каталізатора реакції можна поділити на два великих класи: окисно-відновні (електронні) і кислотно-основні (іонні) [1, 2]. До першого класу належать процеси, пов'язані з переходом електронів: окиснення, відновлення, гідрування, дегідрування. Типовими каталізаторами цих реакцій є перехідні метали, зокрема, метали VIII групи (Pt, Pd, Rh, Ru, Fe, Co, Ni) і 1b підгрупи (Cu, Ag, Au), сполуки на основі перехідних металів – прості оксиди ( $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ), змішані оксиди, шпінелі ( $Fe_2O_3$ ,  $CuCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ), перовскіти ( $CaTiO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,



Схема 1. Методи отримання нанопорошків [63]

NiLaO<sub>3</sub> та ін.), сульфідів (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, NiS, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) та деякі напівпровідники, що не містять у своєму складі перехідних елементів (ZnO, ZnS).

До другого класу відносять: каталітичний крекінг, реакції гідратації, дегідратації, гідролізу, полімеризації, конденсації органічних сполук. Типовими каталізаторами реакцій кислотно-основної взаємодії є тверді тіла з кислотними (аморфні й синтетичні алюмосилікати, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>, суперкислоти – висококремністі цеоліти, гетерополікислоти) або основними (CaO, MgO) властивостями. Найчастіше це іонні кристали-діелектрики чи аморфні непервідні тверді речовини.

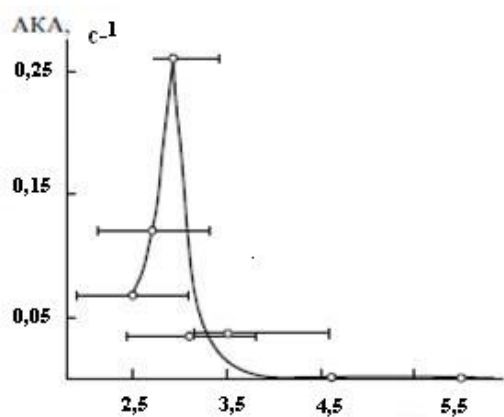
Катализ на нанорозмірних частинках каталізатора можна розглядати як прояв хімічного розмірного ефекту. Нижче наведено приклади використання в катализі металевих і оксидних нанорозмірних каталізаторів, отриманих різними методами.

**Металеві наноструктуровані каталізатори.** Вже перші дослідження поведження металевих наночастинок у катализі показали, що зі зміною їх розміру швидкості багатьох реакцій змінюються у тому самому діапазоні, що й електронні та структурні властивості каталізатора, зокрема за розміру гранул від 1 до 40 нм, а найчіткіше – до 10 нм [4, 21, 46–57]. За використання нанорозмірних каталізаторів можна впливати на кінетику, вихід і термодинаміку хімічних реакцій [4, 6, 21, 25–28]. Класичним прикладом є нанокластери золота, об'ємна фаза якого практично не виявляє каталітичних властивостей. А наночастинок золота, на відміну від

масивного металу, катализують селективне окиснення стиролу до бензалдегіду [53], знижують температуру перебігу реакції окиснення CO порівняно з нанонанесеними частинками Pt на ~100 – 110 K за однакового середнього діаметра (2,7 – 3,3 нм) [54]. Активність нанесених кластерів Au в реакції окиснення CO залежить від природи носія [54 – 56]. Найкращими носіями виявились гідроксиди лужноземельних металів Be(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> – максимальна активність реакції окиснення CO досягалась вже при 196 K, найгіршими – кислотні оксиди Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Конверсія CO в останньому випадку навіть при 473K значно нижча за 100 %, що пояснюється наявністю на поверхні оксидів гідратованої води [54]. Напівпровідникові носії типу TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO займають у цьому ряду проміжне положення. Для каталізатора Au/TiO<sub>2</sub> знайдено екстремальну залежність атомної каталітичної активності нанорозмірних частинок золота від їх середнього діаметра (рис. 1). Максимум каталітичної активності золота припадає на d кластера ≈ 2,8–3,2 нм (Рис. 1) [4, 57].

У деяких роботах спостерігали лінійну або експоненціальну залежність каталітичної активності від середнього діаметра частинок [6, 21, 54, 93–97].

Найточніше регулюється розподіл наночастинок металів за розмірами в разі використання нанокластерів металів, стабілізованих лігандами. Більшість випадків ефективного застосування металевих нанокластерів пов'язано із системами, закріпленими на поверхні пористих і непористих носіїв, таких, як SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або



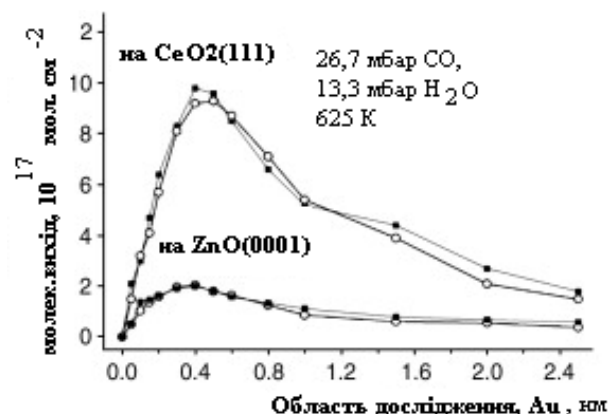
Середній діаметр частинок Au, nm

**Рис. 1.** Залежність атомної каталітичної активності (АКА) каталізатора Au/TiO<sub>2</sub> з високою питомою поверхнею в реакції окиснення СО при 300 К від середнього діаметра частинок Au [57]

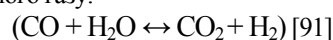
TiO<sub>2</sub> [4, 21, 46–52, 93–97]. Перелік реакцій, в яких класери металів, стабілізовані лігандами, виявились ефективними каталізаторами, наведено в оглядах [21, 46, 51, 95] та збірниках [48, 94]. До цього переліку належать реакції гідрування, дегідрування, гідролізу і гідрогенлізу, окиснення СО і сумішей СО + H<sub>2</sub>, реакції циклоприсєднання та ін.

Активність кластерів міді, нікелю, платини і паладію, осаджених методом ЛЕД на основу SiO<sub>2</sub>/Si, досліджено у праці [27]. Показано, що в реакціях перетворення хлорувуглеводнів каталітична активність наночастинок міді і нікелю ( $d_{\text{сєр. Cu}} = 5$  нм,  $d_{\text{сєр. Ni}} = 2,5$  нм) на порядки перевищує значення, типові для каталізаторів нанесених за стандартними методиками; активність наночастинок Ni в реакції гідрування нонену-1 майже на 2 порядки перевищує активність каталізаторів на основі ультрадисперсних Pt і Pd, виготовлених іншими методами [97], активність наночастинок Pd ( $d_{\text{сєр. Pd}} = 2,0$  нм) за оптимальної щільності заповнення поверхні в реакції гідрохлорування хлорбензолу значно перевищує відповідні дані для традиційних каталізаторів за майже 100 %-ї селективності за циклогексаном. Такий ефект автори праці [27] пояснили не лише нанорозмірністю частинок каталізатора, а й наявністю ефекту міжкластерної взаємодії з міжкластерним перенесенням заряду за оптимальної поверхневої щільності нанесених частинок. Цей ефект нівелюється з підвищенням концентрації металу на поверхні й утворенням щільного покриття.

Зменшення вмісту міді від 40 до 3 % на поверхні каталізаторів Cu/m-ZrO<sub>2</sub> спричинювало зростання каталітичної активності останніх у реакції дегідрування етанолу з підвищенням конверсії етанолу в ацетальдегід і водень від 29,1 до 44,4 % [50]. Автори пояснили підвищенням на поверхні m-ZrO<sub>2</sub> концентрації наночастинок Cu розміром 11–3 нм, з високою реакційною здатністю в окисно-відновних процесах і відповідним



**Рис. 2.** Залежність виходу H<sub>2</sub> (■) і CO<sub>2</sub> (○) в реакції водяного газу:



збільшенням питомої поверхні. Утворення на поверхні високодисперсної фракції прекурсора каталізатора – оксиду міді – підтверджується появою на кривих термопрограмованого відновлення CuO додаткового низькотемпературного профілю в інтервалі 202–219 °С. Можна припустити, що в цьому разі, як і в праці [27], за оптимального покриття поверхні відновленими частинками Cu має місце міжкластерне перенесення заряду. На визначальний вплив ступеня покриття поверхні носія наночастинок каталізатора на його активність вказано і в низці інших публікацій [49, 51, 54, 91, 97, 98]. На рис. 2 наведено залежність продуктивності каталізатора Au/CeO<sub>2</sub>(111) і Au/ZnO(0001) за воднем і двооксидом вуглецю в реакції водяного газу від ступеня покриття поверхні оксидної основи наночастинок золота розміром 2–4 нм [91]. Кожне значення на рис. 2 отримано із суміші СО (20 мм.рт.ст.) та H<sub>2</sub>O (10 мм.рт.ст.) при 625 К у реакторі періодичної дії.

Для нанесених нанорозмірних частинок металів VIII групи встановлено прояв позитивного, негативного і нульового розмірного ефекту. Так, для каталізатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отримано потрібне підвищення каталітичної активності в реакції окиснення СО зі зменшенням розміру частинок від 30 до 5 нм [21, 98–101] (позитивний ефект). Зростання швидкості утворення СО<sub>2</sub> на нанокаталізаторі пояснюють утворенням низькоадсорбованої форми СО (доведено методом ТПД СО на частинках Pd розміром 2,5 нм), яка відсутня на частинках каталізатора розміром 27 нм і на щільноупакованій грані (111) монокристалу Pd [7, 98, 100–102]. Протилежні закономірності спостерігали у разі зіставлення результатів каталізу і дослідження спектрів ТПД молекул СО з частинками Pt, нанесеними на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і слюду. Адсорбційна взаємодія молекул СО сильніша на малих частинках Pt ( $d < 4,0$  нм), чим і пояснюється зниження швидкості окиснення на них молекул СО зі зменшенням їх розміру [7, 54, 103, 104] (негативний ефект).

Водночас для родійвмісних катализаторів вигляд спектрів ТПД молекул CO не залежить від розміру й орієнтації граней монокристалу Rh, активність катализатора є розмірно-незалежною в реакції окиснення CO в досліджуваному (5–20 нм) діапазоні [94, 105, 106] (нульовий ефект). Втім у реакціях відновлення оксиду нітрогену оксидом вуглецю [106] і метаном [107] катализатор Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виявився розмірно-чутливим: швидкість реакції зростала з розміром нанесених на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> частинок катализатора (1,7–4,7 нм), хоча на селективність реакції їх розмір не впливав [107]. Результати досліджень свідчать про вплив на каталітичні властивості електронної і кристалічної структури наночастинок катализатора та адсорбційної взаємодії його з реагентами.

Вплив попередньої механохімічної обробки у кульковому або вібророзмельювачі, на кристалографічну структуру, наявність і щільність дефектів і спотворень кристалічної ґратки, активність металевих катализаторів (порошки нікелю і кобальту) спостерігали ще у 1960–1970-х роках [108–112], коли не існувало поняття про нанорозмірні катализатори. Виявлено [108, 109] екстремальну залежність активності кобальту в реакціях гідратування бензолу від тривалості механічної обробки, ідентичну нанорозмірним каталітичним ефектам; відмічено перетворення кубічної фази металу на гексагональну. Порошок нікелю, оброблений у кульковому розмельювачі, підвищував свою активність у реакціях гідратування бензолу [108, 112], фенолу, вищих спиртів [110], жирів [111]. Унікальною властивістю механохімічних процесів є можливість “деформаційного змішування” (механічного сплавлення) компонентів суміші, тобто перемішування вихідних компонентів на атомному рівні [35, 72–77].

Слід зазначити, що не лише активність, але й селективність катализатора найчастіше змінюється екстремально в певному діапазоні діаметра частинок [4, 21, 52–56]. Наприклад, зміна розміру нанесених наночастинок золота у вузькому інтервалі впливає на селективність реакції епоксидування пропену сумішшю кисню і водню: наночастинок золота розміром 2–4 нм каталізують реакцію з утворенням пропіленоксиду, частинки  $d_{\text{кластера}} < 2$  нм – гідратування пропену до пропану.

Селективність катализатора визначається співвідношенням швидкостей елементарних стадій каталітичної реакції, на перебіг яких впливають як електронні та структурні особливості катализатора, так і енергія адсорбційної взаємодії його з компонентами реагуючих речовин [113]. Встановлено [114] вплив розміру нанесених частинок кобальту на селективність Co/MgO- і Co/ZnO-катализаторів синтезу вищих вуглеводнів із CO і H<sub>2</sub>. Автори [115] спостерігали лінійне зростання селективності реакції гідрогенлізу *n*-пентану на Pt/Y-цеолітичних катализаторах зі зменшенням розміру наночастинок металу. В реакції гідрознецірення тіофену зареєстровано зростання селективно-

сті зі зменшенням розміру наночастинок рутенію, нанесених на оксид алюмінію [116]. На селективність металічного катализатора впливає його механічна активація. Наприклад, при дегідратуванні *n*-бутенів на залізокалійовому катализаторі після механічної обробки спостерігали зниження селективності реакції утворення бутадієну [72].

Під час дослідження впливу розміру нанесених наночастинок активного компонента на селективність хімічних реакцій, як і за дослідження активності, виявлено як позитивні, так і негативні ефекти, а в деяких випадках і незалежність селективності від розміру частинок катализатора [117, 118].

Використання нанорозмірних металевих катализаторів дає змогу знизити температуру перебігу низки каталітичних процесів, зменшити на порядки вміст дорогіших металів у катализаторі, без зміни його характеристик, істотно підвищити навантаження на катализатор без зниження конверсії реагентів.

**Оксидні нанодисперсні катализатори.** Оксиди металів входять до складу практично всіх промислових катализаторів як активна фаза або як добавка, або як основа, на яку нанесено активний компонент. Способи отримання оксидних наноструктурованих катализаторів включають як традиційні, так і оригінальні методики. Багато дослідників довели вплив способу отримання оксидного катализатора на його дисперсність і каталітичну активність [3, 84, 85, 119–123].

Наприклад, вплив різних способів отримання катализатора CuO/CeO<sub>2</sub>, що широко використовується в низці гетерогенно-каталітичних процесів, на його фізико-хімічні властивості й каталітичну активність продемонстровано в роботі [120] (Рис. 3). Автори спостерігали зниження каталітичної активності синтезованих зразків у реакції селективного окиснення CO залежно від способу синтезу в ряду: метод горіння (COMB) > цитрат-гідротермальний метод (СНМ) > співсадженої нітратів міді і церію (СР) > метод просочування (ІМР). Катализатори, синтезовані першими трьома методами – змішані об’ємні оксиди, останнім методом отримано оксид міді, нанесений на поверхню попередньо синтезованого оксиду церію [120]. Найвищими значеннями селективності, активності характеризувався катализатор, отриманий методом горіння, стійкий до дезактивації за наявності CO<sub>2</sub>, суміші CO<sub>2</sub> і води.

Для синтезу катализаторів CuO/CeO<sub>2</sub> вдавались також до золь-гель методу та методу магнетронного розпилення [121]. Катализатори виявились активнішими і селективнішими в окисненні CO за низьких температур реакції, ніж традиційні для цих процесів платиновмісні контакти. Високу активність синтезованих оксидів пояснюють утворенням високодисперсних кластерів CuO; їх проникненням в структуру CeO<sub>2</sub> з формуванням твердого розчину Cu-Ce-O.

Утворенням невпорядкованих оксидних нанокластерів за оптимального вмісту міді ≤ 5 % пояснюють

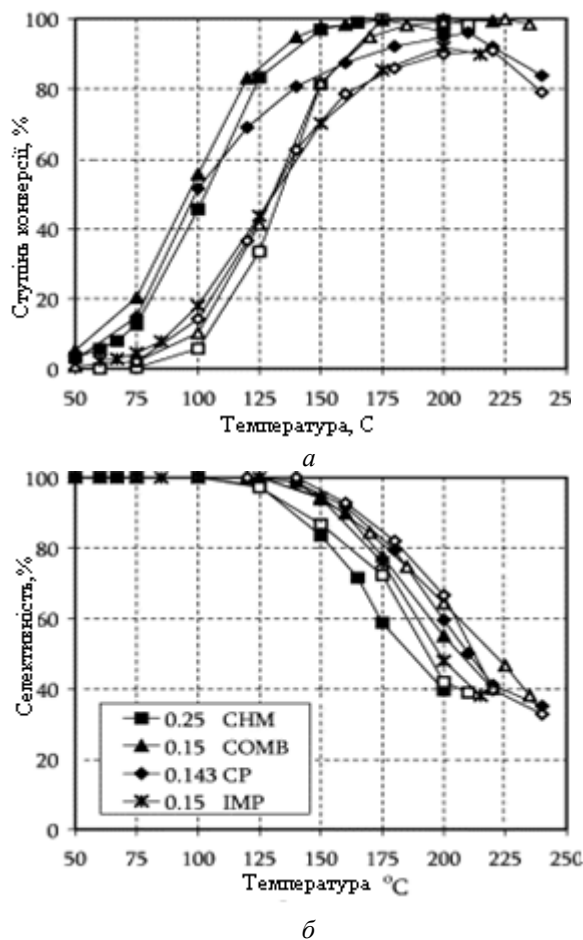


Рис. 3. Зміна ступеня конверсії CO (а) і селективності (б) залежно від температури реакції селективного окиснення CO за наявності 15 % CO<sub>2</sub> (темні позначки) й одночасно наявності 15 % CO<sub>2</sub> і 10 % H<sub>2</sub>O (світлі позначки) на катализаторі CuO/CeO<sub>2</sub>, отриманому за різними методиками [120]

високу активність катализатора CuO/CeO<sub>2</sub> на *m*-ZrO<sub>2</sub> в реакції окиснення CO за наявності надлишку водню [122]. Збільшення вмісту міді в катализаторі понад 10 % спричиняло утворення об'ємної фази CuO й дезактивацію катализатора.

Переваги методу співосадження при виготовленні нанодисперсних металоксидних катализаторів CuO/MgO, ZnO/MgO, CuO/ZnO порівняно з методом просочування описано в публікаціях [3, 49, 119, 120, 123].

Наноструктурований катализатор ZnO/MgO, отриманий методом осаження колоїдного розчину наночасток оксиду цинку (взаємодія ацетату цинку й гідроксиду натрію) і суспензії оксиду магнію в ізопропанолі, виявив підвищену активність у реакції окиснення CO [49]. Знайдено екстремальні залежності швидкості й температури ініціювання реакції від розміру частинок оксиду цинку з екстремумом за  $d \sim 2,0\text{--}2,3$  нм (Рис. 4, 5). Автори праці [49] знайшли залежність каталітичної активності наночастинок ZnO від їх електронної структури й пояснили отримані результати з позицій квантової механіки.

У працях [124–126] відзначено переваги отримання

наноструктурованих оксидних катализаторів імпрегуванням носіїв пересиченими розчинами солей активних металів за нерівноважних умов перед традиційним просочуванням носіїв сумішшю розчинних солей металів. Розроблено низькотемпературні нанорозмірні ( $d = 7\text{--}15$  нм) катализатори структури шпінелі  $MeFe_2O_4$  ( $Me = Mn, Co, Ni$ ). У разі використання носія (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) і введення добавок поверхнево-активних речовин підвищується термічна стійкість феритних катализаторів. Вплив розмірного фактора на швидкість реакції глибокого окиснення метану пояснюється збільшенням питомої каталітичної активності феритів кобальту і нікелю зі зменшенням розміру їх частинок. Встановлено, що найбільш активні – кобальтцирконієві – катализатори характеризуються більшою дисперсністю як носія ( $d ZrO_2 = 12\text{--}13$  нм), так і активного компонента ( $d Co_3O_4 \leq 3$  нм). Показано, що серед нанесених феритних і кобальтцирконієвих наносистем найактивніший низькотемпературний катализатор характеризується більшим вмістом і реакційною здатністю кисню, а також наявністю сильних кислотних центрів на поверхні.

Вплив природи носія на каталітичні характеристики нанорозмірних систем розглянуто в працях [124, 127–132]. Показано вплив структури і морфології поверхні носія на каталітичну активність катализаторів синтезу метанолу Cu/ZnO, Cu/ZrO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> [3, 127–129]. Зокрема, встановлено [127], що катализатори Cu/ZrO<sub>2</sub> на основі *m*-ZrO<sub>2</sub> з моноклінною структурою мають майже на порядок вищу активність і вищу селективність у реакції синтезу метанолу, ніж катализатори, нанесені на *t*-ZrO<sub>2</sub> з тетрагональною структурою за однакових питомої поверхні обох оксидів і дисперсності частинок Cu на поверхні. Відмінність пояснюється особливостями структури поверхні оксидів – наявністю на поверхні *m*-ZrO<sub>2</sub> більшої кількості дефектів, ніж на поверхні *t*-ZrO<sub>2</sub> [127, 128].

Стабілізація кластерів  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у шаруватій матриці оксиду силіцію робить ці системи ефективними каталі-

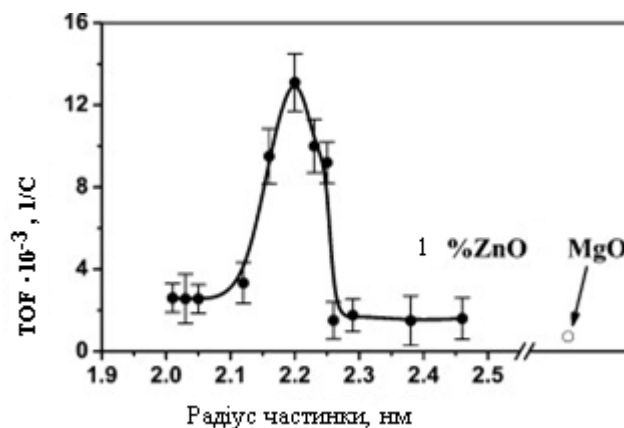


Рис. 4. Залежність каталітичної активності нанодисперсного катализатора 1 % ZnO/MgO від середнього радіусу наночастинок ZnO у порівнянні з катализатором того ж складу, що містив об'ємний порошок ZnO [49]

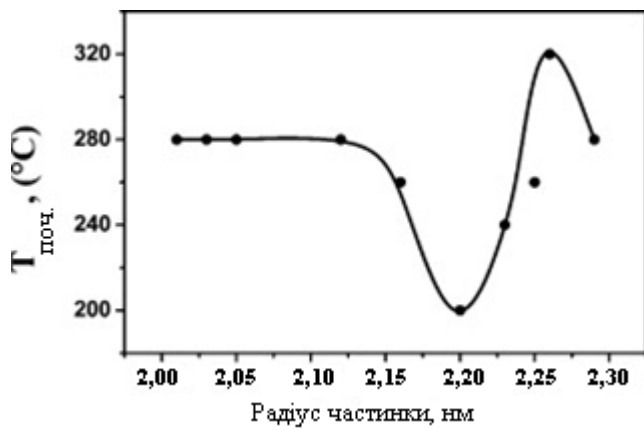


Рис. 5. Залежність температури початку реакції окиснення СО від середнього радіуса наночастинок ZnO в катализаторі 1 % ZnO/MgO, отриманому осадженням колоїдного розчину [49]

заторами в реакціях перетворення хлорзаміщених олефінів [130], а також селективного окиснення сірководню, що міститься у природному газі, до сірки [131]. Активність таких катализаторів набагато перевищує активність інших нанесених катализаторів на основі  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [132]. Показано, що суттєвий вплив на каталітичні характеристики залізовмісних систем справляє як розмірний фактор, так і електронний стан нанокластерів  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Про ефективність механохімічної обробки, як способу одержання нанорозмірних частинок і структур, у тому числі простих і складних оксидних катализаторів, йдеться в працях [35, 72–79, 89, 90]. Вперше вплив механічної обробки на каталітичні властивості оксидних систем було виявлено під час дослідження каталітичної активності оксиду свинцю в реакції розкладання пероксиду водню залежно від часу обробки в кульковому розмелювачі [133]. Пізніше було досліджено вплив часу механохімічної обробки на активність оксидів V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в реакції окиснення двооксиду сірки [134, 135]. На залежності каталітичної активності оксиду ванадію від часу обробки спостерігали два максимуми, а на відповідних залежностях активності обох оксидів заліза – один. Автори праць [134, 135] пов'язали ці результати зі зростанням каталітичної активності лише зі спотворенням кристалічної ґратки, а не зі збільшенням питомої поверхні в процесі механообробки. Проте на збільшення питомої поверхні нарівні з дисперсністю катализатора вказує підвищення адсорбційної ємності механохімічно (МХ) оброблених оксидів ванадію і заліза до двооксиду сірки та сірководню за закономірністю, симбатною зміні каталітичної активності відповідних оксидів.

Досліджено вплив механічної активації оксидів заліза на перебіг реакцій окиснення і парової конверсії СО [72, 136, 137]. Залежності активності Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в обох реакціях від тривалості обробки мають екстремальний характер, а для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – описуються кривою з насиченням. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що зазнав механохімічної обробки, актив-

ніший за промисловий катализатор парової конверсії СО, і хоча задовільного пояснення цьому явищу в роботі [137] не дано, із сучасних позицій його можна пояснити саме нанорозмірним ефектом. У праці [138] підвищення після механічної активації питомої каталітичної активності  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакції окиснення СО автори пов'язували з лінійним зростанням протяжності дефектів структури катализатора.

Механоактивація нанесених на силікагель оксидів хрому, ванадію та молібдену в різних середовищах у вібророзмелювачі підвищує їх каталітичну активність у реакціях полімеризації етилену, метатезису пропілену й окиснення метану до формальдегіду [72]. Є інші приклади механоактивації нанесених катализаторів. Так, обробка суміші металевого нікелю і кварцу у вібраційному розмелювачі сприяє утворенню нанесеного катализатора Ni/кварц, що уможливує досягнення високої швидкості гідрування бензолу [139]. Підвищення каталітичної активності автори праці [139] пояснили деформацією кристалічної ґратки Ni.

Обґрунтовані докази структурних порушень при механоактивації оксидів наведено в працях [140, 141]. Причиною того, що під час активації оксиду міді у планетарному розмелювачі протягом кількох секунд питома швидкість окиснення бутану підвищувалась у 2–5 разів, автори вважають структурні порушення у приповерхневому шарі та збільшення поверхневої концентрації іонів Cu<sup>2+</sup>, які є центрами хемосорбції. Експериментальну залежність питомої каталітичної активності від концентрації дефектів, утворених під час механообробки катализатора, описано в працях [142, 143]. П. Ю. Бутягин [74] розупорядкуванням кристалічної ґратки кристалів MgO, GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> за механообробки пояснює зміну реакційної здатності, у тому числі каталітичної активності.

Останніми роками великих успіхів досягнуто у механохімічному синтезі (механохімічна обробка суміші простих оксидів) нанорозмірних (10–50 нм) прекурсорів складних оксидів – перовскітів (наприклад, LaCoO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, LSGM та ін.), які використовують як катализатори і провідні мембрани [72, 89, 144]. Катализатори, отримані механохімічним методом, мали більшу питому поверхню, ніж аналогічні системи, одержані за традиційною керамічною технологією, але близьку до питомої поверхні катализаторів, синтезованих методом співосадження [144]. Механохімічна активація дала змогу знизити температуру утворення відповідних перовскітів на 250–300 К.

Про зниження на 80 °С температури окиснення бензолу до малеїнового ангідриду на механоактивованому катализаторі V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> порівняно з промисловими промотованими катализаторами V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MoO<sub>3</sub> повідомлено в праці [145]. На неактивованому оксиді ванадію продукти парціального окиснення бензолу не утворюються. У результаті механохімічної обробки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в етанолі ступінь конверсії бензолу зростає до 50 % за селектив-

ності за цільовим продуктом – малеїновим ангідридом – до 81,4 %, а також підвищується активність каталізатора в реакції окиснення *n*-бутану. Це пояснюється розмелюванням крупних кристалів  $V_2O_5$  з подовженням тривалості механохімічної обробки за одночасного відновлення іонів  $V^{+5}$  до  $V^{+4}$  [145, 146].

Механохімічним синтезом складних нанесених каталізаторів  $V_2O_5/MoO_3$ ,  $V_2O_5/TiO_2$  з вихідних оксидів отримано гомогенні системи без відновлення основних компонентів [145, 147, 148]. Дисперсність ванадієвої фази на поверхні  $TiO_2$ , досягнута механохімічним методом, виявилась значно нижчою, ніж за термічної обробки суміші оксидів за високих температур [148]. МХ – оброблені каталізатори  $V_2O_5/TiO_2$  та  $V_2O_5/MoO_3$  виявили підвищені активність і селективність у реакціях окиснення вуглеводнів.

Іноді внаслідок механічної обробки активність каталізатора знижується. Наприклад, автори праці [149] спостерігали такий ефект механообробленої суміші оксидів кобальту (II) і (III) в реакції окиснення бутану при 523 К, що пояснюється нестехіометричним складом змішаного оксиду ( $Co_3O_{4+x}$ ) з вилученням надлишкового кисню під час механообробки.

В оглядах [70–75], присвячених механоактивації твердих тіл, фізико-хімічні зміни у структурі твердого тіла при МХ – обробці пояснюються релаксацією поля напруження, створеного зовнішньою механічною дією. Релаксація поля напруження може здійснюватись через виділення теплоти, утворення нової поверхні, різного роду дефектів у кристалах, вихід останніх на поверхню, збудження хімічних реакцій. Наголошено на переважній ролі дефектів, зі збільшенням концентрації яких змінюються параметри кристалічної ґратки, електронні, магнітні властивості та ін.. У пізніших публікаціях [78, 89, 150–152] приділено увагу встановленню зв'язку між методами здійснення механохімічної активації (МХА) і дисперсною структурою отриманого матеріалу. Наприклад, МХ – методом синтезовано ультрадисперсний нанокристалічний двооксид цирконію з розміром частинок 3–5 нм [150]. Відмічено роль сольової матриці як диспергуючого агента, що перешкоджає агрегації ультрадисперсних частинок [150, 151]. Порівняно ефективність механосинтезу і золь-гель методу в отриманні нанодисперсних оксидів. Показано, що обома методами можна синтезувати нанодисперсні частинки, близькі за розмірами. Втім механохімічна технологія синтезу нанокаталізаторів, суть якої полягає у зміні фізичних і хімічних властивостей матеріалу під дією механічної енергії, позбавлена таких недоліків, як значні витрати реактивів та великі об'єми стічних вод [35, 70–79, 150, 151].

**Вплив механохімічної обробки на перебіг каталітичних процесів**

**Обладнання для механохімічної активації каталізаторів.** Механохімічні реакції здійснюють на ковдлах Бриджмена, на вальцях, в атриторах, дезінтегра-

торах, в ударних хвилях, на розмелювачах різної конструкції [63, 73, 74, 89]. Найпоширенішим апаратом у механохімії є розмелювач [73, 89]. Для отримання нанокаталізаторів використовують в основному планетарні, наприклад, кулькові і вібраційні розмелювачі М-3, ПМ-1 з горизонтальною віссю обертання [63, 152, 153], різні модифікації розмелювачів “Fritsch”, “Retsch”, SPEX, АГО-2 з вертикальною віссю обертання [73, 89, 152]. Більшість досліджень у таких апаратах присвячено оптимізації стадії подрібнення з метою отримання максимальної поверхні твердої речовини з мінімальними затратами енергії. Середній розмір розмелюваних частинок становить від 5 до 200 нм [153]. Останніми роками збільшилась кількість робіт, присвячених використанню розмелювача для механохімічної активації каталізаторів, дослідженню механіки, фізики і хімії цих процесів [72–77, 89, 137–152]. Цікаво, що існуюча апаратура дає змогу одночасно з механоактивацією каталізатора здійснювати каталітичні реакції [72, 78, 79, 154–157].

**Каталітичні реакції в умовах механохімічної активації.** Нанорозмірні каталізатори, одержані як механохімічним, так і іншими методами, в процесі експлуатації мають тенденцію втрачати активність і селективність через агрегацію наночастинок та анігіляцію дефектів [72–75]. Під час механічної активації каталізатор безперервно диспергується, що супроводжується відновленням активної поверхні з утворенням дефектів структури і зниженням енергії активації адсорбованих на них реагентів, що сприяє перебігу каталітичних реакцій безпосередньо за умов механоактивації каталізатора. Додатковою перевагою суміщення механообробки і каталітичної реакції є те, що під час механообробки відбувається також регенерація каталізатора – його поверхня звільнюється від твердих відкладень і коксу [78, 79].

Катализ, що відбувається одночасно з механічною дією на каталізатор і реагенти, в науковій літературі називають “механохімічним катализом” [72, 74, 153] або як його різновид – “аерозольним нанокатализом” (AnC) [78, 79, 156]. Останній охоплює газозфазні процеси і використовується у двох варіантах: псевдозрідженому (AnCFB – Fluidized Bed) та віброзрідженому (AnCVB – Vibrating Bed) шарі, які відрізняються конструкцією реактора, способом подачі й механічної активації каталізатора інертними дрібними твердими тілами.

Експериментально доведено, що розмір частинок каталізатора, який безперервно рухається у газозфазному просторі механохімічного каталітичного реактора разом з інертними тілами розміром 1,0–1,2 мм, становить 8–100 нм [78, 79]. Аерозоль твердих частинок створює в об'ємі реактора квазіструктуру. Відстань між наночастинками каталізатора розглядають як характеристику, аналогічна пористій структурі класичного каталізатора.

Інтерес до здійснення каталітичних реакцій безпосередньо "in situ" за умов механоактивації каталізатора з'явився ще в 60–70-ті роки минулого століття [158–161]. Це синтез аміаку за обробки каталізатора часточками карборунду у струменевому [158] або кульковому [157] розмелювачі, гідрування бензолу на нікелі та етилену на залізі у вібророзмелювачі [159]. Для пришвидшення реакцій гідрування до реакційного об'єму вводили тіла з високою твердістю, зокрема корунд. Цікаво, що гідрування бензолу в умовах механоактивації іде навіть у присутності тіофену – каталітичної отрути [159]. Перелічені реакції здійснюються з високими ступенями перетворення вже при кімнатній температурі. Енергія активації окиснення  $\text{SO}_2$  на оксиді ванадію [160] в інтервалі температур 623 – 773 К за умов МХА становила 20,93 кДж/моль, що значно менше, ніж за традиційного каталізу (133,98–142,35 кДж/моль).

Про низьку енергію активації реагентів (1–30 кДж/моль) за умов АnCFB повідомлялось і в праці [78]. Досліджено перебіг газозфазних реакцій: окиснення оцтової кислоти в аерозолі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та на кращих нанесених каталізаторах ( $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CuCrO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); реакції вінілювання оцтової кислоти ацетиленом з утворенням вінілацетату за наявності механічної суміші ацетату свинцю, активованого вугілля та промислового каталізатора на носії такого ж складу [78]. Зазначено, що швидкість цих реакцій у розрахунку на масу каталізатора у варіанті АnCFB зростає у 104–105 разів у порівнянні з швидкістю у варіанті каталізатора на носії, а маса каталізатора в розрахунку на одиницю об'єму реактора знижується до 4–10 г/м<sup>3</sup>. Факт суттєвого підвищення ефективності і швидкості реакцій за умов аерозольного каталізу підтверджений для процесів глибокого і парціального окиснення, відновлення, оксидегідрохлорування, крекінгу та ін. Ефективним прикладом успішного застосування АnCFB є процес окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти на аерозолі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (без застосування платини) [162]. Удосконалений варіант аерозольного каталізу – АnCVB – дав змогу ще на порядок підвищити швидкість каталітичних реакцій і значно знизити витрати активного компонента каталізатора у розрахунку на одиницю об'єму реактора, а також отримати важелі керування селективністю реакцій шляхом варіювання механічних впливів на каталітичну систему. Цей результат було підтверджено на прикладі проведення у віброреакторі реакцій глибокого окиснення природного газу і його сумішей з аміаком і воднем, конверсії природного газу, оксидегідрохлорування відходів виробництва вінілхлориду і піролізу прямогонного бензину з утворенням вуглеводнів [163–167].

### Висновки

Наведено приклади використання нанорозмірних каталізаторів у хімічних процесах, які демонструють переваги їх над класичними зразками, що зумовлені

унікальністю електронної і кристалографічної будови наноструктур, яка є проявом нанорозмірного ефекту. Нанорозмірні ефекти каталізатора найчіткіше виявляються за дисперсності частинок нижче 10 нм, коли розділення активних центрів на поверхневі й об'ємні стає не виправданим, оскільки для таких наночастинок практично весь об'єм речовини потрапляє в радіус дії поверхневих сил і наночастинку слід розглядати як кластер або макромолекулу, структурні, термодинамічні і транспортні властивості якої істотно відрізняються від властивостей макротіла. Наявність розмірного ефекту за використання нанокатализаторів на основі дорогіших металів дає змогу на декілька порядків знизити вміст останніх у каталізаторі, без зміни його характеристик, а в деяких випадках – замінити дорогий каталізатор з благородного металу на нанорозмірний оксидний без втрати ефективності процесу. Загальною перевагою як металевих, так і оксидних нанокатализаторів є підвищення активності й селективності у низці хімічних процесів.

Серед сучасних методів синтезу нанорозмірних каталізаторів найперспективнішим, на нашу думку, є метод механохімічної активації, простий в апаратному плані, не потребує використання розчинників і очищення стічних вод, і тим самим є енергозберігаючим та екологічно чистим. Однак головна перевага механохімічної технології – можливість суміщення механохімічної активації каталізатора і каталітичних реакцій в одному реакторі, що дає змогу одночасно синтезувати наночастинок, активізувати їх поверхню, реагентів та хімічну реакцію, що приводить до різкого зростання швидкості перебігу каталітичних реакцій, збільшення навантаження на одиницю маси каталізатора на кілька порядків.

1. Боресков Г.К., *Гетерогенный катализ*, Москва, Наука, 1986.
2. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, Академкнига, 2004.
3. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Новотворцев В.М., *Успехи химии*, 2010, **79** (8), 758–775.
4. Бухтияров В.И., Там же, 2007, **76** (6), 596–627.
5. Kolasinski K.K. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 3 edit., K.K. Kolasinski, New York, Wiley, 2012.
6. Анаников В.П., Белецкая И.П., *Росс. нанотехнологии*, 2009, **4** (7–8), 58–69.
7. Кобозев Н.И., *Журн. физ. химии*, 1939, **13**, 1–34.
8. Boudart M., *Adv. Catal.*, 1969, **20**, 153.
9. Будар М., *Успехи химии*, 1974, **43** (2), 317–349.
10. Hardeveld R., Hartog F., *Adv. Catal.*, 1972, **22**, 75.
11. Hamilton J.F., Eogel P.C., *J. Catal.*, 1973, **29**, 253.
12. Hamilton J.F., Baetzold R.C., *Science*, 1979, **205**, 1213.
13. Bond G.C., *Surf. Set.*, 1985, **156**, 966.
14. Ponc V., *Adv. Catal.*, 1983, **32**, 149.



15. Burch R., *Catalysis*, 1985, **7**, 149.
16. *Proceedings International Symposium on the Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals*. Richmond, 1991, 105.
17. Chen M.S., Goodman D.W., *Catal.Today*, 2006, **111**, 22.
18. Сергеев Г.Б., *Нанохимия*, Москва, Изд. Моск. уни-та, 2007.
19. Somorjai G.A., Borodko Y.G., *Catal. Lett.*, 2001, **76** (1–2), 1–5.
20. Somorjai G.A., Park J.Y., *Angew. Chem.*, 2008, **47**, 9212.
21. Бухтияров В.И., Слинько М.Г., *Успехи химии*, 2001, **70** (2), 167–181.
22. Мелихов И.В., *Рос. хим. журн.*, 2002, **46** (5), 7–14.
23. Гусев А.И., *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, Москва, Физматлит, 2007.
24. Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С., *Рос. Хим. Журн.* 2009, **32**, (2), 68–78.
25. Ertl G., *Hoboken*, Wiley, 2009.
26. Пармон В.Н., *ДАН*, 2007, **413** (1), 3–59.
27. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., и др., *Росс. нанотехнологии*, 2007, **2** (1–2), 47–60.
28. Guzman J. Gates B.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, **126**, (9), 2672–2673.
29. Joо S.H., Park J.Y., Renzas J.R., et al., *Nano Lett.*, 2010, **10**, (7), 2709–2713.
30. Croy J.R., Mostafa S., Heinrich H., Cuenya B. R., *Catal. Lett.*, 2009, **140**, (1), 21–32.
31. Birringer R., Gleiter H., *Encyclopedia of Material Science and Engineering.*, Ed. R.W. Cahn., Oxford, Pergamon Press, 1988, Suppl., 1, 339–349.
32. Eds. Edelstein A.S., Cammarata R.C., *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1998.
33. Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., *Катализ в пром.-сти*, 2005 (**5**), 10.
34. Heiz U., Shneider W.-D., (*Metal Clusters at Surface. Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*), Ed. K.-H. Meiwes-Broer, Berlin, Springer, 2002, 237–273.
35. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В., *Успехи химии*, 2001, **70** (4), 307–328.
36. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. Chapter 18, Ed. by A. Wieckowski, E.R. Savinova, and C.G. Vayenas, CRS Press, 2003.
37. Kreibig U., Volmer M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin, Heidelberg, 1995, Springer Verlag.
38. Гладких Н.Т., Кришталь А.П., Богатыренко С.И., *Журн. техн. физики*, 2010, **80** (11), 111–114.
39. Didenko O.Z., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., *J. Mol. Catal. A*, 2011, **335**, 14
40. Joо S.H., Park J.Y., Renzas J.R., et al., *Nano Lett.*, 2010, **10** (7), 2709–2713.
41. Зимон А.Д., Павлов А., *Коллоидная химия наночастиц*, Москва, Научн. мир, 2012.
42. Суздаев И.П., Суздаев П.И., *Успехи химии*, 2001, **70** (3), 2003–2004.
43. Стрижак П.Е., Трипольский А. И., Космамбетова Г. Р. и др., *Кинетика и катализ*, 2011, **52** (1), 131–142.
44. Головин Ю.И. *Введение в нанотехнологию*, Москва, Машиностроение-1, 2003.
45. Андриевский Р.А., *Рос. хим. журн.*, 2002, **46** (5), 50–56.
46. Aiken J.D.III, Finke R.G., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **145** (1), 1–44.
47. Koch C.C., Ovid'ko I.A., Seal S., Veprek S., Cambridge, UK, *Cambridge University Press*, 2007.
48. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science. The issue of size control*, Ed. B. Corain, G. Schmid and N. Toshima), Netherlands, Elsevier, 2008.
49. Didenko O.Z., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., *Mol. Catal. A: Chemical*, 2011, **335** (1–2), 14–23.
50. Дейнега И.В., Долгих Л.Ю., Старая Л.А., и др., *Химия, физика и технология поверхности*, 2010, **1** (16), 225–233.
51. Shiju N.R., Gulians V.V., *Appl. Catal. A: General*, 2009, **356**, 1–17.
52. Cuenya B.R., *Thin Solid Films*, 2010, **518**, Iss. 12, (2), 3127–3150.
53. Gusev A.I., Rempel A.A. *Nanocrystalline Materials*, Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publish., 2004.
54. Haruta M., *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2004, **7**, 163–172.
55. Lopez N., Janssens V.W., Clausen S., et al., *Jo.Catal.*, 2004, **223** (1), 232–235.
56. Lim Dong Chan, Lopez-Salido Ignacio, Dietsche Rainer, et al., *Chem. Physi.*, 2006, **330**, Iss. 3 (21), 441–448.
57. Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M., *Catal. Lett.*, 1997, **44**, 83.
58. Ремпель А.А., *Успехи химии*, 2007, **76** (5), 474–500.
59. Товбин Ю.К., *Росс. нанотехнологии*, 2010, **5** (11–12), 36–57.
60. Озерин А.Н., *Там же*, 2009, **4** (1–2), 9–15.
61. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И., *Там же*, 2009, **4** (1–2), 27–39.
62. Вылков А.И., Цветков Д.С., Екатеринбург, (*Методы аттестации свойств ультра- и нанодисперсных и керамических материалов*), 2008.
63. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.Н., Кротов А.Н., *Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения*. Учеб. пособие, Москва, Междунар. Ун-т природы и общества “Дубна”, 2007.
64. *Диагностика нанопорошков и наноматериалов*, А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова, Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008.
65. Meille V., *Appl. Catalysis A: General*, 2006, **23**,

- 1–17.
66. Елохин В.И., Ковалев Е.В., *Хим. Пром-сть сегодня*, 2009, (9), 23–26.
67. Schmid G., Peschel S., *New J. Chem.*, 1998, **22**, 669–675.
68. Петрий О.А., Цирлина Г.А., *Успехи химии*, 2001, **70** (4), 330–344.
69. Demenko A.V., Maslii A.I., Boldyrev. *J. Mater. Synth. Proc.*, 1995, **3**, 303.
70. Хайнике Г., *Трибохимия*, Мир, Москва, 1987.
71. Аввакумов Е.Г., *Механические методы активации химических процессов*, Наука, Новосибирск, 1986.
72. Молчанов В.В., Буянов Р.А., *Успехи химии*, 2000, **69** (5), 476–493.
73. Болдырев В.В., *Успехи химии*. 2006. Т. **75**. № 3. С. 203–216.
74. Бутягин П.Ю., *Там же*, 1994, **63** (12), 1031–1043.
75. Буянов Р.А., Молчанов В.В., *Химия в интересах устойчив. развития*, 2001, **9**, 369–377.
76. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., *Там же*, 2002, **1–2**, 59–68.
77. Полубояров В.А., Лапин А.Е., Коротаева З.А., и др., *там же*, 2002, **1–2**, 219–226.
78. Гликин М.А., Кутакова Д.А., Принь Е.М., и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5–6), 92–100.
79. Гликин М.А., *Теорет. основы хим. технологии*, 1996, **30** (4), 430–434.
80. Jiang S.P., *Mater. Sci. and Eng. A*, 2006, **418**, 199–210.
81. Somorjai G.A., Park J.Y., *Top. Catal.*, 2008, **49**, 126–135.
82. Gurbani A., Ayastuy J.L., González-Marcos M.P., et al., *Int. Jo. Hydrogen Energy*, 2009, **34** (1), 547.
83. Chang S., Doong R., *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4837.
84. Frenzer G., Maier W.F., *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006, **36**, 281.
85. Smolentseva E., Simakov A., Beloshapkin S., et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2012, **115–116** (5), 117–128.
86. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., и др., *Кинетика и катализ*, 2005, **46**, 795.
87. Chakinala A.G, Godate P.R., Burgess A.E., Bremmer D.H., *Chem. Eng. Jo.*, 2009, **152** (2–3), 498.
88. Ott L.S., Finke R.G., *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **252**, 1075–1100.
89. Зырянов В.В., *Успехи химии*, 2008, **77** (2), 107–136.
90. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В., и др., *Химия в интересах устойчив. развития*, 2002, **1–2**, 77–88.
91. Rodriguez J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1329.
92. Moretti E., Storaro L., *Type Catal. Lett.*, 2009, **129**, 323.
93. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Wiley & Sons, 2011.
94. *Nanotechnology in Catalysis (Nanostructure Science and Technology)*, Ed. B. Bing Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai, New York, Kluwer Acad./Plenum Publish, 2004, V.1.
95. Wang Y., Zhang J., Wang X., et al., *Topi. Catal.*, 2005, **35**, (1–2), 35–41.
96. Moroz B.L., Pyrjaev P.A., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I., *Catal. Today*, 2009, **144**, 292–305.
97. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M., et al., *Appl. Catal., A: General*, 2005, **296** (1), 70–79.
98. Zhang C.J., Hu P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, **123**, (6), 1166–1172.
99. Ladas S., Poppa, H., Boudart, M., *Surface Sci.*, 1981, **102**, 151–171.
100. Zorn K., Giorgio S., Halwax E., et al., *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, (4), 1103–1111.
101. Chen M., Wang X. V., Zhang L., et al., *Langmuir*, 2010, **26**, (23), 18113–18118.
102. Stara I., Matolin V., *Surface Set*, 1994, **313**, 99.
103. Allian A.D., Takanabe K., Fujidala K. L., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, **133**, (12), 4498–4517.
104. Herskowitz M., Holiday R., Cutlip M.B., Kenney C. N., *J. Catal.*, 1982, **74**, 408.
105. Altman I., Gorte R.J., *Surface Set*, 1986, **71**, 172.
106. Oh H., Eickel C.C., *J. Catal.*, 1991, **526**, 128.
107. Ramli A., Burch R., *Malays. J. Anal. Sci.*, 2001, **7** (2), 287–298.
108. Schrader R., Grund H., Tetzner G., *Z. Chem.*, 1963, (3), 356.
109. Schrader R., Tetzner G., Grund H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1966, **342**, 204.
110. Schrader R., Staedter W., *Ada Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1968, **55**, 39.
111. Schrader R., Staedter W., Oettel H., *Chem. Technol.*, 1971, **23**, 363.
112. Schrader R., Staedter W., Oettel H., *Z. Phys. Chem.*, 1972, **249**, 87.
113. Somorjai G.A., Li Y., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2nd Ed., John Wiley and Sons Inst, 2010.
114. Khassin A.A., Yurieva T.M., Parmon V.N., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1998, **64**, 55.
115. Koningsberger D.C., Graaf J., Mojet B.E., et al., *Appl. Catal. A*, 2000, **191**, 205.
116. Nagai M., Koizumi K., Omi S., et al., *Sekiyu Gakkaishi*, 1999, **42**, 12.
117. Mallat T., Frauchiger S., Kooyman P.J., et al., *Catal. Lett.*, 1999, **121**, 63.
118. Denton P., Giroir-Fendler A., Praliaud H., Primet M., *J. Catal.*, 2000, **410**, 189.
119. Jackson S. D., *Hargreaves J. S. J.*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, (Eds.), Vol. 2.
120. Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H., *Appl. Catal. B*, 2005, **56**, 87.
121. Sedmak G., Hocevar S., Levec J., *J. Catal.*, 2003,

- 213, (2), 135.
122. Pakharukov P., Moroz E.M., Kriventsov V.V., et al., *Appl. Catal. A*, 2009, 159, 365.
123. Кальчук Н.С., Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, 44 (3), 165–169.
124. Космамбетова Г.Р., Канцерова М.Р., Орлик С.Н., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 74–77.
125. Канцерова М.Р., Гавриленко К.С., Космамбетова Г.Р., и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, 39 (5), 310–316.
126. Канцерова М.Р., Гавриленко К.С., Космамбетова Г.Р., Ильин В.Г., Орлик С.Н. *Теорет. и эксперим. Химия*, 2003, 39 (5), 310–316.
127. Rhodes M.D., Bell A.T., *J.Catal.*, 2005, 233, 147.
128. Rhodes M.D., Pokrovski K.A., Bell A.T., *J. Catal.*, 2005, 233, 210.
129. Arena F., Barbera K., Italiano G., et al., *J. Catal.*, 2007, 185, 249.
130. Tsodikov M.V., Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., et al., *Catal. Today*, 2005, 105, 634.
131. Цодиков М.В., Кацобашвили Я.Р., Бухтенко О.В., и др., *Физико-химия ультра-дисперсных систем. Наука, Сборник*, Под ред. И.В.Тананаева, Москва, 1987.
132. Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И., Смирнов В.В., и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 1705.
133. Clark G.L., Rowan R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1302.
134. Paudert R., *Chem. Technol.*, 1965, 17, 449.
135. Paudert R., *Monatsber. Deutschen Akad. Wissenschaft.*, 1967, 9, 719.
136. Schrader R., Jacob G., *Chem. Techn.*, 18, 414 (1966)
137. Schrader R., Vogelsberger W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, 368, 187.
138. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tsybulya S.V., et al., *J. Solid State Chem.*, 1996, 123, 191.
139. Schrader R., Nobst P., Tetzner G., Petzold D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, 365, 255.
140. Исупова Л.А., Александров В.Ю., Поповский В.В., Мороз Э.М., *Журн. прикл. химии*, 1988, 61, 1976.
141. Isupova L.A., Aleksandrov V.Yu., Popovskii V.V., et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1986, 31, 195.
142. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tsybulya S.V., et al., *J. Solid State Chem.*, 1996, 123, 191.
143. Аввакумов Е.Г., Молчанов В.В., Буянов Р.А., Болдырев В.В., *Докл. АН СССР*, 1989, 306, 367.
144. Isupova T.A., Sadykov V.A., Solovyova E.P., et al., *In Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Abstracts of Reports of the 6th International Symposium. Eouvian-Ea-Neuve*, 1994, 231, Vol. 2.
145. Халамейда С.В., Зажигалов В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 85–97.
146. Su D.S., Roddatis V., Willinger M., et al., *Catal. Lett*, 2001, 74 (3/4), 169–175.
147. Zazhigalov V.A., Bogutskaya L.V., Lyashenko L.V., Khalameida S.V., *Advanced Catalytic Science and Technology*, ТОСАТ-3, Tokyo, Japan, 1998, 200–203.
148. Schubert U., Spengler J., Yrasselli R. et al., *Europra Cat-3*, 1997, 1, 212.
149. Исупова Л.А., Александров В.Ю., Поповский В.В., и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1989, (1), 39.
150. Каракчиев Л.Г. Аввакумов Е.Г., *Журн. неорг. химии*, 2003, 48 (10), 1589–1595.
151. Аввакумов Е.Г., Каракчиев Л.Г., *Химия в интересах устойчив. развития*, 2004, 12 (3), 287–292.
152. *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, Ed. M.-I. Baraton, Stevenson Ranch, Calif., Amer. Sci. Publi., 2003.
153. Алымов М.И., Зеленский В.А., *Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов*, Москва, МИФИ, 2005.
154. Бутягин П.Ю., *Механохимия. Катализ. Катализаторы. Кинетика и катализ*, 1987, 28 (1), 5–19.
155. Boldyrev V.V., *Powder technology*, 2002, 122, 247–254.
156. Лукашевич А. И., Молчанов В. В., Гойдин В. В., и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 2002, 10 (1–2), 151–153.
157. *Способ осуществления химических процессов (Химпроцесс 88)*, А. с. 1715392 СССР, МКИ В 01 J 8/18 / М.А. Гликин, З.Н. Мемедляев, Ю.А. Гатилов, и др., № 4470206, Заявл. 4.08.88, Опубл. 29.02.92, Бюл. № 8.
158. Heinicke G., Meyer K., Senzky U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, 312, 180.
159. Thieben P.A., Heinicke G., Bock N., *Z. Chem.*, 1974, 14, 76.
160. Heinicke G., *Ropa Uhlie*, 1962, 150, 4.; *Chem. Abstr.*, 1962, 57, 11904.
161. Paudert R., *Chem. Technol.*, 1965, 17, 449.
162. Гликин М.А., Принь Е.М., Волга А.И., и др., *Тр. Междунар. науч.-техн. конф. "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ"*, Одеса, Астропринт, 2001. Т. 1. 47–49.
163. Гликин М.А., Кутакова Д.А., Семиборода В.В. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5–6), 66–68.
164. Кутакова Д.А., Принь Е.М., Гликина И.М. *Хім. пром-сть України*, Київ, 2000, (1–2), 80–88.
165. Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б., *там же*, 2005, (4), 30–38.
166. Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б., *Там же*, 2006, (1), 24–29.
167. Glikin M. A. Kutakova D. A., Glikina I. M., *Ad-sorpt. Sci. and Technol.*, 2001, 19, 101–115.

