

Designing and characterization of aqueous microemulsions for metalworking operations

Iu.S. Bodachivskiy, G.S. Pop

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02660, Ukraine; Tel./Fax: (044) 559-60-59*

Eco-favorable water-based microemulsion metalworking fluids were designed with application of oleochemical sulfanes, waste glycerol from biodiesel manufacturing and available co-surfactants. Their characterization has shown that use of sulfanes and waste glycerol, in composition with benzoic, salicylic, or boric acids, facilitates preparation of metalworking fluids, improves their stability and tribological characteristics and enables to reduce energy and material spending.

Any kind of metal mechanical alterations are accompanied by the use of metalworking fluids (MF). These fluids are generally multipurpose materials, which provide removal of metal debris from operation zone, cooling of equipment details, prevention of wear and corrosion during the metalworking. Hence, use of MF increases productivity, accuracy and purity of processing and, in many cases, decreases duration and reduces number of manufacturing steps [1, 2].

Regarding to the chemical composition of MF, they are classified as oil-based and water-based fluids [3]. The first class is usually represented by composition of mineral or vegetable oils with various functional additives, in contrast to the second class, which, generally, are emulsions of oil in water or micellar solutions of surfactants and solubilized synthetic materials in them [4-7]. The last is the most perspective for industrial application due to its lesser toxicity and flammability, better cooler properties and material availability [1, 3, 7]. However, aqueous MF (AMF) has poor stability during storage and worse tribological properties that have significantly limited their use [3]. Thus, designing of stable in time AMF with improved qualities is a common and urgent task of modern industry.

Among the most promising AMF are microemulsions. Microemulsions are superdispersed systems, which contain nanoscale droplets in a bulk phase and, in contrast to macroemulsions, have both thermodynamic and kinetic stability, thus, they are steady in time. This stabilization effect is a consequence of extra-low interfacial tension between water and oil phases that usually is provided by the mixture of surfactants. Selection of surfactants, as well as microemulsion composition, is a difficult target and, for the most times, depends from the terms of use and operation type [1].

There were attempts to apply aqueous microemulsion MF in metalworking operations, which shown both their efficiency and technological disadvantages [1-3]. In spite of high colloid stability, cooler ability and resistance to microbial attack, they consist of expensive materials that make

them noncompeting in the lubricant market [3]. On the other hand, extreme pressure and anti-friction agents, which are generally included in dispersed phase of microemulsions for improving tribological properties of MF, are toxic and heavily biodegraded that considerably complicates their utilization.

Nowadays, in the field of lubricating materials organic polysulfanes occupied a prominent place. These sulfur-rich compounds are effective tribological additives, which interact with metal surface and prevent wear and scoring during processing. Moreover, in contrast to phosphor- or chlorine-containing analogues, polysulfanes have high degree of biodegradation and do not cause harm to the natural environment [8].

The purpose of proposed work is designing and characterization of eco-favorable microemulsion AMV, with application of sulfur-rich additives and available materials.

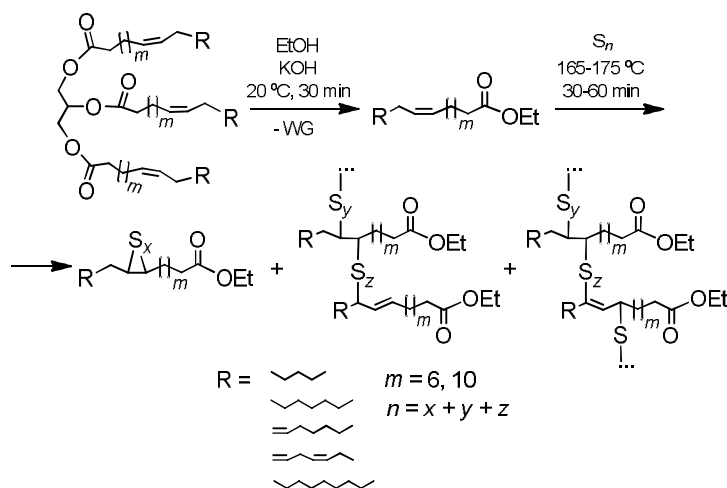
Experimental

For preparation of microemulsion AMF we used following components:

- Nonylphenol ethoxylated with 10 moles of ethylene oxide NP-10 (Chemproduct, Ukraine), as a surfactant;
- Triethanolamine TEA (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany), as a co-surfactant, corrosion inhibitor and inhibitor of bacteriological processes;
- Benzoic, salicylic, boric acids (Chemlaborreactiv, Ukraine), as a co-surfactant and corrosion inhibitor;
- Sulfur-rich fatty acid ethyl esters with 10, or 29.1 wt.% of S (10S-FAEE and 29.1S-FAEE respectively), as an extreme pressure additive and friction modifier;
- Waste glycerol (WG) from biodiesel manufacturing, as a co-surfactant, stabilizer and cooling agent.