## Наноструктурированные катализаторы

*Н.Ю. Химач, Е.В. Полункин*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-71-81*

Рассмотрены достоинства металлических и оксидных наноразмерных систем в катализе. Приведены примеры влияния способа синтеза на размерные эффекты, в частности, на активность и селективность твердых катализаторов, полученных разными химическими и механохимическим методами. Подчеркнута перспективность использования механохимической технологии активации катализаторов в условиях протекания каталитических реакций.

## Nanostructured catalysts

*N.Ju. Khimach, E.V. Polunkin*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-71-81*

Advantages of application of metal and oxide nanostructured systems in catalysis have been reviewed. Examples of influence of the synthesis procedure on the dimensional effects, specifically, on the activity and selectivity of catalysts obtained by various chemical and mechanochemical methods have been illustrated. Prospectivity of using the mechanochemical technology for catalysts activation in the conditions of catalytic reactions has been accentuated.

## Цільова комплексна програма наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (“Біопалива”)

### Розділ 2. Хімічні технології отримання біопалив та використання супутніх продуктів

За цільовою комплексною програмою наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” виконувалась низка проектів, деякі результати яких представлені у публікаціях в даному випуску Збірника. Як і багато дослідників різних країн, українські вчені також зацікавились шляхами використання біомаси як сировини, конкурентної нафтовій, і не тільки для одержання моторних палив. Ця тематика є привабливою з багатьох позицій – рослинні ресурси, що відновлюються кожного року, є “поглиначами” CO<sub>2</sub> і потужними “виробниками” низки корисних хімічних сполук, що можуть створити новий асортимент масштабних хімікатів, полімерів, композиційних матеріалів тощо, які є толерантними до Природи.

Наші вчені розробили оригінальні методи одержання біодизельного палива на основі олій та “біоетанолу”, якість яких має низку переваг перед існуючими. Запропоновано серію твердих каталізаторів одержання біодизеля, які є перспективними для створення промислових процесів, в тому числі безперервних. Ряд робіт присвячено пошуку шляхів конверсії біомаси та її складових, зокрема відходів, в хімічні речовини та корисні матеріали. Це – перші результати, котрі надихають на продовження досліджень в даному напрямку.

Головний висновок, який можна зробити, – Програма стала потужним поштовхом для розгортання досліджень у перспективному та технологічно привабливому напрямку, який образно назвав член-кореспондент НАН України Г.О. Ковтун – “Біла Хімія”.

## Біодизельне паливо на основі етанолу та соняшникової олії

*К.І. Патриляк<sup>1</sup>, Л.К. Патриляк<sup>1</sup>, М.В. Охріменко<sup>1</sup>, А.М. Левтеров<sup>2</sup>,  
В.Д. Савицький<sup>2</sup>, Ю.Г. Волошина<sup>1</sup>, І.А. Манза<sup>1</sup>, В.В. Іваненко<sup>1</sup>,  
В.П. Мараховський<sup>2</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>, В.І. Храновська<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044)559-98-00,  
E-mail: lkr@ukrpost.net*

<sup>2</sup>*Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,  
Україна, 61046 Харків, вул. Д. Пожарського, 2/10;  
E-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua*

Доведено технологічну реальність отримання біодизельного палива (біодизелю) етанольною переестерифікацією соняшникової олії. Напрацьовано представницьку партію біодизелю, який досліджено за стандартними методиками, а також на спеціально обладнаному серійному тракторному двигуні. Основні фізико-хімічні характеристики синтезованого продукту знаходяться в межах значень стандартних показників. З погляду енергоекологічних характеристик, синтезований біодизель як такий та у сумішах з нафтовим дизпаливом у всьому діапазоні концентрацій не потребує корекції налаштування паливної системи двигуна.

Кліматичні зміни останніх десятиліть у поєднанні зі зростаючими вимогами до енергоносіїв та цінами на нафту загострюють питання активного пошуку альтернативних джерел енергії, які були б економічно ефективними, соціально й екологічно прийнятними.

Одним із таких можливих джерел є біопаливо – горючий матеріал, що одно- чи багатостадійно отримують з біомаси рослинного, тваринного чи мікробіологічного походження, а також з органічних відходів [1–3].

Біопаливо на основі тригліцеридів (олій та жирів) і низькомолекулярних спиртів вважається біопаливом першого покоління. На сьогодні його комерційно випускає цілий ряд європейських країн, серед яких найбільшим продуцентом є Німеччина. Якщо тригліце-ридами слугують жири та олії різної природи з явним, однак, креном у бік ріпакової олії, то як спиртовий сировинний компонент використовують виключно метанол.

При цьому незайвим буде зазначити, що більша частина використовуваної Європою ріпакової олії має українське походження, оскільки левову частку (95 %) цього продукту вітчизняні виробники експортують.

Необхідно також наголосити, що реалізовані метанольні технології мають дві істотних вади: високу токсичність метанолу та його фактичну біологічну невідновлювальність, оскільки товарний метанол отримують із природного газу, тобто сировинна база цих технологій в цілому є невідновлювальною.

Роботи, що ведуться в ІБОНХ НАН України, в тому числі в рамках цільової комплексної програми науко-

вих досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина”, спрямовано на створення вітчизняної технології отримання біопалива на основі повністю відновлювальної сировинної бази – олій різної природи та етанолу.

Доведено [4–7], що, всупереч існуючим уявленням, на основі етанолу можна забезпечити самочинне розшарування продуктів переестерифікації – естерового та гліцеринового шарів. З використанням ріпакової олії знайдено оптимальні умови проведення процесу з отриманням продукту високої якості [7]. На особливу увагу заслуговує той факт, що, на відміну від метилових естерів жирних кислот, які демонструють зростання викидів оксидів азоту порівняно з їх рівнем у продуктах згоряння дизпалива нафтового походження, етилові естери, навпаки, забезпечують зменшення цих викидів.

З урахуванням того, що Україна традиційно залишається відомим продуцентом і експортером соняшникової олії, метою цієї роботи було створення технології отримання біопалива етанольною переестерифікацією соняшникової олії, напрацювання укрупненої партії продукту й визначення його енергоекологічних характеристик.

Для дослідження було взято олію соняшкову (ДСТУ 4492:2005) виробництва ВАТ “Ніжинський жирокмбінат” та етанол (95 %).

У першу чергу було вивчено вплив концентрації етанолу чистотою від 95,4 до 99,9 % на перебіг процесу переестерифікації.

Встановлено, що чим глибше осушений спирт, тим менша чутливість реакції до інших параметрів, і,

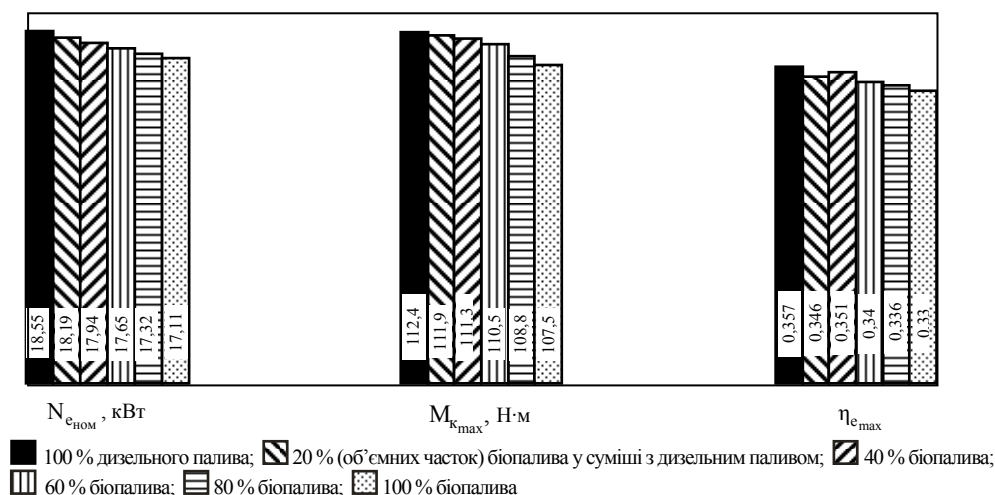


Рис. 1. Максимальні значення потужнісних та економічних показників для сумішевих палив з різними співвідношеннями між біопаливом та мінеральним дизельним паливом

відповідно, швидше й повніше відбувається самочинне розшарування реакційної суміші. Бажана мінімальна концентрація етанолу становить 99,0 %. Через певні технологічні труднощі підготовки та непросту проблему тривалого зберігання абсолютизованого етанолу в подальшому використовували спирт саме такої концентрації, маневруючи іншими параметрами процесу.

Відповідно до рівняння реакції переестерифікації, стехіометричне молярне співвідношення спирт:олія становить 3:1. Однак ця зворотна реакція потребує надлишку одного з реагентів для зсуву рівноваги в бік утворення цільових продуктів – моноалкілестерів. Як правило, вдаються до надлишку спирту, хоча надмірний його вміст, у свою чергу, недоцільний з технологічних і економічних міркувань. Отже, потрібен пошук оптимального.

Досліджено перетворення соняшникової олії в діапазоні її масових співвідношень зі спиртом 5:1 – 3,5:1. Встановлено, що зі збільшенням надлишку спирту однозначно зростає вихід етилових естерів, а з поглибленням осушування спирту однаковий вихід цільового продукту досягається за менших співвідношень реагентів.

Ступінь конверсії олії зростає з часом. У перші 5 хв реакція – на глибину до 80 % – відбувається дуже швидко, а оптимальна тривалість процесу становить від 15 до 30 хв.

У результаті накопичення великого масиву експериментального матеріалу знайдено такі оптимальні умови переестерифікації: масове співвідношення олія:спирт – 5:1÷4:1, температура – від 10 до 30 °С, тривалість процесу – 15–30 хв, масова частка каталізатора – 1,7–2,0 %. Ці умови є близькими до умов етанольної переестерифікації ріпакової олії.

Спираючись на напрацьований масив лабораторних даних, синтезовано представницьку партію (250 кг) продукту на пілотній установці.

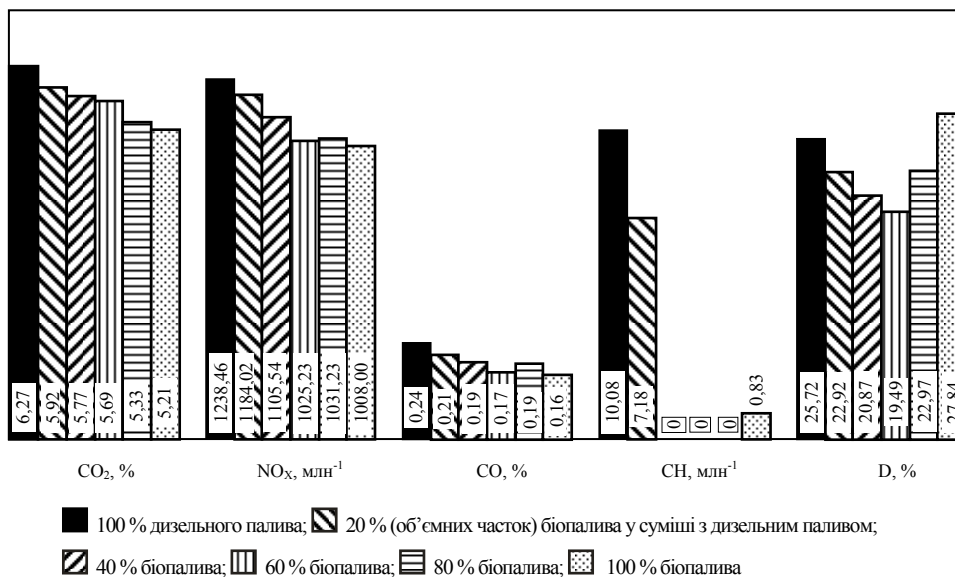
Визначено основні показники якості продукту: його густина ( $t = 20\text{ °C}$ ) становила  $876\text{ кг/м}^3$  при нормі для метилових естерів  $860\text{--}900\text{ кг/м}^3$ , кінематична в'язкість ( $t = 40\text{ °C}$ ) –  $4,43\text{ м}^2/\text{с}$  при нормі  $3,5\text{--}5,0\text{ м}^2/\text{с}$  за стандартом. Продукт відзначається вузьким фракційним складом – основна маса переганяється у температурному діапазоні  $235\text{--}275\text{ °C}$ , що відбиває однорідність хімічного складу палива і свідчить про можливість його застосування в дизельних двигунах. До  $350\text{ °C}$  випає вся суміш естерів, що повністю задовольняє вимогам стандартів як на біодизельне, так і на нафтове паливо.

Цетанове число синтезованого продукту розраховано теоретично, виходячи з даних фракційної розгонки і використовуючи відомі емпіричні залежності [8–10]. Його розрахункове значення становить 52 пункти при стандартному значенні цього показника для нафтового дизпалива 45 пунктів.

Для продукту характерна висока стабільність до окиснення: за 6 год випробувань при  $110\text{ °C}$  (стандартні умови) видимих деструктивних змін не спостерігали. Йодне число отриманого продукту дорівнює 99 г йоду на 100 г проби при нормі до 120. Згідно з випробуваннями на мідній пластинці, корозійна активність палива є незначною.

З метою визначення енергоекологічних характеристик отриманого палива проведено порівняльні стендові випробування синтезованого продукту з використанням тракторного серійного дизельного двигуна широкого призначення моделі Д21А (2Ч 10,5/12). Паливом у цих випробуваннях слугували суміші синтезованого нами біопалива та стандартного дизпалива нафтового походження підвищеної якості (Євро) марки С виду П (ДСТУ 4840:2007) різного складу при вмісті біопаливної компоненти 100, 80, 60, 40, 20, 0 % відповідно.

Критеріями оцінки були такі показники: ефективна потужність двигуна  $N_e$ , крутний момент  $M_k$ , ефективний ККД  $\eta_e$ . Крім того, визначали вміст у відпрацьованих газах: оксидів азоту  $C_{NO_x}$ ; монооксиду вуглецю



**Рис. 2.** Середні значення викидів діоксиду вуглецю, токсичних компонентів та димності відпрацьованих газів за цикл випробувань для сумішевих палив з різними співвідношеннями між біопаливом та мінеральним дизельним паливом

$C_{CO_2}$ ; діоксиду вуглецю  $C_{CO_2}$ ; вуглеводнів, що не згоріли  $C_{CH}$ ; твердих часток (димність) D.

На рис. 1 наведено максимальні значення потужнісних й економічних показників двигуна для сумішевих палив. При переході з мінерального дизельного на сумішеві палива відбувається деяке зниження потужнісних показників дизеля, а саме, % відн.: номінальної ефективної потужності – до 8 %, максимального крутного моменту – до 4 %, ефективного ККД – до 7,5 % залежно від об'ємної частки біопалива у суміші. Таке падіння є цілком припустимим і не тягне за собою нестабільної роботи двигуна.

Оптимальний кут випередження впорскування палива у циліндри двигуна однаковий для стандартного нафтового палива, усіх сумішевих палив, а також для чистого біодизелю. Тобто з позицій енергоекологічних показників дизельний двигун можна експлуатувати на сумішевому паливі довільного складу, навіть на чистому біодизелі, без корекції налаштування паливної системи.

На рис. 2 наведено емісію діоксиду вуглецю, токсичних речовин і димність відпрацьованих газів, показників, які оцінені усередненням за цикл випробувань, до якого входять робота дизеля за зовнішньою швидкісною характеристикою, трьома навантажувальними характеристиками та характеристиками холостого ходу для кожного виду сумішевого палива. Видно, що під час роботи дизеля на сумішевих паливах спостерігається певне зниження рівня викидів діоксиду та монооксида вуглецю ( $CO_2$ , CO), а також рівня викидів оксидів азоту, яке сягає 19 % при роботі на чистому біопаливі.

На задовільну якість перебігу процесу в камері згорання працюючого на сумішевих паливах дизеля вказує значне зниження рівня викидів незгорілих

фрагментів молекул паливних сумішей (CH). У разі вмісту 20 % біопалива в суміші рівень викидів CH на 29 % нижчий, ніж при роботі на мінеральному паливі, а за подальшого збільшення частки біопалива в сумішах викиди вуглеводневих фрагментів практично відсутні. При роботі двигуна на сумішевих паливах спостерігається зменшення димності відпрацьованих газів (до 24 % для суміші з 60 %-м вмістом біологічної складової). Однак при роботі на 100 %-му біопаливі димність, навпаки, збільшується на 8 %, що може обмежувати використання чистого біодизелю.

Таким чином, етанольною переестерифікацією соняшникової олії можна отримати паливо, яке так само, як і паливо на основі ріпакової олії, демонструє належні технічні характеристики та є екологічно прийнятнішим, ніж мінеральне дизпаливо і метилові естери жирних кислот на основі будь-яких олій. Хоча з погляду енергоекологічних характеристик використання біодизельного палива у сумішах з нафтовим дизпаливом у всьому діапазоні концентрацій, із чистим біодизелем включно, не потребує жодних змін у паливній системі двигуна, однак для остаточного судження про правомірність цього твердження потрібні тривалі випробування двигуна на сумішевих паливах різного складу.

1. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.
2. Tyson K.S., *Biodiesel Handling and Use Guidelines*, DIANE Publ., 3 ed., 2009.
3. Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A. et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16** (4), 2070–2093.
4. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І. та ін.,



Пат. 35913 Україна, опубл. 10.10.2008.

5. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., Пат. 85034 Україна, опубл. 10.12.2008.

6. Охріменко М.В., Іваненко В.В., Репецький І.А. та ін., Катализ и нефтехимия, 2009, (17), 112.

7. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., Там же, 2012, (20), 39–42.

8. Анисимов И.Г., Бадьштова К.М., Бнатов С.А. и др., Топливо, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник, изд. 2-е, Москва, Техинформ, 1999.

9. Гуреев А.А., Азев В.С., Камфер Г.М., Топливо для дизелей. Свойства и применение, Москва, Химия, 1993.

10. Кузнецов А.В., Кульчев М.А., Практикум по топливу и смазочным материалам, Москва, Агропромиздат, 1987.

Надійшла до редакції 29.10.2012 р.

## Биодизельное топливо на основе этанола и подсолнечного масла

*К.І. Патриляк<sup>1</sup>, Л.К. Патриляк<sup>1</sup>, М.В. Охріменко<sup>1</sup>, А.М. Левтеров<sup>2</sup>, В.Д. Савицкий<sup>2</sup>,  
Ю.Г. Волошина<sup>1</sup>, І.А. Манза<sup>1</sup>, В.В. Іваненко<sup>1</sup>, В.П. Мараховський<sup>2</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>,  
В.І. Храновська<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нефтехімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, ул. Мурманська, 1; тел./факс: (044)559-98-00,  
E-mail: lkp@ukrpost.net

<sup>2</sup>Інститут проблем машиностроєння ім. А.Н. Подгорного НАН України,  
Україна, 61046 Харків, ул. Д. Пожарського, 2/10; E-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua

Доказана технологічна реальність отримання біодизельного палива (біодизеля) етанольною переестерифікацією підсонячного масла. Нароботана представителна партія біодизеля, котрий дослідований по стандартним методикам, а також на спеціально обладнаному серійному тракторному двигателі. Основні фізико-хімічні характеристики синтезованого продукту знаходяться в межах значень стандартних показателів. С точки зору енергоекологічних характеристик, синтезований біодизель в чистому вигляді та в сумісях з нафтяним дизтопливом во всем діапазоні концентрацій не потребує корекції налаштування паливної системи двигателя.

## Biodiesel fuel on the base of ethanol and sunflower oil

*K.I. Patrylak<sup>1</sup>, L.K. Patrylak<sup>1</sup>, M.V. Okhrimenko<sup>1</sup>, A.M. Levterov<sup>2</sup>, B.D. Savytskyi<sup>2</sup>,  
Yu.G. Voloshyna<sup>1</sup>, I.A. Manza<sup>1</sup>, V.V. Ivanenko<sup>1</sup>, V.P. Marakhovskiy<sup>2</sup>, S.V. Konovalov<sup>1</sup>,  
V.I. Khranovska<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02094, Kyiv, Ukraine; E-mail: lkp@ukrpost.net

<sup>2</sup>A.M. Pidgorny Institute for Mechanical Engineering Problems  
of National Academy of Sciences of Ukraine,  
2/10, D. Pozharskyi Str., 61046 Kharkiv, Ukraine;  
E-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua

Technological feasibility of biodiesel fuel (biodiesel) obtaining by ethanol transesterification of sunflower oil has been proved. The representative batch of biodiesel has been produced and investigated according to the standard methods and using a specially fitted mass-produced tractor engine. The main physicochemical properties of the product synthesized fit within the limits of standard indices. As to power-ecological characteristics, the biodiesel synthesized both in pure form and in the mixtures with the petroleum diesel fuel does not need any correction of the engine fuel system tuning within the entire concentrations range.

## Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування

Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Л.В. Железний

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

Трансамідуванням високоерукової ріпакової олії, фосфатидного концентрату етаноламінами й оксигетильованим етилендіаміном синтезовано поверхнево-активні речовини – поліфункціональні добавки до антифрикційних мастил. Показано, що в разі введення 2,5–10 % поверхнево-активних речовин протизношувальні властивості мастил підвищуються на 50 %, антизадири – у 2,1–2,4 раза за одночасного поліпшення їх біорозщеплюваності й захисної дії пластичних мастил щодо чорних і кольорових металів.

Паливно-мастильні матеріали (ПММ) – невід’ємна вагома частина техносфери. Складно уявити будь-яку галузь побуту і людської діяльності, де б вони не використовувалися. На сучасному етапі розвитку цивілізації ігнорування їх впливу на навколишнє середовище призвели до позамежової господарської ємності біосфери й жорсткого протистояння техносфери і довкілля. Незважаючи на величезні зусилля прогресивної наукової еліти щодо визнання примату екології над економікою, 20 років, що минули з часу прийняття “Концепції сталого розвитку” всесвітнім екологічним форумом в Ріо-де-Жанейро (1992) показали повну нереалізованість “Порядку денного на ХХІ століття”. Ліберально-споживацький світогляд і спричинена ним глобальна енергетично-екологічна криза, за яких до 99 % сировини й енергії вже через 42 доби після створення матеріальних благ перетворюється на відходи, вступили у стадію незворотних або складно відновлюваних процесів [1].

Одним зі шляхів сповільнення негативного впливу ПММ на біосферу є використання відновлюваної рослинної сировини з одночасним підвищенням продуктивності ресурсів як на стадії переробки, так і у процесі створення й застосування нових речовин і матеріалів. Розвиток світового ринку біоматеріалів загалом та його важливої складової – ринку олів, мастил і функціональних добавок, зокрема, є найдинамічнішим і найперспективнішим [2]. І хоча за своїм потенціалом Україна – одна із найпривабливіших у Європі, ринок її працює безсистемно, не керується і не контролюється державою. Як наслідок, майже весь вирощений сільськогосподарськими підприємствами ріпак експортується у країни Євросоюзу. З урахуванням світових тенденцій збільшення частки “нехарчового споживання” основних видів олій і тваринних жирів до 20–23 %, власне забезпечення мастильними матеріалами на 38 %, нафтою – на 12 %, природним газом – на 24 % за виснаженого експлуатаційного фонду і зростання частки важ-

ковидобувних запасів нафти, комплексне розв’язання проблеми біопалив у взаємозв’язку з мастильними матеріалами й поліфункціональними присадками до них – найактуальніша проблема сьогодення.

Для її вирішення в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (Біопалива) ми запропонували і виконали роботу з “Дослідження хімічних трансформацій жирних кислот олій амінами різних основності та будови для розробки мастильних матеріалів поліпшеної якості”.

На відміну від відомих підходів [3–5], з урахуванням специфіки вирощування і переробки олійних культур в Україні ми зупинились на нехарчових оліях і побічному продукті їх очищення – фосфатидному концентраті із вмістом фосфатидів – 40–60 % і майже такою ж кількістю залишкової олії, які не знаходять кваліфікованого використання.

Досягнення поставленої мети потребувало:

- оцінювання стану і перспектив виробництва та споживання олій;
- жирнокислотного аналізу технічних олій і побічних продуктів їх виробництва та підбору вихідної сировини для синтезів;
- хімічної трансформації олій амінами з метою підвищення їх термоокиснювальної стійкості та функціональних властивостей;
- дослідження властивостей синтезованих продуктів, формулювання рекомендацій щодо їх практичного використання;
- дослідно-промислових випробувань створених матеріалів з поліпшеними властивостями у спеціалізованих організаціях.

### *Матеріали і методи досліджень*

У роботі використано олії – соняшникову рафіновану “Олейна” (ДСТУ 4492:2005) (табл. 1, зразок 1), високоолеїнову (зразок 2), ріпакову рафіновану “Российские семена” (ГСТУ 46.072:2003) (зразок 3), високоерукову (зразок 4), а також фосфатидний кон-

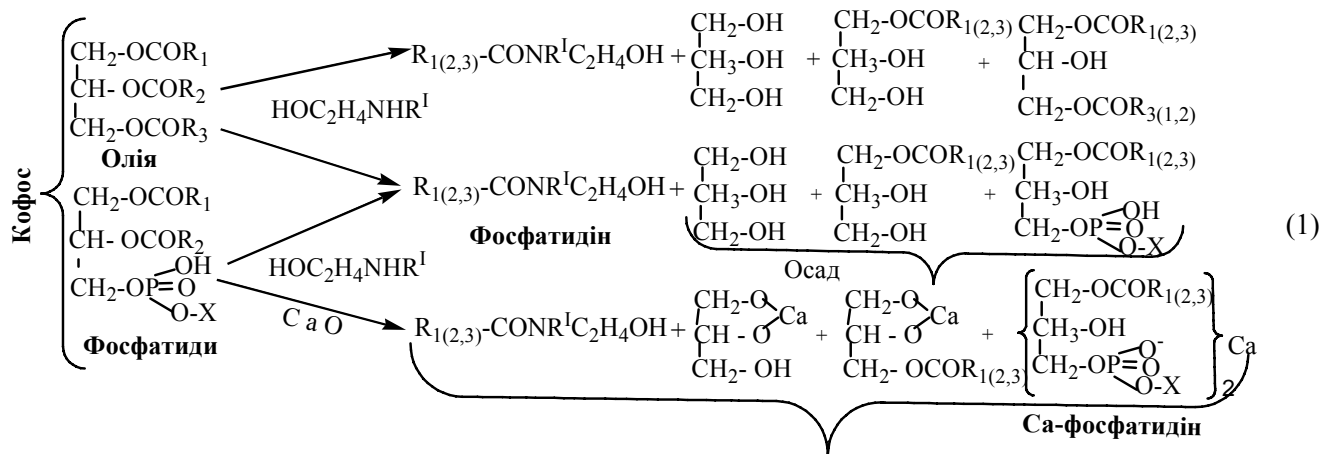
Таблиця 1. Жирнокислотний склад дослідних зразків олій і фосфатидного концентрату

Жирна кислота, C <sub>n</sub> :m (C=C)	Жирнокислотний склад, %					
	Соняшникова олія із вмістом олеїнової кислоти		Ріпакова олія із вмістом ерукової кислоти		Кофос від очищення олії	
	низьким (зразок 1)	високим (зразок 2)	низьким (зразок 3)	високим (зразок 4)	соняшникової (зразок 5)	ріпакової (зразок 6)
Пальмітинова, C <sub>16:0</sub>	6,5	5,4	5,4	2,1	3,2	3,7
Гексадеценава, C <sub>16:1</sub>	0,3	0,1	0,3	–	–	–
Стеаринова, C <sub>18:0</sub>	4,7	1,6	2,0	2,0	5,2	2,4
Олеїнова, C <sub>18:1</sub>	21,2	70,8	56,8	17,7	23,0	22,5
Лінолева, C <sub>18:2</sub>	40,7	9,6	24,1	26,3	42,3	6,1
Ліноленова, C <sub>18:3</sub>	23,2	7,2	9,8	8,0	26,0	4,8
Ейкозанава (арахінова), C <sub>20:0</sub>	0,7	0,6	0,4	–	–	–
Ейкозенова, C <sub>20:1</sub>	2,3	2,0	0,9	2,3	–	4,5
Ерукова, C <sub>22:1</sub>	0	2,1	0,1	41,3	0,3	56,0
Фосфоліпіди	0,4	0,6	0,2	0,3	47,4	51,0

центрат очищення олій – соняшникової (зразок 5, Запорізький МЖК) (ТУ 9146-203-00334534-97), ріпакової (ДСТУ 4526:2006) для виробництва біодизелю (зразок 6). Жирнокислотний склад їх наведено в табл. 1. Високоерукову ріпакову олію, отримано з нового, селекційно вирощеного в дослідному господарстві Івано-Франківської державної сільськогосподарської дослідної станції, високоурожайного озимого ріпаку. Жирнокислотний склад олій оцінювали за ГОСТ 30418-96 “Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава”, хроматографічно у поєднанні з хімічним функціональним аналізом кислотних і естерних чисел. Вони мали такі характеристики: в’язка рідина жовтуватого кольору з кислотним числом – 1,2 мг КОН/г, вмістом вологи – 0,20 %, густиною – 920 кг/м<sup>3</sup>, поверхневим натягом на межі поділу фаз із повітрям – 33 мН/м, динамічною в’язкістю – 98 мм<sup>2</sup>/с при 20 °С, температурою спалаху – 340 °С, температурою застигання – 6 °С.

Синтез поверхнево-активних речовин (ПАР) проводили переамідуванням тригліцеридів і фосфатидів олій через обмін гліцерину на аміни та їх похідні за схемою 1.

Реакцію проводили взаємодією розрахункових кількостей олії (кофосу) з моноетаноламінами (МЕА) чи оксіетилованим етилендіаміном (ОЕЕДА) (ТУ У 24.6-00205601. 093–2001) в середовищі азоту за постійного перемішування і температури до 160 °С, з кофосом до 175–180 °С без каталізатора, а за наявності NaOH, CaO чи H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – до 110–140 °С. В разі використання розчинника після гомогенізації реакційної суміші його (наприклад, толуол) відганяли. Після цього температуру поступово підвищували до 160–180 °С і витримували реакційну суміш за перемішування упродовж 1,5–2,5 год. Перебіг реакції контролювали за зміною концентрації амінів потенціометричним титруванням і міжфазового натягу σ на межі фаз 1 %-го розчину



де R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – вуглеводневі залишки кислот відповідно: насичених C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH, моно-C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>COOH і поліненасичених C<sub>n</sub>H<sub>2n-3(5)</sub>COOH; X – залишки азотистих основ: коламін -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, холін -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, амінокислота серин -CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH, багатоатомний спирт інозитол та ін.; R – H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)

Таблиця 2. Умови синтезу, вихід і властивості поверхнево-активних речовин на основі олій і фосфатидів

номер прикладу	Умови синтезу та вихід основного продукту						Властивості ПАР				
	Олія чи кофос – (зразок)* – моль	Амін – моль	Каталізатор-реагент – моль	Температура, °С	Тривалість, год	Вихід, % за масою	Консистенція	Колір	Кислотне число, мг КОН/г	T <sub>тек.</sub> , °С	
1	Соняшникова (1) – 1	МЕА – 3	Без каталізатора	110 160	2,0 2,0	84,1	Тверда	Світло-жовтий	3,83	52	
2	Соняшникова (2) – 1	МЕА – 3	Те саме	110 160	2,0 2,0	84,7	Те саме	Коричневий	3,69	51	
3	Ріпакова (3) – 1	МЕА – 3	„ „	110 160	2,0 2,0	84,4	„ „	Світло-жовтий	3,66	53	
4	Ріпакова (4) – 1	МЕА – 3	„ „	110 160	2,0 2,0	86,3	Масло-подібна	Коричневий	3,30	39	
5	Ріпакова (4) – 1	МЕА – 3	NaOH – 0,4	80 120	2,0 2,0	88,0	Парафіно-подібна	Світло-жовтий	2,86	62	
6	Ріпакова (4) – 1	МЕА – 3	CaO – 0,47	80 110	0,5 1,5	93,6	Тверда	Світло-коричневий	2,12	68	
7	Кофос (5) – 1	МЕА – 3	Те саме	80 175	0,5 2,5	78,6	Тверда	Коричневий	5,44	45	
8	Кофос (5) – 1	ДЕА – 3	„ „	80 180	0,5 2,0	79,2	Текуча	Те саме	5,30	–	
9	Кофос (6) – 1	МЕА – 3	„ „	80 175	0,5 2,5	88,5	Тверда	„ „	1,82	46	
10	Кофос (6) – 1	МЕА – 3	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 1,0	80 140	0,5 2,5	59,9	Те саме	Коричневий	9,90	60	
11	Кофос (5) – 1	МЕА – 2,7	CaO – 0,47	80 110	0,5 1,5	96,3	„ „	Те саме	0,91	50	
12	Кофос (6) – 1	МЕА – 2,7	CaO – 0,47	80 110	0,5 1,5	98,4	„ „	„ „	0,82	59	
13	Соняшникова (1) – 1	ОЕЕДА – 3	Без каталізатора	80 160	0,5 3,0	99,4	Масло-подібна	Світло-коричн	0,04	29	
14	Ріпакова (3) – 1	ОЕЕДА – 3	Те саме	80 160	0,5 3,0	98,6	Текуча	Те саме	0,08	–	
15	Кофос (5) – 1	ОЕЕДА – 3	„ „	80 160	0,5 3,0	97,7	Тверда	Коричневий	0,09	39	
16	Кофос (6) – 1	ОЕЕДА – 3	„ „	80 160	0,5 3,0	98,4	Те саме	Те саме	0,06	44	

Примітка: \*Номери зразків 1–6 відповідають ПАР, наведеним в табл. 1.

утвореного продукту в дизельному паливі з водою. Встановлено, що симбатне зменшення амінного числа і міжфазового натягу  $\sigma$  емульгатора з одночасним лінійним зростанням електростабільності стабілізованих ним емульсій вказує на перебіг основної реакції з утворенням поверхнево-активних етаноламідів вищих жирних кислот  $R_{1(2,3)}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  чи аміноамідів кислот  $R_{1(2,3)}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$  у випадку ОЕЕДА.

Після закінчення реакції утворену масу розчиняли в гексані, розчин підігрівали до кипіння і за інтенсивного перемішування чи фільтруванням добивались практи-

чно повного вилучення домішок. Охолоджений до 5–8 °С розчин розділяли на дві фази: прозору, вуглеводневу й пухкий об'ємний осад. Останній відділяли центрифугуванням при 8000 об/хв упродовж 10–15 хв. Після декантації розчину осад переносили на фільтр, відмивали невеликими порціями гексану і висушували у вакуумі при 60–75 °С. Фільтрати об'єднували і відганяли гексан на водяній бані. Отримані цільові продукти ретельно промивали теплим ізопропанолом і діетиловим етером, висушували у вакуумній сушильній шафі до сталої маси й аналізували. Стіввідношення вихідних реагентів, виходи, кислотні числа й характе-

ристка синтезованих ПАР наведено в табл. 2.

Захисні властивості модельних композицій оцінювали за динамічних умов на стенді “Динакоротест” (УкрНДІ НП “МАСМА”) визначенням поляризаційного опору в підшипниках кочення за швидкості обертання  $500 \text{ хв}^{-1}$  упродовж 3 год. Трибологічні (протизношувальні і протизадирні) властивості змащувальних середовищ визначали за ГОСТ 9490 випробуванням на стандартній чотирикульковій машині тертя.

#### Результати досліджень та їх обговорення

На основі результатів проведеного всебічного аналізу стану, перспектив виробництва і використання олій для технічних потреб, розробленої “Концепції розвитку ПММ з використанням олій в Україні” обґрунтовано необхідність трансформації тригліцеридів у ПАР та організації з їх застосуванням виробництва альтернативних мастильних матеріалів як пріоритетно-го напрямку розвитку нафтопереробної промисловості.

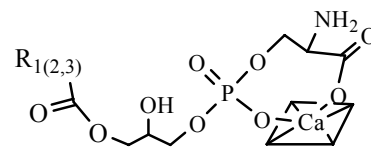
Зокрема, за умови залучення відчужених земель Чорнобильської зони та незадіяних площ (наприклад, 2 млн га – менш як 7 % ріллі), за підвищення урожайності до рівня західноєвропейських країн – 30 ц/га, Україна може збільшити валовий збір насіння ріпаку до 6 млн т і отримати понад 2 млн т технічної оливи. Це дасть змогу забезпечити сільгоспвиробників якісним біодизелем, а виробництво олій і мастильних матеріалів – ефективними поліфункціональними додатками [2].

З табл. 2 видно, що всі отримані продукти однорідні, тверді, мастило- або парафіноподібні, з кольором від світло-жовтого до темно-коричневого, специфічним амінім запахом. Вони розчинні в аліфатичних і ароматичних вуглеводнях.

У процесі взаємодії неочищених олій та кофосу з етаноламінами за умов, наведених у табл. 2, утворюється складна суміш ПАР, основним компонентом яких є алкілоламіди (приклади 1–5, 7–10) жирних кислот. В осаді, отриманому після розчинення основного продукту у вуглеводнях, разом із гліцерином відділяються до 30 % за масою гліцеролфосфатидів, які не змішуються з основною масою продукту і потрапляють у розряд відходів. Крім того, основний продукт має неприємний специфічний запах.

З метою переведення гідрофільних гліцеролфосфатидів в оливорозчинні продукти з одночасним запобіганням утворенню баластного осаду на наступному етапі ми провели переамідування з використанням оксиду кальцію [6]. Аналіз отриманих результатів (табл. 2, приклади 6, 11–12) вказує на виділення однорідного гомогенного продукту. Після розділення в гексані за загальною методикою кількісний вихід основного продукту збільшився з 79–88 до 94–98 %. Це означає, що оксид кальцію слугує не тільки катализатором, а й взаємодіє з утворенням гліцерофосфатидів кальцію (1). Крім того, фосфатидилсерин, фосфатидні кислоти, дифосфатидил- і трифосфатидилінозитолі, які характе-

ризуються чітко вираженими кислотними властивостями, очевидно формують комплексні сполуки кальцію типу [7].



Позитивним наслідком перебігу цього каталітичного процесу є також зниження на  $65\text{--}70^\circ\text{C}$  температури реакції. Синтезовані ПАР – тверді продукти коричневого кольору з температурою текучості  $50\text{--}68^\circ\text{C}$  і густиною  $1000\text{--}1021 \text{ кг/м}^3$ . Біорозщеплюваність їх відносно нафтових аналогів збільшується на  $56\text{--}63\%$ .

Завдяки однорідності утвореної суміші речовин, добрій розчинності у вуглеводнях, легких нафтах, нафтопродуктах і оливах, створені з їх використанням емульсійно-суспензійні системи вже за концентрації  $1\text{--}2\%$  характеризуються високими стійкістю до розділення фаз і термостабільністю при забезпеченні надійного антикорозійного захисту сталі-3 від корозії. Сорбційна активність етаноламідів щодо твердих поверхонь кремнезему і щебеню, гідрофобізація порід-колекторів вуглеводнів і бетону дають підставу рекомендувати їх і для водоізоляційних робіт у нафтогазоконденсатних свердловинах, в процесах виготовлення залізобетонних конструкцій чи укладення асфальтобетонного покриття [8, 9]. Наприклад, введення етаноламідів кислот до складу дорожнього бітуму концентрацією  $0,7\text{--}1,5\%$  підвищує його адгезію до кам’яних матеріалів від  $35$  до  $90\text{--}97\%$ . Зчеплення бітуму зі щебенем за наявності адгезійної присадки після прогрівання при  $180^\circ\text{C}$  упродовж 5 год залишається на рівні  $85\text{--}95\%$ , а за показником тривалості (протягом 15 діб) водостійкості – на рівні  $0,8\text{--}0,9$ , тобто присадка має високу термостабільність, істотно уповільнює набрякання й водонасичення асфальтобетонних сумішей. За ефективністю етаноламідів кислот соняшникової і ріпакової олій перевершують як окремі ПАР на основі індивідуальних кислот, так і промисловий нафтохімічний аналог Азмол БП-3 [9], що дає змогу спростити і здешевити виробництво цих продуктів, а головне – запобігти утворенню відходів, які забруднюють навколишнє середовище.

Дослідженням колоїдно-хімічних і технологічних властивостей високоерукової ріпакової олії і кофосу у взаємозв’язку з хімічною будовою і структурою в розчинах встановлено, що їх треба використовувати не для отримання біодизелю, що супроводжується утворенням сульфо-, фосфо- і нітрогенвмісних відходів, а як активний S, P, N-додаток до мастильних матеріалів, приклади яких наведено в табл. 3. Ще переконливішими у цьому аспекті виявились продукти хімічної трансформації неочищених олій і кофосу N,N'-bis(оксіетил)-етилендіаминами [10, 11]. Отримані при цьому N,N'-bis(оксіетил)-етиленаміди і діаміди жирних

Таблиця 3. Вплив біододатків на біорозкладуваність за ДСТУ 4247 і функціональні характеристики бентонітового пластичного мастила Бентол

Мастило	Додатки		Збільшення кислотного числа (150 °С, 9 год), мг КОН/г	Межа міцності при 20 °С, Па	Швидкість корозії, $i_k 10^4$ , мм/рік	Біорозкладуваність, %	Трибологічні характеристики			
	Назва	Масова частка, %					<sup>1</sup> Рк, Н	<sup>2</sup> Рзв, Н	<sup>3</sup> Із, Н	<sup>4</sup> Дз, мм (40 кГ)
Бентол	–	–	0,54	520	3,43	31	657	1470	346	0,90
Те саме	Кофос	2,5	0,66	510	3,16	33	784	1470	–	0,84
„ „	Кофос	5,0	2,88	505	2,90	39	588	1470	–	0,90
„ „	Кофос	10,0	8,97	475	2,65	44	784	1540	–	0,86
„ „	Олеодін	5	0,33	140	3,14	41	784	1540	356	0,90
„ „	Олеодін	10	0,19	125	2,47	46	588	1470	324	0,86
„ „	Фосфолідін	5	0,16	290	2,94	42	980	1960	520	0,84
„ „	Фосфолідін	10	0,12	280	1,67	49	980	1650	385	0,86

Примітки: 1 – Рк – критичне навантаження (межа переходу нормального зношування до режиму пошкоджуваності); 2 – Рзв – критичне зварювання, що вказує на руйнування змащувальної плівки; 3 – Із – індекс задиру; 4 – Дз – діаметр сліду (плями) зношування кульок із сталі ШХ-15

кислот олій ми назвали “Олеодін” (табл. 2, приклади 13–14), а їх аналог на основі кофосу – “Фосфолідін” (приклади 15–16). Вони розчинні в аліфатичних і ароматичних вуглеводнях, а після охолодження розчинів до 5–8 °С утворюють гелі. Через наявність хелатотворних фрагментів –NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ОН аміди, діаміди і фосфатидні залишки формують комплекси, які не тільки надають системам однорідність, а й забезпечують поліпшені захисні [12] і трибохімічні властивості олів [13] і пластичних мастил “Бентол” за одночасного підвищення їх антиокиснювальних властивостей [14], на що вказують результати, наведені в табл. 3.

Олеодін і фосфолідін сприяють зміцненню і підвищенню стійкості адсорбційно-сольватного шару мастила на поверхні металу, і, в кінцевому підсумку, істотно поліпшують характеристики пластичного бентонітового мастила. Найсприятливіший за сировинними ресурсами і технологічною ефективністю фосфолідін рекомендовано як активний додаток до антифрикційних мастил, моторних олів, мастильно-холодильних рідин, призначених для змащування підшипників кочення або ковзання, а також інших вузлів тертя, що працюють за умов високих температур, навантажень і агресивних середовищ [14].

Розроблено технічні умови ТУ У 24.6-03563790-004:2011 “Присадка до нафтопродуктів Фосфолідін” і “Тимчасовий технологічний регламент на виробництво присадки Фосфолідін” ТР 03563790-104:2011, які схвалені й рекомендовані УкрНДІ НП “МАСМА” для організації їх дослідного виробництва, а також низки композиційних мастильних матеріалів.

Виготовлені дослідні зразки фосфолідину і пластичних мастил з поліпшеними властивостями підтвердили відтворюваність практично-важливих характеристик. За умов, наближених до реальних, протизношува-

льні властивості мастила підвищуються на 50 %, антизадирні – у 2,1–2,4 раза за одночасного поліпшення захисної дії щодо чавуну, сталі, міді та зменшення вартості у 2 рази відносно вітчизняних трибологічних додатків і у 4–6 разів порівняно з імпортними аналогами [14]. За результатами стендових досліджень в УкрНДІ НП МАСМА сформульовано рекомендації щодо організації дослідного виробництва пластичних мастил на одному з діючих підприємств України.