We obtained S-FAEE and WG from unrefined rapeseed oil via procedure described in [9] and depicted in the Scheme.

Microemulsion AMF was achieved by sequential preparation and mixing of solutions or dispersions of the above described components. Firstly, we dissolved 1.0 g of NP-10 in 6.5 g of demineralized water, followed by addi-



Scheme Synthesis of S-FAEE and WG from rapeseed oil

10S-FAEE, Yield ~100%. IR (liquid film, cm^{-1}): 2,923 (ν CH_3), 2,853 (ν CH_2), 1,736 (ν C=O), 1,461 (ν C-O), 1,372 and 1,301 (δ_s CH_3), 1,243 (γ CH_3), 1,177 and 1,117 (ν_s C-O), 1,034 (ν_{as} C-O), 967 (δ $=\text{CH}$), 723 (ρ CH_2), 550-450 (broad ν S-S). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS , ppm): 5.36-5.31 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.11 (q, $J = 7.00$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.27 (t, $J = 7.40$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.00-1.94 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68-1.57 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 1.37-1.20 (m, $-\text{CH}_2-$), 0.87 (t, $J = 6.40$ Hz, $-\text{CH}_3$). Found: S 9.99%.

29.1S-FAEE, Yield 97%. IR (liquid film, cm^{-1}): 2,923 (ν CH_3), 2,853 (ν CH_2), 1,735 (ν C=O), 1,460 (ν C-O), 1,372 and 1,301 (δ_s CH_3), 1,243 (γ CH_3), 1,177 and 1,117 (ν_s C-O), 1,034 (ν_{as} C-O), 800 (δ $=\text{CH}$), 724 (ρ CH_2), 550-450 (broad ν S-S). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS , ppm): 6.85 and 6.54 (s, $-\text{S}-\text{C}=\text{CH}-$), 4.12 (q, $J = 7.00$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.66-3.50 (m, $-\text{S}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), 3.00-2.93 and 2.85-2.80 (m, $-\text{S}-\text{CH}-$), 2.72 (t, $J = 7.20$ Hz, $-\text{S}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), 2.28 (t, $J = 7.40$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.68-1.57 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 1.37-1.20 (m, $-\text{CH}_2-$), 0.87 (t, $J = 6.40$ Hz, $-\text{CH}_3$). Found: S 29.1%.

tion of 1.4 g of TEA, 0.7 g of 10S-FAEE and 0.4 g of WG. This dispersion was mixed at the room temperature for 2 min, until formation of reddish emulsion. At the second step, four solutions were prepared by dissolving of 0.04 g of benzoic, salicylic, or boric acids in 90 g of distilled water. Finally, we received AMF via agitating of initial emulsion and acid solutions during 2–3 min. Besides, we designed microemulsions with addition of 29.1S-FAEE by the similar technique. However, in this case we decreased mass fraction of NP-10 and sulfurized fatty esters in two times.

For comparison and evaluation of quality of developed microemulsions, we prepared a model AMF, according to the patent [10], using sulfurized lard oil with 16 wt. % of S (16S-LO), as a tribological additive, and neodecanoic acid, as a co-surfactant.

Corrosion on steel in media of designed microemulsion AMW was evaluated via technique given in [11]; the tribological properties, such as weld and critical load (P_w and P_c appropriately), were tested using four-ball tester as per GOST 9490. All of the other characteristics (density, viscosity, pH) were measured by 25 °C and standard procedures.

Composition and characterization of all designed AMW are summarized in Table.