Таким чином, проведені дослідження довели важливість використання високоерукової ріпакової олії і фосфатидного концентрату для створення мастильних біоматеріалів з поліпшеними екологічними і експлуатаційними властивостями відповідно до концепції сталого розвитку [15]. Завершення цього багатопланового науково-виробничого завдання потребує об’єднання зусиль науковців і споживачів продукції, перш за все у сфері агропромислового виробництва, оскільки олеохімічна технологія виробництва біОПАР органічно вписується в схему фермерського господарства.

1. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любинин И.А., *Смазочные материалы в техносфере и биосфере*, Киев, Атика-Н, 2012.
2. Бурлака Г.Г., Поп Г. С., *Нефть и газ в современной экономике*, Киев, ЗАО "Випол", 2003.
3. Gunstone F.D., Hamilton R.J., *Oleochemical manufacture and applications*, Sheffield Acad. Press, 2001.
4. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І., *Вопросы химии и химической технологии*, 2008, (1), 141–144.
5. Кузишин О.В., Сіренко Г.О., Сіренко О.Г. та ін., *Фізика і хімія твердого тіла*, 2009, 10 (4), 905–918.

6. Кухарь В.П., Поп Г.С., Кучеровский В.М., Пат. на винахід № 2320403 РФ, Опубл. 27.03.2008.
7. Корнена Е.П., Литвинова Е.Д., *Масло-жиров. про-сть*, 1978, (5), 12–15.
8. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Шабо М.Дж., Пат. на винахід № 86719 України, Опубл. 12.05.2009.
9. Поп Г.С., Шабо М.Дж., Назарчук Н.М., Пат. на корисну модель № 36096 України, Опубл. 10.10.2008.
10. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л., *Хімічна пром-сть України*, 2008, (3), 39–42.
11. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Мала Р.І., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 78–83.
12. Поп Г.С., Процишин В.Т., Бодачівська Л.Ю., Кравець С.В., Пат. на корисну модель № 48708 України, Опубл. 25.03.2010.
13. Поп Г.С., Процишин В.Т., Бодачівська Л.Ю., Пат. на винахід № 91469 України, Опубл. 26.07.2010.
14. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Железний Л.В., Пат. на корисну модель № 67809 України, Опубл. 12.03.2012.
15. Поп Г.С., *Міжнар. наук.-практ. конф. "Сталій розвиток Карпат та інших гірських регіонів Європи"*, Ужгород, 2010, 184–189.

Надійшла до редакції 02.11.2012 р.

## Трансформация триглицеридов и фосфатидов масел аминами: синтез, свойства, применение

*Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачевская, Л.В. Железный*

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

Трансамидированием высокоэрукового рапсового масла, фосфатидного концентрата этаноламинами и оксипропилированным этилендиаминном синтезированы поверхностно-активные вещества – полифункциональные добавки к антифрикционным маслам. Показано, что при введении 2,5–10 % поверхностно-активных веществ противозносные свойства масел повышаются на 50 %, антизадирные – в 2,1–2,4 раза при одновременном улучшении их биоразлагаемости и защитного действия пластичных масел относительно черных и цветных металлов.

## Transformation of triglycerides and phosphatides of oils by amines: synthesis, properties, applications

*G.S. Pop, L.Ju. Bodachivska, L.V. Zhelezny*

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

Surfactants have been synthesized by transamidation of highly erucic rapeseed oil and fosfatide concentrate by ethanolamines and oxipropylated ethylenediamine. The synthesized surfactants are multifunctional additions to antifricition oils. It has been demonstrated that upon introduction of 2,5–10 % of surfactants, the anti-wear properties of oils increase by 50 %, the antiwelding properties – 2,1–2,4 times with concomitant improvement of the biodegradability and protective action of plastic oils relative to black and coloured metals.

## Сольові каталізатори і активована вода в процесі одержання фурфуролу

*Д.С. Каменських, В.І. Кашиковський, Л.П. Матяш*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, вул. Харківське шосе, 50,*

Досліджено вплив солей різної природи на ефективність процесу одержання фурфуролу. Висловлено припущення про взаємозв'язок між ефективністю одержання альдегіду і здатністю кожної із вибраних солей до гідролізу – його швидкості, повноти, природи утворюваних часток та їх активності. Показано, що електроактивована вода ініціює, на відміну від звичайної, реакцію одержання фурфуролу, але сольові каталізатори, приготовлені за її участі, виявляють значно нижчу активність у порівнянні із такими ж каталізаторами, але приготовленими за участі звичайної води.

Для одержання хімічних сполук із біомаси існує низка процесів [1, 2]: ферментація цукрів у спирти і кислоти, гідроліз вуглеводів, гідрування або окиснення, піроліз до окремих структурних фрагментів або газифікація з частковим окисненням, парокиснева конверсія в синтез-газ з наступною його переробкою за відомими схемами. Існуючі, добре оптимізовані процеси, є основою промислової переробки рослинної сировини, але економічні, екологічні та соціальні вимоги сьогодення зумовлюють необхідність створення нових технологій виробництва конкурентоздатних хімічних речовин. Крім нових технологічних рішень, важливим піддрунтям інтенсифікації того чи іншого процесу є застосування високоефективних каталізаторів, здатних суттєво прискорювати хімічні перетворення, забезпечуючи високу селективність процесу при максимальному виході цільового продукту і мінімальному впливі на навколишнє середовище. Повною мірою означене вище стосується процесу одержання фурфуролу [3–5], який знаходить широке застосування в різних галузях народного господарства і який в промисловості отримують із багатой пентозанами сировини на гідролітичних підприємствах за участі мінеральних кислот – соляної або сірчаної. Як і в будь-якому іншому каталітичному процесі питання заміни рідких каталізаторів на тверді в процесі одержання фурфуролу є актуальним завданням. Найбільшу перспективу на сьогодні мають сольові каталізатори [6–9]. Дослідження різних солей привело до умовного їх розділення за каталітичною активністю на три основні групи:

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

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

Одним із можливих перспективних напрямів може стати використання у ролі каталізатора активованої води, для якої характерна низка аномальних властивостей. Відомо, що звичайна вода після омагнічення, обробки звуковими хвилями, кавітаційної обробки і, зрештою, будь-якого енергетичного впливу, набирає незвичних властивостей [10–13]. Таку воду, зрештою, назвали активованою, хоча сама назва не відбиває специфіки активуючого фактору. Згідно з існуючими уявленнями активованою можна назвати будь-яку субстанцію, в якій в результаті зовнішнього впливу запас внутрішньої енергії стає нерівноважним для поточних значень температури і тиску. Враховуючи те, що звичайна вода лежить в основі багатьох хімічних і біохімічних процесів, виступає одним із головних реагентів при утворенні біомаси, можна припустити, що попередньо надавши їй надлишкову енергію, можна чекати від такої води дії як своєрідного каталізатора процесу деструкції біомаси з одержанням необхідних продуктів.

Мета даної роботи полягала у визначенні впливу природи сольових каталізаторів та активованої води, як таких, так і в їх поєднанні на ефективність процесу одержання фурфуролу.

### *Методична частина*

Вихідною сировиною обрано кукурудзяні качани завдяки найвищому вмісту в них пентозанів (35–39 % мас.). Дослідження проводили на лабораторній установці, що складалася з круглодонної колби, зворотного холодильника Лібиха та ємності-приймача. Особливістю установки є те, що круглодонна колба та ємність-приймач з'єднані трубою спеціальної форми, яка слугувала для повернення дистилату у колбу, а також створення із нього гідравлічного затвору для запобігання



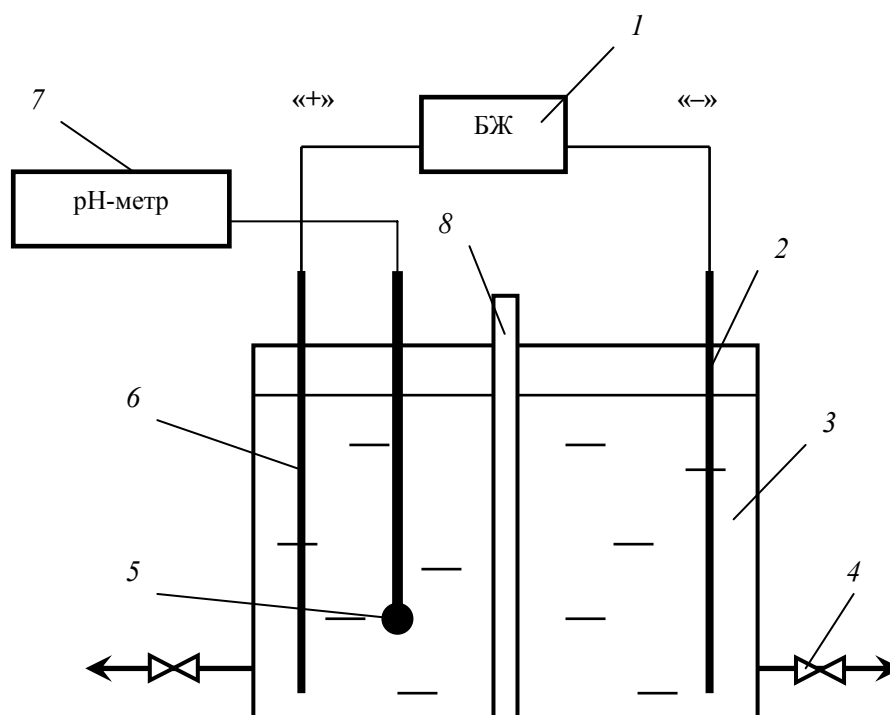


Рис. 1. Принципова схема електроактиватора: 1 – блок живлення; 2 – катод; 3 – електроліт; 4 – кран; 5 – комбінований скляний електрод; 6 – анод; 7 – рН-метр; 8 – мембрана

виходу парів із колби в приймач. Процес гідролізу проводили нагріванням вмісту колби (5 г подрібнених кукурудзяних качанів та 500 мл розчину солі) до кипіння. Дистилат збирали в приймачі і одночасно контролювали у ньому кількість фурфуролу. Нагрівання колби припиняли при досягненні постійної кількості фурфуролу у приймачі. Роботу установки детально подано в [14].

Приготування каталізаторів здійснювали розчиненням неорганічних солей у дистильованій воді з одержанням відповідних розчинів із заданою концентрацією солі за металом.

Активовану воду готували за допомогою електроактиватора, принципову схему якого подано на рис. 1.

У ємність, розділену навпіл мембраною (МК-40), заливали 1200 мл звичайної водопровідної води і занурювали титанові електроди з кобальтовим покриттям. Підключали зовнішнє джерело постійного струму і проводили процес активації впродовж заданого часу з одночасним контролем рН розчину. По закінченні активації відключали джерело постійного струму і активовану воду об'ємом 550 см<sup>3</sup> зливали в окрему ємність. Основні технічні характеристики системи активації води: постійна напруга – 220 В; сила струму електролізу – 1,0–2,5 А; тривалість активації – 30–40 хвилини.

Визначення фурфуролу, що утворювався в процесі гідролізу пентозанів, проводили за якісною реакцією за утворенням яскраво-малинового комплексу (суміш аніліну з льодяною оцтовою кислотою) та кількісно – бромід-броматним методом [15]. Виходи фурфуролу розраховано на повітряно-суху сировину.

### Експериментальна частина

Як було зазначено, крім традиційних каталізаторів – мінеральних кислот – при одержанні фурфуролу перспективу мають сольові каталізатори. Спроби практичного використання останніх робилися давно [16–26], але на сьогодні залишається відкритим питання стосовно механізму гідролізу пентозанів за участю сольових каталізаторів, як і вплив катіонної і аніонної складових на вихід фурфуролу. При використанні різних кислот однакової концентрації вихід фурфуролу різний. Це вказує на те, що гідроліз, окрім  $H^+$ , веде і аніонний залишок. В роботі [21] проведено дослідження з визначення каталітичної дії кислоти, яка утворюється при гідролізі солей і власне катіона солі на процес дегідратації пентоз. В результаті автор дійшов висновку, що каталітична активність кислоти, яка виділяється в процесі гідролізу, значно нижча від такої ж для іонів металу, тобто всі катіони розчинних солей є самостійними каталізаторами реакції дегідратації пентоз. Причому дії катіона відведено понад 80 % каталітичної активності солі.

Нами досліджено вплив різних сольових каталізаторів на процес одержання фурфуролу. Для цього обрано солі натрію і заліза (зі ступенем окиснення +2 і +3) та різними аніонними залишками у вигляді сульфату та хлориду. Результати впливу природи солей на вихід фурфуролу наведено у таблиці 1.

Одержані результати цілком задовільні, оскільки вихід фурфуролу за таких же умов оформлення процесу в присутності 12 %-ї соляної кислоти складає 14,00–14,37 % [15.]

Таблиця 1. Вплив природи солей на процес одержання фурфуролу

№ до-сліду	Сіль	pH розчину солей	Концентрація солі по металу, %	Час появи фурфуролу, год.	Вихід фурфуролу, %
1	NaCl	4,57	1,6	16	відсутн.
2	NaCl	4,51	8	16	відсутн.
3	NaCl	4,59	16	20	відсутн.
4	FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,60	1	3	7,34
5	FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,82	5	3	8,65
6	FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,69	10	3	8,92
7	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,27	0,6	3	9,59
8	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,55	1,2	3	9,86
9	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,22	2,4	3	9,83
10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,89	1,8	8	1,04
11	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,20	9	8	1,50
12	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2,60	1	20	0,12
13	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2,33	5	8	0,30
14	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2,20	10	8	0,50
15	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1,49	1,7	3	5,50
16	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0,94	8,5	3	5,76
17	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0,50	17	3	5,88

При використанні розчинів хлориду натрію різної концентрації слідів фурфуролу не виявлено навіть через 16–20 годин після обробки качанів (досліди 1–3). При вказаних концентраціях солі різниця у величинах pH розчинів не суттєва, а деякі розбіжності викликані, можливо, або неповним розчиненням солі, або домішками. Заміна хлориду натрію на сульфат приводить до появи фурфуролу, причому величина його виходу зростає з 1,04 до 1,50 % з ростом концентрації солі від 1,8 до 9 % (досліди 10, 11). Цікаво, що величина pH свідчить при цьому про лужність середовища, а сліди фурфуролу з'являються у розчині тільки після 8 годин обробки вихідної сировини. Збільшення концентрації хлориду двоховалентного заліза з 1 до 10 % супроводжується зменшенням величини pH розчину від 2,60 до 1,69 одиниць, а вихід фурфуролу зростає з 7,34 % до 8,92 %. Значно нижчі величини pH для розчинів трьоххлористого заліза навіть за значно нижчих концентрацій за металом (0,6 – 2,4 %) – 1,27–0,22 одиниць pH (досліди 7–9). При цьому вихід фурфуролу дещо більший за такий же для двоховалентного заліза. Зміна кислотного залишку в солях заліза з хлориду на сульфат суттєво впливає на вихід альдегіду (досліди 12–17). Особливо це відчутно для двоховалентного заліза. По-перше, у цьому випадку значно зростає час появи у розчині фурфуролу. Так, при однакових концентраціях солей по металу (1 %) і однакових величинах pH відповідних розчинів (2,60), фурфурол в досліді 12 з'являється лише через 20 годин, тоді як для досліді 4 цей час складає лише 3 години, що свідчить про низьку

швидкість перебігу процесу гідролізу вихідної сировини у випадку сульфату двоховалентного заліза. Суттєве зростання концентрації металу сприяє прискоренню реакції утворення фурфуролу, але вихід його залишається на досить низькому рівні (досліди 13 і 14). Значно кращі результати одержано для сульфату трьохвалентного заліза (досліди 15–17), хоча навіть за істотно вищої концентрації заліза у досліді 17 (17 %) у порівнянні з 2,4 % для досліді 9 (при зіставимих величинах pH розчинів) вихід фурфуролу майже вдвічі нижчий. Одержані результати не дають однозначної відповіді стосовно природи каталітичної дії солей. Порівняння величин pH робочих розчинів дозволяє зробити висновок про незначний вплив цієї складової на ефективність перебігу процесу одержання альдегіду. Це ж можна сказати і по відношенню до концентрації заліза, оскільки динаміка її зростання неадекватна динаміці зростання величин виходів фурфуролу. Можна було б шукати причину в природі кислотного залишку, проте якщо для хлоридів величини

виходів фурфуролу близькі незалежно від валентності катіону, то для сульфатів це зовсім не так. З огляду на зазначене вище найбільш логічним виглядає взаємозв'язок між ефективністю перебігу процесу одержання фурфуролу і здатністю кожної із вибраних солей до гідролізу – його швидкості, повноти, природи утворюваних часток та їх активності.

Оскільки, найкращі результати показав каталізатор на основі трьоххлористого заліза, то було визначено оптимальні витрати солі для його приготування. Із залежності, наведеної на рисунку 2, випливає, що робо-

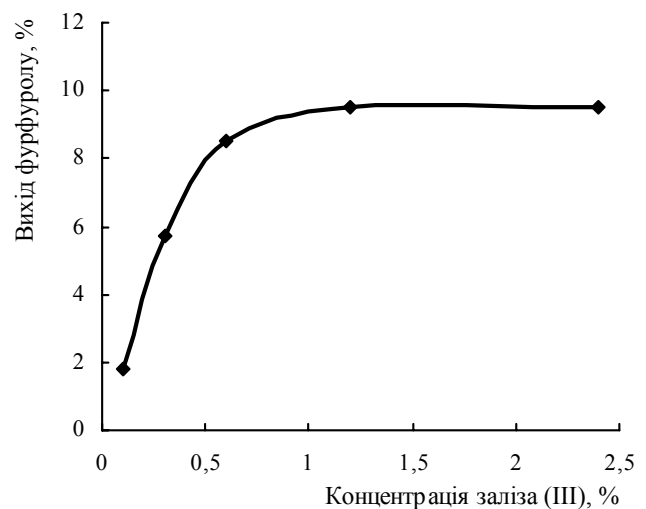


Рис. 2. Вплив концентрації каталізатора (хлориду заліза III) на вихід фурфуролу

Таблиця 2. Вплив обробки кукурудзяних качанів сумішшю солей на вихід фурфуролу

№ п/п	Співвідношення між солями		рН суміші	Час появи фурфуролу, год.	Вихід фурфуролу, %
	%	мл			
<b>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O/NaCl</b>					
1	1,7 : 1,6	95 : 5	0,8	1	6,93
2	8,5 : 8	90 : 10	~0	1	6,60
3	17 : 16	90 : 10	1,33	3	6,35
<b>FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/NaCl</b>					
1	0,6 : 1,6	95 : 5	0,09	1	11,24
2	1,2 : 8	90 : 10	~0	1	11,63
3	2,4 : 16	90 : 10	1,33	3	10,94

чим діапазоном концентрацій для хлориду трьохвалентного заліза є 0,6–1,0% (за металом). Це означає, що подальші дослідження (принаймні для цієї солі) слід проводити у визначеному інтервалі концентрацій.

В таблиці 2 наведено результати дослідження каталітичного впливу різних комбінацій сумішей із сульфату і хлориду трьохвалентного заліза та хлориду натрію на вихід фурфуролу.

Видно, що при використанні в ролі каталізатора суміші солей вдалося підвищити вихід фурфуролу на 1–2% у порівнянні з одержаними величинами виходів фурфуролу для індивідуальних солей (табл. 1). При цьому ще одним позитивним моментом, який слід відзначити, є прискорення у цьому випадку реакції гідролізу сировини, що сприяє суттєвому зменшенню часу появи фурфуролу у розчині. Це дає підставу для подальших пошуків оптимального каталітичного оформлення процесу, додатково враховуючи те, що хлорид натрію в суміші працює як співкаталізатор, хоча сам по собі не проявляє каталітичних властивостей (табл. 1).

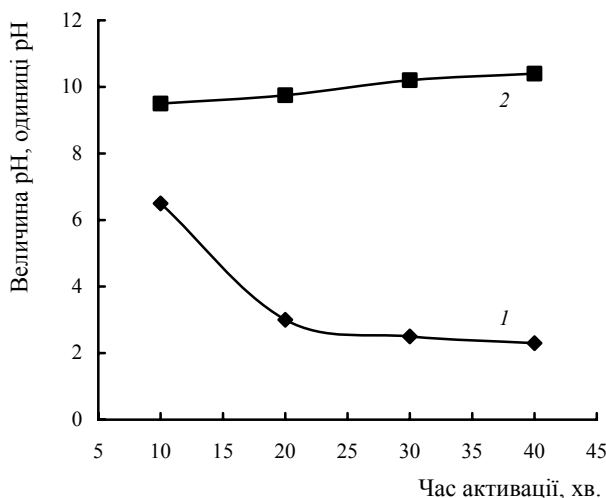


Рис. 3. Вплив часу активації на величину рН аноліту і католіту

Цей цілком логічний факт за звичайних умов може стати артефактом у випадку застосування активованої води.

На рис. 3 показано вплив часу активації на величину зміни рН католіту і аноліту, одержаних в процесі електроактивації водопровідної води (рН=6,7, величина електропровідності 480 мкСм).

Видно, що для аноліту відчутна зміна величини рН відбувається у перші двадцять хвилин активації (з 6,4 до 3,2), а далі практично не змінюється: 2,9 через 30 хв. і 2,85 через 40 хв. Деякий ріст має місце для католіту: від 9,5 після 10 хв. до 10,4 після 40 хв. Зазначимо, що зі зміною хімічного складу вихідної води величини рН можуть змінюватися.

Для каталізаторів важливою характеристикою є стабільність у часі. Це значною мірою відноситься і до електроактивованої води, оскільки остання є нерівноважною системою. На рис. 4 наведено зміну величин рН католіту і аноліту відповідно, одержаних для різних концентрацій хлориду натрію (рН початковий), а також їх зміна після 15 діб витримання (рН кінцевий). Зі збільшенням концентрації у початковому розчині хлориду натрію величина рН католіту зростає від 9,7 для концентрації солі 0,5 г/л до 12,1 – для 20 г/л. Експонування одержаних розчинів протягом 15 діб приводить до зменшення рН на 0,2–0,3 одиниці рН, тобто нерівноважний стан католіту за умов виключення на нього зовнішнього впливу зберігається досить довго.

Дещо несподіваним виявилася поведінка за аналогічних умов аноліту (рис. 4). У цьому випадку спостерігається суттєва різниця між величинами рН вихідного аноліту і його ж після експонування протягом 15 діб, і ця різниця складає 0,5–0,8 одиниць рН. При проведенні реакції гідролізу кукурудзяних качанів за стандартною методикою [15] на свіжоотриманому аноліті і аноліті, витриманому протягом 15 діб, одержано такі результати (табл. 3).

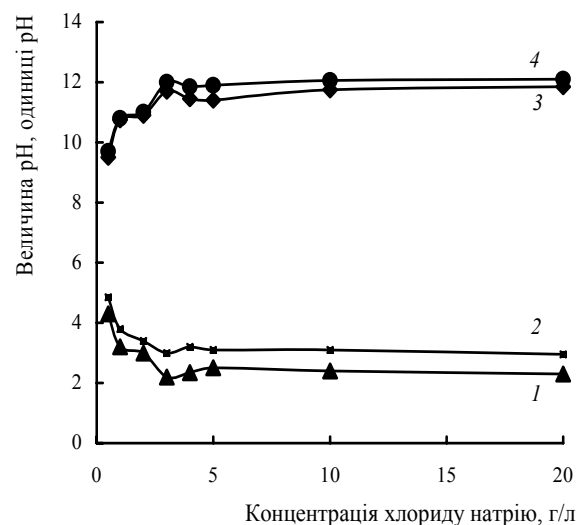


Рис. 4. Вплив концентрації хлориду натрію на зміну рН вихідних розчинів аноліту (1) і католіту (2) та їх же після експонування протягом 15 діб (3 і 4 відповідно)

Таблиця 3. Вихід фурфуролу при обробці кукурудзяних качанів анолітом

№ п/п	Величина рН аноліту, одержаного за різних умов, одиниці рН	Вихід фурфуролу, %
1.	З водопровідної води З 1%-ого розчину натрію хлориду:	2,6 1,5
2.	– Зразу після одержання;	2,2 2,7
3.	– Після експонування протягом 20 діб	2,7 0,9

Насамперед, слід відзначити, що використання аноліту привело до очікуваних результатів. Незважаючи на невисокий вихід фурфуролу (1,5 %), це досить обнадійливі результати, оскільки дають підставу для продовження досліджень в цьому напрямку в розрахунку на досягнення оптимального варіанту, а з іншого боку - відкривають шлях для формування нових підходів до створення процесу одержання фурфуролу. Дійсно, приготування аноліту із сольового розчину забезпечує майже подвоєння виходу – до 2,7 %. З таблиці 3 випливає ще один принциповий висновок. Якщо порівняти результати дослідів 2 і 3, то стає очевидним негативний вплив релаксації активованої води. Зростання її рН після експонування протягом 20 діб від 2,2 до 2,7 одиниць рН з одночасним падінням виходу фурфуролу свідчить не тільки про зміну кислотності системи, але й, що найголовніше, про втрату унікальних властивостей, які ця система набуває в процесі активації. Аналізуючи одержані результати, слід відповісти на питання вірогідності впливу на них якраз активованої води, а не домішок тих солей, які є у водопровідній воді, або хлориду натрію в другому випадку. Нагадаємо, що величина електропровідності водопровідної води, використаної у наведеному вище досліді, складає 480 мкСм (для дистильованої води ця величина рівна 10–12 мкСм), тобто вона значно насиченіша у порівнянні з дистильованою водою однією сіллю або, що вірогідніше, різними солями, наприклад, на основі заліза. Безумовно, що ці солі проявляють себе як катализатори, ініціюючи процес одержання фурфуролу. Проте, як виявилось, ні обробка кукурудзяних качанів розчином хлориду натрію різної концентрації ні, тим більше, звичайною водою, не приводить до утворення фурфуролу (табл. 1). Звідси випливає однозначний висновок про каталітичну активність активованої води (дослід 1, табл. 3) і посилення цієї активності у досліді 2.

Таблиця 4. Вплив аноліту на вихід фурфуролу з повітряно-сухих кукурудзяних качанів

Сіль	Концентрація солі по металу, % / Вихід фурфуролу, %				
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0,28/0,36	0,84/0,48	1,40/0,60	1,96/0,24	2,80/0,24
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,37/0,13	1,11/0,24	1,85/0,20	2,59/0,24	3,70/0,25
FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,45/0,24	1,35/0,41	2,25/0,60	3,15/0,55	4,50/0,52
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,34/0,24	1,02/0,23	1,70/0,19	2,38/0,23	3,40/0,20

Деяко несподіваними виявилися результати, одержані в серії дослідів, де розчини солей готували шляхом їх розчинення в аноліті (рН = 2,58 і редокс-потенціал = 1166 мВ) (табл. 4).

Із наведених результатів видно, що каталітична активність комплексного катализатора значно нижча, ніж активність розчинів солі полівалентного металу і активованої води при їх роздільному використанні. Зниження значень виходу фурфуролу можна пояснити тим, що при приготуванні розчинів солей на звичайній воді відбувається їх частковий гідроліз. В свою чергу, це сприяє утворенню певних сполук, які проявляють каталітичні властивості при гідролізі пентозанів. Використання ж активованої води з низьким значенням рН сповільнює гідроліз солей заліза і тим самим стає на заваді досягненню достатньої концентрації активних частинок для одержання оптимальних виходів фурфуролу. Також необхідно відзначити той факт, що до моменту розчинення солі заліза в активованій воді окисно-відновний потенціал має достатньо високе значення +1166 мВ. Після введення солі його значення знижується у 2–3 рази. Така різка зміна значення Red-Ox потенціалу наштовхує на думку, що надлишкова енергія активованої води витрачається на руйнування каркасу кристалогідрату при розчиненні і стабілізацію іонів солі у розчині.

1. Кухар В.П., *Катализ и нефтехимия*, 2007, **15**, 1–15.
2. Amar Singh, Kumudeswar Das, Durinbh K. Sharm., *Industries and Engineering Chemistry Product. Research and Development*, 1984, **23** (2), 257–262.
3. Меламед Ц.Э., Левитин Б.М., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1980, **1**, 28–29.
4. Agar R.C., Lora J.H., Malcolm C., Pat. 5788812 USA. C07D 307/00; D21C 11/00, Publ. 4.08.98.
5. Шарков В.И., Корольков И.И., Леванова В.П., А.с. 123956 СССР, МКИЗ C07 D 307/50, № 576758; Оpubл. 01.01.59.
6. Морозов Е.Ф., *Гидролизное производство*, 1982, **3**, 5–6.
7. Морозов Е.Ф., *Производство фурфурола (Вопросы катализа и новые виды катализаторов)*, Москва, Лесн. пром-сть, 1988.
8. Морозов Е.Ф., Шкут В.М., Решто Р.А., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1984, **5**,

13–15.

9. Соловьева Т.Ф., *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1981., **8**, 19–22.

10. Куртов В.Д., Фурманов Ю.А., Махронская Н.К., Давиденко И.П., *Электроактивированная вода – источник жизни и здоровья*, Киев, НПФ «ЭкоВод», 2003.

11. *Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия*, Москва, ВНИИИМТ АО НПО «Экран», 1997.

12. Гребенюк В., Гребенюк О., *Электрохимия*, 2002, Т. **38** (8), 906–910.

13. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. *Промышленный мембранный электролиз*, Москва, Химия, 1989.

14. Колотило Д.М., Рыклис С.Г., А.с. 143383 СССР, МКИЗ С07 D 307/50. – № 688882/23; Оpubл. 01.01.60. Бюл. № 24.

15. *Відпрацювання способу одержання фурфуролу із сировини рослинного походження: Звіт про НДР (промисловий)*, Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Шифр ЦНП 22–08. – № держреєстрації 0107U008595, Київ, 2007, 47, Бібл. 41.

16. Коновалов В.К., Шаркав В.И., *Лесной журнал*, 1966, **2**, 142–150.

17. Лопатина Т.Ф. *Исследование природы каталитического действия солей алюминия и хрома на распад моносахарида*, Автореферат дисс. канд. техн. наук,

Ленинград, 1971, 134 с.

18. Крупенский В.И., Корольков И.И., *Гидролизное производство*, 1972, **6**, 10–13.

19. Ведерников Н.А., Калниньш А.Я. *Закономерность каталитической активности катионов в процессе образования фурфурола*. В кн.: *Химия древесины*, Рига, Зинатне, 1972, Вып. II, 111–114.

20. Ведерников Н.А., Калниньш А.Я., Траутмане И.А. В сб.: *Использование пентозансодержащего сырья*, Рига, Зинатне, 1976. 43–44.

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

22. Ведерников Н.А., *Химия древесины*, 1980, (1), 114–115.

23. Морозов Е.Ф., Решто Р.А. *Исследование активности солевых и промотированных катализаторов при получении фурфурола из растительного сырья*. В кн.: *Химия и химическая технология*, 1975, **8**, 132–136.

24. Репка В.П., Понасш П.В., Понасш В.Г., *Журнал прикладной химии*, 1963, **36** (12), 2719–2724.

25. H.Ralph., Пат. США 2784203. Publ. 1957.

Надійшла до редакції 08.11.2012 р.

## Солевые катализаторы и активированная вода в процессе получения фурфурола

*Д.С. Каменских, В.И. Кашковский, Л.П. Матяш*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
Украина, 02160 Київ, вул. Харківське шосе, 50, тел.:*

Исследовано влияние солей различной природы на эффективность процесса получения фурфурола. Высказано предположение о взаимосвязи между эффективностью получения альдегида и способностью каждой из выбранной соли к гидролизу – его скорости, полноты, природы образующихся частиц и их активности. Показано, что электроактивированная вода инициирует, в отличие от обычной, реакцию получения фурфурола, однако солевые катализаторы, приготовленное с ее участием, проявляют значительно более низкую активность по сравнению с такими же катализаторами, но приготовленными на обычной воде.

## Salt catalysts and activated water in Furfural production

*D.S. Kamenskyh, V.I. Kashkovsky, L.P. Matyash*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel.: (044)*

The effect of salts of different nature on the efficiency of the process of obtaining furfural has been studied. It has been suggested that there exists correlation between the efficiency of aldehyde obtaining and the ability of each of the selected salts to hydrolyze – its speed, completeness, the nature of the particles and their activity. It has been demonstrated that the electro-activated water initiates, in contrast to the ordinary water, reaction of furfural obtaining, but salt catalysts prepared using the water, exhibit significantly lower activity as compared to the same catalysts prepared using ordinary water.

## Гідротермальна конверсія біомаси у сировину для виробництва моторних палив

В.А. Бортишевський, Р.В. Корж

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

Розроблено спосіб гідротермальної конверсії біомаси у вигляді водної суспензії при 330–450 °С і 24,0 МПа в присутності каталітичних систем, які містять катіони  $M^{n+}$  ( $n = 1\div 3$ ), при інжекції в зону гідротермальної газифікації додаткових гідроксильних іонів, одержуваних поза реакційною зоною, що дає змогу отримувати воденьвмісний газ паливно-енергетичного призначення.

Доступність і відновлюваність рослинної біомаси робить її перспективною сировиною для виробництва синтетичного моторного палива. Технології використання в ролі паливних компонентів рослинних естерів і жирів або продуктів піролізу клітковини вже достатньо відпрацьовані, а тому очікувати значного якісно-кількісного стрибка в розвитку цього напрямку поки що не доводиться. Найближчими роками очікується сталий розвиток у галузі переробки біомаси до газоподібної сировини для виробництва як продуктів тонкого органічного синтезу, так і моторних палив, яка представлена термохімічними процесами з використанням як газифікуючих агентів кисню, повітря, води та їх сумішей. Серед них найперспективнішою є гідротермальна газифікація [1], зумовлена тим, що її здійснення не потребує додаткових витрат на кисень — донором водню і кисню для перетворень біомаси у таких процесах є вода, одночасно найдешевший і екологічно чистий енергоносій.

Розробка гідротермальних процесів ґрунтується на ідеї отримання вигоди із особливих властивостей води, які декілька разів змінюються при температурах понад 200 °С і тиску вище критичного ( $P_{\text{крит}} = 22,1$  МПа) [2]. Так, рідка вода за стандартних умов ( $T = 25$  °С,  $P = 0,1$  МПа) має високу діелектричну сталу ( $\epsilon = 78,5$ ) за високої густини  $\rho = 997$  кг/м<sup>3</sup>. Вона дуже слабо зміщується з вуглеводнями та газами, але добре розчиняє солі. При нагріванні до 200–300 °С під тиском 25 МПа густина гарячої стисненої води повільно зменшується до 840–730 кг/м<sup>3</sup>; діелектрична проникність  $\epsilon$  знижується від 40 до майже 20 при зростанні на 3 порядки константи дисоціації  $K_d$  (з  $10^{-14}$  до  $10^{-11}$ ) [3, 4]. Подальше нагрівання від 300 °С до критичної температури ( $T_{\text{крит}} = 374$  °С) знижує густина води більше ніж удвічі, з подальшим зменшенням діелектричної сталості до  $\epsilon = 10$  (субкритична вода). Остання виявляє підвищену розчинність органічних сполук. Величина  $K_d$  в межах означеного температурного діа-

пазону повертається до попереднього рівня. За умов надкритичних температури і тиску густина води стає нижчою за 300 кг/м<sup>3</sup>, діелектрична стала знижується до 6 [3, 5], що близько до відносної діелектричної сталості метиленхлориду за стандартних умов. Через це надкритична вода є поганим розчинником іонних сполук типу неорганічних солей [6], але повністю зміщується з багатьма органічними сполуками і газами [4, 7, 8]. Вище критичної температури  $K_d$  різко знижується до  $10^{-21}$ , але наростатиме з підвищенням тиску вище критичного  $P_{\text{кр}}$ . Аналіз зміни  $K_d$  у вказаних температурних межах дає змогу передбачити, що у субкритичному стані вода є джерелом іонів  $H_3O^+$  і  $OH^-$ , які ініціюють іонні реакції, а в надкритичному стані молекули води вступають в реакції, які ідуть за радикальним механізмом через утворення радикалів  $H\cdot$  і  $\cdot OH$  [9, 10].

Залежно від умов реакції і складу цільових продуктів гідротермальна газифікація біомаси поділяється на три основних типи (рис. 1) [1]:

I. *Водно-фазний риформінг*, який передбачає газифікацію сполук біомаси (глюкоза, сорбітол, гліцерин, метанол, гліколь) в температурному діапазоні 215–265 °С під тиском до 7 МПа, головним чином до водню і діоксиду вуглецю, в присутності каталізаторів Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir на носіях [11–13]. Процеси цього типу ще знаходяться на стадії лабораторних розробок.

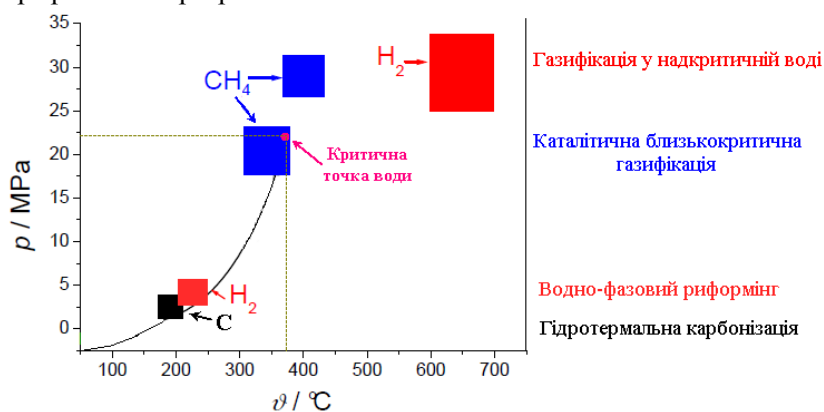


Рис. 1. Класифікація гідротермальних процесів переробки біомаси залежно від умов реакції і складу продуктів [1]

II. *Каталітична газифікація до метану близько критичної точки води* (близько 350 °C у рідкій фазі або приблизно 400 °C у надкритичному стані). Біомаса або органічні сполуки газифікуються в основному до метану і діоксиду вуглецю в присутності твердих каталізаторів. Як приклад можна навести процес газифікації біомаси до метан-вмісного газу у проточному режимі при 350 °C і 24,0 МПа в присутності нікелевого каталізатора у відновленій формі, здійснений в укрупненому масштабі в Pacific Northwest Lab. [14, 15].

III. *Газифікація у надкритичній воді*: біомаса газифікується, головним чином, до водню і діоксиду вуглецю без або в присутності твердих каталізаторів. Процеси цього типу представлені установками дослідницької групи Дослідного Центру Карлсруе (Німеччина) під назвою Verena [16–18]. У Карлсруе побудована установка гідротермальної газифікації біомаси продуктивністю 100 кг/год суспензії (масова частка сухої речовини становить до 20 %). Максимальні температура і тиск дорівнюють 700 °C і 35 МПа.

Швидкість усіх типів гідротермальної газифікації зростала в разі введення каталізаторів. Так, у результаті досліджень водно-фазового риформінгу (тип I) показано, що в присутності каталізатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кисневмісні сполуки біомаси за дуже низьких концентрацій (мас. частка близько 1 %) перетворювалися на газ з високим вмістом водню [11]. Різні каталізатори, досліджені в газифікації етиленгліколю, розташувалися у такій послідовності (210 °C, за кількістю металу, необхідного для повної газифікації вуглецю): Ru >> Pt > Rh ~ Ni > Pd [14].

У процесі газифікації поблизу критичної точки (тип II) в ролі каталізаторів гідрогенізації досліджували нікель, платину або паладій [19], оскільки процес отримання метану є процесом гідрогенізації. У ранніх роботах не виявлено будь-якого каталітичного впливу нікельвмісних оксидних змішаних контактів на газифікацію біомаси [14]. D. Elliot зі співавторами [14] вважають, що активність була нульовою через окиснену форму, в той час як у відновленій формі вони істотно підвищували вихід газу в діапазоні 350–400 °C. Показано також, що нікелевий каталізатор забезпечує високий вихід газу саме в процесі газифікації біомаси з великим вмістом вологи. У багатьох дослідженнях як співкаталізатори використовували також солі лужних металів для запобігання відкладення вуглецю і забезпечення утворення газу [14].

На жаль, каталізатори, використані у ранніх дослідженнях, практично повністю втрачали активність при тривалому застосуванні. D. Elliot та інші виявили [14, 19, 20], що для цього процесу придатними є матеріали носії такі як вуглець, моноклінні модифікації оксиду цирконію або титану, а також  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вони зауважили, що лише у відновленій формі нікель впливає на процес газифікації. Для того щоб досягти високих виходів газу в разі використання відносно сухої речовини

(мас. частка 10–20 %), температура процесу має бути вище критичної. Досліджено також рутенієві каталізатори у різних контактах, деякі з них є навіть активнішими і тривалішими за нікелеві [14, 21].

Вуглець-каталітичну газифікацію в надкритичній воді (тип III) досліджував A. Nakamura зі співавторами [22]. У пілотній установці продуктивністю 0,76 дм<sup>3</sup>/хв суспендований вуглецевий каталізатор разом із курячим послідом як модельною сировиною біомаси подавали в реактор зрідження (180 °C, 1,2 МПа, тривалість реакції 26,7 хв). У ньому тверді часточки біомаси конвертувалися в олію, яка спрямовувалася в реактор газифікації (600 °C, 25 МПа, тривалість реакції 1,7 хв). Суміш продуктів відводили із реактора газифікації і розділяли на газову фазу і водну суспензію. Порівняння результатів газифікації з і без вуглецевого каталізатора показало, що в присутності останнього вихід газу подвоївся. Повна газифікація курячого посліду (10 %, г/г) досягалась за підвищення масової частки вуглецевого каталізатора до 5 %. Суспензія продукту розділялася на золівмісний і вуглецьвмісний шари.

На додачу до вуглецевих каталізаторів у процесі газифікації висококонцентрованої біомаси (мас. частка глюкози <5 і 10 %) в надкритичній воді (тип III) було протестовано також каталізатори благородних металів [14, 23, 24]. У деяких дослідженнях (наприклад, у випадку надкритичної газифікації метанолу [25]) як каталізатор використовували внутрішню поверхню реактора, каталітичний ефект якої зростав внаслідок корозії.

Дійсно, з технологічного погляду, гідротермальна конверсія характеризується значною корозією обладнання, тому для гальмування проблем зі зносом обладнання необхідно застосовувати корозійностійкі нікелеві сплави або аустенітні сталі з масовою часткою хрому не нижче 30 %, леговані титаном (наприклад, ODS-сплав Ducrolloy Cr44Fe5Al0,3Ti0,5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [26]. Іншою вадою гідротермальних процесів, з економічного погляду, є високі капітальні витрати на виготовлення обладнання під високий тиск у комбінації з підвищеними температурами. Найважливішою ж проблемою гідротермальної конверсії є необхідність витрат на нагрівання значної кількості води. Це означає, що широке впровадження таких процесів потребує пошуку джерел дешевої енергії.

Однак гідротермальна газифікація має і важливі достоїнства. По-перше, застосування води як реакційного середовища гальмує перебіг побічних процесів смоло- і коксоутворення. По-друге, зниження температури гідротермальної газифікації в присутності каталізаторів порівняно із температурами традиційного піролізу має перспективу істотного зниження капітальних витрат. По-третє, на відміну від процесів “сухого” конвертування гідротермальна газифікація не потребує попереднього осушування сировини до масової частки вологи менше ніж 10 %, мас., а дає можливість конвертувати сировину з масовою часткою води до 80 %.



В-четвертих, переважне утворення за умов знижених температур діоксиду вуглецю, на відміну від високо-температурного формування монооксиду вуглецю, дає змогу легко відокремлювати його від цільових газів розчиненням  $\text{CO}_2$  у воді під тиском.

Реалізація технологій із застосуванням води за надкритичного тиску при температурах вище  $200^\circ\text{C}$  допоможе вирішувати екологічні проблеми (очищення стічних вод і ґрунту), перероблювати промислові відходи (нафтові шлами, відходи металообробної промисловості), залучати як вихідну сировину деревину і деревинні компоненти як ще одне джерело природно відновлюваної сировини, в широкому діапазоні варіювати напрям і глибину їх перетворень. Поряд із глибоким розщепленням рослинної сировини до вуглекислоти і водню можливим є її часткове (суміщене з екстракцією) розщеплення, яке забезпечує отримання таких необхідних народногосподарських продуктів, як довговолокниста целюлоза, каніфоль, терпени, вищі жирні кислоти, низькомолекулярні феноли, вітамін С, каротин, протеїни тощо. Перспективність розвитку таких технологій пов'язана з високою економічною ефективністю та виключною екологічною чистотою, яка відповідає вимогам, сформульованим у світовій концепції "зеленої хімії".

Мета нашої роботи полягає у пошуку нових каталітичних систем для гідротермальної газифікації біомаси різного ступеня генезису і спрямована на розширення сировинної бази для виробництва моторних палив. Для досягнення поставленої мети було створено лабораторну установку дослідження гідротермальної конверсії біомаси в потоці протонів за надкритичних умов; досліджено цей процес за умов надкритичного тиску і різних температур та інтенсивності потоку протонів; вибрано оптимальні параметри гідротермальної конверсії – температуру, тиск, концентрації суспензії вихідної сировини, об'ємну швидкість її подачі та інтенсивність протонного потоку; оцінено перспективність отриманих сумішей газів як сировини для процесів одержання диметилового етеру і бензину.

#### Матеріали і методи дослідження

Як модельну вуглецеву сировину досліджували цукрозу в складі цукру-піску (ДСТУ 2316-93) і меляси

бурякової (ДСТУ 3696-98), крохмаль у вигляді крохмалю картопляного (ДСТУ 4286:2004) і буре вугілля Олександрійського родовища (Україна) з масовою часткою вологи 2,7%. Масова частка органічної частини бурого вугілля становила 72,5%, золи — 24,8%. Елементний склад вугілля був таким: С – 62,66; Н – 6,0; S – 4,96; N – 0,98; O (за різницею) – 25,4%.

Цукрозу і крохмаль газифікували у вигляді водних суспензій з масовою часткою від 0,48 до 4,9%. Вугілля у вигляді водної суспензії (мас. частка 30%) газифікували без і в присутності каталізаторів двох типів: промислових лужних – гідроксидів натрію (масова частка NaOH у вугіллі 5%) і кальцію (масова частка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у вугіллі 10%) та синтезованого в лабораторних умовах біфункціонального – алюмонікельмолібденового (масова частка АНМ у вугіллі 10%).

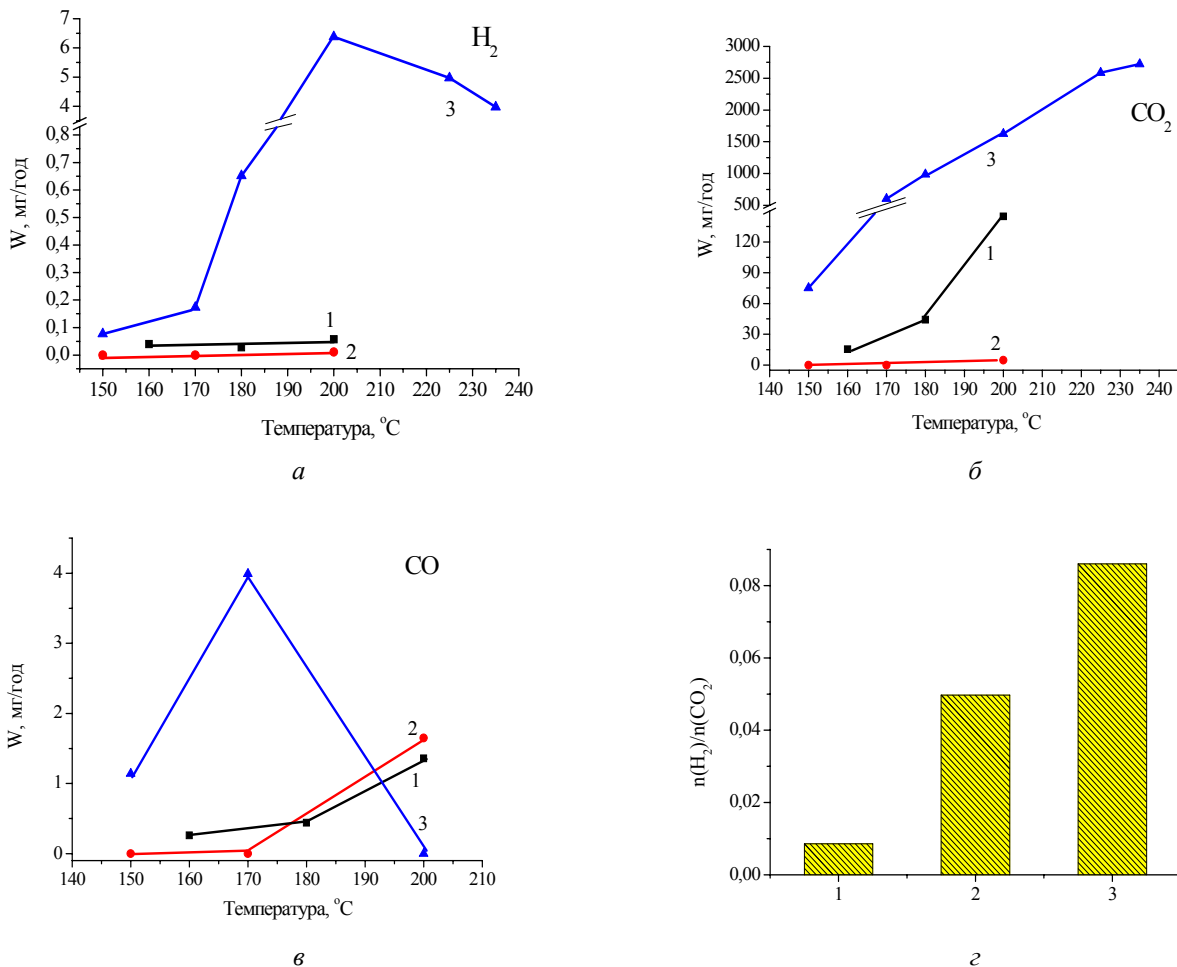
Методом рентгенофотоелектронної спектроскопії показано, що у зразках АНМ окисно-відновна складова представлена оксидом нікелю  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , кислотна — оксидами молібдену  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  та алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [27].