Results and Discussion

Designed microemulsions (Samples 2-5, Table) are transparent liquids, stable in time even after heating at temperature 80-90 °C. In contrast, the analogue with sulfurized lard oil and neodecanoic acid (Sample 1) is an opaque macroemulsion that could exist, as a stable heterogeneous sys-

tem within several days only. This difference in stability is a consequence of composition and nature of the main components. Originally, it depends on the sulfur-rich additive which is obviously a part of dispersed phase, due to high hydrophobicity of 16S-LO. Sulfurized lard oil is a solid substance with a melting point over 35 °C. Therefore, solubilization of sulfurized fat is complicated, demands intensive mechanical stirring (8,000-10,000 rpm) or previous melting that in both cases causes energy loss, surfactants surcharge and formation of unstable emulsion. Replacement of sulfurized fat on liquid S-FAEE, however, excludes this drawback, and enables to easily emulsify it under moderate agitation (2,000–4,000 rpm). On the other hand, microemulsions prepared with S-FAEE have comparable or higher tribological properties than emulsions based on 16S-LO. This fact, apparently, associates with difficulties of additive chemisorption on metal surface from the bulk phase due to high polarity of water, increased interfacial tension and viscosity. Instead, microemulsions with extra-low interfacial tension and moderate viscosity do not prevent contacting between dispersed phase and metal surface and even support it.

Another factor, which determines AMF efficiency, is a sulfur concentration and chemical structure of sulfur-rich additive. As depicted in the scheme, S-FAEE is a mixture of linear and cyclic organic polysulfanes. However, increase of sulfur content induces growth in length and number of polysulfane chains. In result, these groups facilitate tribochemical interaction and greatly diminish deterioration of metal details. This statement is reflected in values of P_c

Table. Composition and characterization of AMV

№	Composition, wt. %					Characterization					
	NP-10	TEA	WG	Tribological additive – content	Acid – content	Viscosity, mm ² ·s ⁻¹	Density, kg·m ⁻³	pH	Steel corrosion	P _c , N	P _w , N
1	10,0	18,0	–	16-LO – 6,8	Neodecanoic – 0,40	52,95	1030	10,2	Non	1098	1235
2	1,0	1,4	0,4	10S-FAEE – 0,7	Benzoic – 0,04	1,18	1041	9,2	Non	1235	1303
3	1,0	1,4	0,4	10S-FAEE – 0,7	Salicylic – 0,04	1,22	1040	9,3	Non	1166	1235
4	1,0	1,4	0,4	10S-FAEE – 0,7	Boric – 0,04	1,47	1044	9,3	Non	1039	1235
5	0,5	1,4	0,4	29.1S-FAEE – 0,35	Salicylic – 0,03	1,31	1048	9,3	Non	1180	1744

and P_w . As we can see from the Table, sample 5 prepared with 29.1S-FAEE provides higher anti-wear and extreme pressure characteristics at lower concentration.

Further investigation shows that addition of organic or inorganic acid makes significant impact on dispersions stability and properties. During selection of AMF composition, we established that systems prepared without acids generally are emulsions. Additionally, high basicity of AMF induces sulfur precipitation, because sulfanes are unstable at increased pH [12]. We deduce that acids, or rather their salts, play a role of co-surfactants and pH-regulators, which decrease surface tension, enable microemulsion formation, prevent sulfanes degradation and appearance of free sulfur. On the other hand, it was established that addition of various acids differently influences on tribological properties. Among investigated samples benzoic acid is the most effective due to higher values of P_c and P_w of resulted microemulsion AMF.

Apart from the described components, we'd like to mention a positive impact of WG on microemulsion formation and stability. Glycerol itself is a cooler agent and stabilizer of different dispersed systems, especially gels [13]. WG from fatty acid esters manufacturing, despite glycerol, also includes contaminants of fatty acid salts and acyl glycerides, which provide emulsifying and stabilizing properties. Hence, WG is a complex additive, which improves conditions of microemulsion preparation and prolongs its storage time.

In summary, we want briefly outline industrial importance of the designed composition. Ethoxylated nonylphenol and TEA are widely used inexpensive components for achieving stable non-corrosive aqueous dispersed systems for metalworking operations [10]. Application of benzoic, salicylic or boric acids that are available in Ukrainian market instead of deficient neodecanoic acid, not only is economically advantageous, but also enables to achieve stable microemulsion AMF with improved properties. Substitution of sulfurized fat on liquid sulfur-rich fatty acid ethyl esters facilitates preparation of microemulsion AMF, makes it more energy-, resource-efficient and provides resulted product with increased tribological characteristics. Finally, addition of WG from biodiesel manufacturing, as emulsifier and stabilizer of microemulsion AMF, is a new

avenue of use and utilization of one of the large-scale by-products that is certainly a great movement towards non-waste production of fuels and lubricants and sustainability in the 21st century.