Дослідження гідротермальної конверсії водної суспензії вуглецевої сировини виконували на лабораторній установці, конструкція якої дає змогу інjektувати в зону газифікації гідроксильні групи, отримувати поза реакційною зоною. ОН-групи генерували із води у вертикальному електролізері, підключеному знизу реактора, і подавали до реактора газифікації, а протони відводили через протонопровідний матеріал і відновлювали на катоді електролізера. Детальний опис установки і методика інжекції гідроксильних груп подані у [33] на сторінці 71 цього збірника.

В ролі протонопровідного матеріалу були запропоновані як відомі, так і синтезовані органічні полімери, а також їх композити (табл. 1). Після визначення питомої протонної провідності розроблених матеріалів як ключового параметра роботи електролізера було показано, що такими матеріалами можуть бути Nafion та його аналоги, полі(2,2'-(*m*-фенілен)-5,5'-бібензімідазол та його композит із продуктом дегідрополіконденсації ацетилену. Композит на основі полі(пара)фенілентерефталаміду і титанату барію розглядається як перспективний.

Таблиця 1. Характеристики досліджених протонопровідних матеріалів

Група матеріалів	Полімер	Питома провідність, $\text{См/см}$	Термостійкість полімерів, $^\circ\text{C}$
Торгові	Сульфований політетрафторетилен (Nafion-400)	$10^{-2} \div 10^{-1}$	85
	Полі(пара)фенілентерефталамід (Kevlar)	$2 \cdot 10^{-7}$	550
	Барію титанат	$2 \cdot 10^{-7}$	850
Синтезовані	Продукт окислювальної дегідрополіконденсації ацетилену (ДГПКА)	$4,1 \cdot 10^{-4}$	450
	Полі(2,2'-( <i>m</i> -фенілен)-5,5'-бібензімідазол (ПБІ)	$2 \cdot 10^{-5}$	550
Розроблені	Композит ДГПКА/ПБІ (масове відношення 3/1)	$1 \cdot 10^{-4}$	550
	Композит Kevlar/барію титанат (масове відношення 1/1)	$4,3 \cdot 10^{-5}$	550



**Рис. 3.** Залежність швидкості утворення H<sub>2</sub> (а), CO<sub>2</sub> (б), CO (в) і мольного співвідношення H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> при 200 °С (г) від концентрації біомаси у водній суспензії: 1 – цукроза (0,48 %) у вигляді меляси бурякової; 2 – цукроза (4,9 %) у вигляді цукру; 3 – цукроза (9,11 %) у вигляді меляси бурякової

### Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження впливу концентрації вихідної сировини на перебіг некаталітичної конверсії цукрози як модельної сполуки біомаси виконували в діапазоні температури 150–240 °С під тиском 24,0 МПа при пропусканні водної суспензії цукрози крізь реакційну зону без інжекції гідроксилів; об'ємна швидкість подачі суспензії – 27 см<sup>3</sup>/год. Результатами виконаних експериментів показано, що чіткої залежності виходу газоподібних продуктів від вмісту сировини у водній суспензії не простежується (рис. 3). Зокрема, підвищення швидкості утворення водню і діоксиду вуглецю для концентрації цукрози в суспензії 0,48 і 9,11 % у складі меляси (рис. 3, а, б, криві 1 і 3 відповідно) перевершують відповідні дані для 4,9 % суспензії цукрози із цукру, що може бути пов'язане з впливом на перебіг газифікації пентоз, рафінози і нецукрової частини меляси, яка містить золу та органічні кислоти (аскорбінова, глютамінова, глютарова, оксиглутарова, глюцинова, молочна, меласинова, сахаринова, мурашина, оцтова, янтарна і їх солі [29]), здатні каталізувати газифікацію. Ці ж спо-

луки, очевидно, забезпечують і основний внесок у швидкість утворення CO (рис. 3, в).

На відміну від продуктивності, мольне відношення H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> чітко залежить від вмісту цукрози у вихідній сировині (рис. 3, г): збільшення масової частки цукрози з 0,48 до 9,11 % забезпечує приріст мольного відношення на порядок.

Дослідження впливу складу і ступеня генезису біомаси на перебіг некаталітичної конверсії біомаси виконували в діапазоні 150–330 °С під тиском 24,0 МПа при пропусканні водної суспензії модельних сполук біомаси крізь реакційну зону; масова частка біомаси у суспензії – від 1 до 30 %, об'ємна швидкість подачі суспензії – 27 см<sup>3</sup>/год.

Принципова відмінність хімічного складу використаних модельних сполук полягає у різному відношенні водень:вуглець і кисень:вуглець (рис. 4). Нанесення досліджуваних модельних сполук на діаграму ван Кревелена, взяту із праці [30] показує, що мольне відношення Н:С дорівнює 0,57 для дослідженого бурого вугілля та 1,83 і 1,67 – для цукрози і крохмалю, мольне

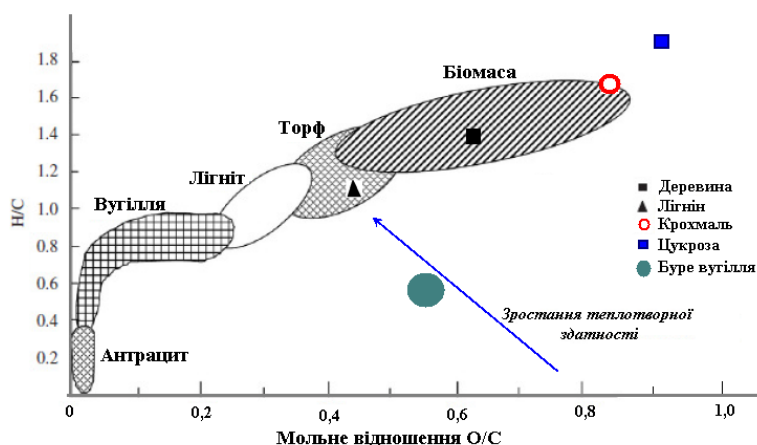


Рис. 4. Положення досліджених модельних сполук біомаси на діаграмі ван Кревелена

відношення O:C досягає 0,53 для бурого вугілля та 0,83 і 0,91 – для полі- та олігоцукрів. У результаті досліджень гідротермальної газифікації показано, що зі “старінням” сировини зростає початкова температура їх перетворення. Так, однаковий порядок швидкості утворення водню досягається для олігоцукрів при 160–180 °C, для поліцукрів – при 220–240 °C, а для бурого вугілля – при 270–290 °C (рис. 5, а). Вивільнення CO<sub>2</sub>, вочевидь, прискорюється для неочищених продуктів, (б): з очищеної цукрози, що походить із товарного цукру, утворилося до 5 мг/год CO<sub>2</sub>, а із цукрози, що походить з меляси, яка містить рівну кількість домішкових компонентів типу олігоцукрів і органічних кислот до маси цукрози, – у 29 разів більше (до 145 мг/год CO<sub>2</sub>).

Для перетворення моно- і поліцукрів під тиском 24,0 МПа характерне утворення монооксиду вуглецю (рис. 5, в), який для бурого вугілля не був детектований навіть у слідових кількостях. Зате при газифікації бурого вугілля в значній кількості утворювався метан (рис. 5, г). Можливо, такий розподіл компонентів газового продукту залежить від ступеня генезису біомаси, а саме від величини відношення O:C (0,4 для бурого вугілля і 0,9 для поліцукрів). За умови надлишку кисню у молекулі за інших рівних умов відбувається переважне утворення CO, за умови нестачі кисню — метану.

Розрахунок мольного відношення H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>:CO отриманих газів (рис. 5, д, е) свідчить про те, що їх можна використовувати лише як джерело синтез-газу (CO + H<sub>2</sub>) із мольним відношенням від 1 до 2 (рис. 5, д, е, стовпчики 2). Цей газ можна отримати конверсією олігоцукрів за надкритичного тиску при 160–180 °C, але продуктивність такого процесу надзвичайно низька, а застосування цінного цукру як сировини економічно не виправдано, тому цільове промислове одержання такого газу не викликає інтересу.

Отже, серед досліджених модельних сполук біомаси перспективною для розробки процесів надкритичної переробки є буровугільна суспензія, з якої можна

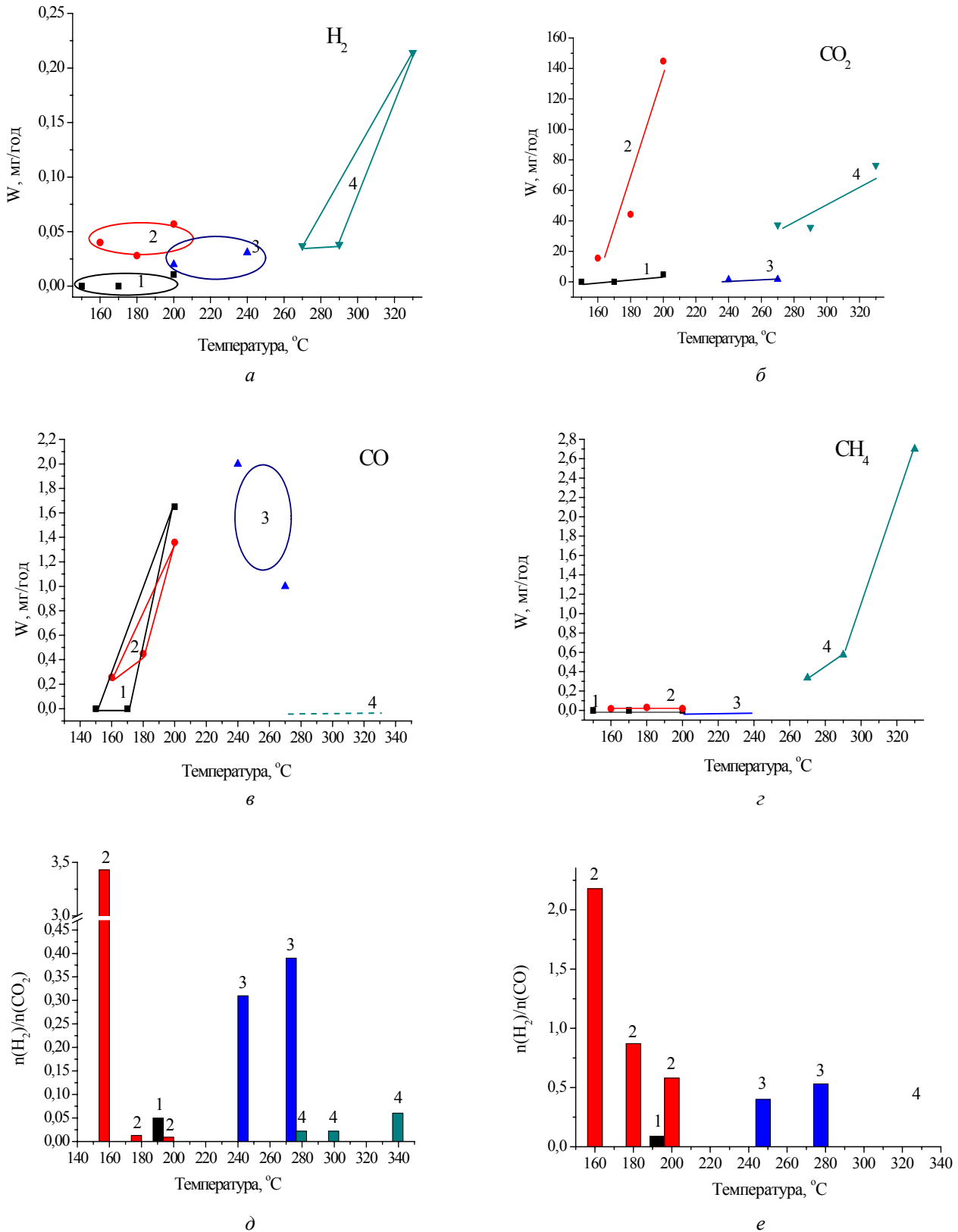
отримувати синтетичний газ складу CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> з метою доведення їх мольного відношення щонайменше до 1. На основі наведених даних можна спрогнозувати, що на заміну дослідженого бурого вугілля як сировину для надкритичної конверсії можна використовувати також лігнітову або торф'яно-вугільну масу.

У результаті дослідження каталітичної газифікації буровугільної водної суспензії було показано, що в діапазоні температур 330–450 °C за тиску 24,0 МПа найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю (20,44; 95,73; 201,56 мг/год відповідно) досягаються при 400–450 °C в присутності Ca(OH)<sub>2</sub> (мас. частка 10 %). Детальний розгляд каталітичної газифікації подано у [28] на сторінці 65 цього збірника. Отриманий газ має склад, об. частка, %: H<sub>2</sub> — 45–49, CH<sub>4</sub> — 28–30 і CO<sub>2</sub> — 21–27 і мольне відношення H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> рівне 2. Катализатори NaOH і алюмонікельмолібденовий ведуть себе відповідно вдвічі і вп'ятеро гірше за гідроксид кальцію. Особливістю введення лужних катализаторів порівняно з кислотним процесом є жорстке пригнічення утворення діоксиду вуглецю за температури 330 °C і різке прискорення його формування при 450 °C.

У досліджуваному діапазоні можливе формування каталітично активних часточок газифікації як типу іонів, так і типу радикалів [9–10]. У зв'язку з цим конкретизація типу і структури активних часточок, їх участі в механізмі реакції дала б змогу відкрити нові шляхи пошуку катализаторів і технологій, які б забезпечували високу конверсію вуглецю у важливі цільові газові продукти H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> тощо.

Останнє судження було прийняте до уваги при дослідженні газифікації водно-вугільної суспензії. Проте, на відміну від відомих досліджень [14, 31, 32], OH<sup>-</sup> групи вводили не у складі основ або солей, а шляхом інжекції їх в реакційну зону з вертикального електролізера, де вони генерувалися в результаті електролізу води. Одним із завдань дослідження ставилося з'ясувати еквівалентність каталітичних властивостей гідроксильних груп, які вносяться в зону газифікації у складі основних катализаторів, і таких же груп, інжекттованих з електролізера.

Вплив інжекції гідроксилів на поведінку катализаторів у процесі газифікації водної суспензії бурого вугілля оцінювали за зміною швидкості утворення газоподібних продуктів у режимах “без інжекції гідроксилів” і “з інжекцією гідроксилів”. У [33] на стор. 72–73 цього збірника наочно показано, що інжекція гідроксилів дещо знижує загальну конверсію процесу газифікації. Негативний вплив інжекції OH<sup>-</sup> і високий вміст діоксиду вуглецю в разі введення Ca(OH)<sub>2</sub> порівняно з NaOH не підтвердило початкового припущення про гідроксильний іон як активну частинку газифікації. Та-



**Рис. 5.** Залежність швидкості утворення H<sub>2</sub> (а), CO<sub>2</sub> (б), CO (в) і CH<sub>4</sub> (г) і залежність мольного співвідношення H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (д) і H<sub>2</sub>/CO (е) від походження модельної сировини: 1 – цукроза (5 %) у вигляді цукру; 2 – цукроза (0,5 %) у вигляді меляси бурякової; 3 – крохмаль (1 %) картопляний; 4 – буре вугілля (30 %).

кими активними частинками, відповідальними за катализ, можуть бути катіони  $M^{n+}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ). Перевірка цього припущення потребує додаткових експериментів.

Для газів, отриманих в присутності усіх досліджених катализаторів в режимах без інжекції і з інжекцією гідроксилів, розраховували мольне відношення водень:діоксид вуглецю, яке є критерієм оцінки отриманого газу як вихідної сировини одержання синтетичних моторних палив. Показано, що додавання алюмо-нікельмолібденового катализатора в зону газифікації за температур вище  $400^\circ C$  дає змогу отримувати газ із мольним відношенням  $H_2:CO_2$  до 5, який може бути використаний як сировина для цільового отримання водню. При введенні лужних катализаторів здійснення газифікації при  $450^\circ C$  створює передумови для отримання газу з мольним співвідношенням  $H_2:CO_2$  близько 1–2. Отримуваний газ може бути використаний як сировина для процесів отримання спиртових компонентів синтетичних моторних палив. Спільним для двох представників лужних катализаторів при інжекції гідроксилів в зону газифікації водно-вугільної суспензії є різке гальмування утворення  $CO_2$  за температури  $330^\circ C$ , що дозволяє отримувати газ з об'ємною часткою водню до 80–90 %.

Порівняння отриманих результатів із відомими патентними даними свідчить про перспективність розробки нового способу гідротермальної конверсії біомаси у сировину, придатну для одержання моторних палив. Зокрема, відомий спосіб безкисневої переробки біомаси (наприклад, ліпідних відходів) на безсірчисту сиру нафту та леткі гази  $C_2-C_5$  за умов близько- та надкритичної води у автоклаві й реакторі напівперіодичної дії [34]. У такий спосіб за температури вище  $320^\circ C$  і тиску вище 200 бар в присутності співреагентів ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $Na_2H_2BO_4$ ) або інертних добавок ( $N_2$ , Ar) як вихідну сировину можна конвертувати широку гаму органічних сполук і біомаси, в тому числі целюлозу, хітин, крохмаль, жири, білки, лігнін, одноклітинні мікроорганізми. Тривала близько- та надкритична газифікація (36–72 год) призводила до утворення продуктів конденсації та диспропорціонування типу полімерів, асфальтенів, карбонізованих залишків. Ці процеси супроводжувалися утворенням  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2$ , легких алканів і алкенів (від  $C_1$  до  $C_{10}$ ) з виходом летких продуктів близько 60 %. Такий спосіб потребує стадії попереднього осушування біомаси і характеризується невисокою ефективністю.

Відомий спосіб конвертування біомаси у газові продукти у реакторі з надкритичною водою і розплавами солей лужних металів під тиском вище 22,5 МПа при  $550-700^\circ C$  [35]. Попередньо підігріта біомаса з вологістю не нижче масової частки 50 % зміщується із розплавом солі. Отримана суміш догрівається в реакторі з вивільненням газових продуктів і наступною регенерацією катализатора. Як катализатори пропонують використовувати нітрати, карбонати, гідроксиди

натрію, калію або літію та їх суміші з температурою плавлення нижче реакційної. Недоліком газифікації у розплавах є висока температура (до  $700^\circ C$ ), використання проміжного теплоносія – евтектичної суміші солей і лугів, необхідність його утилізації.

Відомий спосіб каталітичної надкритичної газифікації вологої біомаси [36] в присутності катализатора активованого деревного вугілля із шкаралупи кокосового або австралійського горіха у вигляді порошку або гранул. Процес газифікації здійснюють у реакторі проточного типу без додавання кисню за жорстких надкритичних умов (близько  $600^\circ C$  і 34,5 МПа). За цих умов модельні вуглецеві сполуки (глюкоза, метанол, оцтова кислота) у складі водних суспензій практично повністю розкладаються за 34 с, але зі значеннями конверсії вище 100 %, що свідчить про перехід вуглецю катализатора в газову фазу, а отже, про нестабільність катализатора в процесі експлуатації внаслідок зменшення його маси та винесення з продуктами газифікації. Навіть у разі меншої конверсії однозначно твердити про відсутність переходу вуглецю катализатора у газову фазу не можна.

В представленій роботі отримано експериментальні дані із вдосконалення гідротермальної газифікації біомаси за параметрами температури і тиску, підбору високоактивних в умовах знижених температур і водночас дешевих каталітичних контактів кислотної чи основної природи зі стабільними показниками експлуатації, інноваційного застосування в газифікації інжектування в реакційну зону активних частинок, генерованих поза зоною газифікації у спеціальному пристрої. Це дозволило розробити новий спосіб гідротермальної газифікації відновлюваної біомаси у вигляді водної суспензії у температурному діапазоні  $330-450^\circ C$  під тиском 24 МПа у присутності гомогенних і гетерогенних каталітичних систем, які містять катіони  $M^{n+}$  ( $n = 1-3$ ), в кількості 0,1–10,0 %, мас., за одночасної інжекції в зону надкритичної газифікації додаткових гідроксильних іонів, одержуваних поза реакційною зоною, що дає змогу отримувати синтетичний газ складу (об. частка, %):  $H_2$  45–49,  $CH_4$  28–30 і  $CO_2$  21–27, який можна використовувати для виробництва диметилового етеру як альтернативи традиційного дизельного палива або чистого водню, який користується великим попитом на хімічному ринку (ракетне паливо, паливні елементи, харчова та хімічна галузі промисловості).

1. Kruse A., *J. Supercrit. Fluids*, 2009, **47**, 391–399.
2. Franck E.U., *Endeavour*, 1968, **27**, 55–59.
3. Meyer C.A., McClintock R.B., Silvestri G.J., Spencer R.C., Jr., *ASME Steam Tables—Thermodynamic and Transport Properties of Steam*, New York, Amer. Soc. Mech. Eng., 1992.
4. Marshall W.L., Franck E.U., *J. Phys. Chem. Ref.*

- Data*, 1981, **10**, 295–304.
5. Franck E.U., Rosenzweig S., Christoforakos M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 199–203.
6. Tester J.W., Marrone A., DiPippo M.M. et al., *J. Supercrit. Fluids*, 1998, **13**, 225–240.
7. Weingartner H., Franck E.U., *Angew. Chem (Int. Ed. Engl.)*, 2005, **44**, 2672–2692.
8. Heilig M., Franck E.U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 27–35.
9. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю. и др., *Хімія твердого палива*, 2007, (6), 6–14.
10. Kruse A., Dinjus E., *J. Supercrit. Fluids*, 2007, **39**, 362–380.
11. Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, 2002, **418**, 964–967.
12. Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, **56**, 171–186.
13. Shabaker J.W., Huber G.W., Davda R.R., et al., *Catal. Lett.*, 2003, **88**, 1–8.
14. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefin.*, 2008, **2**, 254–265.
15. Elliot D.C., Neuenschwander G.G., Phelps M.R. et al., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 879–883.
16. Boukis N., Galla U., Müller H., Dinjus E., *15<sup>th</sup> Eur. Conf. and Exhib.*, 2007, 1013.
17. Boukis N., Galla U., D'Jesus P., Dinjus E., *Joint 20<sup>th</sup> AIRAPT–43<sup>rd</sup> EHPRG*, 2005.
18. Boukis N., Galla U., Diem V., et al., *Chem. Eng. Transact.*, Ed. S. Pierucci, 2004, Vol. 4, 131–136.
19. Elliot D.C., Sealock L.J., Baker E.G., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 1542–1548.
20. Sealock L.J., Elliot D.C., Butner R.C., Neuenschwander G.C., *Topical Report January 1984–January 1988. PNL–6726*, Pacific Northwest Lab., 1988.
21. Osada M., Sato T., Watanabe M., et al., *Combustion Sci. and Technol.*, 2006, **178**, 537–552.
22. Nakamura A., Kionaga E., Yamamura Y. et al., *J. Chem. Eng. Jap.*, 2008, **41**, 433–440.
23. Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B., *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 3574–3579.
24. Kersten S.R.A., Potic B., Prins W., VanSwaaij, *Ibid.*, 2006, **45**, 4169–4177.
25. Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E., *Ibid.*, 2003, **42**, 728–735.
26. Пышин А.В., Белов И.А., Седов А.А. и др. <http://www.gidropress.podolsk.ru/files/proceedings/mntk2011/documents/mntk2011-152.pdf>
27. Каменських Д.С., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2011.
28. Корж Р.В., Бортишевський В.А., *Каталіз і нефтехімія*, 2012, (21), 63–69.
29. [http://www.sergey.osevov.narod.ru/Raw\\_material/melases.htm](http://www.sergey.osevov.narod.ru/Raw_material/melases.htm).
30. Prins M., Ptasinski Kr., Janssen F., *Energy*, 2007, **32** (7), 1247–1259.
31. Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K., *Fuel*, 1998, **77**, 1209–1219.
32. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environm. Science*, 2008, **1**, 32–65.
33. Корж Р.В., Бортишевський В.А., *Каталіз і нефтехімія*, 2012, (21), 70–75.
34. *Pat.* 6180845 USA, IPC C07C 1/00, C02F 11/10. Catallo W.J., Junk T., Appl. # 09/414755; Appl. 10/07/1999; Publ. 01/30/2001.
35. *Pat.* 20100037520 A1 USA, IPC C10J 3/00, C10J 3/57. Goldacker H., Kruse A., Dahmen N., Appl. # 12/522833; Appl. 12/20/2007; Publ. 02/18/2010.
36. *Pat.* 9630464 USA, IPC C10J 3/00. Antal M.J.; Appl. # 96/04439; Appl. 03/28/1996; Publ. 10/03/1996.

Надійшла до редакції 05.11.2012 р.

## Гидротермальная конверсия биомассы в сырье для получения моторных топлив

*В.А. Бортышевский, Р.В. Корж*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Разработан способ гидротермальной конверсии возобновляемой биомассы в виде водной суспензии при 330–450 °С и давлении 24,0 МПа в присутствии каталитических систем, содержащих катионы  $M^{n+}$  ( $n = 1-3$ ), при инъекции в зону гидротермальной газификации дополнительных гидроксильных ионов, получаемых вне реакционной зоны, что позволяет получать водородсодержащий газ топливно-энергетического назначения.

## Hydrothermal Conversion of Biomass into Crude for Production of Motor Fuels

*V.A. Bortyshevskyy, R.V. Korzh*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmans'ka Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-04-95*

The method of hydrothermal conversion of biomass as aqueous suspension at temperature of 330–450 °С under the pressure of 24,0 МПа in the presence of catalytic systems containing the  $M^{n+}$  cations ( $n = 1-3$ ) with the injection of additive hydroxyl ions generated out of the reactive zone has been developed. This enables to produce the hydrogen containing gas for fuel and energy purpose.

## Гідроліз біомаси на твердих нанопоруватих гібридних катализаторах на основі гетерополікислот

*Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, Д.В. Молодий, В.А. Поважний,  
О.В. Мельничук, Т.В. Лисуха, В.П. Кухар*

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

Синтезовано гібридні нанопоруваті композити типу  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  як нові ефективні, екобезпечні й економічні катализатори процесу кислотного гідролізу біомаси. Вивчено їх фізико-хімічні та каталітичні властивості на прикладі гідролізу целюлози і глюкози за гідротермальних умов. Методами ширококутового розсіювання рентгенівського випромінювання та ІЧ-спектроскопії встановлено аморфну структуру нових гібридних матеріалів. Методом термопрограмованої десорбції аміаку підтверджено суперкислотний рівень каталітичних центрів синтезованих катализаторів. У результаті кислотного гідролізу на гібридних катализаторах отримано високий вихід гідроксиметилфурфуролу й похідних фурфуролу, які є перспективними для отримання високоенергетичного біопалива і вже використовуються як добавки до палива.

Останні десятиліття характеризуються бурхливим розвитком технологій виробництва альтернативних видів палива. Виробництво біопалива з біомаси може значно зменшити світову залежність від нафти, тому ця галузь досліджень викликає значний інтерес у багатьох країнах. У світовій практиці широко використовують біопалива різних видів, серед яких визнаним лідером вважається біоетанол [1]. Сировиною для його виробництва найчастіше слугують їстівні ресурси, що породжує проблему гуманітарного характеру [2]. У зв'язку з цим актуальними є ідеї отримання біопалива з відновлюваної неїстівної сировини, найважливіший вид якої – рослинна біомаса [2–4]. Щорічно на планеті синтезується в середньому 170–200 млрд. т сухої речовини рослин, що в перерахунку на нафтовий еквівалент становить близько 70–80 млрд. т [4]. Відходи й рослинна біомаса загалом мають високий потенціал, з точки зору отримання біопалива.

На сьогодні до промислового рівня доведено лише три виробництва в галузі біоенергетики: біогаз, біоетанол і біодизель, хоча проблема рентабельності цих технологій залишається важливою. Існує також доволі добре розроблена технологія хімічного гідролізу всіх видів біомаси (переважно деревини) з отриманням кількох продуктів, зокрема гідролізного етанолу і фурфуролу, але при цьому на кожні 10 л етанолу витрачається 4 кг сірчаної кислоти [5] й абсолютно не вирішена проблема утилізації сірчаної кислоти лігніну. Гідроліз рослинної сировини – найперспективніший метод хімічної переробки деревини, оскільки у поєднанні з біотехнологічними процесами разом із паливом для двигунів внутрішнього згоряння дає можливість отримання також кормових і харчових продуктів, біологіч-

но активних і лікарських засобів, мономерів, синтетичних смол, різноманітних продуктів для технічних потреб.

Традиційно гідроліз деревини проводять концентрованими чи розбавленими мінеральними кислотами, а також з використанням ферментів. Якщо кислотний гідроліз часто проходить за 10 хв, то ферментативний триває не менше як 40 хв [5]. Для вдосконалення процесів гідролізу нині розробляють промислові моделі з використанням комбінованих (механохімічних, механоферментативних) процесів [5].

Целюлоза – одне з найпоширеніших джерел біомаси – стає багатообіцяючою альтернативою вичерпним ресурсам для сталого виробництва хімічних речовин і палива [6, 7], що дає змогу знизити викиди  $CO_2$  в атмосферу, які істотно впливають на глобальне потепління. Целюлоза складається з  $\beta$ -1,4-глікозидного залишку D-глюкози [8], що насамперед може перетворюватись на такий моносахарид, як глюкоза – основу для синтезу різних хімічних речовин, палива, медикаментів, продуктів харчування [9, 10]. А тому гідроліз целюлози в глюкозу з високою селективністю визначається як ключова технологія сьогодення [11]. В останні роки було виконано багато наукових робіт з гідролізу целюлози із застосуванням ферментів [8, 12] і хімічних катализаторів, таких, як гомогенні мінеральні кислоти [8, 13–15], й тверді катализатори для гідрогенолізу [16–18]. Проте ці процеси мають низку істотних недоліків. Використання концентрованих неорганічних кислот ефективне лише за високих температур (170–240 °C). Існують складнощі, пов'язані з проблемою припинення подальшого перетворення мономерів, ризиком корозії, утворенням великих кількостей кислих стічних вод і розділенням кислот.



Очевидними недоліками ферментативного гідролізу є низька активність і висока вартість ферментів, а також проблеми їх виділення.

Останнім часом успішно використовують іонні рідини як чудові розчинники целюлози, що можуть подолати фізичні й біохімічні завади при її гідролізі [19–22]. Однак висока вартість іонних рідин обмежує широкомасштабне застосування цього методу. З урахуванням недоліків описаних вище методів важливе значення має розробка нового, “зеленого”, економічного процесу конверсії целюлози за м’яких умов з високою селективністю. Одним із таких напрямів може стати використання як каталізаторів твердих надкислот. Істотними у цьому процесі є можливість повторного використання і легке видалення твердих кислотних каталізаторів при конверсії біомаси з найменшим впливом на навколишнє середовище [23, 24]. Досліджено можливість потенційного застосування цієї низки твердих кислотних каталізаторів для гідролізу целюлози у вуглеводи [25]. Аморфний вуглець, що містить  $\text{SO}_3\text{H}$ -,  $\text{COOH}$ - і  $\text{OH}$ -групи, теж проявляє високу гідролізу активність (вихід глюкози 10 %) при 373 К протягом 3 год. [26–28]. А. Onda та співавтори [29] під час дослідження твердокислотних каталізаторів гідролізу целюлози з  $\beta$ -1,4-глікозидним зв’язком у глюкозу встановили, що сульфований активований вугільний каталізатор дає надзвичайно високий вихід цукру (40,5 %) із селективністю понад 90 % при 423 К протягом 24 год. Schuth, скориставшись сульфованими смолами при гідролізі целюлози в іонній рідині 1-бутил-3-метилімідазоліохлориді, отримав 28,0 і 12,7 % виходи повністю перетворених цукрів, в той час як на *p*-толуолсульфокислоті й Amberlyst’і 15DRY при 373 К протягом 5 год можна отримати близько 10 і 3 % моно- і дисахариду відповідно [30]. Шаруватий оксид перехідних металів  $\text{HNbMoO}_6$  виявив чудову каталітичну активність під час гідролізу вуглеводів, у тому числі целюлози і крохмалю [31]. Сумарний вихід продуктів (глюкози і целобіозу) оцінено у 8,5 % при гідролізі целюлози. Останнім часом увагу багатьох дослідників привертають гетерополікислоти (ГПК) через властиві їм переваги, такі, як легкість внесення та видалення, можливість багаторазового використання, менша кількість побічних реакцій, сильна брэнстедівська кислотність, що наближається до суперкислотної області, висока рухливість протонів, стабільність і каталітична активність. ГПК оцінюють як екологічно безпечні та економічно доцільні тверді каталізатори [32]. Серед гетерополікислот додеканвольфрамова кислота  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  характеризується особливо сильною кислотністю й класифікована як суперкислота [33]. Її використовують як комерційний каталізатор гідратації олефінів [34].  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  виявляє сильну брэнстедівську кислотність так само ефективно, як

і сірчана кислота.  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  розчинна у воді, здатна повністю віддавати протони, отже вони стають доступними для взаємодії з атомом кисню в етерному зв’язку целюлози. Крім того,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  можна виділити екстракцією діетиловим етером з реакційного розчину для повторного використання. Водночас, водорозчинні сахариди не екстрагуються розчинником. Так можна досягнути розподілу розчинних вуглеводів і каталізатора. Зокрема, автори робіт [35, 36] застосовували цезієву сіль додеканвольфрамової кислоти як твердокислотний каталізатор при гідролізі розчинних дисахаридів і крохмалю.

У цій роботі синтезовано гібридні нанопоруваті композити типу  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  як нові ефективні екобезпечні й економічні каталізатори процесу кислотного гідролізу біомаси з метою отримання важливих хімічних продуктів, зокрема компонентів біопалива. Вивчено фізико-хімічні та каталітичні властивості нових гібридних наноконкомпозитів на прикладі гідролізу целюлози і глюкози за гідротермальних умов.

#### Експериментальна частина

Наноструктуровані силікатні ГПК-композити з контрольованим вмістом  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  і специфічною поруватістю отримано одночасним гідролізом і конденсацією тетраетоксисилану (ТЕОС) з  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  у присутності поверхнево-активного темплату Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ; EO – оксид етилену; PO – оксид пропілену) з подальшою гідротермальною обробкою і видаленням темплату. Схему синтезу твердих сильнокислотних каталізаторів типу  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  наведено на рис. 1.

Для приготування  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /силікат розчиняли P123 ( $3,4 \cdot 10^{-4}$  моль) в етанолі (0,11 моль) за кімнатної температури, ТЕОМ (0,007 моль) – в етанолі (0,038 моль). В іншій посудині потрібну кількість  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  розчиняли у воді (0,16 моль).  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  добавляли в кількості від  $3,73 \cdot 10^{-5}$  до  $7,47 \cdot 10^{-5}$  моль, щоб забезпечити 10–20 %-й вміст  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  у продуктах. Розчин ТЕОС/етанол і водний розчин  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  краплями додавали у розчин P123/етанол за кімнатної темпера-

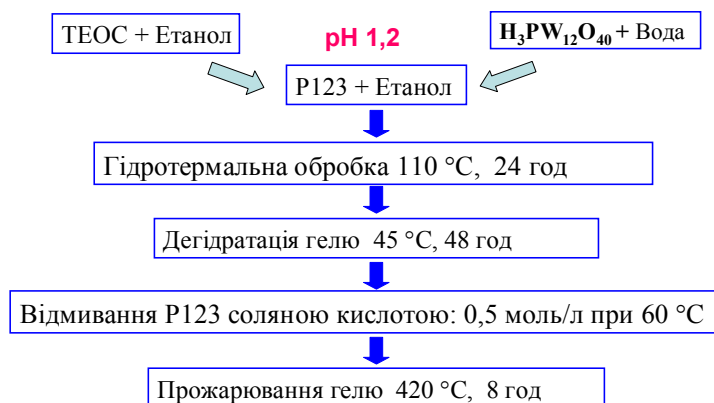


Рис. 1. Схема синтезу каталізаторів типу  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні властивості синтезованих матеріалів

Номер зразка	Масова частка $H_3PW_{12}O_{40}$ , %	Пороутворювач	pH	Площа питомої поверхні, $m^2/g$
1	100	—	—	5,5
2	0	P123	$1,2 \pm 0,2$	750
3	10	P123	1,28	680
4	13	P123	1,06	670
5	15	P123	0,5	705
6	15	P123	1,12	630
7	15	P123	1,37	321
8	15	P123	—	465
9	17	P123	1,1	670
10	18	P123	1,4	315
11	20	P123	1,1	650
12	25	P123	1,38	280

тури з перемішуванням протягом усього процесу. Кислотність суміші підтримували на рівні pH  $1,2 \pm 0,2$  за допомогою соляної кислоти (12 моль/л). Після гомогенізації суміші протягом 3 год прозорий розчин піддавали гідротермальній обробці при  $110^\circ C$  впродовж 24 год; швидкість підвищення температури 2 град/хв. Отриманий прозорий водний гель (гідрогель) повільно дегідратували при  $45^\circ C$  у вакуумі протягом 24–48 год до повного формування часточок гелю. Висушений гель послідовно прогрівали по 2 год у вакуумі при 80, 100 і  $120^\circ C$ . Продукт відмивали розбавленим розчином соляної кислоти (0,5 моль/л) при  $60^\circ C$  тричі. Потім висушений порошок прожарювали при  $420^\circ C$  з підвищенням температури 2 град/хв.

Питому поверхню досліджуваних матеріалів визначали газохроматографічним методом за низькотемпературною десорбцією азоту з використанням хроматографа GX-1 (Росія). Рентгенографічні дослідження проводили у відділі фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. Для експериментів досліджували матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошоків вміщували в кювети з товщиною стінки 0,2–0,3 мм. Криві ширококутового розсіяння рентгенівських променів (ШКР) отримували на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром у первинному пучку. Інтенсивність розсіяння реєстрували в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора за кутів розсіювання від  $3$  до  $35^\circ$  ( $q = 3,5 - 31,2 \text{ nm}^{-1}$ , де  $q = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ;  $\theta$  – половина кута розсіювання,  $\lambda$  – довжина хвилі використаного рентгенівського випромінювання). Склад каталізаторів підтверджували методом ІЧ-спектроскопії. Спектри знімали на приладі Vertex 70/80 FT-IR Bruker Spectrometer. Кислотні характеристики зразка з масо-

вою часткою 17 %  $H_3PW_{12}O_{40}$  (фракція 0,160–0,056мм) досліджено методом термопрограмованої десорбції аміаку ( $NH_3$ -ТПД) у відділі № 10 ІБОНХ НАН України під керівництвом д-ра хім. наук Л.К. Патриляк.

Кислотний гідроліз біомаси виконували так. У товстостінні ампули ємністю 15 мл вносили наважки целюлози масою 0,29 г і наважки гетерополікислотного каталізатора масою 0,029 г, добавляли  $8,1 \text{ cm}^3$  дистильованої води і ретельно перемішували. В інші ампули вносили наважки глюкози масою 0,162 г і наважки гетерополікислотного каталізатора масою 0,029 г, додавали в кожному ампулу по  $8,1 \text{ cm}^3$  дистильованої води і теж ретельно перемішували. Ампули герметично запаювали, вміщували в піч, яку закривали, нагрівали зразки зі швидкістю 2 град/хв до заданої температури і витримували протягом 5 год.

Перед аналізом із каталізатору відбирали аліквоти по 0,5 мл. До кожної відібраної порції додавали 1 мл метанолу, обробляли ультразвуком протягом 5 хв. Після цього проби центрифугували 15 хв при 4000 об/хв й аналізували верхній шар.

Продукти реакції аналізували на рідинному хроматографі Agilent 1100 LC/MSD SL з ультрафіолетовим детектором і мас-спектрометричним контролем. Розділення виконували на колонці Rapid Resolution HT Cartige 4,6x30 мм, 1,8-Micron, Zorbx SB-C18.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Питому поверхню отриманих зразків (3–12) ми порівнювали з чистою кислотою (1) і силікагелем (2) (табл. 1). Як видно з наведених даних, отримані нами матеріали (3–6, 9, 11) за дотримання pH  $\sim 1,2$  мали таку саму питому поверхню, як і каталізатори інших дослідників, отримані з використанням P 123 за аналогічною методикою [38–41], але вона була нижче, ніж питома поверхня чистого силікагелю без кислоти (2), що може бути зумовлено невеликою питомою поверхнею власне кислоти (1). При отриманні каталізаторів істотну роль відіграє значення pH. Як видно з даних табл. 1, за умов проведення синтезу при pH, близькому до 1,4, питома поверхня зразків (7, 10, 12) зменшувалась майже вдвічі, тобто з цих результатів випливає, що синтези необхідно проводити за кислотності середовища не більше як 1,3.

На рис. 2 наведено профілі термодесорбції аміаку на отриманому каталізаторі з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 % (фракція 0,160–0,056 мм) (1) порівняно зі зразком, отриманим за подібною методикою з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  10 % (2) [42].

Як бачимо, обидва зразки мають два характерні піки. Перший з інтенсивністю між  $150$ – $300^\circ C$  відповідає десорбції слабкоз'язаного фізично сорбованого аміаку. Широкий пік за значно вищою температури свідчать про десорбцію хемосорбованого аміаку. З рис. 2 видно, що зразок (1), отриманий у нашій лабораторії, має дещо

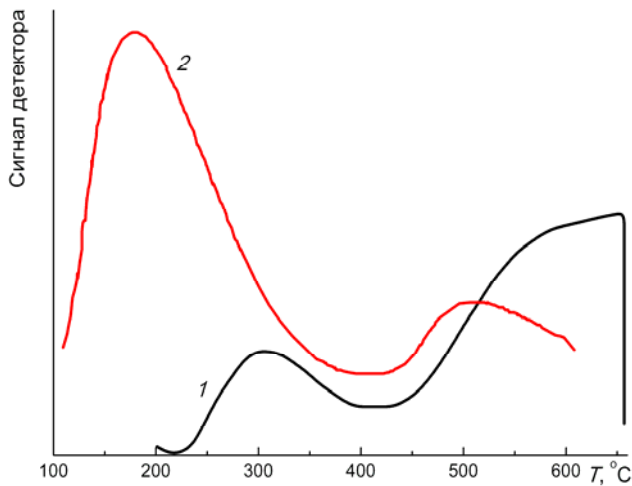


Рис. 2. Спектри ТПД аміаку зразків з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 % (1) і 10 % (2) [42]

вищий вміст сильних кислотних центрів: для нього максимум термодесорбції аміаку зміщений із 500 (рис. 2, 2) до 650 °С (рис. 2, 1).

Енергії активації десорбції ( $E_d$ ) розраховували за методом Цветановича [43], який дає змогу знайти  $E_d$ , лише з одного експерименту з використанням усіх експериментальних точок на ТПД-кривій.

Суть цього методу полягає в розв'язуванні рівняння Полянї-Вігнера (рівняння 1) й 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;  $\theta$  – ступінь заповнення поверхні;  $n_s^{\max}$  – максимальний ступінь заповнення поверхні адсорбатом,  $m$  – кінетичний порядок десорбції,  $k'_d$  – константа швидкості десорбції,  $\nu_0$  – передекспоненційний множник.

Для визначення  $E_d$  за методом Цветановича експериментальний пік ТПД потрібно перевести у відносні координати, нормовані на координати точки максимуму, й апроксимувати залежність

$$\frac{r'_d}{(r'_d)_M} = e^{-x-I} \quad (3)$$

У лівій частині цього виразу швидкість десорбції нормована на її значення у точці максимуму десорбційного піка, у правій – інтеграл  $I$ , що є функцією  $x$ ;  $x$ , у свою чергу, є функцією  $(T/T_M)$  – відносної температури. Таким чином, залежність (3) є теоретичним рівнянням кривих десорбції для випадку лінійного закону нагрівання у відносних координатах

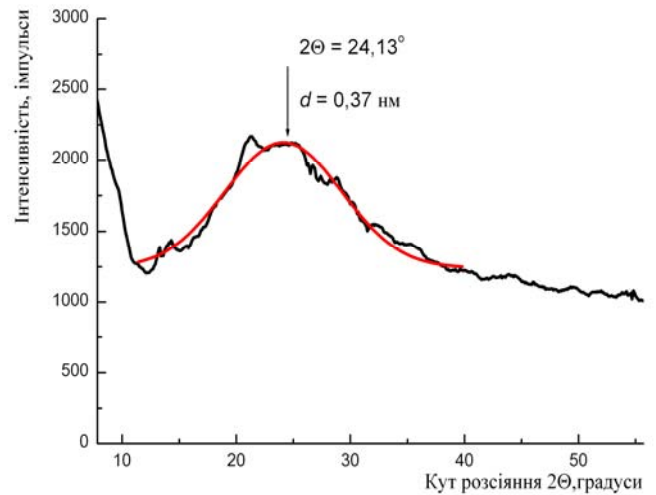


Рис. 3. Рентгенівський спектр зразку з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 %

$$\left( \frac{r_d}{(r_d)_M} \right) - \left( \frac{T}{T_M} \right)$$

У цьому рівнянні

$$\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M} \quad (4)$$

Інтеграл  $I$  розраховують чисельно. Для значень  $\varepsilon > 10$ , що справедливо за умов реального експерименту в переважній більшості випадків, використовують таке добре наближення:

$$I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} \approx e^x \left( \frac{T}{T_M} \right)^2 \left[ 1 - \frac{2}{\varepsilon} \left( \frac{T}{T_M} \right) + \frac{6}{\varepsilon^2} \left( \frac{T}{T_M} \right)^2 \right] - \left[ 1 - \frac{2}{\varepsilon} + \frac{6}{\varepsilon^2} \right] \quad (5)$$

Розрахунок ТПД-кривих десорбції аміаку (табл. 2) за методом Цветановича показав, що на всіх кривих досліджених зразків можна виділити по три найінтенсивніші піки термодесорбції.

Дані ширококутового рентгенівського розсіювання ( $2\theta = 5-40^\circ$ ) для катализатора з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 % (рис. 3) вказують на відсутність характерних піків ГПК, але спостерігається інтенсивний пік аморфного розсіювання. Це означає, що ГПК у дрібнодисперсному стані або осіла на поверхню носія, або увійшла в його структуру [42].

Таблиця 2. Енергії активації десорбції аміаку з брестедівських кислотних центрів гібридного катализатора

Температура, °С	Енергія десорбції, Дж/моль	Інтенсивність, у.о.
320	50,44	1,06
545	68,01	1,61
650	134,24	2,43

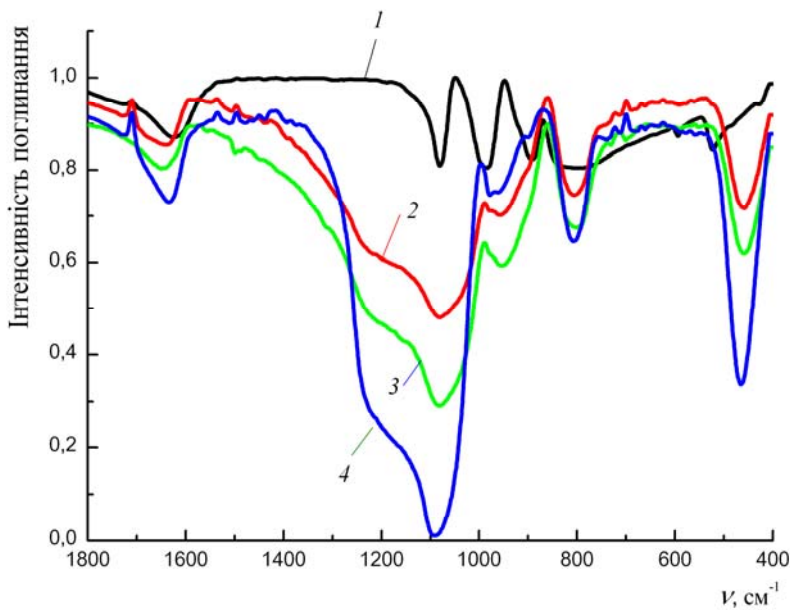


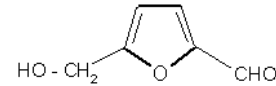
Рис. 4. ІЧ-спектри зразків із чистою  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (1), за її масової частки 17 % (2), 25 % (3), а також чистого нанопоруватого силікагелю (4)

На рис. 4 наведено ІЧ-спектри отриманих гібридних катализаторів із різними масовими частками  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

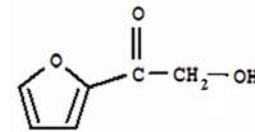
На ІЧ-спектрах чистої ГПК (рис. 4, крива 1) виділяються чотири характерні смуги поглинання валентних коливань атомів у діапазоні  $1080\text{--}760\text{ см}^{-1}$ , що належать до Кеггінівської структури [41, 44]. У нашому випадку смуга поглинання  $1080\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним асиметричним коливанням зв'язків P–O, смуги  $994$  і  $892\text{ см}^{-1}$  – валентним коливанням відповідно зв'язків W=O (асиметричним) і W–O–W (симетричним), смуга  $793\text{ см}^{-1}$  – валентним асиметричним коливанням зв'язків W–O–W. Смуги поглинання гібридних катализаторів (рис. 4, криві 2 і 3) помітно ширші порівняно зі смугою чистого нанопоруватого силікагелю без ГПК (рис. 4, крива 4), причому смуги гібридних композитів на ділянці  $1600\text{--}750\text{ см}^{-1}$  розширюються не лише в діапазоні смуг поглинання ГПК, де вони утворюють добре помітні “плечі” на смугах поглинання силікагелю, а й на ділянках  $1600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , де смуг ГПК нема. Це може свідчити про сильну взаємодію силікату з дрібнодисперсною ГПК, яка розподілена по всій структурі силікату і модифікує як свою структуру, так і структуру силікату.

На рис. 5 і 6 наведено хроматограми продуктів реа-

кції кислотного гідролізу целюлози і глюкози на синтезованому катализаторі при  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Як видно з цих хроматограм, основним продуктом кислотного гідролізу целюлози є 5-гідроксиметил-2-фурфурол або гідроксиметилфурфурол, що має формулу



(пік А). Його наявність підтверджена мас-спектрометричним аналізом. У значній кількості утворюється також 2-фурилгідроксиметилкетон



(рис. 5, 6, пік В). Із зіставлення площ піків цих похідних фурфуролу видно, що за кислотного гідролізу глюкози утворюється у 1,5 рази більше, ніж целюлози (рис. 5, 6; табл. 3), а вміст ГПК у гібридних катализаторах у межах 10–25 % не так помітно впливає на їх каталітичну активність, хоча оптимум активності знаходиться приблизно за вмісту 17 % ГПК. Ступінь і глибину перетворень орієнтовно оцінювали за співвідношенням інтенсивностей піків А і В та площі широкого піка С (рис. 5, 6). Зі збільшення глибини конверсії глюкози чи целюлози інтенсивність піка А спадає, а піка В – зростає, збільшується також площа широкого піка С.

Встановлено також вплив носія на активність катализатора зіставленням кількості утворених продуктів А і В як на чистій  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , так і на  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  за однакових умов реакції та мас ГПК у чистому вигляді й у структурі силікагелю (табл. 3). Як видно з отриманих даних, активність чистої  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  приблизно у 2,5–3,0 рази нижча, ніж гібридного катализатора з таким самим вмістом цієї кислоти, тобто вплив поверхні носія на активність катализатора в цьому випадку дуже істотний, причому, за дуже значного збільшення виходу цільових продуктів співвідношення між ними практично залишається майже таким самим: 0,7 – для глюкози і приблизно 1,2 – для целюлози.

Отже, в результаті проведених досліджень виявлено значно вищу ефективність використання нано-

Таблиця 3. Зміна виходу продуктів реакції за кислотної конверсії біомаси від типу катализатора

Процес	Катализатор	Інтенсивність піка А, $H_A$	Інтенсивність піка В, $H_B$	$H_A/H_B$	Площа піка С, у.о.
Кислотний гідроліз глюкози	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	215,7	309,1	0,7	108,7
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	79,4	115,5	0,7	68,0
Кислотний гідроліз целюлози	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	185,7	145,8	1,3	55,9
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	54,8	49,1	1,1	64,4

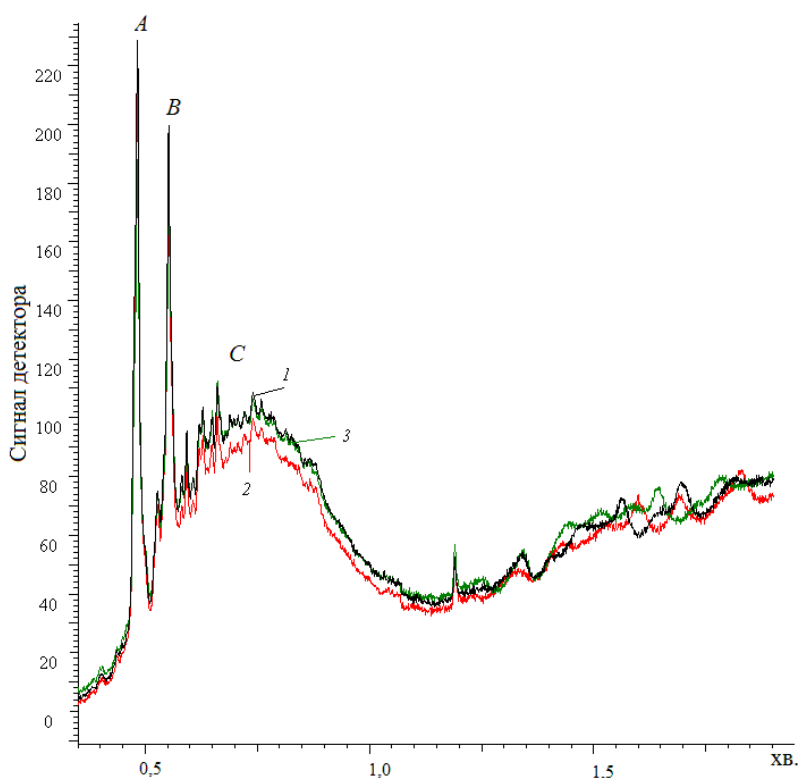


Рис. 5. Хроматограми продуктів реакції кислотного гідролізу целюлози на катализаторах із масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  15 % (1), 17 % (2), 20 % (3)

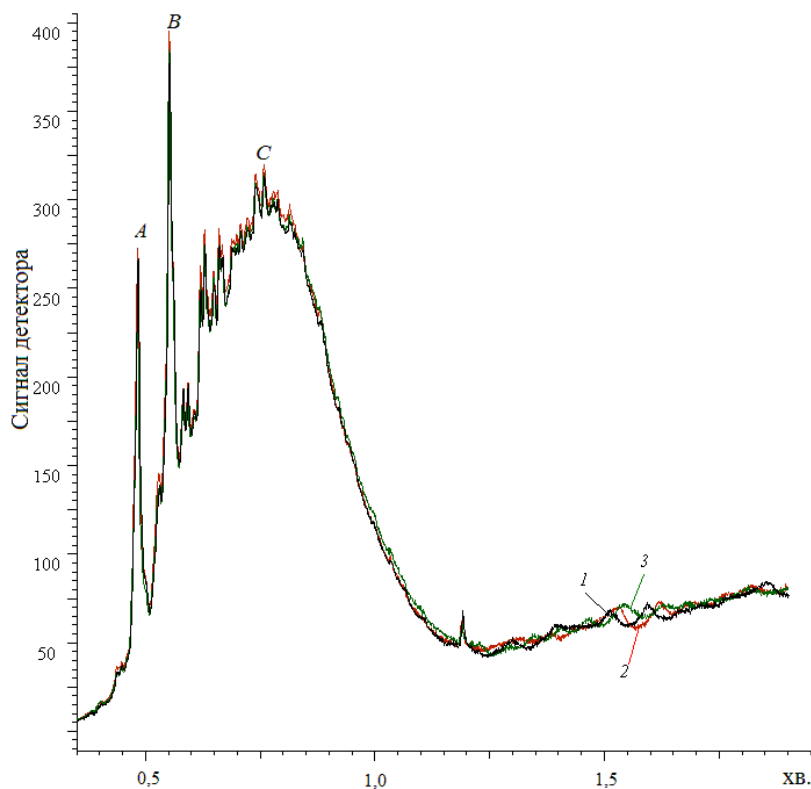


Рис. 6. Хроматограми продуктів реакції кислотного гідролізу глюкози на катализаторах з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  15 (1), 17 (2), 20 (3) %.

структурованих гібридних катализаторів порівняно з чистою ГПК з одночасним збереженням селективності за цільовими продуктами реакції.

### Висновки

Золь-гель-методом у присутності поверхнево-активного темплату Pluronic 123 отримано гібридні нанопоруваті катализатори типу  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  з питомою поверхнею 650–700  $m^2/g$  і надвисокою силою кислотності. Методом ТПД аміаку підтверджено суперкислотний рівень їх каталітичних центрів (енергія десорбції аміаку при 650 °C становить 134 Дж/моль).

Методами ШКР рентгенівського випромінювання та ІЧ-спектроскопії встановлено аморфну структуру створених гібридних матеріалів із сильною взаємодією силікагелю з дрібнодисперсною ГПК, яка розподілена по всій структурі силікату і модифікує як власну структуру, так і структуру силікату.

Дослідження каталітичної активності отриманих гібридних матеріалів під час кислотного гідролізу целюлози і глюкози показало, що за однакових умов гідролізу целюлози і глюкози на твердих кислотних катализаторах глибина перетворення глюкози значно перевищує конверсію целюлози. Встановлено оптимальну концентрацію  $H_3PW_{12}O_{40}$  у гібридному катализаторі – на рівні 17 %. Каталітична активність гібридних катализаторів  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  в 2,5–3,0 рази перевищує активність чистої  $H_3PW_{12}O_4$ . Причому за дуже великого збільшення виходу цільових продуктів співвідношення між ними практично залишається майже таким самим, як у разі використання гібридних катализаторів, так і у випадку чистої ГПК.

У результаті кислотного гідролізу зафіксовано високий вихід гідроксиметилфурфуролу й похідних фурфуролу, які перспективні для отримання високоенергетичного біопалива і вже використовуються як добавки до палива. Нові гетерогенні катализатори є перспективними для процесів отримання компонентів біопалива з відновлюваної сировини.

1. Balat M., *Energy Exploration and Exploitation*, 2007, **25** (3), 195–218.

2. Kumar R., Singh S., Singh O.V., *Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, (35), 377–391.

3. Рахманкулов Д.Л., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В., *Башикр. хим. журн.*, 2008, **15** (2), 36–52.
4. Кузнецов В.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е., *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004, **48** (3), 4–20.
5. Ольховская У., *The Chem. J.*, 2008, (12), 38–42.
6. Huber G.W., Iborra S., Corma A., *Chem. Revs.*, 2006, (106), 4044–4098.
7. Klemm D., Heublein B., Fink H., Bohn A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, (44), 3358–3393.
8. Fan L.T., Gharpuray M.M., Lee Y.-H., *Cellulose hydrolysis*, Berlin, Springer, 1987.
9. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, (46), 7164–7183.
10. Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Revs.*, 2007, (107), 2411–2502.
11. Farrell A.E., Plevin R.J., Turner B.T. *et al.*, *Science*, 2006, **311**, 506–508.
12. Zhang Y.P., Lynd L.R., *Biotechnol. Bioeng.*, 2004, (88), 797–824.
13. Mok W.S., Antal M.J., Sazbo P. *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, (31), 94–100.
14. Saeman J.F., *Ind. Eng. Chem.*, 1945, (37), 43–52.
15. Torget R.W., Kim J.S., Lee Y.Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, (39), 2817–2825.
16. Fukuoka A., Dhepe P.L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, (45), 5161–5163.
17. Yan N., Zhao C., Luo C., *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, (128), 8714–8715.
18. Luo C., Wang S., Liu H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, (46), 7636–7639.
19. Li C.Z., Zhao Z.B.K., *Adv. Synth. Catal.*, 2007, (349), 1847–1850.
20. Fukaya Y., Hayashi K., Wada M., Ohno H., *Green Chem.*, 2008, (10), 44–46.
21. Deguchi S., Tsujii K., Horikoshi K., *Ibid.*, 2008, (10), 623–626.
22. Vitz J., Erdmenger T., Haensch C., Schubert U.S., *Ibid.*, 2009, (11), 417–424.
23. Clark J.H., *Ibid.*, 1999, (1), 1–8.
24. Anastas P.T., Kirchhoff M.M., *Accounts Chem. Res.*, 2002, (35), 686–694.
25. Dhepe P.L., Fukuoka A., *Chem. Sus. Chem.*, 2008, (1), 969–975.
26. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, (130), 12787–12793.
27. Yamaguchi D., Kitano M., Suganuma S. *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 2009, (113), 3181–3188.
28. Kitano M., Yamaguchi D., Suganuma S. *et al.*, *Langmuir*, 2009, (25), 5068–5075.
29. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., *Green Chem.*, 2008, (10), 1033–1037.
30. Rinaldi R., Palkovits R., Schuth F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, (47), 8047–8050.
31. Takagaki A., Tagusagawa C., Domen K., *Chem. Commun.*, 2008, 5363–5365.
32. Kozhevnikov I.V., *Chem. Revs.*, 1998, (98), 171–198.
33. Cavani F., *Catal. Today*, 1998, (41), 73–86.
34. Lefebvre F., Liu Cai F.X., Auroux A., *J. Mater. Chem.*, 1994, (4), 125–131.
35. Okuhara T., *Chem. Revs.*, 2002, (102), 3641–3666.
36. Shimizu K., Furukawa H., Kobayashi N. *et al.*, *Green Chem.*, 2009, (11), 1627–1632.
37. Бянова Н.Е., Гудакова Г.Б., Карнаухов А.П., *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций*, Новосибирск, 1965, Т. 2, 55–78.
38. Guo Y., Li K., Yu X., Clark J.H., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, (81), 182–191.
39. Li K., Hu J., Li W. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2009, (19), 8628–8638.
40. Guo Y., Li K., Clark J.H., *Green Chem.*, 2007, (9), 839–841.
41. Newmana A.D., Leea A.F., Wilsona K., Young N.A., *Catal. Lett.*, 2005, **102** (1–2), 45–50.
42. Yanga L., Qia Y., Yuan X., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2005, (229), 199–205.
43. Cvetanovic R.J., Amenomiya Y.A., *Catal. Revs.*, 1972, (6), 21–49.
44. Aouissi A., Al-Othman Z.A., Al-Anezi H., *Molecules*, 2010, (15), 3319–3328.

Надійшла до редакції 05.11.2012 р.

## Гидролиз биомассы на твердых нанопористых гибридных катализаторах на основе гетерополикислот

*Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, Д.В. Молодой, В.А. Поважный,  
А.В. Мельничук, Т.В. Лысухо, В.П. Кухарь*

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

Синтезированы гибридные нанопористые композиты типа  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  в качестве новых эффективных, экологически безопасных и экономичных катализаторов процесса кислотного гидролиза биомассы. Изучены их физико-химические и каталитические свойства на примере гидролиза целлюлозы и глюкозы в гидротермальных условиях. Методами широкоугольного рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии установлена аморфная структура новых гибридных материалов. Методом термопрограммированной десорбции аммиака доказан суперкислотный уровень каталитических центров синтезированных катализаторов. В результате кислотного гидролиза на гибридных катализаторах получен высокий выход гидроксиметилфурфура и производных фурфура, которые являются перспективными для получения высококалорийного биотоплива и уже используются как добавки к топливу.

## Biomass hydrolysis over nanoporous hybrid catalysts on the base of heteropolyacids

*L.V. Golovko, T.V. Tkachenko, D.V. Molodyy, V.A. Povazhniy,  
A.V. Melnichuk, T.V. Lysukho, V.P. Kukhar*

*Institute of bioorganic chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine; Tel: (044) 573-25-52*

New efficient environmentally appropriate and profit-proved nanoporous hybrid catalysts like  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  for biomass acid hydrolysis have been synthesized. Physical-chemical and catalytic properties by the example of cellulose and glucose hydrolysis in hydrothermal conditions have been studied. The structure of new hybrid materials has been identified by wide-angle X-ray scattering and IR-spectroscopy methods. The super level of acidity of catalytic centers of new hybrid materials has been proved by thermo-programmed ammonium desorption method. High yield of hydroxymethylfurfural and furfural derivatives has been obtained by acid hydrolysis. The substances prospect for high-energy biofuel production and are already used as additives to fuel.

## Переэтерификация рапсового масла этанолом на твердых кислотах и основаниях

*В.В. Брей, С.И. Левицкая, Д.В. Шистка*

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

Кратко изложены результаты исследования по каталитической активности ряда твердых кислот и оснований в процессах этанолиза и глицеролиза рапсового масла. Среди изученных кислот синтезированные сульфатированные кремнеземы с поверхностными  $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами обеспечивают 95 %-й выход этиловых эфиров жирных кислот с 100 %-й конверсией масла при 120–130 °С. Предложен способ этанолиза растительных масел на твердых основаниях с добавкой аминов.

Как известно, промышленное производство биодизельного топлива основывается, главным образом, на гомогенно-каталитической переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии щелочи. К недостаткам такого процесса можно отнести токсичность используемого метанола и побочное образование солей жирных кислот в виде мыла. В последние 10 лет внимание многих ученых было направлено на разработку твердых катализаторов для получения биодизеля [1–3].

В этом сообщении представлены итоговые результаты [4–10] изучения этанолиза и глицеролиза рапсового масла на твердых кислотах и основаниях, которые были получены при выполнении проекта “Гетерогенные катализаторы для получения биодизеля” в рамках целевой комплексной программы НАН Украины “Биомаса як паливна сировина” (“Биопалива”) в 2007–2012 гг.

Основной задачей проекта явилась разработка твердых катализаторов этанолиза и глицеролиза рапсового масла, эффективно работающих при умеренных температурах, поэтому был синтезирован и протестирован ряд новых твердых кислот и оснований в этих процессах. Так, применение сильнокислотных смешанных оксидов  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  позволило достигнуть 40–100 %-й конверсии рапсового масла при весьма высоких температурах 200–260 °С [4]. Селективность по этиловым эфирам жирных кислот составляла 72–95 %. Однако было найдено, что наряду с переэтерификацией триглицеридов происходит также алкилирование двойных углерод–углеродных связей ненасыщенных жирных кислот этанолом. Показано, что образующийся в результате переэтерификации масла глицерин дегидратируется на кислотных катализаторах при повышенных температурах до акролеина с дальнейшей его конденсацией. Очевидно, что такие сильнокислотные оксиды мало пригодны для переэтерификации растительных масел.

Основываясь на известных фактах промышленного применения серной кислоты и контактов Твитчела (сульфатированная смесь жирных кислот с бензолом или нафталином) для гидролиза твердых и жидких триглицеридов [11], мы синтезировали ряд мезопористых кремнезёмов с привитыми  $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами [8]. Сульфокремнеземы получали двумя методами. Сульфатированием фенильных групп предварительно полученного фенилсиликагеля хлорсульфоновой кислотой и поликонденсацией фенолсульфоуксусной кислоты с формальдегидом на поверхности кремнезема [8]. Такие катализаторы обеспечивают 100 %-ю конверсию рапсового масла с 95 %-й селективностью по этиловым эфирам жирных кислот при 120–130 °С и давлении до 0,7 МПа. При этом трехкратный избыток спирта (мольное отношение спирт : масло = 9 : 1) и время 3 ч достаточны для проведения реакции. Этот результат занимает промежуточное положение между гомогенным процессом этанолиза растительных масел в присутствии щелочи (60 °С, 1–2 ч [1]) и гетерогенным промышленным процессом на  $\text{ZnO--Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе (170–250 °С, 10 МПа, 6–24 ч [12]).

Показано [8], что по сравнению с сульфокатионитом Amberlyst 15 сульфатированные кремнеземы более активны и стабильны в стационарном процессе этанолиза рапсового масла, их можно использовать многократно. Эти результаты подтверждают, что сульфогруппа проявляет специфичность в отношении гидролиза и алкохолиза сложноэфирных групп. Определенным недостатком сульфокремнезёмов является достаточно трудоемкое их получение.

По нашим данным твердые основания менее эффективны при этанолизе рапсового масла, чем твердые кислоты (таблица) [9]. При этом твердые основания не содержали примесных ионов натрия или калия. На многочисленных примерах показано, что эти катионы способны вымываться в раствор при алкохолизе растительных масел, вследствие чего начальная, высокая



Этаноллиз рапсового масла на кислотных и основных катализаторах (вращающийся автоклав, 130 °С, 2,5 ч, этанол : масло = 12, 15 мас. % катализатора) [9]

Катализатор	Конверсия масла, %	Селективность по этиловым эфирам, %
<i>Твердые кислоты:</i>		
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (Zr:Si=1:2)	28	72
Amberlyst <sup>R</sup> 15	58	86
SiO <sub>2</sub> /-SO <sub>3</sub> H	100	96
<i>Твердые основания:</i>		
AlMgCO <sub>3</sub> -гидроталькит	11	22
MgO-ZrO <sub>2</sub> (Mg:Zr=7.5:1)	22	72
ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	29
MgO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg:Zn=3:1)	8	33
CaO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ca:Zn=1:2)	6	26

активность катализатора снижается [9].

Известно, что в растворах гидролиз сложных эфиров протекает более эффективно в присутствии щелочей, чем кислот. Это связано с тем, что образующиеся нерастворимые соли жирных кислот смещают равновесие и тем самым обеспечивают полноту гидролиза. В случае гидролиза или алкоголиза на твердых основаниях наблюдается обратный эффект. Примесь воды в спирте продуцирует образование жирных кислот, которые могут реагировать с катионами оксидной матрицы с образованием соли RCOO<sup>-</sup> Me<sup>+</sup>. Это приводит к омылению твердого основания и к потере им активности. Так, проведение переэтерификации с 90 %-м этанолом уменьшает конверсию рапсового масла на MgO-ZrO<sub>2</sub>-катализаторе с 28 до 7 % [9].

Однако только твердые основания могут быть применены для глицеролиза растительных масел с целью получения моноглицеридов [5–7], которые находят применение в пищевой промышленности, косметологии и фармации как эмульгаторы. Этот давно известный процесс проводят в периодическом режиме с использованием щелочей при температурах выше 200 °С. Мы изучали этот процесс в стационарном и проточном режимах с применением довольно широкого набора синтезированных твердых оксидов [5–7]. В частности, показано, что нанесенный CaO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатор обеспечивает 70 %-ю селективность по моноглицеридам при 96 %-й конверсии масла в проточном режиме с объемной скоростью подачи смеси глицерин-рапсовое масло (4:1, моль) V = 1 ч<sup>-1</sup> при 240 °С [7]. Следует отметить, что для идентификации моно- и диглицеридов, а также этиловых эфиров в продуктах алкоголиза растительных масел удобно применять ЯМР-

спектроскопию на ядрах углерода-13 [4–9].

Важную роль в повышении эффективности как глицеролиза, так и этанолиза масла играет сила основных центров катализатора (+17,2 ≤ H<sub>+</sub> ≤ +27,0) и размер его пор, а также добавка соединений, улучшающих взаимную растворимость спиртов и триглицеридов. Так, одной из причин эффективности CaO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора, по сравнению с соосажденным MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наличие в его структуре пор большего диаметра (6,6 нм) [7]. Это облегчает доступ довольно крупных молекул триглицеридов к активным центрам поверхности. Также 4 %-я добавка смеси терпенов (скипидар) позволила повысить на 10 % конверсию масла при 180 °С вследствие повышения растворимости глицерина в рапсовом масле [7].

Однако добавление терпенов, этилацетата и других веществ, способных гомогенизировать смесь этанол-масло, позволило нам повысить конверсию только в пределах 10 %. Более эффективным оказалось добавление *n*-бутиламина [9]. Предложенный способ глицеролиза растительных масел [10] основывается на том факте, что амидирование сложных эфиров протекает более гладко, чем их гидролиз или алкоголиз [11]. Также известно, что обратная реакция алкоголиза амидов протекает в присутствии оснований. Добавление *n*-бутиламина (мас. доля 2–4 %) позволило ускорить этаноллиз рапсового масла с промежуточным образованием амидов на основном MgO-ZrO<sub>2</sub>-катализаторе. При 130 °С достигается 96 %-я конверсия масла с 65 %-м выходом этиловых эфиров жирных спиртов [9–10]. Остаточное содержание *n*-бутиламина (в виде амидов) в продукте не превышает 0,6 %. Отогнанный с избыточным этанолом *n*-бутиламин может быть возвращен в рецикл.

Таким образом, при выполнении проекта получены следующие основные результаты:

- синтезирован ряд новых твердых кислот и оснований, в том числе сильнокислотный (H<sub>0</sub> ≥ -13,6) смешанный оксид WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, сульфатированные кремнеземы с привитыми -SO<sub>3</sub>H-группами, а также сильноосновные (+17,2 ≤ H<sub>+</sub> ≤ +27,0) смешанные оксиды MgO-ZrO<sub>2</sub>, MgO-TiO<sub>2</sub>, ZnO-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.;

- показано, что сульфатированные кремнеземы могут быть применены для получения биодизеля из рапсового масла и этанола при 120–130 °С, выход этиловых эфиров жирных кислот достигает 95 % при 100 % конверсии масла (мольное отношение спирт : масло = 9 : 1, время реакции 3 ч);

- предложен способ переэтерификации растительных масел этанолом на сильноосновном MgO-ZrO<sub>2</sub> катализаторе в присутствии *n*-бутиламина (мас. доля 2–4 %), при 130 °С выход биодизеля составил до 65 % при 95 %-й конверсии масла (спирт : масло = 18 : 1, время реакции 3 ч);

- показано, что нанесенный CaO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

катализатор обеспечивает 70 %-й выход моноглицеридов в нестационарном процессе глицеролиза рапсового масла при 240 °С (конверсия 96 %, глицерин : масло = 4 : 1, объемная скорость подачи 1 ч<sup>-1</sup>);

– на созданной опытной установке протестирован ряд перспективных катализаторов (загрузка 2 л) получения биодизеля в проточном режиме.

1. Balat M., Balat H., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 1815–1835.
2. Singh Chouhan A.P., Sarma A.K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 4378–4399.
3. Bordges M.E., Diaz L., *Ibid.*, 2012, **16**, 2839–2849.
4. Брей В.В., Мележик А.В., Шистка Д.В., *Катализ и нефтехимия*, 2008, (16), 8–13.
5. Старух Г.Н., Левицкая С.И., Мутовкин П.А., Брей В.В., *Там же*, 2009, (17), 4–7.

6. Старух Г.Н., Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Химия, физика и технология поверхности*, 2010, **1**, 194–199.

7. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I., Shistka D.V., *Chem. and Chem. Technol.*, 2012, **6**, 89–94.

8. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 1–5.

9. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Там же*, 2012, (21),

10. Брей В.В., Левицька С.І., Шістка Д.В., *Заявка на корисну модель* u2012 07641 від 21.06.2012.

11. Ненищеску К.Д., *Органическая химия*, Москва, Изд. иностр. лит., 1962, Т. 1.

12. Stern R., Hillion G., Rouxel J.-J., Leporq S., *Pat.* 5908946 USA, Publ. 1.06.1999.

Поступила в редакцию 08.11.2012 г.

## Переестерифікація ріпакової олії етанолом на твердих кислотах та основах

*В.В. Брей, С.І. Левицька, Д.В. Шістка*

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

Стисло викладено результати досліджень каталітичної активності низки твердих кислот і основ у процесах етанолізу й гліцеролізу ріпакової олії. Серед досліджених кислот синтезовані сульфатовані кремнеземи з поверхневими –SO<sub>3</sub>H-групами забезпечують 95 %-й вихід етилових естерів жирних кислот з 100 %-ю конверсією олії за 120–130 °С. Запропоновано спосіб етанолізу олій на твердих основах з добавкою амінів.

## Transesterification of rapeseed oil with ethanol over the solid acids and bases

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

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

The results on catalytic activity of several solid acids and bases have been summarized. The synthesized sulfated silicas with grafted –SO<sub>3</sub>H-groups provide 95 % yield of ethyl esters with 100 % oil conversion at 120–130 °C. The method of ethanolysis of vegetable oils over solid bases with amine addition has been proposed.

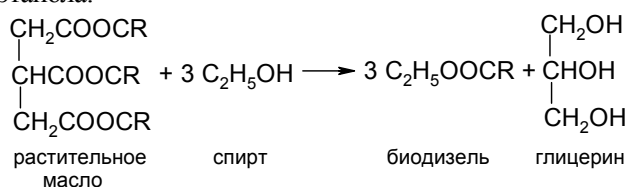
## Синтез и исследование свойств кислотных катализаторов на основе активных углей в реакции переэтерификации растительных жиров

*В.В. Стрелко, А.С. Федоришин, С.С. Ставицкая, В.А. Денисович*

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

Разработаны новые модифицированные сильнокислотными группами гетерогенные катализаторы синтеза биодизельного топлива, полученные путем пиролиза и последующего сульфирования и фосфорилирования фруктовых косточек, а также гранулированных пористых сополимеров и смол. Изучены структурно-сорбционные и каталитические свойства полученных материалов в реакции каталитической переэтерификации рапсового масла метиловым и этиловым спиртами. Оптимизированы условия получения углеродных материалов с высоким содержанием поверхностных кислотных групп.

В последние годы активно развиваются работы, направленные на использование растительных масел и животных жиров в качестве основы для создания экологически безопасного моторного топлива для дизельных двигателей – биодизеля [1–12]. Биодизель является возобновляемым моторным топливом, которое может быть произведено из растительных масел и животных жиров, в том числе и из жировых отходов, прошедших технический цикл в пищевой промышленности. Биодизель является смесью моноалкиловых эфиров высокомолекулярных жирных кислот и низших спиртов, и в настоящее время производится путем переэтерификации жиров и масел метиловым или этиловым спиртами в гомогенной фазе в присутствии щелочных катализаторов NaOH и KOH: объемная молекула глицерина, входящая в состав жиров и масел, заменяется тремя меньшими молекулами метанола или этанола:



Образующиеся эфиры менее вязкие, чем исходное растительное масло, и не затвердевают при относительно низких температурах. Необходимо отметить, что как правило, биодизель используется в смеси с обычным дизельным топливом (20 % добавки обозначают маркой B20) или в чистом виде (марка B100). Следует отметить, что применение порошков NaOH и KOH в процессе переэтерификации жиров сопряжено с кропотливыми и неудобными стадиями промывки водой, отгонки токсичного избыточного метанола, накоплением загрязненного (черного) глицерина и, в конечном итоге, образованием достаточно больших объ-

емов отходов (жидких и твердых).

Вместе с тем хорошо известно, что для реализации множества процессов промышленность предпочитает гетерогенные катализаторы, в том числе твердые кислоты и основания [5], которые теоретически должны быть пригодными и при проведении процессов переэтерификации – при получении биодизеля. Твердые катализаторы более удобны в работе, практически не создают экологических проблем, не вызывают коррозию аппаратуры, их можно использовать многократно.

Данная работа посвящена разработке и исследованию свойств новых твердых кислот (в основном на основе углеродных материалов), предназначенных для эффективного использования в процессах получения биодизеля, т.е. в реакциях переэтерификации рапсового масла метиловым и этиловым спиртами. При этом одной из основных особенностей изучаемых процессов было использование для переэтерификации не только токсичного метанола, но, прежде всего, доступного в Украине азетропа этанола, т.е., технического этилового спирта, содержащего 4 % воды.

Для получения твердых кислотных катализаторов использовали пористые синтетические сополимеры и смолы (сферически гранулированная фенолформальдегидная смола различного состава и грануляции, а также акрилонитрильные и стиролдивинилбензолные сополимеры) и дробленые фруктовые косточки (абрикосовые) с размерами гранул 0,25–0,5 мм. Эти исходные продукты подвергали карбонизации в инертной атмосфере с изменением температурного и временного режимов, в том числе и с использованием предварительной обработки различными химическими реагентами; изменяли также газовую среду, т.е. проводили пиролиз в инертной атмосфере, воздухе и водяном паре. Было синтезировано более 250 образцов углеродных материалов, в том числе и углей, активированных

Таблица 1. Некоторые структурно-сорбционные показатели карбонизатов и сульфированных продуктов на основе синтетических смол и фруктовой косточки

№№ пп	Исходное сырье	Продукт	СОЕ, мг-экв/г	$W_s$ по бензолу, см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г		$r$ пор, Å
					по Ar	N <sub>2</sub>	
1	ФФ* $\varnothing$ 0,25–0,5 мм	Карбонизат Ф <sub>к</sub> -1	1,0	0,24	704	556	91
2	«–«	Ф <sub>к</sub> S-1	2,2	–	–	271	22
3	ФФ* $\varnothing$ < 0,25 мм	Карбонизат Ф <sub>м</sub> -1	0,4	0,31	774	–	–
4	«–«	Ф <sub>м</sub> -2	–	0,54	800	556	18
5	«–«	Ф <sub>м</sub> S-1	3,2	–	657	80	56
6		Ф <sub>м</sub> S-2	3,8	–	–	375	37
7	«–«	АН-2	0,2	–	23	15	122
8	«–«	АНS-2	5,0	–	–	215	12
9	СКС	Карбонизат S-2	–		94	55	68
10		S-7				469	
11		S-8				849	
12	«–«	SS-1	4,6	–	267	–	
13	«–«	SS-2	0,8	–	40	30	72
14	«–«	SS-3	2,4	–	11	199	14,5
15		SS-4	4,6		8	87	17
16		SS-5	2,8	0,14	–	325	–
17		SS-6	1,8	–	–	362	–
18		SS-7	4,2	–	94	55	68
19		SS-8	1,2	–	504		
20		SS-9	1,4	–	631		
21		SS-10	2,8	–	250		
22		SS-11	2,6	–	653		
23		SS-12	5,6	–	267		
24		SS-13	2,4	–	741		
25		SS-14	3,4	–	659		
26	Косточка	Карбонизат К-1	0,16	–	395	–	–
27		К-6	0,07	–	14		
28		К-10	–	–	3		
29		К-11	–	–	73		
30		К-13	–	–	105		
31		KS-1	4,6	–	8	87	17
32		KS-5	3,2	0,07	104	–	–
33		KS-6	5,6	0,06	9	–	–
34		KS9*	4,8	–	7	–	–
35		KS-10	1,4	–	4	–	–
36		KS-11	4,4	0,10	201	–	–
37		KS-13	3,0	–	76		
38		KS-16	2,2	–	–	246	12,6
39	СКС	SP-1	–	–	–	–	
40		SP-2	–	–	–	–	
41		SP-3	–	–	–	–	
42		SP-4	–	–	–	–	
43		SP-5	–	–	–	–	

Примечания: ФФ\* – фенолформальдегидная смола; Ф<sub>к</sub> – крупная фракция фенолформальдегидной смолы; Ф<sub>м</sub> – мелкая фракция фенолформальдегидной смолы. АН – акрилонитриловая смола; СКС – стиролдвинилбензольная смола. SS – сульфированный карбонизат смолы СКС; KS – сульфированный карбонизат фруктовой косточки; АНС – сульфированный карбонизат акрилонитриловой смолы; FS – сульфированный карбонизат фенолформальдегидной смолы. SP-1 – SP-5 – фосфорсодержащие образцы на основе смолы СКС с разным количеством модифицирующей добавки.

\*\* Нумерация образцов сохранена и совпадает с нумерацией в процессе их получения.

Таблица 2. Каталитические свойства углеродных катализаторов в реакции перестерификации рапсового масла (степень превращения)

№№ п/п	Катализатор	Степень превращения, %
1	KS-5	95,7
2	KS-6	89,5
3	KS-88	95,1
4	KS-10	96,6
5	KS-11	100,0
6	KS-12	100,0
7	KS-13	100,0
8	SS-1	91,6
9	SS-2	92,6
10	SS-3	92,2
11	SS-4	88,5
12	SS-5	93,2
13	SS-6	91,2
14	SS-7	94,0
15	SS-8	100,0
16	SS-9	93,8
17	SS-10	100,0
18	SS-11	92,4
19	SS-12	96,0
20	SS-13	95,6
21	SP-1*	94,3
22	SP-2	93,7
23	SP-3	92,8
24	SP-4	95,3
25	SP-5	96,3

в токе водяного пара. Полученные продукты подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой при температуре 180 °С в течении 2 ч; соотношение углеродный материал : кислота = 1 : 10. По специально разработанной методике были получены также фосфатосодержащие углеродные материалы с различным содержанием модифицирующей добавки (табл. 1).

При исследовании пористой структуры исходных сульфированных и фосфоросодержащих образцов определяли общий объем пор по бензолу  $W_s$  экспериментальным методом; распределение пор по радиусам, объем микропор, их поверхность  $S_{уд}$ , размеры сорбирующих пор и общую поверхность по азоту с использованием сорбционного анализатора Quantochrome Corp., NOVA 2200E.

Для исследования кислотных свойств синтезированных материалов был применен химический метод титрования поверхностных групп по Бему и метод потенциометрического титрования. Из хода кривых для исходных и сульфированных после пиролиза при 500 °С в токе водяного пара абрикосовых косточек (K-11 и KS-11), а также исходного (S-6), затем пиролизо-

Таблица 3. Многократность действия углеродных катализаторов в исследуемой реакции

№ цикла	Образец	Степень превращения, %
1	SS-7	94,0
2	“_“	80,1
3	“_“	65,2
1	KS-12	100,0
2	“_“	90,1
3	“_“	57,8
1	SP-2	91,5
2	“_“	85,7
3	“_“	80,9
4	“_“	70,1
1	SP-4	94,1
2	“_“	93,6
3	“_“	90,1
4	“_“	74,8

ванного в том же режиме и сульфированного пористого стиролдивинилбензолного сополимера (SS-6), было установлено, что кислотность поверхности резко повышается. Действительно, для сульфированных образцов уже при pH ~ 1,5 – 2 идет процесс катионного обмена ( $Na^+$ ), что свидетельствует о появлении поверхностных сильнокислотных группировок со значениями  $pK_a$  ~ 1,5 – 2. Аналогичная картина наблюдалась и для фосфорсодержащих образцов углей. Сведения о порометрических характеристиках некоторых синтезированных образцов, а также их общей ионообменной емкости представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что в зависимости от природы исходного сырья и условий получения (карбонизации) конечный углеродный катализатор имел величины  $S_{уд}$  по Ag от 5 до 850 м<sup>2</sup>/г, объем пор  $W_s$  – от 0,05 до 0,30 см<sup>3</sup>/г; по данным сорбционных измерений (величине сорбции  $N_2$  при 77 К) все полученные образцы были микро- и мезопористыми с радиусами пор  $r$  ~ 12 – 120 Å.

Практически все пиролизованные материалы хорошо сульфировались концентрированной серной кислотой. При этом обменная емкость синтезированных образцов (СОЕ, мг-экв/г), характеризующая содержание поверхностных кислотных групп после достижения равновесного pH 10, изменялась от 1,2 до 5,8 мг-экв/г и определялась природой исходного материала, температурой его предварительной карбонизации, режимами сульфирования. Материалы, пиролизованные в более мягких условиях, сульфировались лучше, и для них характерна повышенная кислотность (табл. 1, образцы № 6, 8, 12, 15, 23, 32, 35).

Каталитическую активность исходных и сульфированных углеродных материалов изучали на примере реакции перестерификации рапсового масла сначала сухим метанолом, а затем метанолом с добавлением воды и, кроме того, техническим этанолом, содержащим 4–6 % воды. Реакцию осуществляли в герметич-

Таблица 3. Многократность действия углеродных катализаторов в исследуемой реакции

№ цикла	Образец	Степень превращения, %
1	SS-7	94,0
2	“_”	80,1
3	“_”	65,2
1	KS-12	100,0
2	“_”	90,1
3	“_”	57,8
1	SP-2	91,5
2	“_”	85,7
3	“_”	80,9
4	“_”	70,1
1	SP-4	94,1
2	“_”	93,6
3	“_”	90,1
4	“_”	74,8

ных стальных сосудах в температурном диапазоне 140–160 °С и давлениях до 10 атм; соотношение катализатор : рапсовое масло составляло обычно 1 : 10, продолжительность опыта – 5–6 ч (табл. 2).

Степень конверсии рапсового масла в реакциях переэтерификации определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Waters Breeze System с рефрактометрическим детектором. В качестве подвижной фазы использовали толуол марки HPLC. Важно отметить, что, как и в случае обводненного метанола, технический этиловый спирт (4–6 % H<sub>2</sub>O) также эффективно вступает в реакцию переэтерификации при 140–160 °С. При этом достигаются весьма высокие степени превращения (92–100 %) в первом цикле, однако к третьему циклу активность катализатора снижается примерно на 40–60 % (табл. 3). Следует отметить, что после переэтерификации и отгонки избыточного этанола вязкость продукта, полученного в первом цикле, оказалась в 4–5 раз меньше, чем вязкость исходного масла (табл. 4, рис. 1). Из всех полученных катализаторов, вероятно, наиболее перспективными были углеродные материалы, синтезированные на основе стиролдивинилбензольного сополимера, и катализаторы на основе абрикосовой косточки и ореховой скорлупы, а также колец Рашига. Несмотря на то что угли из природного сырья обладали худшими структурно-сорбционными характеристиками (более низкие величины  $S_{уд}$  и  $W_s$ ), их каталитическая активность в изученной реакции была столь же высокой, как и углей на основе стиролдивинилбензольного сополимера и фенолформальдегидной смолы: при их использовании степень переэтерификации достигала 91–98 % (табл. 2, образцы SS-10, KS-12, KS-13) и сохранялась в пределах 80–90 % даже при двух- и трехкратном использовании одного и того же катализатора на новой порции масла (табл. 3). Было проведено сравнительное

Таблица 4. Изменение вязкости рапсового масла до и после катализа

Катализатор	Степень превращения, %	Вязкость, мПа·с, при 20 °С
SS-4	88,5	14,5
SS-13	96,0	12,1
Исходное рапсовое масло	–	60,9

изучение S- и P-содержащих образцов при подобном многократном применении соответствующих катализаторов (рис. 2). Удалось установить, что в таких условиях испытания существенно устойчивыми оказались фосфорсодержащие образцы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности приготовления сильноокислотных углеродных катализаторов путем пиролиза при относительно невысоких температурах и последующего сульфирования дробленных фруктовых косточек и скорлупы орехов, а также сополимеров и синтетических смол различного типа. При этом разработанные материалы существенно превосходят углеродные кислотные катализаторы, описанные в работе [4], не только по параметрам пористой структуры, но и по кислотности поверхности. Важным моментом является также и то, что разработанные материалы являются гранулированными, что существенно при организации на их основе непрерывного процесса переэтерификации в динамическом режиме. Более того, проведенные испытания в процессах переэтерификации рапсового масла показали высокую каталитическую активность этих материалов не только в случае метанола, но также метанола, содержащего добавки воды и даже технического этилового спирта, с 4–6 % воды.

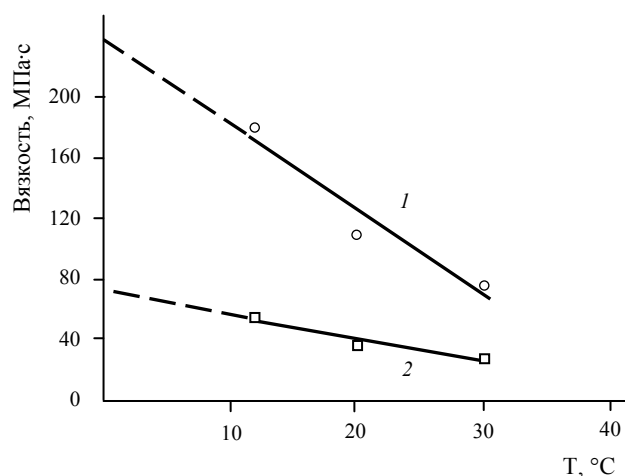


Рис. 1. Изменение вязкости рапсового масла – 1 ( $y = -5,6754x + 239,59$ ;  $R^2 = 0,9267$ ), и биодизеля – 2 ( $y = -1,4934x + 70,131$ ;  $R^2 = 0,9172$ ), полученного по новой технологии, от температуры

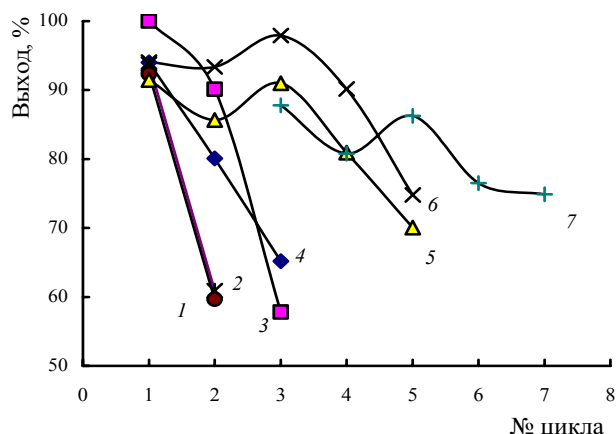


Рис. 2. Зависимость степени переэтерификации от числа циклов для углеродных материалов, содержащих в поверхностном слое гетероатомы S(1–4) и P(5–7)

### Выводы

Получены новые гранулированные сильнокислотные гетерогенные катализаторы синтеза биодизельного топлива на основе синтетических сополимеров и смол, а также природных фруктовых косточек.

Определены основные структурно-сорбционные характеристики синтезированных катализаторов; с использованием химического и потенциометрического методов охарактеризованы их кислотные свойства, наличие и распределение поверхностных функциональных групп по кислотности.

Оптимизированы условия получения углеродных материалов, модифицированных разными способами, с максимальной каталитической активностью в реакции переэтерификации рапсового масла.

Показано, что с помощью разработанных углеродных катализаторов можно получать конечный продукт

с пониженной вязкостью примерно при 95–100 %-ном превращении и одно-, двукратном использовании одного и того же катализатора.

- Otera J., *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1449–1456.
- Haas M.J., Scott K.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84**, 197–202.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D.E et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5353–5359.
- Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates V., *Bioresour. Technol.*, 2003, **90**, 229–234.
- Tanabe K., *Applied Catal. F: General*, 1999, **181**, 399–404.
- Dossin T.F., Reyniers M.-F., Berger R.J., Marin G.B., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2006, **67**, 136–141.
- Macala G.S., Robertson A.W., Johnson C.L. et al., *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 205–211.
- Bournay L., Casanave D., Delfort B. et al., *Catal. Today*, 2005, **106**, 190–198.
- Liu Y., Lotero E., Goodwin J.G., *J. Catal.*, 2006, **243**, 221–227.
- Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **348**, 75.
- Suwannakarn K., Lotero E., James G. et al., *J. Catal.*, 2008, **255**, 279–284.
- Satoshi F., Hiromi M., Kazushi A., *Catalysis Communications*, 2004, **5**, 721–723.

Поступила в редакцию 08.11.2012 г.

## **Синтез та дослідження властивостей кислотних катализаторів на основі активного вугілля в реакції переестерифікації рослинних жирів**

*В.В. Стрелко, О.С. Федоришин, С.С. Ставицька, В.О. Денисович*

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

Розроблено нові модифіковані сильнокислотними групами гетерогенні катализатори синтезу біодизельного палива, отримані шляхом піролізу і подальшого сульфування і фосфорилування фруктових кісточок, а також гранульованих пористих сополімерів і смол. Вивчено структурно-сорбційні та каталітичні властивості отриманих матеріалів в реакції каталітичної переестерифікації ріпакової олії метиловим і етиловим спиртами. Оптимізовані умови одержання вуглецевих матеріалів з високим вмістом поверхневих кислотних груп.

## **Synthesis and study of properties of acid catalysts in the transesterification of vegetable oils**

*V.V. Strelko, O.S. Fedoryshyn, S.S. Stavytska, V.O. Denisovich*

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

The new heterogeneous catalysts for the synthesis of biodiesel fuel modified by strongly acid groups have been developed. The catalysts have been obtained by pyrolysis and subsequent sulfonation and phosphorylation of fruit seeds, and granular porous copolymers and resins. The structural-sorption and catalytic properties of the materials obtained in the reaction of the catalytic transesterification of rapeseed oil by methyl and ethyl alcohols have been studied. The conditions for obtaining carbon materials with a high content of surface acidic groups have been optimized.



## Синтез і дослідження функціоналізованих похідних олій різної природи як біопаливної сировини, розробка полімерних матеріалів на їх основі

*А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько, З.В. Фальченко, В.В. Шевченко*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 48; тел.: (044) 292-72-95,  
E-mail oligomer8@bigmir.net*

Розроблено реакційноздатні олігомери на основі рослинної сировини. Отримані олігомери використано для модифікації полімерних матеріалів і розробки блоккополімерів різної хімічної будови. Досліджено закономірності синтезу, структурні особливості та властивості отриманих сполук, що дало змогу прогнозувати перспективні напрями створення нових композиційних полімерних матеріалів, їх застосування в хімічній, лакофарбовій, гумотехнічній, шинній та інших галузях промисловості.

Для полімерної хімії в останні роки дедалі актуальнішим стає пошук нових сировинних джерел для синтезу полімерних матеріалів, що пов'язано з вичерпанням, й отже, подорожчанням нафти, вугілля, природного газу. Водночас, накопичення полімерних відходів є одним зі значних чинників забруднення навколишнього середовища, і це ставить перед вченими невідкладне завдання щодо створення полімерних матеріалів із меншою токсичністю й здатністю до біодеградації. Про це свідчить велика увага світової полімерної науки до вивчення закономірностей синтезу полімерних сполук різного функціонального призначення на основі рослинної сировини [1–4]. Особливо актуальні такі дослідження для України, яка має великі потенційні можливості розвитку виробництва сільськогосподарської продукції, частина якої може бути використана для технічних цілей. Особливо привабливою є можливість використання відходів переробки рослинної сировини, які містять певні реагенти, що можуть стати вихідними для отримання полімерних композиційних матеріалів різного призначення. Розробка технологій з використанням вторинної сировини дасть змогу економити природні ресурси, отримувати дешеві, екологічно безпечні матеріали для різних галузей виробництва і споживання.

Основною метою нашої роботи була розробка методів синтезу реакційноздатних олігомерів з функціональними групами шляхом хімічних трансформацій олій різної природи, їх використання як модифікаторів для створення полімерних матеріалів різного призначення, дослідження структурних особливостей, властивостей отриманих сполук та їх застосування в різних галузях промисловості.

### **Основні напрями модифікації олій**

За хімічною природою олії є тригліцидами жир-

них кислот. До їх складу входять три ланцюги радикалів жирних кислот різної будови, які відрізняються за числом і розміщенням у молекулі ненасичених зв'язків, наявністю функціональних груп, що визначають їх фізичні й хімічні властивості, можливість їх модифікації.

Найвідомішою у полімерній хімії залишається рицинова олія, більшість молекул якої містить радикали рицинолевої кислоти з гідроксильними групами, здатними до реакцій поліконденсації, що уможливило безпосереднє отримання полімерних матеріалів. Деякі природні жирні кислоти містять також епоксидні, оксидні групи, потрійні зв'язки, що робить можливим їх використання для синтезу блоккополімерів, створення технологій виробництва нових композиційних матеріалів для різних галузей промисловості.

Однак більшість олій (соєва, ріпакова, лляна, соняшникова, кукурудзяна та ін..) багатотоннажного виробництва потребує модифікації введенням функціональних груп за їх використання як вихідної сировини для синтезу полімерних матеріалів. Огляд робіт такого плану [5–11] дає змогу систематизувати отримані результати, вказує шляхи подальшого розвитку досліджень синтезу полімерних матеріалів на основі олій різної природи.

Згідно із загальною структурною будовою, є два основні напрями модифікації молекул олій: перший включає розкладання гліцеридного центру внаслідок взаємодії з речовинами, активними щодо естерних груп (аміни, гідразин та їхні похідні), другий дає можливість вводити функціональні групи в аліфатичний ланцюг, зі збереженням структури олії. В результаті реалізації першого з них утворюються амідні, амідоамінні, гідразидні та інші функціональні групи, що дає змогу використовувати похідні олій як модифі-



Схема 1.

каторів; другий уможлиблює введення функціональних груп (епоксидних, гідроксильних, акрилатних, вінільних, ізоціанатних та ін.) в аліфатичну частину молекули олії, й отримання на їх основі реакційноздатних олігомерів (РЗО), придатних для розробки нових полімерів і блоккополімерів.

Основні напрями проведених нами досліджень щодо функціоналізації олій [12–18] ілюструє схема 1.