1. Astakhov V.P., Joksch S., *Metalworking fluids (MWFs) for cutting and grinding*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2012.

2. Brinksmeier E., Meyer D., Huesmann-Cordes A.G., Herrmann C., *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 2015, **64**, 605–628.

3. Totten G.E., *Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing*, West Conshohocken, ASTM International, 2003.

4. Satheesh Kumar B., Padmanabhan G., Vamsi Krishna P., *Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2015, **3** (1), 1–9.

5. Burton G., Goo C.-S., Zhang Y., Jun M.B.G., *Journal of Manufacturing Processes*, 2014, **16** (3), 405–413.

6. Lawal S.A., Choudhury I.A., Nukman Y., *Journal of Cleaner Production*, 2013, **66**, 1–9.

7. Pawlak Z., Klamecki B.E., Rauckyte T., Shpenkov G.P., Kopkowski A., *Tribology International*, 2005, **38**, 1–4.

8. Cristiano A., *NLGI Spokesman*, 2000, **64**, 22.

9. Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. та ін., *Пат. України*, № 106566 С2, 2014, Бюл. № 17.

10. Krueger M., Byers J., Turchin H., *Pat. EU*, No 0656415 A1, 1995, Bull. 95/23.

11. Энгелис С.Г., Берлинер Э.М., *Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: справочник*, Москва, Машиностроение, 1995.

12. Steudel R., *Chemical Reviews*, 2002, **102**, 3905–3946.

13. Boral S., Bohidar H.B., *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, **116** (24), 7113–7121.

Розроблення та характеристика водних мікроемульсійних мастильно-холодильних рідин для металообробки

Ю.С. Бодачівський, Г.С. Поп

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, Тел./Факс: (044) 559-60-59*

Із застосуванням олеохімічних сульфанів, відходів гліцерину від виробництва біодизельного палива та доступних співПАВ розроблено екологічно сприятливі мікроемульсійні мастильно-холодильні рідини на водній основі. Дослідженням їх властивостей показано, що використання сульфанів у поєднанні з технічним гліцерином, бензойною, саліциловою чи борною кислотами полегшує процес приготування МХР та підвищує їх стійкість і трибологічні характеристики за зниження енергетичних і матеріальних витрат.

Разработка и характеристика водных микроэмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей для металлообработки

Ю.С. Бодачевский, Г.С. Поп

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Украина, 02660 Киев, Мурманская, 1, Тел./Факс: (044) 559-60-59*

С применением олеохимических сульфанов, отходов глицерина от производства биодизельного топлива и доступных соПАВ разработаны экологически благоприятные микроэмульсионные смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе. Исследованием их свойств показано, что использование сульфанов в сочетании с техническим глицерином, бензойной, салициловой или борной кислотами облегчает процесс приготовления СОЖ и повышает их устойчивость и трибологические характеристики при снижении энергетических и материальных затрат.

Нефтехимические аспекты проблемы активации и мягкой селективной функционализации насыщенных углеводородов (обзор)

Е.И. Багрий¹, Л.К. Патриляк²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
РФ, Москва, Ленинский просп., 29;

²Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: 559-70-93

Обзор посвящен проблемам активации и селективной функционализации насыщенных углеводородов нефти и газа – важного сырья нефтеперерабатывающей промышленности, нефтехимического и тонкого органического синтеза. Рассмотрены механизмы процессов активации и мягкой селективной функционализации насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах. Проанализированы новые подходы к активации алканов на кислотных цеолитных и бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах путем их протонирования по метильным группам.

Проблема активации и селективной функционализации насыщенных углеводородов является одной из актуальных в области химической переработки углеводородов нефти и газа. Успешное ее решение обеспечит значительное увеличение доли квалифицированного использования природного углеводородного сырья в нефтехимическом и тонком органическом синтезе для получения ценных народнохозяйственных продуктов. Как известно, во второй половине прошлого века наметилась четкая тенденция развития фундаментальных исследований, направленных на создание новых каталитических систем на основе металлокомплексов, обеспечивающих селективное превращение метана, высших алифатических и алициклических углеводородов при невысоких температурах [1–3]. Интерес к такого рода исследованиям в значительной мере был обусловлен пионерскими работами А.Е. Шилова и соавт. [4, 5], впервые показавшими возможность активации и расщепления связей С–Н в алканах в присутствии комплексов платины.