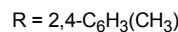
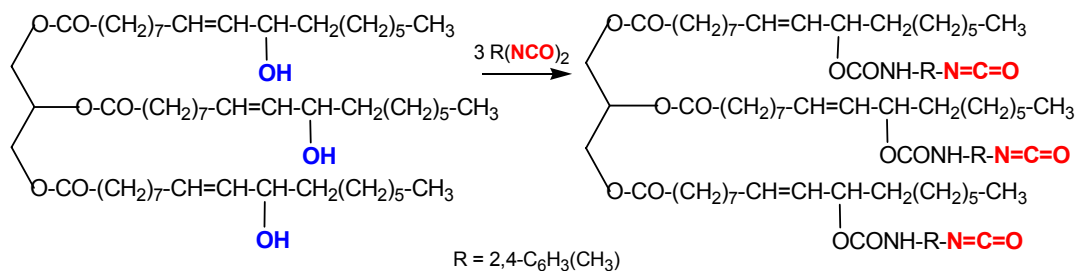
Встановлення залежності між хімічною будовою, структурними особливостями функціоналізованих олій та властивостями біополімерів забезпечує комплексний підхід до розробки композиційних полімерних матеріалів (КПМ).

#### Полімерні матеріали на основі рицинової олії

Рицинова олія, в молекулі якої є три гідроксильні групи, здатні взаємодіяти з ізоціанатами, широко використовується для отримання поліуретанів. Модифікацією цих гідроксильних груп можна синтезувати реакційноздатні похідні рицинової олії з іншими функціональними групами і тим самим отримувати полімерні матеріали з новими корисними властивостями.

Для розширення можливостей застосування рицинової олії для отримання КПМ розроблено метод синтезу на її основі олігоуретантриізоціанату (ОУТІ) в результаті взаємодії з 2,4,-толуїлендіізоціанатом (2,4-ТДІ) за схемою 2.

У подальшому ОУТІ було використано для розробки



ОУТІ

Схема 2.

герметиків, олігомерних ініціаторів радикальної полімеризації, блоккополімерів різної хімічної природи, у тому числі сіліцевмісних, активаторів вулканізації каучуків тощо. На основі ОУТІ створено двокомпонентний заливний компаунд КТМ-102. Процес синтезу модифікованого компаунду технологічніший (час підготовки вихідних реагентів зменшено з 3 дів до 6 год.), він у 3 еластичніший, порівняно з промисловим компаундом КТ-102, ( $\epsilon = 72$  і 230%, відповідно), за збереження міцнісних та електричних характеристик, що забезпечує його придатність для герметизації систем, які працюють в умовах підвищених деформацій. Іншими перевагами КТМ-102 є екологічність, що визначає ефек-

тивність його застосування у радіоелектронній, машинобудівній та інших галузях промисловості як герметизувального заливного матеріалу.

На основі ОУТІ і реакційноздатних дієнових каучуків, у молекулах яких містяться гідроксильні, гідразидні та ацилгідрозонні групи, було розроблено блоккополімери з уретановими, ацилсемикарбазидними та оксадіазолінілкарбаматними групами. Так, на основі ОУТІ й олігодієндіолу з кінцевими гідроксильними групами ММ 3000 отримано блоккополімер з міцністю на розрив  $\sigma = 1,6\text{--}2,0$  МПа, відносним видовженням при розриві  $\epsilon = 175\text{--}200$  %. Динамічні характеристики полімерного матеріалу: модуль пружності  $E_{\text{max}} = 580$  МПа ( $-110$  °С); модуль механічних втрат  $E''_{\text{max}} = 28$  МПа ( $-20$  °С); тангенс кута механічних втрат  $\text{tg } \delta = 0,22$  ( $-20$  °С) та 0,4 ( $30$  °С) показали, що отримані блоккополімери перспективні як заливні компаунди, пластично-еластичні покриття, демпферні матеріали.

Відомо, що олії широко застосовують у лакофарбовій промисловості, тому цікаво було дослідити можливість використання їх функціональних похідних для модифікації лакофарбових матеріалів.

Продукт взаємодії ОУТІ з фурфуріловим спиртом – тригліцеридифурфурілуретанізоціанат – синтезований за співвідношення реагентів 1 : 2, за схемою 3, було використано для модифікації алкідного лаку ПФ-060.

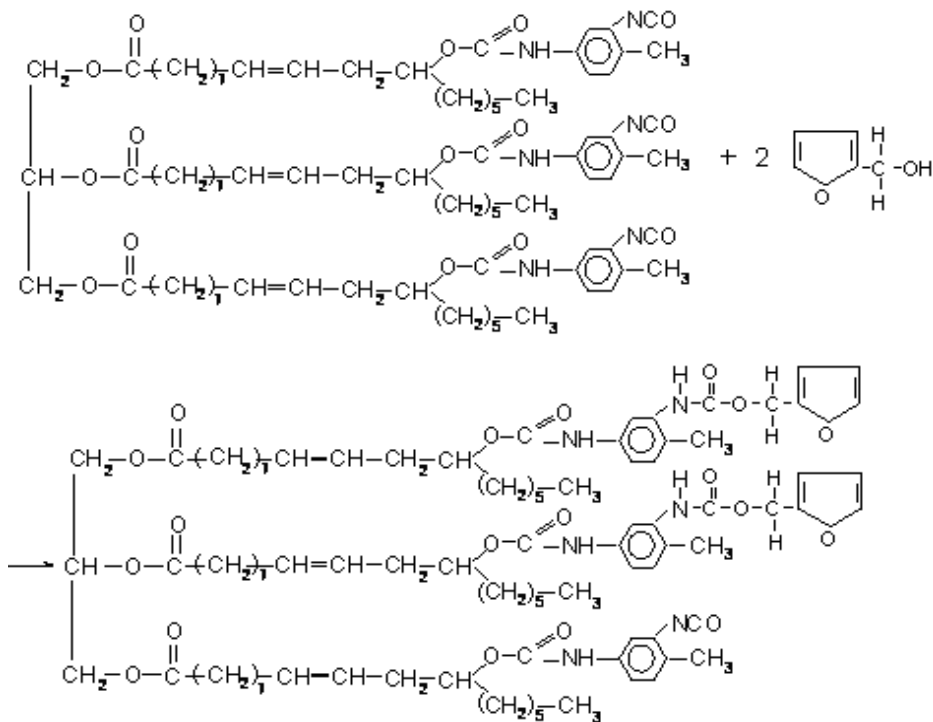


Схема 3.

Добрі адгезійні властивості, еластичність і стійкість отриманих покриттів до дії агресивних середовищ підтвердили перспективність проведення досліджень у цьому напрямі.

Модифікатори лакофарбових матеріалів можуть бути рекомендовані для захисту металевих і дерев'яних виробів спеціального призначення у приладобудуванні, автомобільній, хімічній та інших галузях промисловості.

#### Олігомерні азоініціатори

Одним із методів, який дедалі ширше застосовують для синтезу блоккополімерів, є радикальна кополімеризація з використанням макроініціаторів. Введення в структуру полімеру блока заданої молекулярної маси забезпечує можливість прогнозованого регулювання властивостей полімерного матеріалу зміною співвідношення реагентів та ініціатора.

На основі ОУТІ й мономерних азоініціаторів, наприклад діазоамінобензолу, синтезовано олігомерний азо-ініціатор (АІО) за схемою 4.

На основі АІО й мономерів стиролу або мономерів

нафтополімерної фракції С<sub>9</sub> методом термінційованої радикальної полімеризації синтезовано блоккополімери, структура яких підтверджена методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектромер "Tensor-37" фірми «Bruker», Німеччина). Теплоємність зразків блоккополімерів досліджено методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) у температурному інтервалі 133–433 К (-140–160°C) з відносною похибкою 2–3 % за допомогою диференціального калориметра на діатермічній плівці (ДСК-д) [19] зі швидкістю нагрівання 2 град/хв. Вивчено релаксаційні переходи в гнучких (рицинова олія) і жорстких блоках (олігостирольних або нафтополімерної смоли) у вихідних олігомерах: ОУТІ, олігомері стиролу (ОС) з кінцевими гідрозидними групами (молекулярна маса 8000), нафтополімерній смолі (НПС) та блоккополімерах на їх основі (БКП олія-ОС та БКП олія-НПС відповідно) (табл. 1).

Дві температури склування на кривій теплоємності продуктів синтезу порівняно з їх гомополімерами свідчить про утворення блоккополімерів з мікрофазовим поділом, характерним для полімер-полімерних систем.

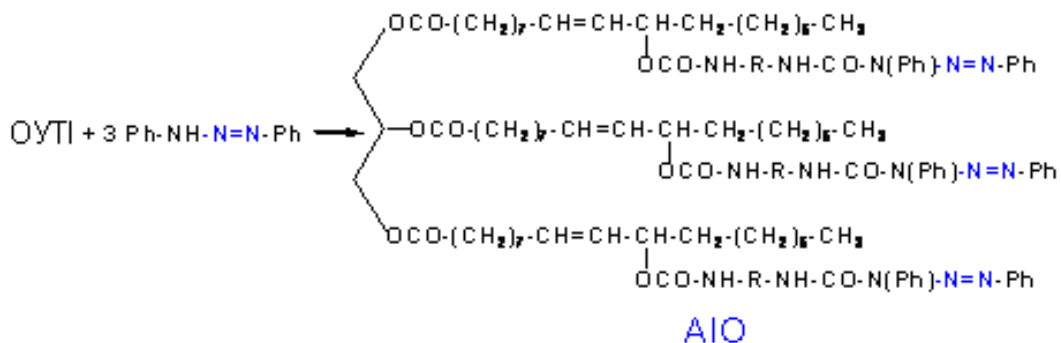


Схема 4.

Таблиця 1. Характеристики переходів у блоккополімерах і гомополімерах за даними диференційної сканувальної калориметрії

Зразок	$T_{c1}, K$	$\Delta C_{p1}, Дж/г \cdot K$	$T_{c2}, K$	$\Delta C_{p2}, Дж/г \cdot K$
ОУП	222	0,36		
НПС			272	0,34
ОСТ			334	0,54
БКП олія-СТ	230	0,21	311	0,32
БКП олія-НПС	234	0,29	263	0,35

Олігомерні АЮ на основі олій перспективні для отримання їхніх блоккополімерів вінільних сполук, які можуть бути використані як модифікатори багатотонажних вінільних полімерів (полістиролу, поліакрилатів та ін.).

#### Полімери на основі соєвої олії

Однією з найперспективніших реакцій модифікації зі збереженням структури олій (соєвої, ріпакової, лляної) у складі молекул яких міститься значна кількість залишків ненасичених кислот, таких, як олеїнова, лінолева, ліноленова, є епоксидування подвійних зв'язків. Епоксидовані олії можна застосовувати для подальшої модифікації за епоксидними групами або безпосередньо для отримання блоккополімерів.

На основі епоксидованої соєвої олії (ЕСО) та ненасичених карбонових кислот були синтезовані ненасичені олігоестертриоли за схемою 5.

Подвійний механізм тверднення цих олігоестертриолів, унаслідок перебігу послідовних реакцій поліконденсації (з ізоціанатними форполімерами) й полі-

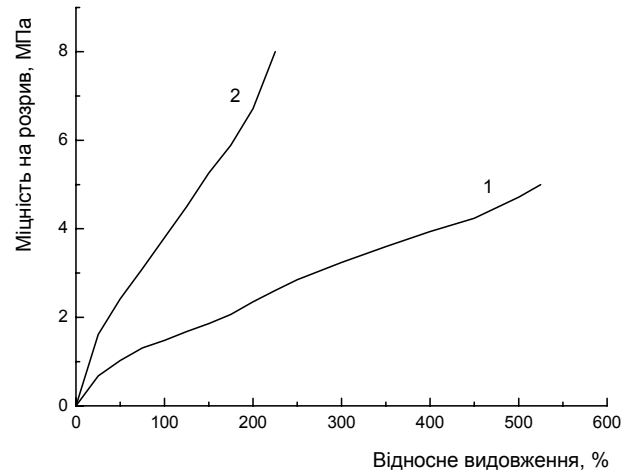


Рис. 1. Характеристики плівок на основі олігоестертриолу і олігоуретантриізоціанату до (1) та після УФ-опромінення (2)

меризації (УФ-опромінення), в результаті реакцій функціональних груп і взаємодії подвійних зв'язків за наявності ініціаторів, на першому етапі дає змогу отримувати матеріал, формувати з нього виріб певних форми і розмірів, на другому — підвищувати його фізико-механічні характеристики (рис. 1). Такі олігомери перспективні для створення армованих полімерних композиційних матеріалів, середовищ для запису інформації, тощо.

Досліджено реакції ЕСО з оцтовою, монохлороцтовою і трихлороцтовою (ТХОК) кислотами за різних співвідношень реагентів.

Кінетичні закономірності реакції ЕСО з ТХОК за різних співвідношень реагентів визначено методом ГЧ-

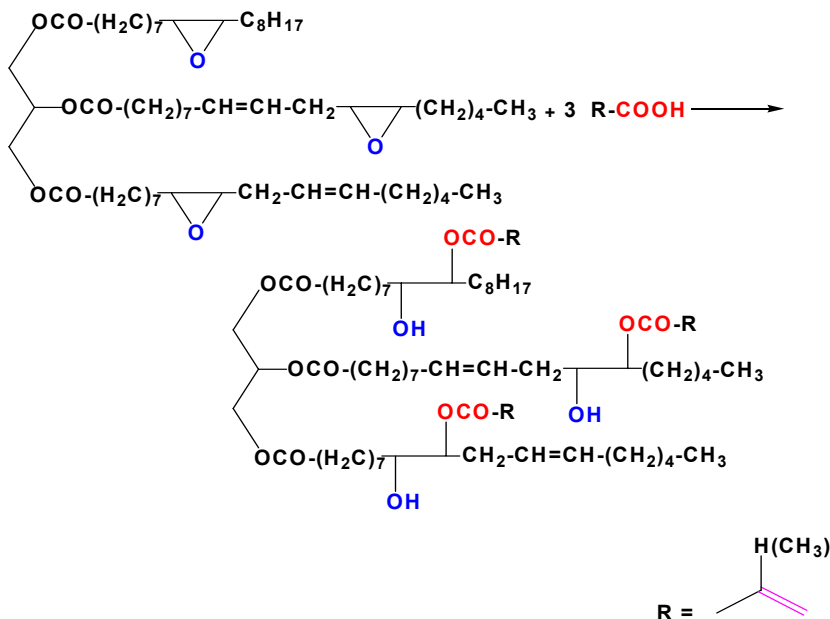
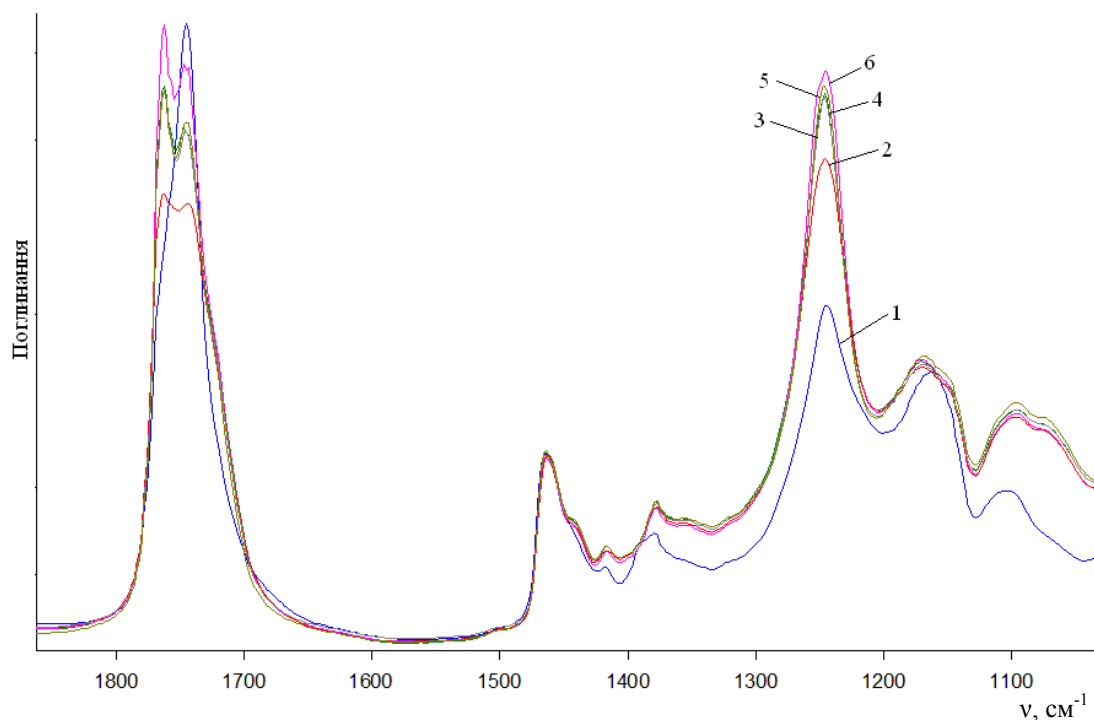


Схема 5.



**Рис. 2.** ІЧ-спектри реакційної суміші епоксидованої соєвої олії і трихлороцтової кислоти за співвідношення реагентів 1 : 3 у часі: вихідна суміш (1), через 5 (2), 10 (3), 15. (4), 25. (5), 35 (6) хв.

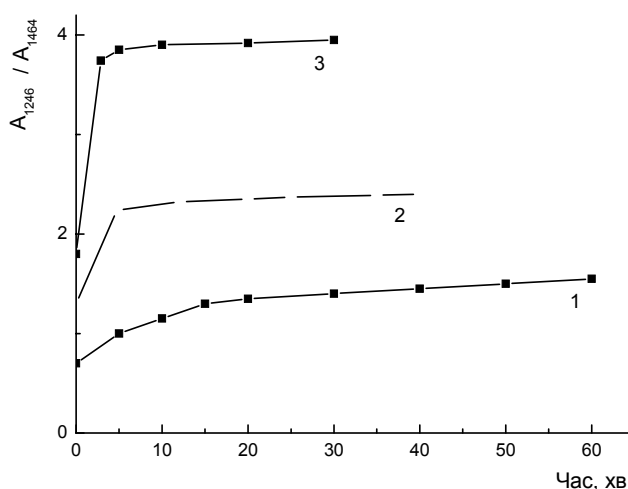
спектроскопії за зміною відносної інтенсивності смуги поглинання  $1246\text{ см}^{-1}$  відносно смуги поглинання  $1464\text{ см}^{-1}$ , яка характеризує деформаційні коливання групи СН і не змінюється в ході реакції (рис. 2). Порівняння ІЧ-спектрів реакційної суміші у часі свідчить про поступове збільшення інтенсивності характеристичних смуг поглинання гідроксильних груп; С=О і С–О–С естерних груп. Як видно з наведених даних, основна реакція ЕСО з ТХОК за співвідношення реагентів 1 : 3 завершується за 50–60 хв., за співвідношення 1 : 1 – за 35–40 хв., за співвідношення 1 : 2 – за 25–30 хв (рис. 3).

Введенням у структуру олігомеру галоїдних груп можна підвищити вогнетривкість полімерних матеріа-

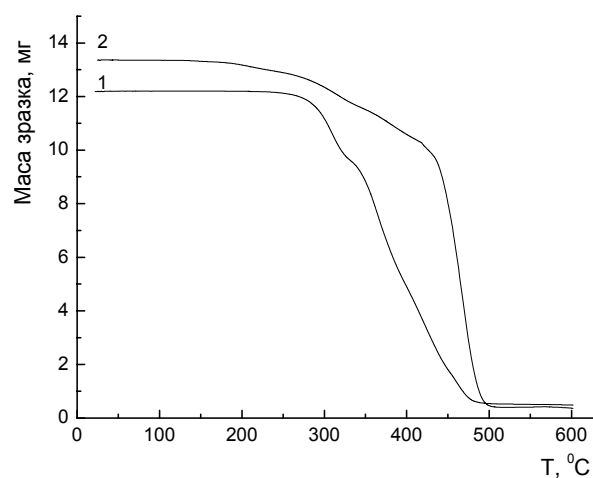
лів на їх основі. Встановлено, що зразки галоїдвмісних олігомерів горять у полум'ї, але при винесенні з нього гаснуть через 2–3 с.

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено полімери на основі ОУТІ та рицинової олії (рис. 4, крива 1) або продукту реакції ЕСО з ТХОК за співвідношення реагентів 1:3 – три гліцерид (триестер трихлороцтової кислоти) соєвої олії (ТГТХОК) (рис. 4, крива 2).

Дані ТГА для полімерів на основі ОУТІ та рицинової олії або ТГТХОК показали, що початкова температура розкладання полімерів приблизно однакова (близько  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), однак середня температура розкладання



**Рис. 3.** Кінетика реакції епоксидованої соєвої олії і трихлороцтової кислоти за співвідношення реагентів 1 : 1 (1); 1:2 (2); 1 : 3 (3)



**Рис. 4.** Криві термогравіметричного аналізу. 1 – полімер на основі рицинової олії та олігоуретантриізоціанату ; 2 – полімер на основі ТГТХОК та олігоуретантриізоціанату

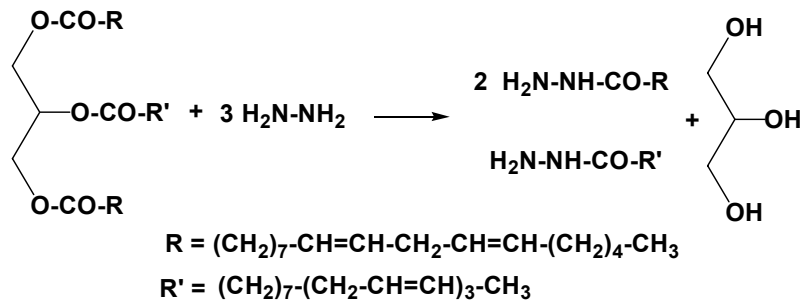


Схема 6.

полімеру, що містить хлорвмісні компоненти, приблизно на 100 °С вище.

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що блоккополімери на основі ПТХОК мають підвищені термічні характеристики порівняно з аналогічними блоккополімерами на основі рицинової олії та є такими, що самозатухають. Тому ці олігомери можна застосовувати у вогнебезпечних умовах експлуатації.

**Розробка гідразидних похідних олій – активаторів синтезу та модифікаторів шинних гум, вивчення їхніх властивостей**

Гідрази́ди кислот на основі соняшникової, лляної, рицинової олій (ГО) та відходів їх виробництва і переробки синтезовано в результаті обробки гідразингідратом у співвідношенні 1 : 3, за загальною схемою 6.

Отримані ГО випробувано як модифікатори гумових сумішей на основі натурального й синтетичного каучуків (табл. 2). Показано, що завведення ГО до складу гумових сумішей підвищуються міцність, динамічні показники, опір розростанню тріщин, знижується в'язкість композицій, збільшується ступінь диспергування технічного вуглецю, при цьому інші характеристики композицій зберігаються. Оптимальними

додавками ГО до гум із натурального каучуку є 1,0–1,5 %, із синтетичного каучуку – 1,5–2,0 %. Гідрази́ди олій можна рекомендувати як добавки-модифікатори гумових сумішей для використання в гумо-технічній промисловості. З метою зниження ціни модифікаторів проведено аналогічні дослідження синтезу ГО за використання відходів виробництва і побутових відходів соняшникової олії, які також показали їх придатність для модифікації гумових сумішей.

Значну роль у процесі сірчаної вулканізації гумових виробів на основі каучуків загального і спеціального призначення відіграють активатори вулканізації. В цьому аспекті перспективними виявились четвертинні амонієві солі (ЧАС). Через відсутність вітчизняного виробництва органічних активаторів вулканізації актуальним є пошук вітчизняної сировини для їх синтезу.

Отримано два нові активатори вулканізації: ЧАС-ОФ, внаслідок взаємодії ОУТІ й фурфурілового спирту з подальшою реакцією з аміном і хлористим бензилом, відповідно схемі 7, а також ЧАС-ГД синтезовано з ГО (продукту взаємодії соняшникової олії з гідразингідратом, за співвідношення реагентів 1 : 3) й моноепоксиду та хлористого бензилу (схема 8).

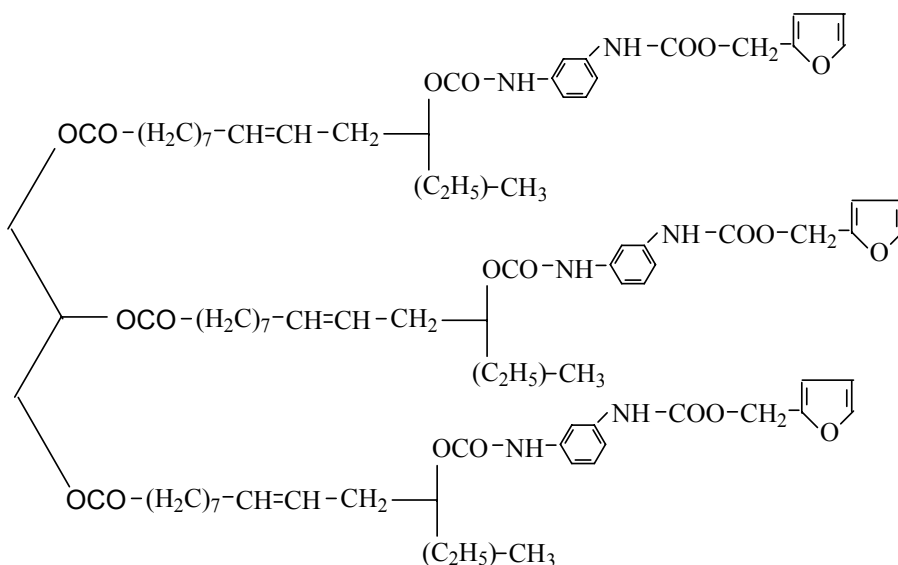
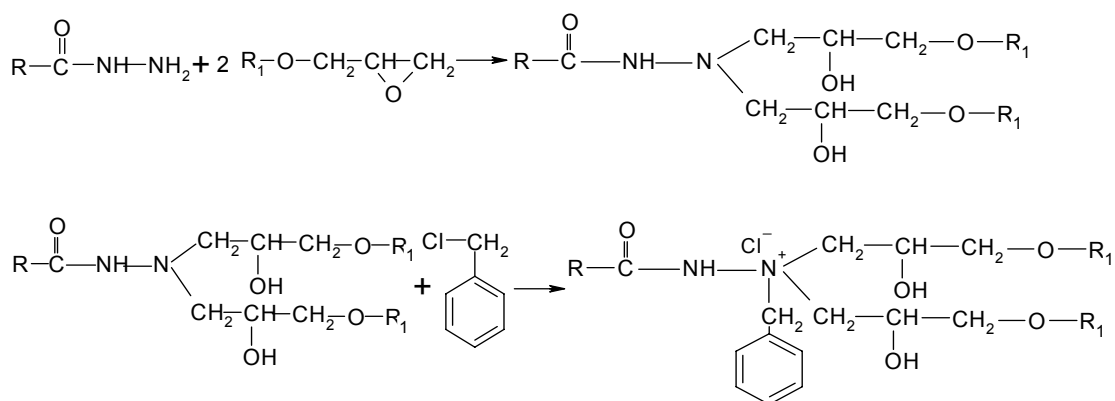


Схема 7.



де R – C<sub>18</sub>H<sub>31</sub> (60 %), C<sub>18</sub>H<sub>33</sub> (30 %), C<sub>16</sub>H<sub>31</sub> (10 %)

R<sub>1</sub> – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> – C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

Схема 8.

Досліджено вплив синтезованих ЧАС порівняно зі стеариновою кислотою, яку нині використовують як активатор вулканізації у виробництві гумових виробів. Показано, що час початку вулканізації (t<sub>c</sub>) композицій зі СКІ-3 залежно від типу активатора скорочується у 2–3 рази; час досягнення оптимуму вулканізації (t<sub>c90</sub>) – в 2 рази; швидкість вулканізації (V<sub>c</sub>) зростає – в 1,2 рази. Отримані характеристики, невисока ціна вихідних компонентів, простий технологічний метод синтезу дають підставу рекомендувати отримані ЧАС для застосування у шинній і гумотехнічній промисловості.

Отже, розроблено методи функціоналізації олій різної хімічної природи введенням реакційноздатних груп і фрагментів різної природи, визначено напрями їх подальших перетворень. Показано перспективність отриманих реакційноздатних олігомерів і блоккополімерів для застосування їх як модифікаторів, активаторів, цільових добавок, ініціаторів полімеризації для синтезу композиційних полімерних матеріалів різноманітного призначення.

1. Sharmaa Vinay, Kundu P.P., *Rev. Progr. Polym. Sci.*, 2006, **31** (11), 983–1008.

2. Seniha Günera F., Yağcıb Yusuf, Tuncer Erciyesa A., *Progr. Polym. Sci.*, 2006, **31** (7), 633–670.

3. Boquillon N., Frignant C., *Polymer*, 2000, (41), 8603–8613.

4. Li F., Larock R.C., *Polym Adv Technol*, 2002, (13), 436–449.

5. Motawie A.M., Hassan F.A., Manich A., Aboul-Fetouh M.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, (5), 1725–1732.

6. Begila David S., Sathiyalekshmi K., Allen Gnana Raj G., *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, 2009, (20), 61–70.

7. Earls J.D., White J.E., Lo L.C., *Polymer*, 2007, (48), 712–719.

8. Kendaganna Swamy B., Siddaramaiah K., Somashekar R., *J. Mater. Sci*, 2003, **38**, (3), 451–460.

9. Liu Z.S., Erhan S.Z., Xu J., Calvert P.D., *J. Appl. Polym. Sci*, 2002, **85**, (10), 2100–2107.

10. Bajpai M., Shukla V., Singh D.K., Singh M., Shukla R., *Pigm. and Resin Technol*, 2004, **33** (3), 160–164.

11. Sanmathi C.S., Prasannakumar S., Sherigara B.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **94** (3), 1029–1034.

Таблиця 2. Порівняльна характеристика властивостей протекторних гум на основі каучуку СКІ-3, модифікованого гідразидом соняшникової олії

Характеристика гум	Номер зразка			
	1	2	3	4
Вміст ГРО, %	–	1,0	1,5	2,0
Міцність при 23 °С, кгс/см <sup>2</sup>	202	227	224	222
Видовження при 23 °С, %	405	475	460	465
Міцність при 100 °С, кгс/см <sup>2</sup>	86	109	108	118
Видовження при 100 °С, %	320	420	390	450
Опір при розриві, кгс/см <sup>2</sup>	83	98	111	113
Опір при розростанні тріщин (до 12 мм), тис. ц	48	60	57	60

12. Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., *Полимер. журн.*, 2011, **33** (2), 159–164.
13. Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Фальченко З.В., Кочетова Я.В., Филипович А.Ю., *Материалы XI Всерос. науч.-практ. конф. "Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология"*, Москва, 2005, 118–120.
14. Овчаров В.И., Соколова Л.О., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А., *Полимер. Журн.*, 2008, **30** (3), 227–232.
15. Овчаров В.И., Соколова Л.О., Матяс О.П., Грищенко В.К., Баранцова А.В., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2010, (4), 93–98.
16. Баранцова А.В., Бубнова А.С., Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Гудзенко Н.В., *Проблемы коррозии та протикорозійного захисту матеріалів (Фізико-хімічна механіка матеріалів, спец. випуск)*, 2008, 401–404.
17. Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бубнова А.С., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2007, (2), 121–125.
18. Бусько Н.А., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Кочетова Я.В., Дударенко Г.В., Сильченко Ю.А., Гудзенко Н.В., Филипович А.Ю., *Полимер. журн.*, 2010, **32** (2), 259–266.
19. Wunderlich B., Jones L.D., *J. Macromol. Sci. Ser. B*, 1969, **3** (1), 45–59.
20. Привалко В.П., *Свойства полимеров в блочном состоянии: Справочник по физической химии полимеров*, Под ред. Ю.С. Липатова, Киев, Наук. думка, 1984.

Поступила в редакцию 01.11.2012 г.



## **Синтез и исследование функционализированных производных растительных масел как биотопливного сырья, разработка полимерных материалов на их основе**

*А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько, З.В. Фальченко, В.В. Шевченко*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 48; тел (044) 292-72-95,  
E-mail oligomer8@bigmir.net*

Разработаны реакционноспособные олигомеры на основе растительного сырья. Полученные олигомеры использованы для модификации полимерных материалов и разработки блоксополимеров различного химического строения. Исследованы закономерности синтеза, структурные особенности и свойства полученных соединений, что дало возможность прогнозировать перспективные направления создания новых композиционных полимерных материалов, их использования в химической, лакокрасочной, резинотехнической, шинной и других отраслях промышленности.

## **Synthesis and study of functional derivative of vegetable oils as biofuel raw materials and development of polymeric materials on their basis**

*A.V. Barantsova, V.K. Grishchenko, N.A. Busko, Z.V. Falchenko, V.V. Shevchenko*

*Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,  
48, Kharkivske Shausse, 02160 Kyiv, Ukraine; Tel.:(044) 292-72-95,  
E-mail oligomer8@bigmir.net*

Reactive oligomers based on vegetable raw materials have been developed. The oligomers obtained have been used for modification of polymeric materials and development of block copolymers of various chemical structures. The regularities of synthesis, structural features and properties of the obtained compounds have been studied, that allowed to predict the perspective direction in creation of new composite polymeric materials and their use in chemical, paint and varnish, rubber-technical, tire and other industries.

## Кінетика переестерифікації тригліцеридів соняшникової і ріпакової олій та курячого жиру спиртами у присутності їдкою натру

В.А. Коцераба, О.О. Левченко, Д.Г. Чіхичін, Г.Л. Камалов

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
Україна, 650080 Одеса, Люстдорфська дорога, 86; тел.: (048) 766-23-96  
E-mail: kamalov@te.net.ua; gerbert\_kamalov@ukr.net

Вивчено особливості кінетики переестерифікації (залежно від природи сировини, характеру спирту та умов реакції) “модельних” тригліцеридів вітчизняних соняшникової і ріпакової (освітленої і неосвітленої) олій, а також курячого жиру (після грилю) метанолом, етанолом і бутанолом у присутності їдкою натру. За інших рівних умов, етанолізі йде помітно швидше, ніж метанолізі і бутанолізі. У більшості випадків початкові швидкості переестерифікації тригліцеридів різного походження симпатні та тісно пов’язані між собою у відповідних “парних сімействах”. Виявлений “ізокінетичний ефект” може вказувати, що досліджені процеси є єдиною реакційною серією з подібним механізмом переестерифікації.

Переестерифікацією (ПЕ) тригліцеридів (схема 1) очищених або відпрацьованих олій (з насіння ріпаку, соняшнику, соєвих бобів, пальмових плодів, а також регенованих олій, масла після кулінарного використання, олій з високою кислотністю тощо), тваринних жирів метанолом (рідше – етанолом) у присутності метоксиду (етоксиду) натрію або калію отримують так звані біодизель-суміші метилових (етилових) естерів жирних кислот ( $C_8$ – $C_{22}$ ), призначених для використання як дизельне паливо [1]. У разі підвищеного вмісту в початковій сировині жирних кислот (наприклад, у відходах кулінарних жирів) вони повинні бути або видалені, або заздалегідь перетворені на біодизель (БД) естерифікацією відповідним спиртом у присутності кислотного катализатора. Побічним продуктом у виробництві БД є гліцерин, який широко використовують у фармацевтичній, косметичній та інших галузях промисловості, а також як висококалорійне паливо для опалювальних котлів. Очевидно, що адаптація існуючих технологій БД до вітчизняної сировини для нашої країни є дуже актуальним питанням.

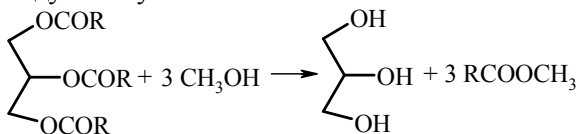


Схема 1.

Коротко розглянемо основні фактори, що прискорюють ПЕ тригліцеридів рослинного і тваринного походження за умов гомогенного лужного каталізу, а також кінетичні особливості зазначеного процесу. Так, показано [2], що при ПЕ етанолом олії *Сунара*

*cardunculus L.*, близької за складом до соняшникової, у присутності КОН і NaOH, БД з найкращими характеристиками був отриманий за 120 хв при 75 °С, молярному співвідношенню етанол : олія, як 12 : 1, та 1 %-й добавці NaOH. Алкоксида та гідроксида лужних металів ефективніші, ніж кислоти – у присутності перших реакція завершується за 30 хв навіть за кімнатної температури, тоді як у присутності  $H_2SO_4$  потрібна вища температура (100 °С), а БД утворюється за 3–4 год. Вивчення впливу природи катализатора (NaOH, КОН і  $NaOCH_3$ ) та умов ПЕ тієї самої олії метанолом [3] на якість БД показало, що продукт з найкращими характеристиками був отриманий при 60 °С у присутності 15 % метанолу та 1 %  $NaOCH_3$ .

Використання КОН і метанолу порівняно з NaOH та етанолом збільшує швидкість ПЕ відпрацьованої оливкової олії [4] за таких оптимальних умов: кімнатна температура, 1,26 % КОН, 12 % метанолу; вихід естерів 94 %. За механічного перемішування та ультразвукового опромінювання, ПЕ відпрацьованих олій (соєвої та її суміші з бавовняною) метанолом у присутності NaOH отримано суміші метилових естерів, близьких за своїми фізичними та хімічними властивостями [5]. Оптимальними умовами етанолізу соняшникової та *Canola* олій в присутності КОН і ТГФ є співвідношення спирт : олія 25 : 1, 1,4 % КОН та 60 °С [6]. Використання ТГФ або метил-трет-бутилового етеру прискорює метанолізі олій у присутності лужних гідроксидів та алкоксидів [7], а збільшення співвідношення метанол : олія до 27 приводить до утворення метилових естерів в однофазній системі з виходом понад 99,4 % за 7 хв.

Авторами праць [8, 9] виявлено, що концентрація

КОН і температура – чинники, що більшою мірою впливають на чистоту БД, ніж його вихід, а співвідношення метанол:олія лише на чистоту продукту. Вихід БД збільшується, а втрати зменшуються в разі зниження концентрації каталізатора і температури. Співвідношення метанол : олія трохи впливає на матеріальний баланс, а експериментальні дані адекватно описуються рівнянням швидкості другого порядку.

БД з найкращими властивостями був отриманий етанолізом використаної для кулінарних цілей олії у присутності гідроксидів і метоксидів натрію і калію [10]. Оптимальними умовами процесу є співвідношення етанол : олія, що становить 12, 1 % КОН і 78 °С. Отримання БД з олії *Jatropha curcas* з використанням СаО, заздалегідь прожареного при 900 °С (автори характеризують його як “супероснову”), описано у праці [11]. Оптимальні умови (конверсія олії 93 %): 70 °С; 2,5 год; 1,5 % СаО та співвідношення метанол : олія дорівнює 9. Виявлено, що лимонна кислота є хорошим агентом для видалення залишків кальцію з отриманого БД.

Порівняння NaOCH<sub>3</sub>, KOCH<sub>3</sub>, NaOH і КОН показало, що для NaOCH<sub>3</sub> вихід БД, що відповідає європейським стандартам, становив близько 100 %, а найшвидше метаноліз соняшникової олії іде в присутності NaOH [12]. Вихід БД зменшується в результаті омилення тригліцеридів і розчинення метилових естерів, що утворюються, в гліцерині (G).

В присутності КОН швидкість метанолізу моногліцеридів (MG), отриманих з сирової олії *Pongamia* (MG : метанол становить 0,1; 30–60 °С), описується моделлю зворотної реакції другого порядку, за винятком її перебігу при 30 °С, що, на думку авторів [13], вказує на важливу роль ефекту міжфазного перенесення за низьких температур. Константи швидкості прямої реакції збільшуються зі зростанням температури, а зворотної – зменшуються, тобто остання не є елементарною стадією.

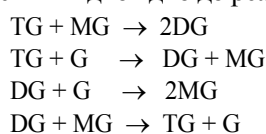
За сталих співвідношень метанол : олія та швидкості перемішування визначено константи швидкості та енергії активації метанолізу пальмової олії у присутності NaOH [14]. Максимальні конверсія (100 %) і вихід метилових естерів (97,6 %) досягнуті при 60 °С та 1 % NaOH. Процес етанолізу соняшникової олії з високим вмістом гліцеридів олеїнової кислоти (HOSO) та олії *Brasica carinata* з високим і низьким вмістом гліцеридів ерукової кислоти (HEBO і LEBO відповідно) у присутності КОН оптимізовано [15]. Виявлено, що концентрація КОН значно впливає на конверсію. В разі LEBO експериментальні дані адекватно описуються моделлю другого порядку. Найкращі результати для HOSO і HEBO отримані при 32 °С, співвідношенні етанол : олія 5 та 1,5 % КОН, а для LEBO – при 20 °С, етанол : олія 6 та 1,5 % КОН.

Метаноліз соєвої олії у присутності метоксидного каталізатора іде майже у 15 разів повільніше, ніж бутаноліз [16]. Висловлено припущення, що у двофазній системі метаноліз відбувається лише у фазі метанолу,

низька концентрація олії в якій має своїм наслідком низьку швидкість реакції. MG і дигліцериди (DG) знаходяться переважно в метанолі й реагують далі. Реакція описується рівнянням другого порядку. Додавання ТГФ приводить до різкого зростання швидкості метаноліза. На думку авторів, мала швидкість метанолізу зумовлена низькими константами швидкості для MG та DG через утворення циклічних інтермедіатів, відмінністю у полярності реакційних сумішей та витратою гідроксид-іона. Здійснено [17] ПЕ ріпакової олії аліфатичними спиртами C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в присутності КОН і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Умови процесу оптимізовані для отримання естерів, що відповідають стандартам БД, з високими виходами і невеликою тривалістю реакції. Виявлено, що метилові та етилові естери доцільно отримувати під час каталізу КОН, а пропилові й бутилові – в умовах кислотного каталізу. Як і слід було чекати, розгалужені спирти реагують повільніше, ніж їхні лінійні ізомери, а *трем*-бутанол в реакцію не вступає. В присутності КОН максимальна конверсія (92 %) нехарчової олії з *Pongamia pinnata* в метилові естери досягнута при відношенні метанол : олія 10 і 60 °С [18]. Додавання ТГФ збільшує конверсію до 95 %.

У даній роботі представлено результати вивчення особливостей кінетики ПЕ залежно від природи сировини та спирту, а також умов реакції “модельних” тригліцеридів вітчизняної соняшникової і ріпакової (освітленої та неосвітленої) олії та курячого жиру (після грилю) метанолом, етанолом і бутанолом у присутності їдкового натру.

Оскільки ПЕ тригліцеридів (TG) є складною системою послідовно-паралельних реакцій (схема 2), то з урахуванням необхідності вичерпної ПЕ вихідних TG до гліцерину (G) і того, що останній, а також DG і MG, що утворюються послідовно, можуть брати участь в процесі ПЕ відповідно до реакцій:



ми визнали за доцільне контролювати швидкість процесу за зростанням концентрації G в спиртовій фазі реакційної суміші. При цьому попередньо ми виявили, що спирти, в тому числі DG, не заважають визначенню G.

#### Матеріали і методи дослідження

У роботі ми використали такі хімічні реактиви: тіосульфат натрію (фіксанал), йодид калію (осч), гідроксид натрію (чда), йодна кислота (5,3 г йоднокислого калію або 7 г йоднокислого натрію розчиняли заздалегідь в 140 мл 10 %-го розчину сірчаної кислоти у мірної колбі ємністю 1000 мл, після чого об'єм доводили дистильованою водою до 1000 мл і зберігали розчин йодної кислоти у склянці з темного скла), метанол (ч), етанол-ректифікат і бутанол (ч), які перед використан-

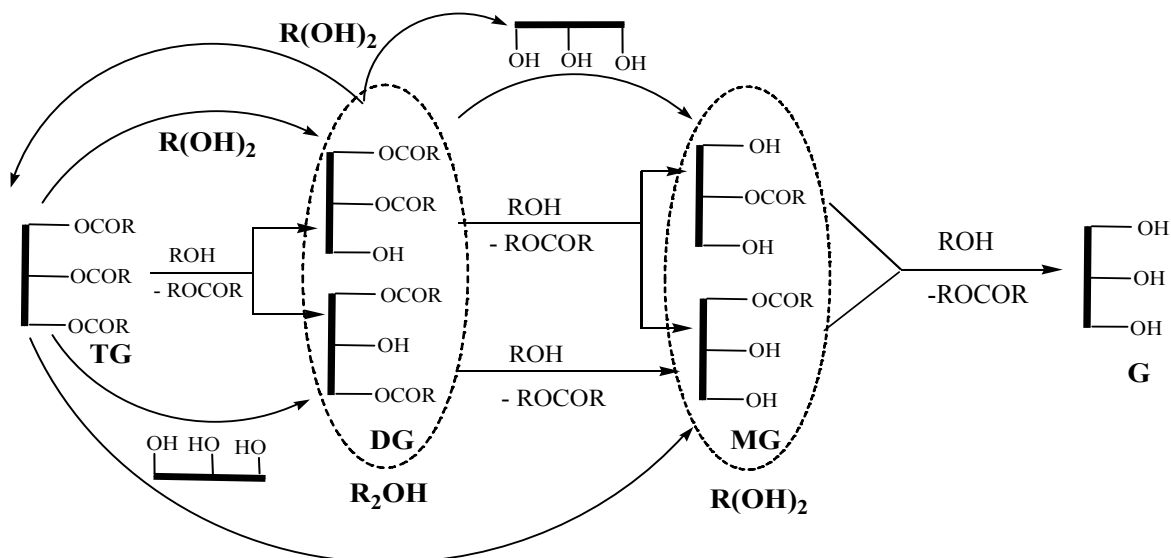


Схема 2.

ням абсолютували відповідно (метанол – металевим магнієм, етанол – негашеним вапном, бутанол – фракціонуванням без доступу вологи, відбираючи фракцію 118–119 °С) [19].

Кислотне число (КЧ) і число омилення (ЧО) вихідних сумішей TG визначали відповідно праці [20].

Об'єкти дослідження:

– рафінована соняшникова олія “Щедрий дар” (СО), ЧО – 190,6, КЧ – 0,2, на основі чого були розраховані естерове число (ЕЧ = ЧО – КЧ) та середня молекулярна маса TG (СММ) – 881;

– ріпакова олія освітлена (РО<sub>о</sub>), ЧО – 188, КЧ – 0,3, СММ – 894;

– ріпакова олія неосвітлена (РО<sub>н</sub>), ЧО – 186, КЧ – 2,9, СММ – 917;

– курячий жир (КЖ) топлений (відхід після грилю), ЧО – 177, КЧ – 2,1, СММ – 961.

ПЕ проводили в присутності 0,00125–0,05 моль NaOH, при 30–50 °С та сталому молярному співвідношенні олія : спирт, яке становить 1:30, за умов атмосферного тиску, в термостатованій 3-горлій колбі з механічною мішалкою, зворотнім холодильником і термометром. Температуру підтримували з точністю ±1 °С.

Накопичення G у процесі ПЕ визначали методом [21, 22], базованим на окисленні G йодною кислотою. Наважку реакційної суміші вміщали в мірну колбу ємністю 200 мл і розбавляли дистильованою водою до мітки. Відбирали 10 мл проби і переносили в конічну колбу ємністю 500 мл з прищліфованою пробкою, добавляли 25 мл розчину йодної кислоти і після змішування відстоювали 20 хв у темному місці. До окисленого розчину додавали 20 мл розчину йодистого калію, 20 мл розчину сірчаної кислоти, 100 мл дистильованої води, ретельно змиваючи стінки колби. Йод, що виділився, відразу ж відтитрували тіосульфатом натрію у

присутності крохмалю. Одночасно за тих же умов проводили контрольний дослід, додаючи замість проби гліцерину 10 мл дистильованої води.

Вміст гліцерину обчислювали за формулою:

$$C_G = \frac{0,0023024 \cdot V \cdot 10 \cdot 1000}{92}, \text{ моль/л,}$$

де  $V$  – об'єм точно 0,1 н розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витраченого на титрування в основному досліді, мл;

0,0023024 – кількість G, що відповідає 1 мл точно 0,1 н розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;

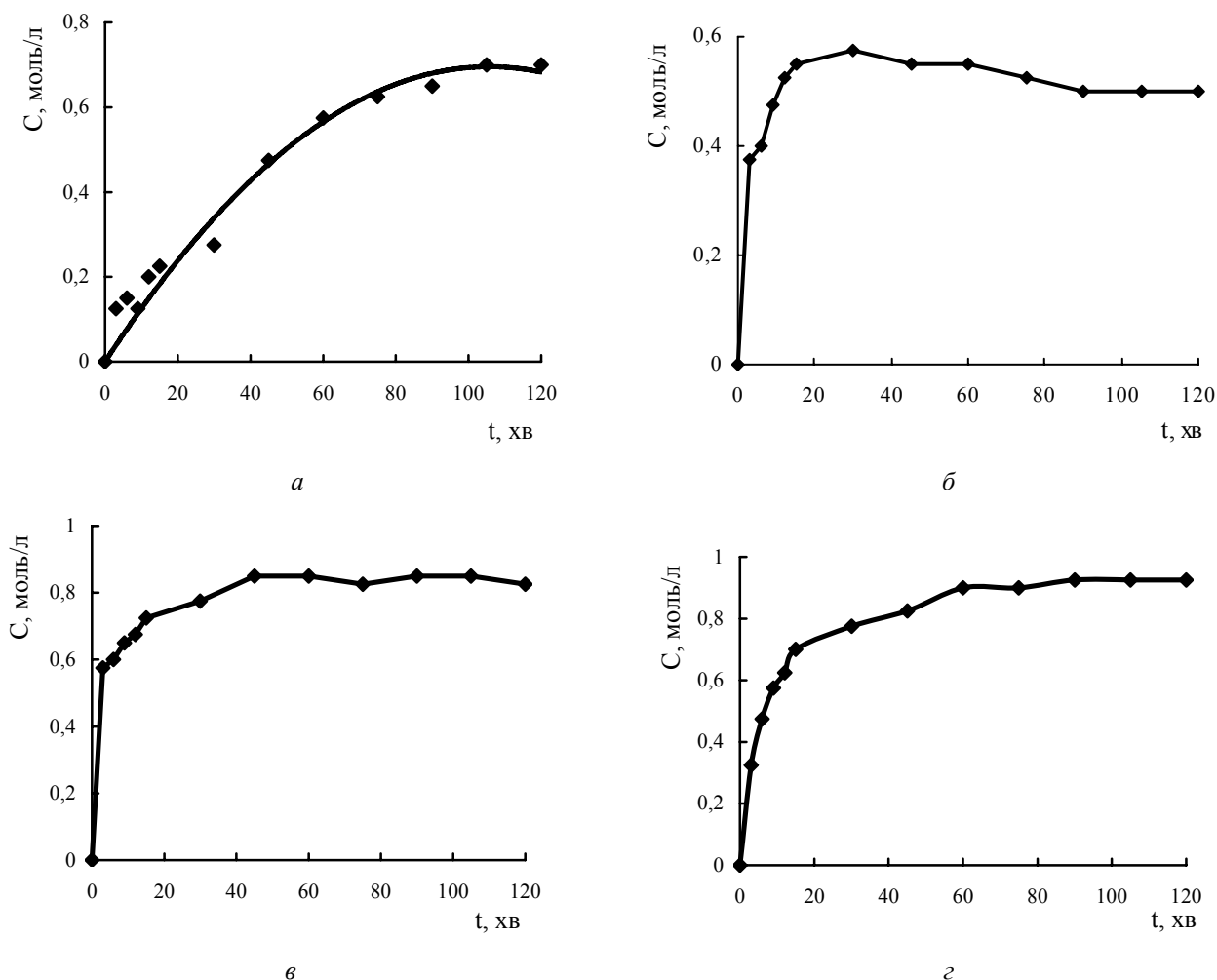
10 – об'єм аналізованої проби, мл;

92 – молекулярна маса гліцерину.