В проведение фундаментальных научных исследований в области активации и низкотемпературной функционализации насыщенных углеводородов наряду с другими учреждениями включились Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС) РАН и Институт биоорганической химии и нефтехимии (ИБОНХ) НАН Украины.

Отдел каталитического синтеза ИБОНХ НАН Украины сосредоточил усилия на проблемах активации насыщенных углеводородов на цеолитных катализаторах при протекании карбоний-ионных превращений. Главным направлением исследований созданной в 1986 г. в ИНХС РАН для этих целей лаборатории химии углеводородов было выяснение возможности использования металлокомплексных каталитических

систем для осуществления реакций низкотемпературного дегидрирования и селективной окислительной функционализации алканов и циклоалканов. В качестве модельных субстратов наряду с другими углеводородами использовались полициклические нефтяные углеводороды адамантан и алкиладамантаны. Доступность последних обеспечена разработанным в ИНХС РАН методом их получения путем изомеризации трициклических пергидро-ароматических углеводородов в условиях гетерогенного кислотного катализа [6]. В силу особенностей строения и повышенной реакционной способности эти соединения облегчали процесс активации, анализ получаемых продуктов и давали возможность легко дифференцировать селективность протекания реакции по каждому типу С–Н-связей (третичные – вторичные – первичные). По результатам исследования делали предварительные выводы о типе и механизме реакции (как правило, ионные реакции более селективны, чем радикальные). Некоторые из полученных результатов приведены ниже.

1. Дегидрирование

Как известно, реакции дегидрирования при пониженных температурах термодинамически затруднены. В частности, дегидрирование алканов и циклоалканов при 20–150 °С, как правило, протекает без УФ-облучения только в присутствии акцепторов водорода. Так, R.H. Crabtree с соавт. [7] и D. Baudry с соавт. [8] установили, что дегидрирование циклоалканов C₅–C₈ осуществляется на 16-электронных фосфиновых комплексах иридия [7] и рения [8] с образованием соответствующих η-циклогексаденильных и циклооктаденильных производных Ir и Re и незначительных количеств бензола при использовании в качестве акцептора водорода трет-бутилэтилена (ТБЭ). Предпочтительное использование ТБЭ обусловлено “удачным” соче-

танием его слабой координационной способностью со значительной величиной ΔG_f , равной минус 91,5 кДж/моль, что обеспечивает получение отрицательной суммарной энтальпии процесса в целом. Реакцию можно осуществить и в каталитическом режиме, однако число каталитических циклов невелико и составляет для различных комплексов от 1,5 до 55. Это обусловлено как деструкцией активных центров, например вследствие побочного циклометаллирования лигандов, так и их ассоциацией с получением неактивных би- и полиядерных комплексов металлов.

Другой важной проблемой, возникающей при осуществлении таких превращений, является повышение конверсии углеводородов и селективности действия катализаторов, так как продукты дегидрирования (олефины) обладают существенно большей комплексобразующей и реакционной способностью по сравнению с исходным субстратом. В этой связи перспективным представлялось направление поиска каталитических систем, способных вызывать селективное превращение первичных продуктов (димеризацию, полимеризацию и т. п.), либо вовлечение последних во вторичные превращения с другими субстратами, т.е. обеспечивать выведение первичных продуктов из координационной сферы катализатора и, тем самым, смещение равновесия реакции в сторону образования продуктов дегидрирования. С этой целью был осуществлен синтез и изучена активность в реакции дегидрирования некоторых новых металлокомплексных соединений рения, содержащих триметилфосфиновые (взамен известных трифенилфосфиновых), пентаметилциклопентадиенильные и другие лиганды; бинарных металлокомплексных систем как потенциальных катализаторов полифункционального действия, а также иммобилизованных металлокомплексных каталитических систем, полученных закреплением металлокомплекса на 4-поливинилпиридине (4-ПВП), привитом на этилен-пропиленовом каучуке (СКЭПТ) [9]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как следует из приведенных данных, большинство исследованных катализаторов обладает активностью в реакции дегидрирования цикланов. Вместе с тем, вопреки ожиданиям, гомолигандные ди(триметилфосфин)гидридные комплексы рения имели более низкую (по сравнению с трифенилфосфиновыми) каталитическую активность. Обнаружено, что при использовании двухкомпонентных систем $\text{Re}(\text{CO})_2\text{-Et}_3\text{Al}$ и $\text{Re}(\text{PMe}_3)_2(\text{OPMe}_3)\text{Cl}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ наряду с дегидрированием протекают реакции олигомеризации и полимеризации. При использовании первой системы и циклооктана протекает главным образом полимеризация *трет*-бутилэтилена, однако выход полимеров на 30 % превышал конверсию ТБЭ в полимер, что дало основание предположить включение в состав полимера также и образующегося циклооктана. Полимер практически не содержал двойных связей (по данным ИК-спектров),

его структура не была установлена. При использовании второй системы и соотношении компонентов 1 : 4 наряду с циклооктеном (3,5 моль/г-атом Re) методами ИК- и масс-спектрометрии обнаружены олигомеры циклооктана: гексадекадиен (два изомера в отношении 1 : 2), следы три- и тетрамеров. Активность фосфин-бипиридилного комплекса, закрепленного на СКЭПТ-4-ПВП, при 80 °С быстро снижалась (в течение 10–15 мин), отчасти в результате экстракции полигидридного соединения рения в раствор, в связи с чем выход циклооктана не превышал 0,4 моль / моль Re.

Таким образом, доказана принципиальная возможность получения полифункциональных металлокомплексных каталитических систем для осуществления реакций дегидрирования насыщенных углеводородов при умеренных температурах. Другим направлением исследований реакции дегидрирования с участием металлокомплексов было использование металлокомплексов, нанесенных на нейтральные носители. Так, дегидрирование адамантана и 1,3-диметиладамантана (1,3-ДМА) изучено в импульсном режиме над полиоксометаллатами $\text{K}_5\text{FeSi}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}$ и $\text{Na}_6\text{MnSi}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}$, нанесенными на Al_2O_3 , при более высоких температурах (150–250 °С) в токе воздуха или гелия, без или с добавками пероксида водорода [10]. В таких условиях впервые осуществлена реакция прямого дегидрирования адамантана и 1,3-ДМА до соответствующих 1,3- и 2,4-дегидроадамтанов, правда с весьма скромными выходами (0,8–3,0 %) (схема 1):

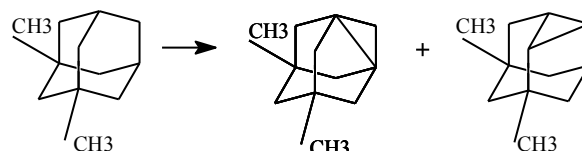


Схема 1. Дегидрирование 1,3-диметиладамантана под действием полиоксометаллатов

Следует отметить, что структура 2,4-дегидроадамтанана является одной из немногих структур, содержащих довольно устойчивый трехчленный цикл.

Особенностью данных соединений, обусловленной наличием жестких гексаметиленовых циклов, лишенных возможности инверсии, является протекание прямого 2,4-перемещения метильных групп метиладамтанов при их активации в условиях гетерогенного кислотного катализа над оксидом алюминия, активированным разбавленной серной кислотой. Кстати, такой катализатор способен активировать насыщенные углеводороды при температуре, на 150–180 °С ниже, чем алюмосиликатные и цеолитные катализаторы, т.е. уже при 180–200 °С. Факт прямого 2,4-перемещения метильной группы обнаружен при изучении кинетики и механизма изомеризации 1,2-, 1,4-, 2,2-диметил-, 1,3,4-, 1,3,6-триметил- и других алкиладамтанов. Например, при изомеризации 1,2- диметиладамтанана

Таблица 1. Дегидрирование циклогексана и циклооктана в присутствии полигидридов рения, систем $\text{ReL}_x\text{-Et}_3\text{Al}$ и трет-бутилэтилена [9]