Початкові швидкості ( $W$ ) накопичення G визначали за нахилом прямолінійних початкових ділянок кінетичних кривих, приклади яких наведено на рис. 1. Виходячи зі співвідношення  $W = kC^n$ , де  $k$  і  $n$  відповідно ефективна константа і порядок швидкості реакції,  $C$  – концентрація NaOH, ми визначили порядки реакцій метанолізу, етанолізу і бутанолізу по каталізатору (табл. 1) з нахилів прямолінійних логарифмічних анаморфоз  $\text{Lg}W = \text{Lg}k + n\text{Lg}C$  ( $R^2 \geq 0,93$ ).

#### Результати дослідження та їх обговорення

Як видно з табл. 1, з підвищенням температури метанолізу СО і КЖ від 30 °С до 50 °С порядок реакції по каталізатору впав до нульового, а в разі ріпакових олій спостерігали протилежну залежність – для РО<sub>н</sub> майже у всіх випадках характерний нульовий порядок, в той час як для РО<sub>о</sub> при 50 °С порядок близький до одиниці. Разом з тим на підставі отриманих результатів складно пояснити незалежність швидкості етанолізу при 30 °С від концентрації NaOH, тоді як при 40 °С порядок швидкості по каталізатору тієї ж гомогенної реакції відмінний від нуля. Для етанолізу і бутанолізу ріпакової олії порядок реакції близький до одиниці, хоча



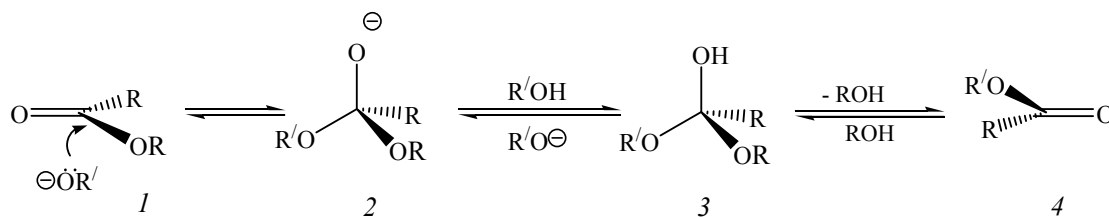
**Рис. 1.** Приклади кінетичних кривих накопичення гліцерину при переестерифікації: *a* – соняшникової олії етанолом, 40 °С; 0,00125 моль NaOH; *б* – ріпакової олії (освітленої) бутанолом, 50 °С; 0,003 моль NaOH; *в* – ріпакової олії (неосвітленої) метанолом, 50 °С; 0,006 моль NaOH; *г* – курячого жиру метанолом, 50°С; 0,006 моль NaOH

і спостерігаються виключення. Між тим при 30 і 40 °С помітна залежність швидкості ПЕ соняшникової олії метанолом від концентрації каталізатора, тоді як при 50 °С (експерименти 11–13) така залежність відсутня.

Те, що ми спостерігали, можна було б пояснити гетерогенністю реакційної суміші в цьому випадку, однак під час етанолізу (табл. 1, експерименти 15–17, 21–

23, 25–27), коли реакційна суміш гомогенна за аналогічних умов, спостерігали подібну картину. Таким чином, можна констатувати, що при 50 °С, у вивченому інтервалі молярного співвідношення TG (CO):NaOH (табл. 1), швидкості метанолізу й етанолізу мають нульовий порядок по каталізатору.

Керуючись загальною схемою механізму ПЕ есте-



R - залишок три-, ди- або моногліцериду

Схема 3.

Таблиця 1. Переестерифікація соняшникової (СО), ріпакової (освітленої та неосвітленої) олій та топленого курячого жиру (КЖ) спиртами в присутності їдкого натру (молярне співвідношення олія : спирт = 1:30)

№ експериментів	Спирт	Температура, °С	Молярне співвідношення олія (1):NaOH	W·10 <sup>3</sup> , моль/л·с				Порядок реакції по каталізатору			
				СО	Ріпакова олія		КЖ	СО	Ріпакова олія		КЖ
					PO <sub>o</sub>	PO <sub>н</sub>			освітлена	неосвітлена	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Метанол*		0,06	–	0,68	0,69	0,2				
2			0,11	0,3	0,97	1,25	1,1				
3		30	0,23	0,5	1,11	0,83	1,7	1,0	0,4	0	1,6
4			0,45	1,0	–	–	–				
5	Метанол*		0,022	0,2	–	–	–				
6			0,06	–	1,39	1,7	0,97				
7		40	0,11	1,0	1,39	1,1	1,9	0,6	0	0	0,6
8			0,23	1,2	1,31	2,5	2,1				
9			0,45	1,6	–	–	–				
10	Метанол*		0,06	–	1,11	0,54	1,25				
11			0,11	1,8	0,99	2,2	1,9				
12		50	0,23	1,3	3,2	3,2	1,4	0	0,8	0,3	0
13			0,45	1,4	–	–	–				
14	Етанол**		0,06	–	2,5	1,9	–				
15		30	0,11	2,8	2,4	1,6	–	0	0	0	–
16	Етанол**		0,23	3,2	2,9	1,9	–				
17		30	0,45	2,5	–	–	–	–	0	0	–
18	Етанол**		0,011	0,5	–	–	–				
19			0,022	1,0	–	–	–				
20			0,06	–	1,0	1,8	–				
21		40	0,11	2,4	2,6	4,3	–	2,0	0,8	0,7	–
22			0,23	2,8	3,0	4,7	–				
23			0,45	3,2	–	–	–				
24	Етанол**		0,06	–	2,4	2,4	–				
25			0,11	3,9	2,8	2,9	–				
26		50	0,23	3,9	4,2	2,9	–	0	0,4	0	–
27			0,45	4,2	–	–	–				

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
28	Бутанол***		0,06	–	0,75	0,83	–	–			–
29			0,11	–	1,9	1,9	–	–			–
30			0,23	–	2,2	1,9	–	–			–
31		40	0,06	–	1,9	0,72	–	–	0,8	0,7	–
32			0,11	–	2,1	1,9	–	–			–
33			0,23	–	2,6	2,7	–	–			–
34	Бутанол	50	0,06	–	1,9	0,72	–	–	0,2	1,0	–
35	Бутанол		0,11	–	2,1	1,9	–	–	–	–	–
36		50	0,23	–	2,6	2,7	–	–	–	–	–

\*) два шари;

\*\*) соняшникова олія – гомогенний розчин, ріпакова олія та курячий жир – два шари;

\*\*\*) гомогенний розчин.

Таблиця 2. Ефективні енергії активації ( $E_a$ ) та  $\text{Ln}W_0$  (аналог передекспоненти Ареніуса) вивчених реакцій

№	Олія	Спирт	Молярне співвідношення олія (1) : NaOH	$E_a/R$	$\text{Ln}W_0$	
1	Ріпакова (освітлена)	Метанол	0,06	5,3	17,5	
2			0,11	3,6	11,8	
3			0,23	7,2	23	
4		Етанол	0,06	1,9	7,1	
5			0,11	0,8	3,4	
6			0,23	8,8	28	
7		Бутанол	0,06	1,7	6	
8			0,11	1,7	6	
9			0,23	9,3	29,5	
10	Ріпакова (неосвітлена)	Метанол	0,06	2,8	9,6	
11			0,11	6,8	22	
12			0,23	9	29	
13		Етанол	0,06	2,1	7,6	
14			0,11	9,9	33	
15			0,23	1,1	4,5	
16		Курачий жир	Бутанол	0,23	1,8	6,4
17			Метанол	0,06	9,2	29
18			0,11	2,1	7,5	
19			0,23	2,7	9,2	

рів в умовах основного каталізу [23], можна припустити, що в цьому випадку швидкість первинної нуклеофільної атаки (схема 3) алкоксид-аніона по карбонільній групі (1) з утворенням тетраедричного інтермедиату (2) не є лімітуючою стадією процесу внаслідок надмірної концентрації катализатора у вказаному (табл. 1) інтервалі співвідношень олія : їдкий натр.

Разом з тим можна констатувати (табл. 1), що за інших рівних умов ПЕ етанолом TG соняшникової олії проходить помітно швидше, ніж метанолом.

Відомо [24], що ефективну енергію активації ( $E_a$ ,

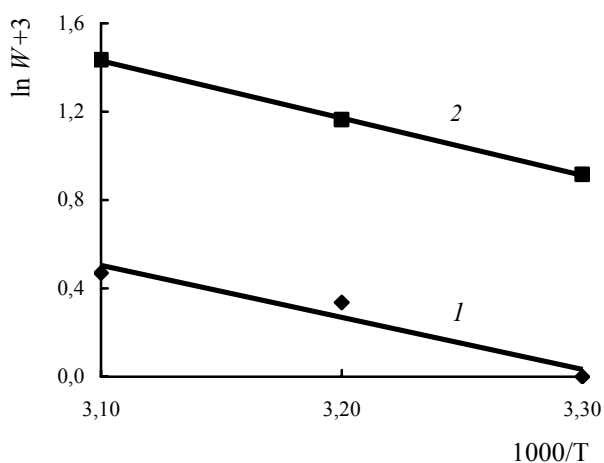


Рис. 2. Залежність початкових швидкостей переестерифікації тригліцеридів соняшникової олії метанолом (1) і етанолом (2) (олія : NaOH = 1 : 0,45) від температури

температурний коефіцієнт) реакції можна оцінити за зміною швидкості реакції від температури:

$$W = W_0 \cdot \exp(-E_a/RT),$$

де  $W_0$  – стала, аналогічна передекспоненті Ареніуса.

Величини параметрів цього рівняння, що визначені з його логарифмічної форми

$$\text{Ln}W = \text{Ln}W_0 - E_a/RT,$$

наведені в табл. 2. Так, у разі метанолізу й етанолізу СО величини  $E_a$  у вивчених умовах (рис. 2) відрізняються не сильно – 5,8 ккал/моль і 5,2 ккал/моль, в той час як різниця  $\Delta \text{Ln}W_0 \approx 1$ .

Ми вважаємо, що відмінності між метанолом і етанолом в розглянутій реакції визначаються не стільки відмінністю їхньої будови, скільки більшою ліпофіль-

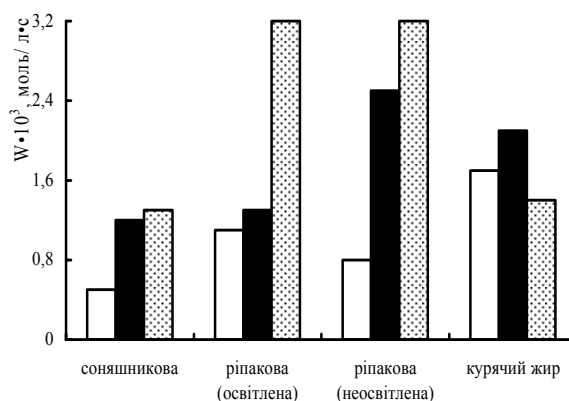
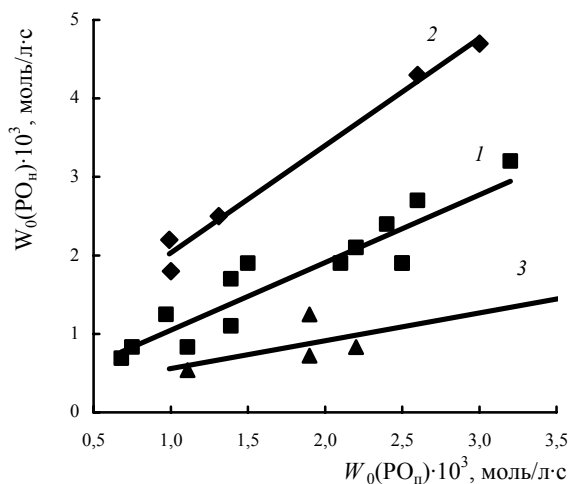


Рис. 3. Вплив температури на швидкість метанолізу досліджених сумішей тригліцеридів (олія : NaOH = 1 : 0,23); □ – 30 °С; ■ – 40 °С; ▨ – 50 °С



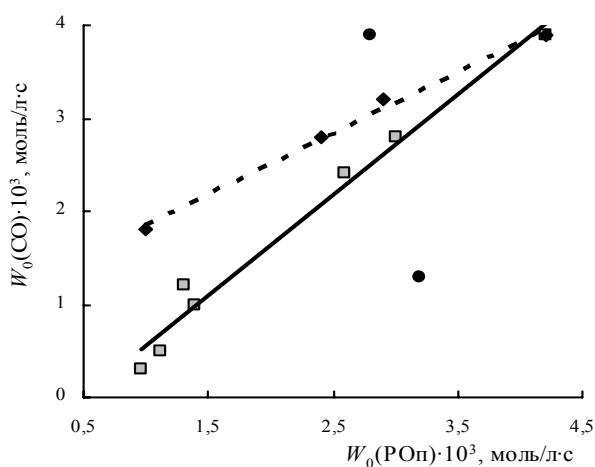


**Рис. 4.** Зіставлення початкових швидкостей переестерифікації освітленої та неосвітленої ріпакової олії до гліцерину спиртами у присутності NaOH. Див. пояснення в тексті

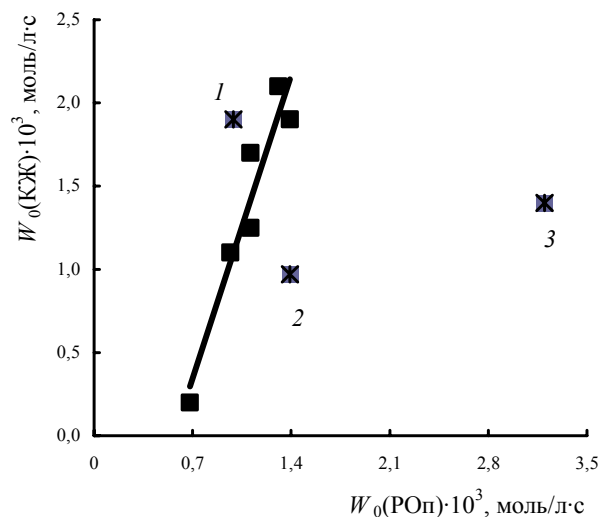
ністю (розчинність в жири) етанолу – такою, що забезпечує гомогенність реакційної системи. В разі метанолізу TG соняшникової олії реакція йде на межі поділу фаз, що й зумовлює помітно меншу порівняно з етанолізом швидкість реакції.

Як видно з рис. 3, при 30 °С швидкість реакції олій (соняшникової і ріпакової) практично однакова і становить в середньому  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с), при цьому ПЕ курячого жиру йде в  $\sim 2$  рази швидше ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с)). З підвищенням температури до 50 °С різко зростає (більш ніж в 3 рази) швидкість ПЕ ріпакової олії – як  $PO_o$ , так і  $PO_n$ .

Ми виявили, що у більшості випадків швидкості ПЕ вивченими спиртами тригліцеридів різного походження симбатні один одному і тісно пов'язані у відповідних “парних сімействах”. Так, під час зіставлення



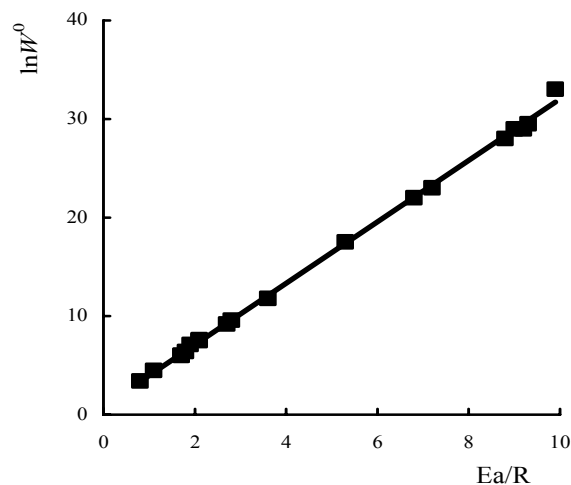
**Рис. 5.** Зіставлення початкових швидкостей переестерифікації соняшникової та ріпакової (освітленої) олій до гліцерину метанолом у присутності їдкого натру. Див. пояснення в тексті.



**Рис. 6.** Зіставлення початкових швидкостей переестерифікації освітленої ріпакової олії та топленого курячого жиру до гліцерину метанолом у присутності їдкого натру. Див. пояснення в тексті

початкових швидкостей ПЕ обох ріпакових олій (рис. 4) виявлено три “сімейства” лінійних залежностей. До першого (1) відноситься найбільша кількість результатів, а кут нахилу становить одиницю, що говорить про майже однакову швидкість проходження реакції за ПЕ як  $PO_o$ , так й  $PO_n$ . Друге (2) “сімейство” складають дані, що свідчать про більшу швидкість переестерифікації  $PO_n$ , ніж  $PO_o$ , в той час як третє (3) “сімейство”, навпаки, – меншу швидкість ПЕ у випадку  $PO_n$  порівняно з  $PO_o$ .

Таку саму картину ми спостерігаємо ( $R^2 \geq 0,98$ ) для швидкостей ПЕ соняшникової та ріпакової олій (рис. 5), за виключенням двох “точок” (табл. 1, експерименти 12 і 25), що відповідають метанолізу та етанолізу при 50 °С, але за різних співвідношеннях олія : NaOH.



**Рис. 7.** Компенсаційний ефект при переестерифікації тригліцеридів ріпакових олій та топленого курячого жиру спиртами у присутності їдкого натру

Під час зіставлення початкових швидкостей переестерифікації PO<sub>2</sub> і КЖ (рис. 6) ми виявили, що у більшості випадків останній реагує в 2,5 рази ( $R^2 = 0,92$ ) швидше. Можливо, це пояснюється тим, що тригліцериди КЖ містять коротші вуглеводні ланцюги ацильних фрагментів, ніж ріпакова олія. “Випадіння” точки (1) з отриманої прямолінійної залежності скоріше пов’язане з похибкою експерименту 6 (табл. 1). Щодо помітних відхилень точок 2 і особливо 3, то найімовірніше це зумовлено “фатальною” температурою 50 °С (табл. 1, експерименти 11 і 12), за якої кінетика ПЕ вивчених систем зазнає помітних змін. Оскільки для більшості таких систем (рис. 7) спостерігається “компенсаційний (ізокінетичний) ефект” ( $R^2 = 0,99$ ), це може вказувати на наявність реакційної серії з єдиним (подібним) механізмом реакції [24].

### Висновок

Отже, швидкість ПЕ тригліцеридів соняшникової олії 10-разовим надлишком метанолу та етанолу при 50 °С і молярному співвідношенні олія : їдкий натр від 1:0,11 до 1:0,45 не залежить від концентрації луку. З підвищенням температури метанолізу соняшникової олії і топленого курячого жиру від 30 до 50 °С порядок реакції по їдкому натру падає до нульового. За інших рівних умов етанолізу тригліцеридів соняшникової і ріпакової олій, а також топленого курячого жиру іде помітно швидше, ніж метанолізу і бутанолізу. У більшості випадків швидкості ПЕ тригліцеридів різного походження вивченими спиртами симбатні й тісно пов’язані у відповідних “парних сімействах”. Оскільки у присутності їдкого натру метанолізу, етанолізу і бутанолізу тригліцеридів різного складу і походження характеризуються “ізокінетичним ефектом”, можна вважати, що досліджені процеси є єдиною реакційною серією з єдиним (подібним) механізмом реакції і помітним вкладом орієнтаційного (ентропійного, сольватного) факторів в енергію активації.

Ми сподіваємось, що отримані результати можуть бути корисними при оптимізації технологій біодизелю на основі вітчизняної сировини рослинного та тваринного походження, а також за використання сировини змішаного складу.

1. Tyson K.S., Bozell J., Wallace R., et al., *Biomass Oil Analysis: Research, Needs and Recommendations. Technical Report*, NREL/TP-510-34796, 2004.

2. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Sabio E., Ramiro M.J.,

*Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 2927–2931.

3. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez J.J., Tejedor A., *Energy and Fuels*, 2002, **16**, 443–450.

4. Dorado M.P., Ballesteros E., Mittelbach M., Lopez F.J., *Ibid.*, 2004, **18**, 1457–1462.

5. Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Tegou E. et al., *Ibid.*, 2007, **21**, 3023–3027.

6. Zhou W., Konar S.K., Boocock D.G.B., *Ibid.*, 2003, **80** (4), 367–371.

7. Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V. et al., *Ibid.*, 1998, **75** (12), 1167–1172.

8. Vicente G., Martínez M., Aracil J., *Bioresource Technol.*, 2007, **98** (9), 1724–1733.

9. Vicente G., Martínez M., Aracil J., *Ibid.*, 2007, **98** (9), 1754–1761.

10. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **88** (5), 513–522.

11. Huaping Zhu, Zongbin Wu, Yuanxiong Chen et al., *Chin. J. Catal.*, 2006, **27** (5), 391–396.

12. Vicente G., Martínez M., Aracil J., *Bioresource Technol.*, 2004, **92** (3), 297–305.

13. Karmee S.K., Mahesh P., Ravi R., Chadha A., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2004, **81** (5), 425–430.

14. Narváez P.C., Rincón S.M., Sánchez F.J., *Ibid.*, 2007, **84** (10), 971–977.

15. Bouaid A., Martínez M., Aracil J., *Chem. Eng. J.*, 2007, **134** (1–3), 93–99.

16. Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Sidi H., *Biomass and Bioenergy*, 1996, **11** (1), 43–50.

17. Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M., Gapes J.R., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77** (3), 275–280.

18. Karmee S.K., Chadha A., *Bioresource Technol.*, 2005, **96** (13), 1425–1429.

19. *Лабораторная техника органической химии*, под ред. Б. Кейла, Москва, Мир, 1966.

20. Тикунова И.В., Артеменко А.И., Малеванный В.А., *Справочник молодого лаборанта-химика*, Москва, Высш. шк., 1985.

21. *Глицерин. Методы испытания*, ГОСТ 7482-76.

22. Сиггиа С., Ханна Дж.Г., *Количественный органический анализ по функциональным группам*, Москва, Химия, 1983.

23. Беккер Г., *Введение в электронную теорию органических реакций*, Москва, Мир, 1977.

24. Шмид Р., Сапунов В.Н., *Неформальная кинетика*, Москва, Мир, 1985.

Надійшла до редакції 09.11.2012 р.

## **Кинетика переэтерификации триглицеридов подсолнечного и рапсового масел, а также куриного жира спиртами в присутствии едкого натра**

*В.А. Коцера, О.А. Левченко, Д.Г. Чихичин, Г.Л. Камалов*

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Украина, 65080 Одесса, Люстдорфская дорога, 86; факс: (048) 766-23-96*

Изучены особенности кинетики переэтерификации в зависимости от природы сырья и спирта, а также условий реакций “модельных” триглицеридов отечественных подсолнечного, а также рапсового (осветленного и неосветленного) масел и куриного жира (после гриля) метанолом, этанолом и бутанолом в присутствии едкого натра. При прочих равных условиях этаноллиз протекает намного быстрее, чем метаноллиз и бутаноллиз. В большинстве случаев начальные скорости переэтерификации триглицеридов разного происхождения симбатны и тесно связаны в соответствующих “парных семействах”. Выявленный “изокинетический эффект” может указывать на то, что исследованные процессы являются единой реакционной серией со сходным механизмом переэтерификации.

## **The kinetics of the sunflower-seed and rapeseed oils and also chicken fat triglycerides transesterification by alcohols in the presence of sodium hydroxide**

*V.A. Kotseruba, O.A. Levchenko, D.G. Chihichin, G.L. Kamalov*

*A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of NAS of Ukraine,  
Ukraine, 65080 Odessa, Lyustdorfskaya doroga, 86; Fax: (048) 766-23-96*

The peculiarities of the kinetics of “model” triglycerides of Ukrainian sunflower-seed and rapeseed (clarified and unclarified) oils and chicken fat (after grilling) transesterification (depending on the nature of the raw material and alcohol and the reaction conditions) by methanol, ethanol and butanol in the presence of sodium hydroxide have been studied. Under the equal conditions, the ethanolysis is much faster than the methanolysis and butanolysis. In most cases, the transesterification initial rates of triglycerides of different origin are symbate and are closely linked to the corresponding “pair families”. The ascertained “isokinetic effect” may indicate that the studied processes represent a single reaction series with a similar transesterification mechanism.

## Розділ 3. Технологічні та екологічні основи виробництва та використання біопалив

УДК 662.758.2

© 2012

**Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів**

*В.С. Пилявський<sup>1</sup>, О.О. Гайдай<sup>1</sup>, К.О. Кирпач<sup>1</sup>, Є.В. Полункін<sup>1</sup>,  
П.А. Трошин<sup>2</sup>, В.П. Мараховський<sup>3</sup>*

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

<sup>2</sup>*Інститут проблем хімічної фізики РАН,  
Росія, 143432 Черногловка, просп. Академіка Семенова, 1,  
тел. (495) 785-70-46; e-mail: diricp@icp.ac.ru;*

<sup>3</sup>*Інститут проблем машинобудування (ІПМаш) ім. А.М. Підгорного НАН України,  
Україна, 61046 Харків, вул. Д. Пожарського, 2/10;  
тел. (0572) 94-55-14; e-mail: matcevit@ipmach.kharkov.ua*

Досліджено протизадирну ефективність сумішевих моторних палив. Виявлено, що вона змінюється лінійно з підвищенням концентрації оксигенатних додатків унаслідок молекулярної взаємної розчинності оксигенатних компонентів палива, а похідні фулерену, введені у мікрокількостях до складу моторних палив, істотно (у 3–5 разів) підвищують протизадірні властивості вуглеводневих і етанольних палив. У результаті стендових випробувань встановлено, що під час роботи двигуна на паливі Е-85 значно знижується токсичність відпрацьованих газів порівняно з їх токсичністю при роботі на бензині. Визначено, що ефективний коефіцієнт корисної дії двигуна на всіх режимах роботи на біоетанольному моторному паливі Е-85 вищий, ніж при роботі на бензині.

Асортимент і якість автомобільних бензинів, які використовують сьогодні, визначаються не лише технічними можливостями і досягненнями нафтопереробки та нафтохімії, а й складом автомобільного парку країни, екологічними вимогами, які останнім часом стали визначальними. Дедалі жорсткішають вимоги щодо вмісту сірки, ароматичних і олефінових вуглеводнів у бензинах, а також до випаровування бензинів. В Україні залишається актуальним питання виробництва автомобільних бензинів із поліпшеними екологічними властивостями, оскільки традиційних бензинових компонентів компаундування, таких, як алкілат, ізомеризати, оксигенати, недостатньо. Одним із шляхів вирішення проблеми розширення сировинної бази виробництва високоякісних автомобільних палив є використання етанолу.

Застосування чистого етанолу в двигунах внутрішнього згоряння можливе лише в тому разі, коли двигун і паливна система автомобіля розроблені або модифіковані саме для цього. Тому в наявних бензинових двигунах частіше використовують бензино-етанольні суміші з різними співвідношеннями бензину і спирту. У багатьох країнах світу ведуться дослідження зі створення сировинної бази спиртового виробництва, щоб використання біоетанолу, як палива, стало рентабельним [1].

Найважливішими експлуатаційними характеристиками моторних палив є їхня теплотворна здатність, повнота згоряння у двигунах, стабільність під час зберігання і транспортування (антиокислювальні властивості), змащувальні властивості.

Біоетанол придатний як автомобільне паливо, оскільки він однорідний, має сталу температуру кипіння, високі антидетонаційну стійкість і теплотворну здатність, екологічно чистий, повністю згорає, не утворює токсичних продуктів згоряння.

Біоетанол порівняно з бензином має такі переваги:

- пара етанолу розсіюється швидше, ніж пара бензину;
- етанол менш токсичний, ніж бензин, не містить канцерогенних компонентів;
- пара етанолу менш вогнебезпечна, ніж пара бензину через вищу температуру самозаймання;
- електропровідність етанолу значно вища, ніж у бензину, що знижує небезпеку накопичення статичної електрики під час руху палива, у тому числі і в паливній системі;
- октанове число етанолу істотно вище, ніж бензину.

**Поліпшення мастильних властивостей моторних біопалив.** Деякий час вирішення проблеми поліпшення змащувальних властивостей палив пов'язували з вико-

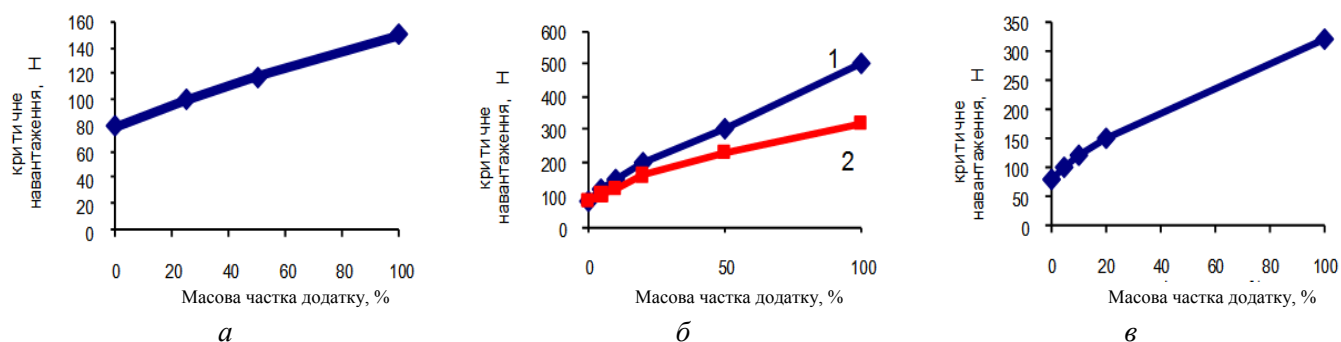


Рис. 1. Вплив різних додатків на протизадирні властивості етанольного палива E-85: а – спиртів  $C_3$ – $C_5$ ; б – 2-фурилкарбінолу (1), бензилового спирту (2); в – *n*-октанолу.

ристанням протизношувальних і протизадирних додатків, які добре зарекомендували себе в оливах різного призначення. При цьому головну увагу приділяли хімічним сполукам, здатним модифікувати поверхні тертя внаслідок утворення адсорбованих плівок (поверхнево-активні речовини), або хімічної взаємодії з металом контактної поверхні (хімічно активні речовини). Однак використання таких додатків у сучасних моторних паливах безперспективне, оскільки поверхнево-активні й хімічно агресивні молекули збільшують утворення лаків і нагару на деталях двигунів. Малопритатні для цього також додатки на основі металокмплесних сполук, бо вони підвищують токсичність відпрацьованих газів і кількість відкладень на свічках запалювання.

Будь-які додатки у складі палива впливають на процеси тертя (зокрема протизадирні властивості) за трьома механізмами:

- змінюють властивості рідкої фази;
- утворюють на контактній поверхні проміжну – “третю” фазу у вигляді плівки адсорбованих молекул або хімічних продуктів взаємодії з металом;
- змінюють властивості поверхні твердого тіла внаслідок дифузії компонентів при розкладанні додатку під дією тиску й температури в місці контакту.

Як додаткові оксигенатні компоненти до моторних біопалив, здатних поліпшувати мастильні властивості таких середовищ, досліджено аліфатичні спирти  $C_3$ – $C_5$ , бензиловий спирт, 2-фурилкарбінол, *n*-октанол. Згідно

з отриманими нами результатами, несуча здатність палива з підвищенням концентрації в ньому вищих спиртів та циклоспиртів збільшується прямо пропорційно (рис. 1).

Таким чином, при дослідженні впливу різних оксигенатних додатків на трибологічні властивості етанольних моторних палив встановлено, що протизадирна ефективність сумішевих моторних палив змінюється лінійно з підвищенням концентрації оксигенатних додатків. Такий характер залежності “властивість – склад” є наслідком молекулярної взаємної розчинності оксигенатних компонентів палива.

Відоме застосування як протизадирних додатків до змащувальних матеріалів дисперсій різних функціональних нанорозмірних частинок (дисульфід і трисульфід молібдену, вольфраму, наночастинки купруму). Такі сполуки містять атоми важких металів, що призводить до утворення відкладень на деталях двигунів і підвищення токсичності викидних газів.

У літературі немає даних щодо впливу різних похідних фулерену на змащувальні властивості моторних палив. Це зумовлено поганою розчинністю нанорозмірних частинок фулеренів у малов'язких рідинах. Так, розчинність фулерену  $C_{60}$  в бензинах та етанолі не перевищує сотих часток відсотка за масою. Наведені в літературі [2, 3] ефекти поліпшення змащувальних властивостей у рідких оливах і пластичних мастилах спостерігали за набагато вищих концентрацій фулерену (мас. частка близько 0,1 %).

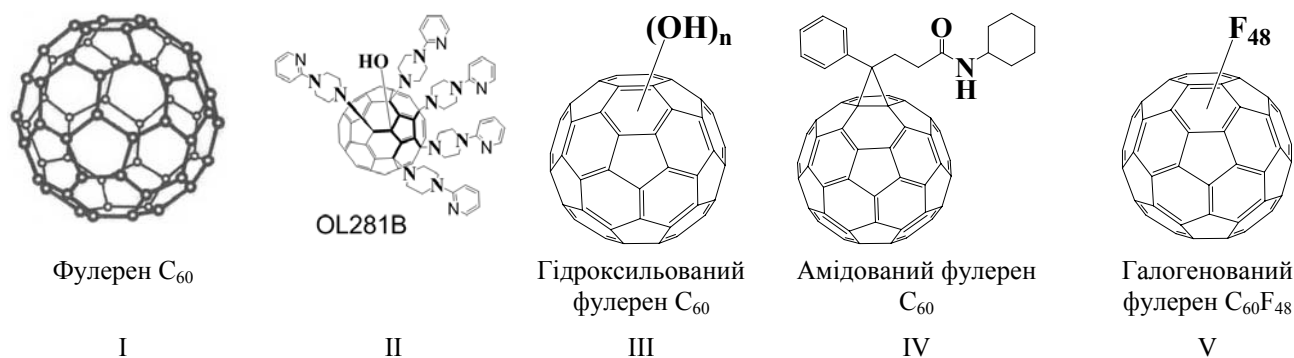


Рис. 2. Фулерен  $C_{60}$  та сполуки, синтезовані на його основі

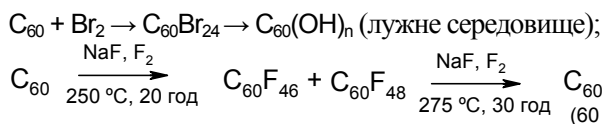
## Вплив додатків на протизадирні властивості палив

Додаток	Концентрація додатку, % мас.	Критичне навантаження, Н	
		в ізооктані	в етанольному паливі Е-85
Фулерен I	0,001*	80	120
Фулерен II	0,003*	150	120
Фулерен III	0,02*	–	100
Фулерен IV	0,01*	200	200
Фулерен V	0,01	200	200
	0,02	500	300
	0,05	500	500
	0,1	–	500
ДФ-11	0,01	150	100
біс(О,О-діал- кідитіофос- фат) цинку	0,02	300	100
	0,05	400	100
	0,1	500	150
	0,5	600	300
	0,75	600	300
	1,0	550	230

\* Гранична розчинність

Ми отримали різні похідні фулерену  $C_{60}$  (азосполуки, гідроксильовані й галогеновані похідні) з підвищеною розчинністю у вуглеводневому паливі та перспективному моторному паливі на основі етанолу (рис. 2) [4]. Для оцінювання перспективності їх використання як додатків до моторних палив проведено трибологічні випробування їх впливу на несучу здатність рідин (ГОСТ 9490-75) порівняно з відомими промисловими додатками – фулереном  $C_{60}$  та ДФ-11 (біс-(О,О-діалкідитіофосфат) цинку). Результати випробувань протизадирних властивостей відомих додатків і запропонованих похідних фулерену наведено в таблиці [5].

Нижче наведено реакції синтезу, за якими отримували сполуки (рис. 2):



Як видно з отриманих нами значень параметрів критичного навантаження вуглеводневих та етанольних палив (таблиця), за використання як додатків фулеренів IV, V та ДФ-11 протизадирні властивості палив істотно поліпшуються.

Відомий додаток I (фулерен  $C_{60}$ ) не поліпшував протизадирних властивостей в обох середовищах унаслідок недостатньої розчинності.

Додаток III (гідроксильований фулерен) не впливав на протизадирні властивості палив.

Промисловий додаток ДФ-11 виявився малоефективним у полярному середовищі етанольного палива.

Найефективнішим був додаток V (галогенований фулерен) з підвищеною розчинністю у вуглеводневих та етанольних середовищах.

Таким чином, отримані похідні фулерену при введенні їх у мікрокількостях до складу моторних палив істотно (у 3–5 разів) поліпшують протизадирні властивості вуглеводневих та етанольних палив.

Крім того, безсумнівною перевагою додатків на основі запропонованих вуглеводневих сферичних кластерів є їх екологічність у зв'язку з відсутністю у складі таких сполук агресивних елементів (сірки, фосфору, важких металів), на відміну від стандартних протизадирних додатків до мастильних матеріалів.

**Вплив моторного біопалива Е-85 на токсичність відпрацьованих газів.** Основними забрудненнями, які викидають в атмосферу автомобілі, є відпрацьовані гази та пара самого палива. Одна з переваг етанолу як палива – зменшення шкідливих викидів у повітря.

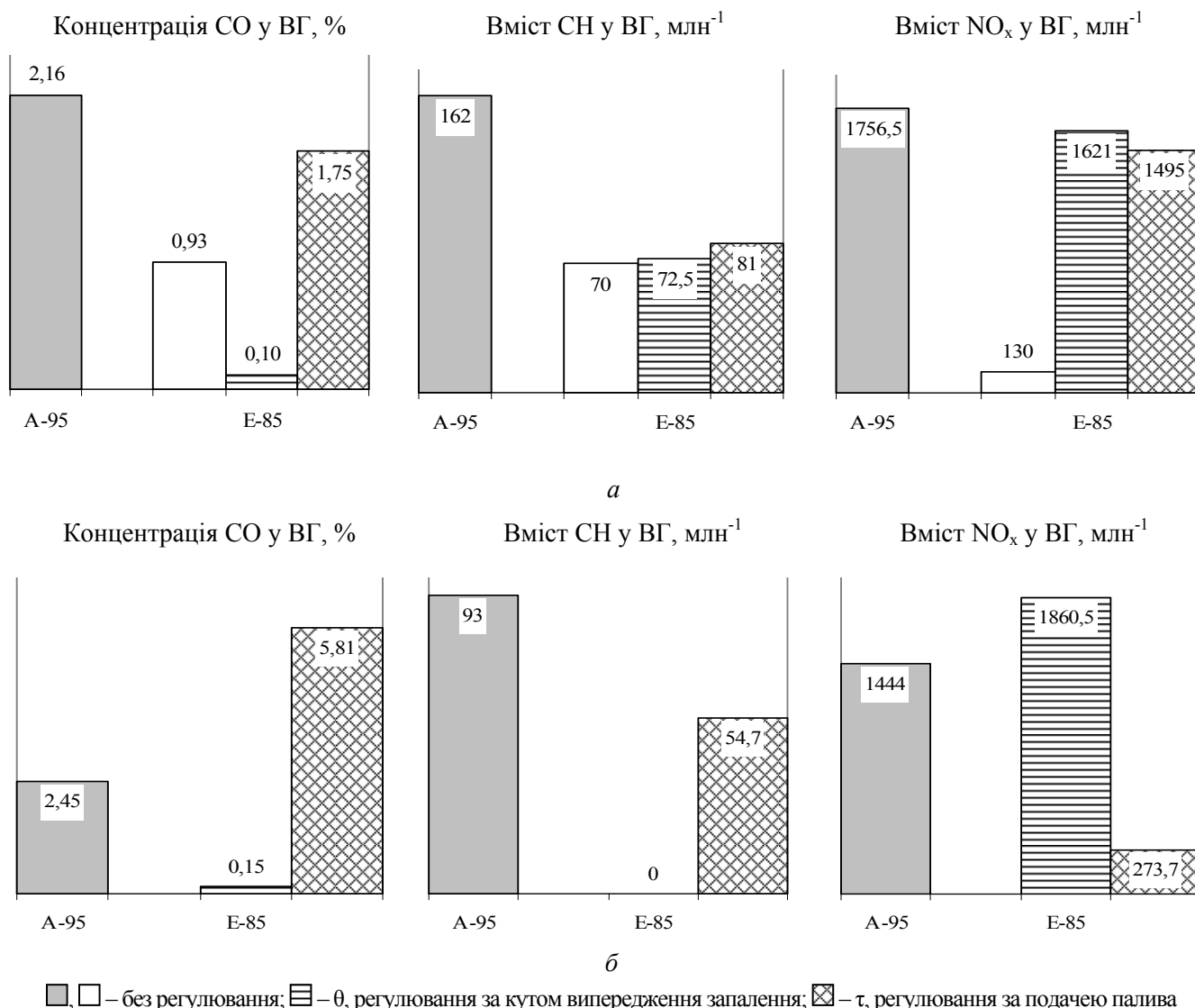
Порівняно з бензиновими двигунами двигуни, що працюють на етанолі, викидають у повітря менше монооксиду (СО) й діоксиду (СО<sub>2</sub>) вуглецю; рівні викидів вуглеводнів (СН), неметанових вуглеводнів знаходяться на тому ж рівні, або навіть нижче; оксидів азоту (NO<sub>x</sub>) приблизно такі самі, або нижчі.

У результаті стендових випробувань, проведених в Інституті проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України (м. Харків), встановлено, що при роботі двигуна на паливі Е-85 істотно знижується токсичність відпрацьованих газів порівняно з його роботою на бензині: у викидних газах двигуна в режимі максимального крутного моменту в 2 рази зменшуються концентрації СО і С<sub>n</sub>Н<sub>m</sub>, у режимі максимальної потужності більш, як у 10 разів, знижується вміст вуглеводнів С<sub>n</sub>Н<sub>m</sub>, більш ніж в 5 разів – вміст оксидів азоту NO<sub>x</sub>.

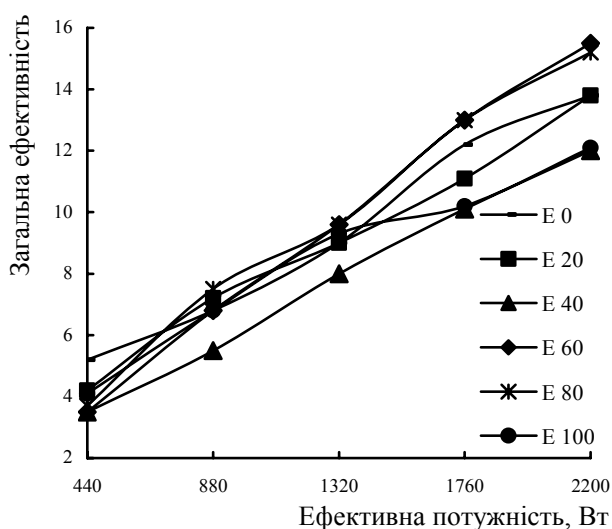
Рис. 3 ілюструє токсичність відпрацьованих газів (ВГ) автомобіля під час роботи двигуна на товарному автомобільному бензині А-95 і біологічному моторному паливі Е-85.

**Потужнісні характеристики біопалива.** Теплотворна здатність етанолу приблизно на 40 % нижча, ніж бензину [6], тому вважають, що для досягнення такої ж потужності двигуна під час роботи на етанольному паливі витрати палива автомобілем за однакового пробігу мають бути збільшені. Однак загальна ефективність використання палива визначається як його теплотворною здатністю, так і ефективною потужністю двигуна, тому оптимізацією роботи двигуна й використанням позитивних властивостей етанолу коефіцієнт корисної дії (ККД) можна підвищити, тобто знизити витрати палива.

ККД двигуна, що працює на спиртовому паливі, вищий за ККД двигуна, що працює на бензині, в усьому діапазоні робочих сумішей, тому питома витрата енергії на одиницю потужності знижується. Загальна ефективність палива поступово зростає зі збільшенням вмісту в ньому етанолу (рис. 3) [7].



**Рис. 3.** Показники токсичності відпрацьованих газів двигуна MeM3-307.1 під час роботи на бензині А-95 і біологічному моторному паливі Е-85: а – режим номінального крутного моменту ( $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$ ); б – режим максимального крутного моменту ( $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$ )

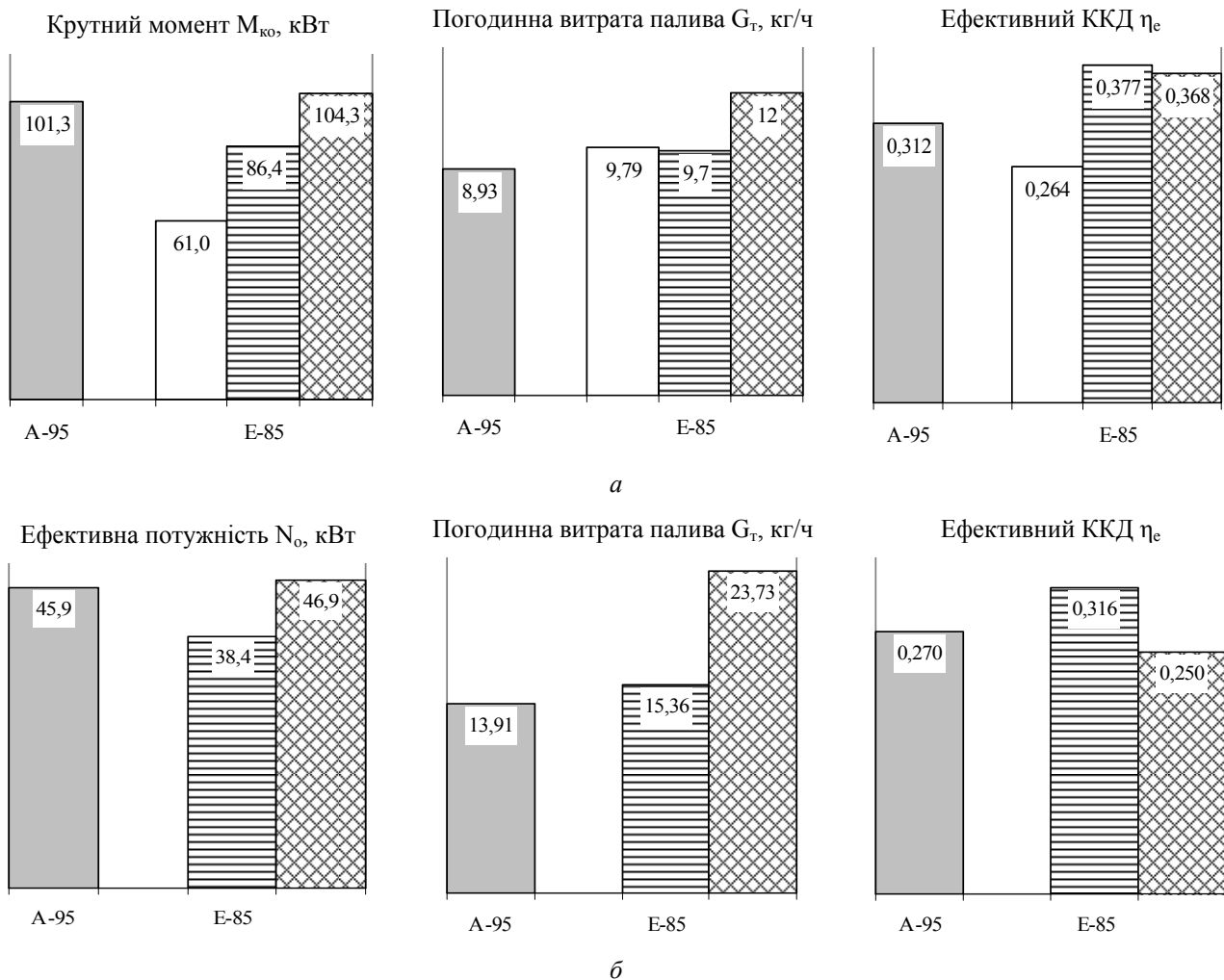


**Рис. 4.** Залежність загальної ефективності палива з різним вмістом етанолу від ефективної потужності двигуна

У ході порівняльних стендових випробувань за зовнішньою швидкісною характеристикою двигуна MeM3-307.1, що працював на бензині А-95 і біопаливі Е-85, визначено режими, які відповідають частотам обертання колінвала за максимального крутного моменту ( $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$ ) і номінальної потужності ( $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$ ) (рис. 4).