Катализатор	Субстрат	Температура, °C	Время, ч	Продукт	Число каталитических циклов, моль $\text{C}_n\text{H}_{2n}/\text{г-атом Re}$
$\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$	C_6H_{12}	80	6	C_6H_{10}	4,6
$\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$	C_8H_{18}	90	4	C_8H_{16}	6,2
$\text{ReH}_5(\text{PMe}_3)_3$	C_8H_{18}	80	6	C_8H_{16}	1,5
$\text{ReH}_7(\text{PMe})_2$	C_8H_{18}	80	6	C_8H_{16}	3,4
$\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_3)_6$	C_8H_{18}	100	6		Не активен
$\text{Re}_2\text{H}_8(\text{PMe}_3)_6 + \text{ReH}_7\text{P}(\text{PMe}_3)_2$	C_6H_{12}	100	6	$\text{C}_6\text{H}_{10} : \text{C}_6\text{H}_6 (12:1)$	1,0
$\text{ReH}_7\text{PPh}_3\text{P}(\text{Me}_3)$	C_8H_{16}	80	9	C_8H_{14}	11,7
$\text{ReH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_2$	C_8H_{16}	90	8	—”—	$\leq 0,5$
ReH_7 (бипиридил)	C_8H_{16}	100	10	—”—	$\leq 0,5$
$\text{ReH}_6(\text{C}_5\text{Me}_5)$	C_8H_{16}	85	6		Не активен
$\text{Re}(\text{CO})_2\text{-Et}_3\text{Al} (1:4)$	C_6H_{12}	100	10	полимер	28
$\text{Re}(\text{PMe}_3)_2(\text{OPMe}_3)\text{-Cl}_3\text{-Et}_3\text{Al} (1:4)$	C_8H_{16}	90	8	C_8H_{14} ; $\text{C}_{16}\text{H}_{28} : \text{C}_{24}\text{H}_{42} (65:8)$	
$=[\text{SiOSi}(\text{Me})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_x$	C_8H_{16}	90		$\text{C}_{16}\text{H}_{28} : \text{C}_{24}\text{H}_{42} : \text{C}_{32}\text{H}_{56}$	6,5
$\text{-ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_{2-x}$	C_8H_{16}			78 : 17 : 5	
$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)/\text{СКЭПТ-4-ПВП-LiAlH}_4$	C_8H_{16}	100	10	C_8H_{14}	$\leq 0,5$

первым изомером, судя по положению кривой на рис. 1, является 1,4-диметиладамантан, а не термодинамически намного более устойчивый (содержание в равновесии > 90 %) 1,3-диметиладамантан (схема 2) [11, 12].

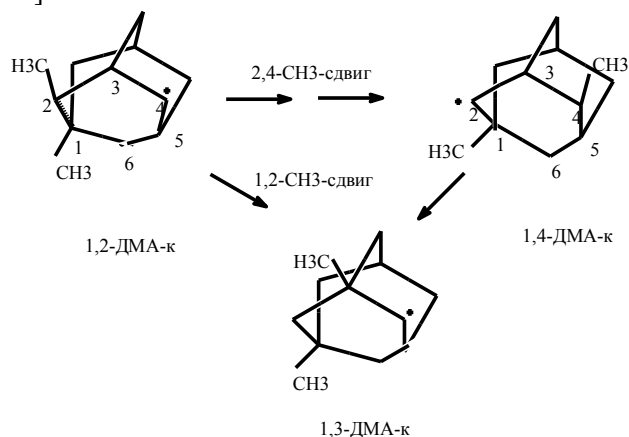


Схема 2. Прямое 2,4-перемещение метильной группы при изомеризации 1,2-диметиладамантана (β -метильный сдвиг)

Эти результаты впервые экспериментально доказали возможность прямого 2,4-перемещения метильных групп при кислотном катализе алициклических углеводородов, протекающего, как известно, по механизму внутримолекулярных перегруппировок карбокатионов.

2. Окислительная функционализация

Помимо реакции дегидрирования изучена возможность активации насыщенных углеводородов с участием металлокомплексов в варианте окислительной активации и функционализации, в том числе при использовании фотооблучения. В качестве металлокомплекс-

ных катализаторов исследованы такие системы, как металлопорфирины, системы Gif-типа, полиоксометаллаты и др.

Весьма интересные результаты получены при использовании металлопорфириновых комплексов. Например, 1,3-ДМА активно окислялся пероксосульфатом калия в водном ацетонитрильном растворе в присутствии комплексов Mn и Fe алкилированного тетра-