За режиму максимального крутного моменту  $3200 \text{ хв}^{-1}$  двигун, що працював на паливі Е-85, порівняно з його роботою на бензині А-95, досяг 65 % крутного моменту без проведення регулювань, 85 % – з регулюванням за кутом випередження запалення та 103 % – крутного моменту з регулюванням за тривалістю впорскування. Ефективний ККД для всіх режимів роботи на паливі Е-85 вищий, ніж при роботі на бензині А-95.

Згідно з отриманими результатами розроблене моторне біопаливо Е-85 за експлуатаційними показниками перевершує традиційне вуглеводневе па-



**Рис. 5.** Порівняльні показники двигуна MeM3-307.1 при роботі на товарному автомобільному бензині Аи-95 та біопаливі E-85: а – режим максимального крутного моменту ( $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$ ), б – режим номінальної потужності ( $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$ )

ливо (бензин) і придатне для використання у наявних бензинових автомобільних двигунах без істотного їх переобладнання.

1. Кустовська А.Д., Іванов С.В., *Альтернативні палива*, Київ, НАУ, 2007.
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. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф., *Функциональные производные фуллере-*

*нов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине*, Иваново, Иван. гос. ун-т, 2010.

5. Полункин Е.В., Каменева Т.М., Пилявский В.С. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 70–74.
6. Баранник В.П., Емельянов В.Н., Макаров В.В. и др., *Этиловый спирт в моторном топливе*, Москва, ООО “РАУ-Университет”, 2005.
7. Ansari F.T., Verma A.P., Choube A., *IJERT*, 2012, **5** (1).

Надійшла до редакції 20.11.2012 р.



## Эксплуатационные свойства альтернативных моторных топлив на основе оксигенатов

*В.С. Пилявский<sup>1</sup>, О.А. Гайдай<sup>1</sup>, К.А. Кирпач<sup>1</sup>, Е.В. Полункин<sup>1</sup>,  
П.А. Трошин<sup>2</sup>, В.П. Мараховский<sup>3</sup>*

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

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН,  
Россия, 143432 Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1;  
тел.: (495) 785-70-46; e-mail: diricp@icp.ac.ru*

<sup>3</sup>*Институт проблем машиностроения (ИПМаш) им. А.Н. Подгорного НАН Украины,  
Украина, 61046 Харьков, ул. Д. Пожарского 2/10;  
тел. (0572) 94-55-14; e-mail: matcevit@ipmach.kharkov.ua*

Исследована противозадирная эффективность смесевых моторных топлив. Установлено, что она изменяется линейно с повышением концентрации оксигенатных добавок вследствие взаимной молекулярной растворимости оксигенатных компонентов топлива, а производные фуллерена, введенные в микроколичествах в состав моторных топлив, существенно (в 3–5 раз) повышают противозадирные свойства углеводородных и этанольных топлив. В результате стендовых испытаний установлено, что при работе двигателя на топливе E-85 существенно снижается токсичность отработанных газов по сравнению с их токсичностью при работе на бензине. Выявлено, что эффективный коэффициент полезного действия двигателя при всех режимах работы на биоэтанольном моторном топливе E-85 выше, чем при работе на бензине.

## Service properties of alternative motor oxygenates-based fuels

*V.S. Piljavsky<sup>1</sup>, O.A. Gaidaj<sup>1</sup>, K.A. Kyrpach<sup>1</sup>, E.V. Polunkin<sup>1</sup>,  
P.A. Troshin<sup>2</sup>, V.P. Marakhovsky<sup>3</sup>*

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

<sup>2</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS,  
Acad. Semenov avenue, 1, Chernogolovka the Moscow Region, 142432 Russia*

<sup>3</sup>*A.N. Podgorny Institute for Mechanical Engineering Problems, NAS of Ukraine,  
2/10 Dm. Pozharsky Str., Kharkiv, 61046, Ukraine,  
Tel.: (0572) 94-46-35; e-mail: matcevit@ipmach.kharkov.ua*

It has been investigated the extreme-performance mixed motor fuels. It has been found that the anti-wear performance of mixed motor fuels varies linearly with increasing concentration of oxygenate additives, which is the result of mutual solubility of the molecular components of fuel oxygenate; the fullerene derivatives when administered in trace amounts in the motor fuels can significantly increase, 3–5 times, antiwelding properties of hydrocarbon and ethanol fuels. Based on the bench tests it has been found that the engine fuel E-85 reduces essentially the emissions toxicity as compared to the gasoline. It has been found that the effective coefficient of performance (COP) for all modes is higher for bioethanol motor fuel E-85 than for petrol.

**XXVII наукова конференція  
з біоорганічної хімії та нафтохімії  
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії  
НАН України**

Київ

21–22 березня 2012 р.

**ТЕЗИ**

УДК 41.64:541.124.7:547.315.2

© 2012

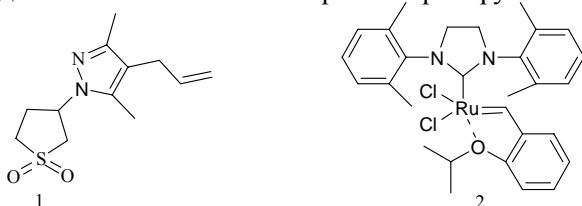
**Функціоналізація нових похідних  
3,5-диметилпіразолу реакціями крос-метатезису**

***В.М. Головатюк, Ю.В. Безуглий, В.І. Кашиковський***

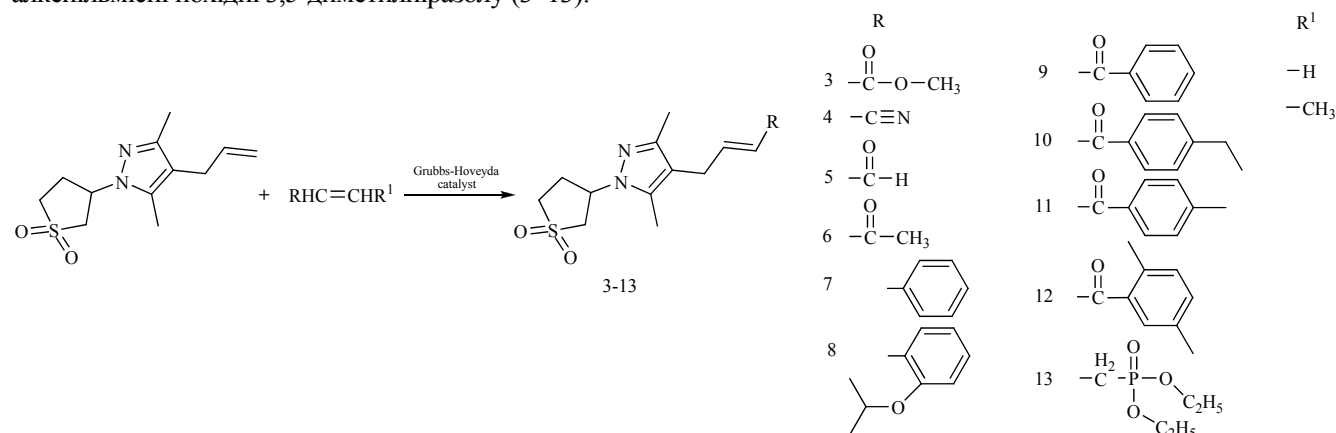
*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ органічного та нафтохімічного синтезу*

Багато похідних піразолу застосовують у фармакології як протизапальні, жарознижувальні та знеболювальні препарати. Деякі піразоли виявляють гербіцидну та інсектицидну активність. Це зумовлює актуальність пошуку шляхів отримання нових піразолвмісних сполук, які можуть виявитись потенційно біологічно активними речовинами.

Ми вивчили можливості функціоналізації нового алілпохідного диметилпіразолу (1) за допомогою реакцій крос-метатезису під дією синтезованого нами вперше в Україні рутенійкарбенового каталізатора Грabbса–Ховейди (2).



Крос-партнерами вибрано олефіни з функціональними групами, які за потреби, в подальшому можуть бути трансформовані у спиртові, аміно- та карбоксильні групи, що найчастіше входять до складу молекул біологічно активних сполук. У результаті проведених досліджень ми з високим виходом синтезували нові функціоналізовані алкенілвмісні похідні 3,5-диметилпіразолу (3–13):



Структуру синтезованих сполук підтверджено даними спектроскопії ЯМР <sup>1</sup>H. Встановлено, що всі вони без винятку є E-ізомерами.

Таким чином встановлено, що реакції крос-метатезису можна успішно застосовувати для функціоналізації алілпіразолу зі збереженням подвійного зв'язку в ланцюзі замісника, який в разі потреби також може бути функціоналізований. Це забезпечує перспективність отриманих похідних як потенційно біологічно активних сполук або напівпродуктів для їх синтезу.

## Дослідження фізико-хімічних властивостей моторних палив з високим вмістом біоетанолу

*О.О. Гайдай, С.О. Зубенко, Т.М. Каменєва, В.С. Пилявський, Є.В. Полункін*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

Одним із варіантів вирішення проблеми отримання високоякісних автомобільних палив може бути застосування біопалив із високим вмістом етанолу.

З метою ліквідації недоліків використання біопалив ми розробили рецептуру, оптимізували компонентний і концентраційний склад й напрацювали дослідну партію моторного біопалива Е-85 (спільно з ТОВ "Техінсервіс", Київ).

Вивчено вплив різних присадок і добавок на тиск насиченої пари (ТНП) і пускові властивості біоетанольних моторних палив. Оптимізовано хімічний склад біопалива Е-85 з урахуванням значень ТНП і точки задиру палива.

Проведено розширені моторні випробування розробленого моторного біопалива Е-85 на базі ПМаш НАН України (м. Харків). Встановлено, що в разі регулювання найвигіднішого кута випередження запалення й тривалості впорскування на режимі номінальної потужності двигун на паливі Е-85 розвинув потужність відповідно 83,4 і 103,3 % порівняно з потужністю, отриманою на бензині А-95. Ефективний ККД на всіх режимах під час роботи двигуна на біоетанольному моторному паливі Е-85 вищий, ніж на бензині.

При роботі двигуна на паливі Е-85 токсичність відпрацьованих газів істотно зменшувалась у порівнянні з роботою на бензині: більш ніж у 2 рази зменшувались концентрації СО та  $C_nH_m$ , а за режиму максимальної потужності – у 3 рази знижувався вміст оксидів азоту  $NO_x$ .

## Технологія "GEO TUBE" як один зі шляхів ліквідації загрози екологічної катастрофи на Бортницькій станції аерації

*В.О. Євдокименко, В.І. Кашиковський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ органічного та неорганічного синтезу*

Бортницька станція аерації (БСА) має найбільші очисні споруди на території України, на ній щодоби очищується близько 1 млн м<sup>3</sup> стічних вод. Станція, збудована в 1960-х роках, на сьогодні неспроможна забезпечити ні якісного водоочищення, ні утилізації накопичених осадів. Ми пропонуємо комплексне вирішення проблеми зневоднення осадів і подальшою їх утилізацією шляхом газифікації.

Для пришвидшення водовіддачі осад обробляли флокулянтном або коагулянтном, фільтрували крізь геотекстильний матеріал. Такий підхід дав змогу за першу добу отримати 80 % води у фільтраті, а в результаті висушування в природних умовах протягом 2 тижнів кількість вологи в осаді зменшувалась до 90 %. Подальше зневоднення рекомендуємо проводити із застосуванням теплогазогенератора.

Таке технологічне рішення, по-перше, уможливить зневоднення й переробку мулів і осадів, що надходять на БСА та накопичені на мулових полях; по-друге, дасть змогу використовувати зневоднені осад як відновлювальні джерела енергії з мінусовою вартістю, що гарантуватиме енергобезпеку БСА й повну незалежність від ціни енергоносіїв; по-третє, мулові карти, які не заповнюватимуться мулом, не впливатимуть негативно на навколишнє середовище, перестануть бути загрозою екологічних катастроф цієї території.

## Підвищення динамічної міцності біоетанольного моторного палива в результаті обробки ультразвуком

*С.О. Зубенко, В.С. Пилявський, О.О. Гайдай, Є.В. Полункін*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

З розвитком автомобільної техніки виробники двигунів внутрішнього згорання дедалі частіше віддають перевагу інжекторному типу введення палива в двигун. Така система введення палива характеризується високими тисками його впорскування й додатковими елементами паливного насоса, що змащуються безпосередньо паливом. Через незадовільні мастильні властивості насос зношується і виходить з ладу.

Порівнянням альтернативних (етанольних) і сучасних палив із традиційними було виявлено їх досить низькі протизношувальні властивості, що не може не відбитися на роботі паливного насоса.

Одним із методів часткового поліпшення цих характеристик є обробка ультразвуком. Вплив ультразвуку частотою 22 кГц (на УЗДН-А) на протизношувальні властивості досліджено на чотирикульковій машині тертя.

При обробці неполярних рідин (*n*-гептан, ізооктан) ефект підвищення протизадирних властивостей не виявлено. За обробки полярних рідин (абсолютизований етанол) критично збільшувалось навантаження до задиру в 1,5 раза, а в разі домішування до етанолу спиртів  $C_3-C_5$  цей показник зростав у 2 рази порівняно з вихідними значеннями для рідин без обробки.

УДК 662.753+665.662.2

## Очищення трансформаторної оливи контактним методом із застосуванням кавітації

*С.О. Зубенко, Є.В. Полункін*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

На сьогодні для очищення відпрацьованих енергетичних олив нафтового походження широко застосовують установки з перколяційною схемою очищення, за якої оливу прокачують крізь шар гранульованого адсорбенту. При цьому потенціал адсорбенту використовується не повністю (накопичення забруднювача на поверхні гранул, утворення промивних каналів у шарі гранул тощо), наслідком чого є неефективність роботи зазначених установок.

Для реалізації оптимального перемішування суспензії (подрібнений адсорбент (палигорськіт) – відпрацьована олива) було застосовано змішувач з ефектом кавітації, пов'язаний з турбулентністю потоку між роторною і статорною частинами кавітатора. Крім кращого перемішування, отримано ще низку корисних ефектів: додаткову активацію поверхні адсорбенту, що забезпечує кращу сорбцію забруднювача, саморозігрів середовища внаслідок кавітаційної дії.

У такий спосіб вдалося добитися більшої селективності адсорбенту до забруднювача, менших втрат очищеної оливи. На побудованій установці очищення відпрацьованих нафтових олив з кавітаційним змішувачем відпрацьовано технологічні режими, виявлено ефективне очищення оливи за температури до 40 °С.

Відпрацьована трансформаторна олива, що була очищена на цій установці, відповідає всім вимогам до свіжої оливи Т-1500 згідно з СОУ-Н-ЕЕ 43.101:2009.

## Екзомодифіковані фулерени як багатофункціональні присадки до нафтопродуктів і біопалив

*К.О. Курпач<sup>1</sup>, Є.В. Полункін<sup>1</sup>, В.С. Пилявський<sup>1</sup>, П.А. Трошин<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ гомогенного каталізу і присадок до нафтопродуктів*

*<sup>2</sup>Інститут проблем хімічної фізики РАН*

Фулерени як багатофункціональні присадки до нафтопродуктів здатні поліпшувати деякі їх властивості: антиокиснювальні, протизношувальні, низькотемпературні, антистатичні.

Нині дуже актуальною є проблема поліпшення протизношувальних, зокрема протизадирних, властивостей очищених від гетероорганічних сполук моторних палив нафтового походження та біопалив на основі спиртів.

Ми досліджували вплив екзомодифікованих хлор- та азотпохідних фулеренів на протизадирні властивості бензилового спирту. Встановлено немонотонний, екстремальний характер поліпшення протизадирних властивостей спиртових розчинів залежно від кількості приєднаних груп в екзомодифікованих фулеренах. Найефективнішу дію серед протестованих фулеренових похідних виявляють сполуки із середньою кількістю приєднаних груп. Для хлорвмісних  $C_{60}Cl_n$  вони поліпшуються в ряду  $n = 6 < n = 28 < n = 12$ , а для азотвмісних  $C_{60}[C_nH_mN_k]_x$  – за кількості приєднаних груп  $x$  у ряду  $x = 14 < x = 6 < x = 8$ .

Показано, що екзоподібні фулерену  $C_{60}$  виявляють ефективну дію як протизадирні присадки до моторних палив за масових концентрацій на порядок менших, ніж традиційні металокомплексні присадки.

УДК 541.127:547.689

## Антиокиснювальні властивості органорозчинних полізаміщених похідних фулерену $C_{60}$

*Р.С. Жила<sup>1</sup>, Є.В. Полункін<sup>1</sup>, Т.М. Каменєва<sup>1</sup>, П.А. Трошин<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

*<sup>2</sup>Інститут проблем хімічної фізики РАН*

Ми вперше дослідили антиокисдантну активність полізаміщених похідних фулерену  $C_{60}$  за модельних умов радикально-ланцюгового окиснення бензилового спирту залежно від ступеня функціоналізації, положення і природи функціональних груп у вуглецевому каркасі.

У роботі використано екзомодифіковані фулерени: поліхлоровані  $C_{60}Cl_n$  ( $n = 6, 12, 18$ ); фторовані  $C_{60}F_{48}$ ,  $C_{60}(OC_xH_yF_z)_{12}$ ; азотвмісні  $C_{60}(NR)_n$  ( $n = 6, 8, 14$ ).

Виявлено немонотонність змін констант швидкості стехіометричного обриву ланцюгів ініційованого окиснення бензилового спирту по пероксильних радикалах хлорвмісними фулеренами залежно від ступеня їх хлорування. Найефективнішим інгібітором окиснення виявився  $C_{60}Cl_{12}$ .

Встановлено, що фторвмісні фулерени стехіометрично обривають ланцюги окиснення бензилового спирту, взаємодіючи з алкільними й пероксильними радикалами. Фулерен  $C_{60}(OC_xH_yF_z)_{12}$  виявляє антиоксидантну активність на рівні відомого промислового акцептора пероксильних радикалів 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу (Іонол).

Вперше продемонстровано реалізацію каталітичного обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту азотвмісними екзоєдральними фулеренами. Визначено бруто-стехіометричні коефіцієнти ( $f > 16$ ) та константи швидкості обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту по алкільних і пероксильних радикалах.

## Оцінка коксових відкладень на дезактивованих у перетворенні *n*-гексану цеолітах

*С.В. Коновалов, К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, В.В. Іваненко, Л.К. Патриляк*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ каталітичного синтезу*

На дезактивованому в перетворенні *n*-гексану (500 °С) цеоліті НЦВМ методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу нещодавно зафіксовано явище коливального руху коксу із зовнішньої поверхні вглиб поруватої структури цеоліту й навпаки. Запропоновано теоретичне трактування цього явища на основі відмінності фундаментальних термодинамічних характеристик вуглецю в масивному стані та у вигляді кластерів.

З метою поглиблення розуміння зазначеного явища досліджено дезактивовані за тих же умов зразки НУ і НМ.

Визначено, що загальний вміст коксу у НУ склав 8 % мас. і за такої кількості вуглистих відкладень на даному зразку коливальної поведінки не спостерігалось. Кількість утвореного коксу на цеоліті НМ становила 2,5 % мас., була близькою до вмісту коксу на дослідженому раніше цеоліті НЦВМ, і для зразка НМ спостерігалось коливальна динаміка коксу.

Отже, явище коливального руху коксу характерне для зразків, ступінь закоксованості яких не перевищує певного рівня. Очевидно, що за надмірної заповненості поруватої структури цеоліту коксом, можливості для проникнення останнього всередину пор обмежені. Не виключено, що є й нижня межа закоксованості, коли вуглистих відкладень недостатньо для покриття зовнішньої поверхні цеолітних кристалів суцільним шаром, тоді феномен коливальності теж не проявлятиметься.

УДК 547.722.2

## Роль активированной воды в процессе получения фурфурола

*Д.С. Каменских, В.И. Каишковский*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
отдел органического и нефтехимического синтеза*

Работа посвящена вопросу переработки биомассы, содержащей значительное количество пентозанов, в соединение фуранового ряда – фурфурол. Цель исследований заключалась в замене классического катализатора гидролиза – кислоты – на активированную воду, которая дает возможность устранить существующие недостатки кислотной гидролизной технологии.

Активированную воду готовили в специально созданном электроактиваторе. Активацию водного раствора соли осуществляли приложением разности потенциалов к электродам от блока питания с одновременным контролем рН и редокс-потенциала среды. Установлено, что для приготовления активированной воды с низким значением рН необходимы растворы солей, в состав которых входят анионные остатки сильных минеральных кислот. Показано также, что солевой раствор после активации имеет достаточно большой релаксационный эффект и в течение 10 сут способен сохранять значения рН и редокс-потенциала с незначительными изменениями.

Проведены сравнительные каталитические исследования активированной воды и соляной кислоты при одинаковых значениях рН соответствующих растворов. По выходу фурфурола установлено, что активированная вода в 1,5 раза интенсивнее ведет процесс гидролиза.

Показано, что при осуществлении циркуляции активированной воды через слой пентозансодержащего сырья выход фурфурола повышается в 2 раза.

УДК: 616:579.61

© 2012

## QSAR-моделирование ингибиторов фарнезилдифосфатсинтазы и изучение их антимикотической активности

*И.Н. Коперник, В.В. Ковалишин, Л.А. Метелица, В.В. Прокопенко*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
отдел медико-биологических исследований*

С целью поиска новых соединений с потенциальной антиканцерогенной активностью выполнены дизайн и экспериментальная проверка результатов QSAR-прогнозирования эффективных ингибиторов фарнезилдифосфатсинтазы (ФДС) в группе новых синтезированных азотсодержащих бисфосфонатов (АБФ).

Методом искусственных нейронных сетей построена прогнозирующая модель. На основе выборки ингибиторов ФДС создано 10 моделей. Восемь соединений, для которых QSAR-моделью предсказана высокая ингибирующая активность, синтезированы в отделе тонкого органического синтеза ИБОНХ НАН Украины.

Изучение антифунгальной активности АБФ проводили против гриба *Candida albicans* (M885 ATCC 10231). Фунгистатический эффект оценивали диско-диффузионным методом на твердой питательной среде по величине зон задержки роста культуры *Candida*. В качестве референс-препарата использовали антигрибковый препарат "Флуконазол".

Активность двух из восьми исследованных соединений (MS-6 и MS-10) существенно превышала эффект флуконазола. Предполагается, что высокая фунгистатическая активность MS-6 и MS-10 связана со способностью АБФ ингибировать ФДС грибов.

УДК 577.125.53

## Роль сигнальних шляхів саліцилової кислоти у регуляції балансу ліпофільних антиоксидантів

*Т.А. Калачова, О.М. Яковенко, С.В. Кретинін, В.С. Кравець*

*Институт біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ молекулярних механізмів регуляції метаболізму клітини*

Саліцилова кислота в рослинному організмі виконує низку регуляторних і сигнальних функцій, однак найповніша її роль виявляється за дії стресових факторів різної природи. Серед механізмів, що залучаються до реалізації протекторної ролі саліцилової кислоти в організмі рослин є регуляція рівня продукування активних форм кисню (АФК) в умовах стресу, а саме: підтримання вмісту ендогенних АФК на рівні, необхідному для індукції захисних реакцій та експресії відповідних генів із запобіганням ушкоджувального впливу активних радикалів. Показано, що рослини арабідопсису, дефектні за геном GDP-манозопірофосфорилази – ключового ферменту біосинтезу аскорбінової кислоти (*vtc1*) – мають підвищений рівень  $\alpha$ - та  $\gamma$ -токоферолів у фотосинтетичних тканинах за нормальних умов і після дії екзогенної саліцилової кислоти. Водночас рослини, дефектні за транскрипційним фактором NPR1, що є основним регулятором експресії саліцилат-індукованих PR-генів, демонстрували зниження рівня  $\alpha$ -токоферолу за дії саліцилової кислоти, що свідчить про активацію NPR1 – незалежних регуляторних шляхів. У свою чергу, обробка вегетативної частини рослин на стадії цвітіння спричинювала підвищення вмісту токоферолів і фенольних антиоксидантів (у тому числі флавоноїдів) у насінні, що формувалось. Отже, виявлено чітку взаємозалежність між вмістом токоферолів у листках арабідопсису та функціонуванням аскорбатної антиоксидантної системи, а також залучення сигнального каскаду саліцилової кислоти до регуляції вмісту токоферолів, що забезпечує захист клітинних мембран від окиснення разом зі збереженням їх функціональності.

## Синтез амінокислотних похідних формонетину і кладрину

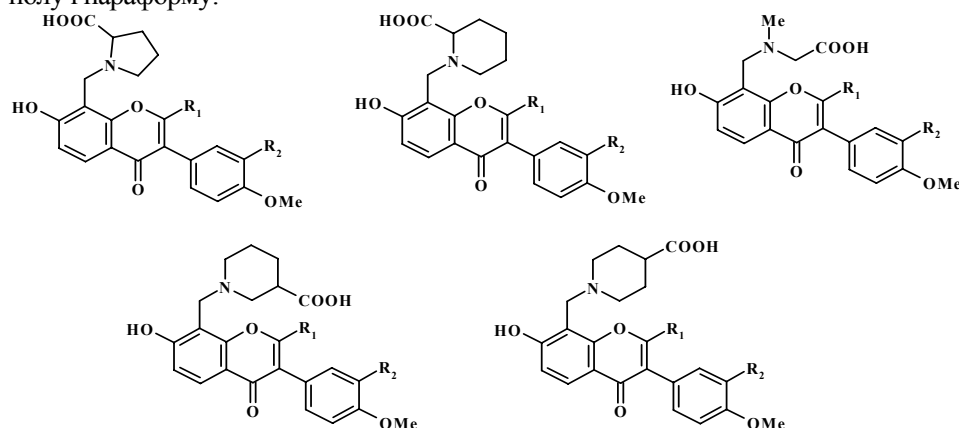
Г.П. Мруз<sup>1</sup>, О.Д. Федоряк<sup>1</sup>, С.П. Бондаренко<sup>2</sup>, М.С. Фрасинюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,

<sup>2</sup>Національний університет харчових технологій

Метою роботи було введення в молекули природних ізофлавонів залишків амінокислот для поліпшення проникності подібних сполук крізь клітинні мембрани й підвищення їх біодоступності.

Ми вивчили реакцію Манніха природних ізофлавонів за участю *N*-заміщених амінокислот – *L*-проліну, саркозину, піперидин-карбонових кислот, запропонували метод амінометилування із застосуванням абсолютного етанолу і параformу.



Структура синтезованих сполук,  
( $R_1 = \text{H, Me}$ ;  $R_2 = \text{H, OMe}$ )

Таким чином ми синтезували низку нових амінокислотних похідних формонетину і кладрину, наявність основної та кислотної груп у молекулах яких розширила можливості вивчення їх біологічної активності. Запропоновану нами методу амінометилування ізофлавонів з невисокою розчинністю можна використати для синтезу амінокислотних похідних інших природних сполук.

## Синтез і властивості нанокompозитів поліаніліну з $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Ю.В. Носков, О.А. Пуд

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ хімії функціональних матеріалів

Останнім часом значний інтерес викликають гібридні нанокompозити електропровідних полімерів, оскільки їх можна використовувати як наповнювачі в матеріалах антистатичного та електромагнітного захисту, наноносії для доставки біоактивних сполук у медицині та біології, каталітичні матеріали тощо. Значні перспективи мають нанокompозити поліаніліну з магнітними наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Ми отримали такі наноматеріали методом хімічної окиснювальної полімеризації аніліну у водно-кислотному середовищі за наявності диспергованих наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Як допант для поліаніліну обрано додецилбензолсульфо-кислоту, яка одночасно є пластифікатором поліаніліну й поліпшує його сумісність з іншими матеріалами. Процес полімеризації контролювали потенціометрично. Це дало змогу відстежити його кінетику та встановити, що зі зниженням температури реакційного середовища ефективність реакції зростає через зменшення кількості різних реакцій обриву макромолекул, яка збільшується.

Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що отримані композити мають будову типу ядро-оболонка, де ядро – це сферичні наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а оболонка – поліанілінова сіль на їх поверхні. Встановлено склад отриманих композитів, визначено вихід поліаніліну, який виявився доволі високим – від 65 до 95 %. Термогравіметричним аналізом виявлено, що всі отримані композити починають помітно розкладатися за температур понад 300 °С, тобто їх термостабільність цілком достатня для переробки в промисловості термічними методами.



## Порівняльна характеристика гомогенно- та гетерогенно-каталітичної переестерифікації ріпакової олії етанолом

*М.В. Охріменко, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ каталітичного синтезу*

На сьогодні світове промислове виробництво біодизельного палива представлено технологіями, які ґрунтуються на метанолізі олій та гомогенно-каталітичному проведенні процесу із застосуванням переважно лужних каталізаторів. На цьому етапі найперспективнішими напрямками є перехід від метанольної технології отримання біодизелю до етанольної, що уможливить переведення процесу на повністю відновлювану сировинну базу, та заміна розчинних каталізаторів на тверді.

Ми розробили гомогенно- та гетерогенно-каталітичні технологічні схеми отримання біодизельного палива з етанолу та олії, в яких досягається самочинне розділення естерової та гліцеринової фаз. У гомогенній технології (15–60 °С, 0,1 МПа, 1 год, етанол спеціальної підготовки) застосовано традиційний лужний каталізатор, у гетерогенній (180–200 °С, ~ 2 МПа, 24 год, товарний етанол-ректифікат) – новий твердий каталізатор. Об'єднує обидві технології відсутність енергоємної стадії відгонки неперетвореного надлишкового етанолу з готового продукту. На дослідних установках за кожною технологією напрацьовано представницькі партії етилових естерів жирних кислот. За моторними та енергоекологічними характеристиками ці продукти близькі один до одного, незважаючи на значні відмінності технологій їх виготовлення. За енергетичними показниками отримані біодизельні палива дещо (в межах 1–8 %) поступаються мінеральному паливу підвищеної якості, а в екологічному плані – істотно його переважають.

УДК 66.01.002.2.661.51

## Переваги використання методів диспергування та механохімічної активації каталізатора для отримання синтетичних моторних палив із синтез-газу

*Н.Ю. Хімач<sup>1</sup>, Є.В. Полункін<sup>1</sup>, І.М. Глікіна<sup>2</sup>,  
Є.В. Шелудько<sup>1</sup>, В.В. Кременецький<sup>3</sup>, С.А. Шериньов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

*<sup>2</sup>Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В. Даля,  
Україна, м. Северодонецьк*

*<sup>3</sup>Технічний центр НАН України, Київ*

Нині відпрацьовуються процеси виготовлення синтетичних палив через стадію утворення оксигенатів (диметилового етеру або спиртів C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>). Застосування оксигенатів дає змогу скоротити витрату нафти на виробництво товарного бензину. Відомо багато способів отримання оксигенатів конверсією синтез-газу, проте більшість із них здійснюються за жорстких умов (високі температура і тиск), що значно збільшує їх собівартість.

Проте відомі шляхи синтезу палива з використанням нанодисперсних частинок каталізатора, що дає змогу впливати на кінетику, вихід і термодинаміку хімічних реакцій. Запропоновано застосовувати дрібнодисперсну каталітичноактивну речовину без носія у стані аерозолі (АС – Aerosol Catalysis). Основою АС є поєднання в реакційному об'ємі (*in situ*) таких стадій: каталітична реакція, синтез наночастинок, їх механохімічна активація.

Ми провели початкові експериментальні дослідження конверсії синтез-газу в умовах АС (каталізатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; P = атм; 5–6 Гц) і показали можливість утворення вуглеводнів різного складу та метанолу й етанолу з переважним синтезом останнього. У процесі синтезу зафіксоване також утворення з асиметричних наночастинок каталізатора його гармонійних симетричних структур.

## Памяти доктора технических наук Степанова А.В.

(08.09.1934 – 18.07.2012)



18 июля 2012 г. на 78 году ушел из жизни известный ученый в области теплоэнергетики и нефтехимии доктор технических наук Анатолий Васильевич Степанов.

А.В. Степанов родился в г. Хабаровске 8 сентября 1934 г. В 1953 году поступил в Киевский политехнический институт на теплотехнический факультет, после окончания которого с 1958 года работал инженером, а затем – младшим научным сотрудником Института газа АН УССР.

В 1963 году Анатолий Васильевич поступил в аспирантуру Института газа по специальности “Химическая технология топлив и газа”, а в 1967 году успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему “Теплообмен в процессах пиролиза углеводородов”. С 1988 года работал в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (Отделении нефтехимии ИНФОРУ НАН Украины) на должностях старшего научного сотрудника, ведущего научного со-

трудника, заведу заведующего отделом и до последнего времени – главного научного сотрудника.

В 1988 году Анатолий Васильевич защитил докторскую диссертацию “Научные основы эффективного использования энергосырьевых ресурсов при переработке углеводородов”, которая стала значительным вкладом в теорию и оказала существенное влияние на практику энергосбережения важнейших химико-технологических процессов.

А.В. Степанов был признанным специалистом в области современных проблем ресурсосбережения и экологии, технологии топлив. Он автор более 200 научных статей, 18 изобретений, 7 монографий. В этих работах изложены научные основы эффективного использования углеводородного сырья в нефтехимических и химических производствах, сформулированы рациональные пути использования сырья и энергоресурсов в производствах таких многотоннажных продуктов нефтехимии, как низшие олефины, ацетилен, аммиак и метанол.

А.В. Степанов внес значительный вклад в решение проблемы получения ряда важнейших химических продуктов из природного газа. Им были разработаны схемы и обоснованы принципы практического применения в Украине и странах СНГ перспективных комбинированных газопаротурбинных установок для тепловых электростанций.

Творческие изыскания А.В. Степанов сочетал с воспитанием и подготовкой молодых ученых – под его руководством защищены 4 кандидатских диссертации, он принимал активное участие в работе ученых советов Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины и Национального авиационного университета Украины, был членом редколлегии ряда научных изданий, в том числе сборника “Катализ и нефтехимия”.

Анатолий Васильевич был необыкновенно светлым и доброжелательным человеком, интересным собеседником, отличался широкой эрудицией и разносторонними интересами. Мы всегда могли рассчитывать на его поддержку.

Добрая память об Анатолии Васильевиче Степанове надолго сохранится в сердцах его учеников, коллег и друзей.

## 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>Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., Белокопытов Ю.В.</i> Синтез из титанаэросила мезопористых систем $TiO_2-SiO_2$ с нанесенным $V_2O_5$ , их физико-химические и каталитические свойства. I. Гидротермальный синтез, кислотные и каталитические свойства $Ti-MCM-41$ в процессе дегидрирования пропана.....	1
<i>Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., Оранская Е.И.</i> Синтез из титанаэросила мезопористых систем $TiO_2-SiO_2$ с нанесенным $V_2O_5$ , их физико-химические и каталитические свойства. II. Получение катализатора $VxOy/H-Ti-MCM-41$ и его свойства в процессе дегидрирования пропана в пропилен.....	11
<i>Шаповал Г.С., Кругляк О.С., Мотронюк Т.И.</i> Электрокаталитические реакции $\alpha$ -липоевой кислоты.....	23
<i>Брей В.В., Сонцев В.М.</i> Этерификация уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокислотном катализаторе Dowex DR-2030.....	30
<i>Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В.</i> Этаноллиз рапсового масла на $MgO-ZrO_2$ -катализаторе с участием <i>n</i> -бутиламина.....	35
<i>Поп Г.С., Беленькая В.И., Бодачевская Л.Ю.</i> Эмульсии и микроэмульсии, стабилизированные олеохимическими поверхностно-активными веществами.....	39
<i>Розальский С.П., Каменева Т.М., Лешина Л.Г., Булко О.В., Тарасюк О.П., Богомоллов Ю.И., Кухарь В.П.</i> Антиоксидантные, антимикробные и трибологические свойства ионной жидкости 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторбората.....	48
<i>Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г., Демиденко М.Н., Манза И.А.</i> Влияние дезактивации внешней поверхности цеолита HY на протекание реакции крекинга кумола.....	55
<i>Волошина Ю.Г., Соломаха В.М., Коновалов С.В., Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Охрименко М.В., Иваненко В.В.</i> Оценка коксовых отложений в цеолитных катализаторах различной структуры дериватографическим методом.....	59
<i>Корж Р.В., Бортышевский В.А., Бурдейный В.Г.</i> Каталитическая газификация водноугольной суспензии при сверхкритическом давлении.....	63
<i>Корж Р.В., Бортышевский В.А., Бурдейный В.Г.</i> Исследование газификации водно-угольной суспензии в присутствии инжектированных гидроксидов при 330–450 °С и 24 МПа.....	70
<i>Шевченко Е.Б., Данилов А.М.</i> Особенности смесевых дизельных топлив.....	76
<i>Жизневский В.М., Федевич Е.В., Цыбух Р.Д., Федевич О.Е.</i> Кинетические закономерности окислительного дегидрирования этилбензола на $Fe_2BiMo_2O_x$ -катализаторе.....	81
<i>Химач Н.Ю., Полункин Е.В.</i> Наноструктурированные катализаторы.....	86
<b>Целевая комплексная программа научных исследований НАН Украины</b>	
<b>“Биомасса как топливное сырье” (“Биотоплива”)</b>	
<b>Раздел 2. Химические технологии получения биотоплив и использование сопутствующих продуктов.....</b>	<b>99</b>
<i>Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Охрименко М.В.</i> Биодизельное топливо на основе этанола и подсолнечного масла.....	100
<i>Поп Г.С., Бодачевская Л.Ю., Железный Л.В.</i> Трансформация триглицеридов и фосфатидов масел аминами: синтез, свойства, применение.....	104
<i>Каменских Д.С., Кашиковский В.В., Матяш Л.П.</i> Солевые катализаторы и активированная вода в процессе получения фурфурола.....	110
<i>Бортышевский В.А., Корж Р.В.</i> Гидротермальная конверсия биомассы в сырье для получения моторных топлив.....	117
<i>Головки Л.В., Ткаченко Т.В., Молодой Д.В., Поважный В.А., Мельничук А.В., Лысухо Т.В., Кухарь В.П.</i> Гидролиз биомассы на твердых нанопористых гибридных катализаторах на основе гетерополикислот.....	126
<i>Брей В.В., Левицкая С.И., Шистка Д.В.</i> Переэтерификация рапсового масла этанолом на твердых кислотах и основаниях.....	134
<i>Стрелко В.В., Федоришин А.С., Ставицкая С.С., Денисович В.А.</i> Синтез и исследование свойств кислотных катализаторов на основе активных углей в реакции переэтерификации растительных жиров.....	137
<i>Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Фальченко З.В., Шевченко В.В.</i> Синтез и исследование функционализированных производных растительных масел как биотопливного сырья и разработка полимерных материалов на их основе.....	143
<i>Коцераба В.А., Левченко О.А., Чихичин Д.Г., Камалов Г.Л.</i> Кинетика переэтерификации триглицеридов подсолнечного и рапсового масел, а также куриного жира спиртами в присутствии едкого натра.....	152
<b>Раздел 3. Технологические и экологические основы производства и использования биотоплив</b>	
<i>Пилявский В.С., Гайдай О.А., Курнач К.А., Полункин Е.В., Трошин П.А., Мараховский В.П.</i> Эксплуатационные свойства альтернативных моторных топлив на основе оксигенатов.....	162
XXVII научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии (тезисы).....	
Памяти д.т.н. Степанова А.В. ....	176
Правила для авторов.....	177

## Зміст

<i>Редькіна А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.М., Білокопитов Ю.В.</i> Синтез із титанаеросилу мезопоруватих систем $TiO_2-SiO_2$ з нанесеним $V_2O_5$ , їх фізико-хімічні та каталітичні властивості. I. Гідротермальний синтез, кислотні і каталітичні властивості $Ti-MCM-41$ в процесі дегідрування пропану .....	1
<i>Редькіна А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.М., Оранська О.І.</i> Синтез із титанаеросилу мезопоруватих систем $TiO_2-SiO_2$ з нанесеним $V_2O_5$ , їх фізико-хімічні та каталітичні властивості. II. Отримання каталізатора $VxOy/H-Ti-MCM-41$ і його властивості у процесі дегідрування пропану в пропілен.....	11
<i>Шаповал Г.С., Крузляк О.С., Мотронюк Т.І.</i> Електрокаталітичні реакції $\alpha$ -ліпоєвої кислоти .....	23
<i>Брей В.В., Сонцев В.М.</i> Етерифікація оцтової та акрилової кислот гідроксіацетоном на сульфокислотному каталізаторі Dowex DR-2030 .....	30
<i>Левицька С.І., Шістка Д.В., Брей В.В.</i> Етаноліз ріпакової олії на $MgO-ZrO_2$ -каталізаторі за участі <i>n</i> -бутиламіну .....	35
<i>Поп Г.С., Біленька В.І., Бодачівська Л.Ю.</i> Емульсії та мікроемульсії, стабілізовані олеохімічними поверхнево-активними речовинами .....	39
<i>Розальський С.П., Каменєва Т.М., Льошина Л.Г., Булко О.В., Тарасюк О.П., Богомолів Ю.І., Кухар В.П.</i> Антиоксидантні, антимікробні і трибологічні властивості йонної рідини 1-октил-3-метил-імідазолій тетрафторборату .....	48
<i>Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г., Демиденко М.М., Манза І.А.</i> Вплив дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту HY на перебіг реакції крекінгу кумолу .....	55
<i>Волошина Ю.Г., Соломаха В.М., Коновалов С.В., Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Іваненко В.В.</i> Оцінка коксових відкладень у цеолітних каталізаторах різної структури дериватографічним методом .....	59
<i>Корж Р.В., Бортишевський В.А., Бурдейний В.Г.</i> Каталітична газифікація водно вугільної суспензії за надкритичного тиску .....	63
<i>Корж Р.В., Бортишевський В.А., Бурдейний В.Г.</i> Дослідження газифікації водно-вугільної суспензії в присутності інжектіваних гідроксилів за умов 330–450 °C і 24 МПа .....	70
<i>Шевченко О.Б., Данилов О.М.</i> Особливості сумішевих дизельних палив.....	76
<i>Жизневський В.М., Федевич Є.В., Цибух Р.Д., Федевич О.Є.</i> Кінетичні закономірності окислювального дегідрування етилбензолу на $Fe_2BiMo_2O_x$ -каталізаторі.....	81
<i>Хімач Н.Ю., Полункін Є.В.</i> Наноструктуровані каталізатори.....	86
<b>Цільова комплексна програма наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (“Біопалива”)</b>	
<b>Розділ 2. Хімічні технології отримання біопалив та використання супутніх продуктів.....</b>	<b>99</b>
<i>Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Охріменко М.В.</i> Біодизельне паливо на основі етанолу та соняшникової олії .....	100
<i>Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Железний Л.В.</i> Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування.....	104
<i>Каменських Д.С., Кашиковський В.І., Матяш Л.П.</i> Сольові каталізатори і активована вода в процесі одержання фурфуролу.....	110
<i>Бортишевський В.А., Корж Р.В.</i> Гідротермальна конверсія біомаси в сировину для виробництва моторних палив.....	117
<i>Головка Л.В., Ткаченко Т.В., Молодий Д.В., Поважний В.А., Мельничук О.В., Лисуха Т.В., Кухар В.П.</i> Гідроліз біомаси на твердих нанопористих гібридних каталізаторах на основі гетерополікислот.....	126
<i>Брей В.В., Левицька С.І., Шістка Д.В.</i> Переестерифікація ріпакової олії етанолом на твердих кислотах та основах .....	134
<i>Стрелко В.В., Федоришин О.С., Ставицька С.С., Денисович В.О.</i> Синтез та дослідження властивостей кислотних каталізаторів на основі активного вугілля в реакції переестерифікації рослинних жирів.....	137
<i>Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Фальченко З.В., Шевченко В.В.</i> Синтез та дослідження функціоналізованих похідних олій як біопаливної сировини та розробка полімерних матеріалів на їх основі.....	143
<i>Коцєруба В.А., Левченко О.О., Чіхичін Д.Г., Камалов Г.Л.</i> Кінетика переестерифікації тригліцеридів соняшникової і ріпакової олій та курячого жиру спиртами у присутності їдконого натру.....	152
<b>Розділ 3. Технологічні та екологічні основи виробництва та використання біопалив</b>	
<i>Пилявський В.С., Гайдай О.О., Кирпач К.О., Полункін Є.В., Трошин П.А., Мараховський В.П.</i> Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів.....	162
XXVII наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії (тези).....	168
Пам’яті д.т.н. Степанова А.В. ....	176
Правила для авторів .....	177

## Contents

<b>Redkina A.V., Konovalova N.D., Khomenko K.N., Belokopytov Yu.V.</b> Synthesis from titanaerosil mesoporous of systems of TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> with supported V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , their physical-chemical and catalytic properties. I. Hydrothermal synthesis, acidic and catalytic properties of Ti-MCM-41 in the process of dehydrogenation of propane.....	1
<b>Redkina A.V., Konovalova N.D., Khomenko K.N., Oranskaya E.I.</b> Synthesis from titanaerosil, of mesoporous systems of TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> with supported V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , physical-chemical and catalytic properties. II. Obtaining of catalyst of V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /H-Ti-MCM-41 and its properties in the processes of dehydrogenation of propane to propylene.....	11
<b>Shapoval G.S., Kruglyak O.S., Motronyuk T.I.</b> Electro-catalytic reactions of α-lipoic acid.....	23
<b>Brei V.V., Sontsev V.M.</b> Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulphoresin Dowex DR-2030 catalyst.....	30
<b>Levitska S.I., Shistka D.V., Brei V.V.</b> Ethanolysis of rapeseed oil on MgO-ZrO <sub>2</sub> catalyst in a participation of <i>n</i> -butylamine.....	35
<b>Pop G.S., Bilenka V.I., Bodachivska L.Ju.</b> Emulsions and microemulsions stabilized by oleochemical surfactants.....	39
<b>Rogalskyi S.P., Kameneva T.M., Lyoshina L.G., Bulko O.V., Tarasyuk O.P., Bogomolov Y.I., Kukhar V.P.</b> Antioxidant, antimicrobial and tribological properties of ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.....	48
<b>Patrylak L.K., Voloshyna Yu.G., Demydenko M.M., Manza I.A.</b> Influence of external surface deactivation of zeolite HY on cumene cracking reaction proceeding.....	55
<b>Voloshyna Yu.G., Solomakha V.M., Konovalov S.V., Patrylak K.I., Patrylak L.K., Okhrymenko M.V., Ivanenko V.V.</b> Estimation of coke deposits in zeolite catalysts of different structure using the derivatography.....	59
<b>Korzh R.V., Bortyshevskyy V.A., Burdeinyi V.G.</b> Catalytic Gasification of Aqueous Coal Suspension under Supercritical Pressure.....	63
<b>Korzh R.V., Bortyshevskyy V.A., Burdeinyi V.G.</b> Gasification of Aqueous Coal Suspension in the Presence of Injected Hydroxyl Groups at 330–450 °C under 24 MPa.....	70
<b>Shevchenko E., Danilov A.</b> Features of mixing diesel fuels.....	76
<b>Zhyznevsky V.M., Fedevich E.V., Tsybukh R.D., Fedevich O.E.</b> Kinetical regulari of the oxidative dehydrogenation ethyl-benzene on Fe <sub>2</sub> BiMo <sub>2</sub> O <sub>x</sub> catalyst.....	81
<b>Khimach N.Ju., Polunkin E.V.</b> Nanostructured catalysts.....	86
<b>Target comprehensive research program of NAS "Biomass as fuel and raw material" ("Biofuels")</b>	
<b>Section 2. Chemical technology of biofuels and the use of by-products.....</b>	<b>99</b>
<b>Patrylak K.I., Patrylak L.K., Okhrymenko M.V., Levterov A.M., Savytskyi B.D., Voloshyna Yu.G., Manza I.A., Ivanenko V.V., Marakhovskiy V.P., Konovalov S.V., Khranovska V.I.</b> Biodiesel fuel on the base of ethanol and sunflower oil.....	100
<b>Pop G.S., Bodachivska L.Ju., Zhelezny L.V.</b> Transformation of triglycerides and phosphatides of oils by amines: synthesis, properties, applications.....	104
<b>Kamenskyh D.S., Kashkovsky V.I., Matyash L.P.</b> Salt catalysts and activated water during the production of Furfurol.....	110
<b>Bortyshevskyy V.A., Korzh R.V.</b> Hydrothermal Conversion of Biomass into Crude for Production of Motor Fuels.....	117
<b>Golovko L.V., Tkachenko T.V., Molody D.V., Povazhnyi V.A., Melnichuk A.V., Lysukho T.V., Kukhar V.P.</b> Biomass hydrolysis onto nanoporous hybrid catalysts on the base of heteropolyacids.....	126
<b>Brei V.V., Levitska S.I., Shistka D.V.</b> Transesterification of rapeseed oil with ethanol over the solid acids and bases.....	134
<b>Strelko V.V., Fedoryshyn O.S., Stavyska S.S., Denisovich V.O.</b> Synthesis and study of properties of acid catalysts in the transesterification of vegetable oils.....	137
<b>Barantsova A.V., Grishchenko V.K., Busko N.A., Falchenko Z.V., Shevchenko V.V.</b> Synthesis and study of functional derivative vegetable oils as biofuel raw materials and development of polymeric materials on their base.....	143
<b>Kotseruba V.A., Levchenko O.A., Chihichin D.G., Kamalov G.L.</b> The kinetics of the sunflower-seed and rapeseed oils and also chicken fat triglycerides transesterification by alcohols in the presence of sodium hydroxide.....	152
<b>Section 3. Technological and ecological basis of production and use of biofuels.....</b>	
<b>Piljavsky V.S., Gaidaj O.A., Kyrpach K.A., Polunkin E.V., Troshin P.A., Marakhovsky V.P.</b> Service properties of alternative motor fuels based on oxygenates.....	162
XXVII bioorganic chemistry and petrochemistry scientific conference (theses).....	168
In memory of Dr. Stepanov A.V.....	176
Regulations for authors.....	177