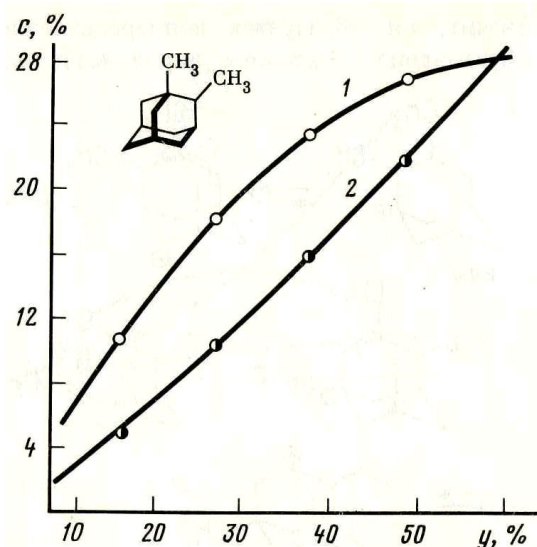


Рис. 1. Зависимость содержания изомеров (С) в продуктах реакции от степени превращения исходного углеводорода (y) при изомеризации 1,2-диметиладамантана: 1 – 1,4-диметиладамантан (цис + транс), 2 – 1,3-диметиладамантан

пиридилпорфирина как растворенных в реакционной среде, так и адсорбированных на слоистых алюмосиликатах [13].

Известно, что металлопорфирины входят в состав многих ферментов, способных эффективно активировать и трансформировать насыщенные углеводороды при обычных температурах, в частности в состав цитохрома Р-450. Одним из недостатков ферментов как возможных катализаторов нефтехимических процессов является их невысокая стабильность; в ходе реакции интенсивно разлагается порфириновый лиганд металлокомплекса. Попытаться повысить устойчивость порфириновых металлокомплексов можно было двумя путями: использовать порфирины, содержащие объемные периферийные заместители в мезо- и β -пиррольных положениях, либо интеркалировать металлопорфирины в межслоевые промежутки слоистых алюмосиликатов. В наших работах эти два направления мы объединили: синтезирован ряд мезоарил- и β -пирролзамещенных металлопорфиринов, способных прочно связываться с носителем, осуществлена их фиксация на слоистых алюмосиликатах, исследованы каталитические возможности полученных таким образом катализаторов в реакции окисления циклоалканов пероксомоносульфатом калия (оксоном).

Для прочной иммобилизации порфиринов на отрицательно заряженной поверхности алюмосиликата необходимо ввести в порфириновое кольцо заместители, несущие положительный заряд. С этой целью проведено алкилирование пиридильной группы порфиринов *n*-бутилбромидом; в результате получена положительно заряженная алкилпиридиновая группа. Осуществлено также последующее бромирование производных тетрабутилпиридинийпорфирина (ТБПФ) по β -пиррольным положениям; использована разработанная нами методика бромирования молекулярным бромом в водно-спиртовой среде, обеспечившая исчерпывающее бромирование ТБПФ и других порфиринов. В реакции окисления изучены марганцевые и железные комплексы полученных порфиринов.

В качестве твердых носителей, используемых для иммобилизации порфиринов, исследованы природные алюмосиликаты слоистой структуры типа монтмориллонита. Из ряда отобранных алюмосиликатов, таких, как Na-монтмориллонит фирмы "Aldrich", Ca-монтмориллонит месторождения Черновцы (Украина), Na-монтмориллонит Азкамарского месторождения (Узбекистан), каолинит Просьяновского месторождения (Украина), необходимым требованиям по удельной поверхности, емкости по отношению к порфирину, чистоте соответствовал лишь Азкамарский монтмориллонит.

В результате его обработки тетрахлоридом титана в соляной кислоте межслоевые расстояния в структуре азкамарского монтмориллонита были увеличены до 1,62 нм (данные рентгенофазового анализа), а при им-

мобилизации Mn-комплекса порфирина с четырьмя бутилпирридилными заместителями получен прочный комплекс с межслоевым расстоянием 1,5 нм, стабильный в условиях проведения катализа.

В качестве субстратов использованы адамантан, 1,3-ДМА, циклооктан и диметиладамантилкарбоксилат натрия. Сравнительная характеристика каталитических свойств изученных порфириновых комплексов в реакции окисления 1,3-ДМА оксоном приведена в табл. 2 и на рис. 2.

Выход диметиладамантанола достигал 80 %, диола – не превышал 15 %. Среди других продуктов обнаружены 5,7-диметиладамантилдиол-1,3 и 5,7-диметилгидроксикетоны. Таким образом, наблюдалась высокая селективность в отношении третичных С-атомов, которая обычно свойственна биологическим каталитическим системам.

Для процесса гомогенного окисления 1,3-ДМА в условиях наибольшей селективности (при прибавлении эквимольного по субстрату количества окислителя) определена кажущаяся энергия активации процесса, равная 46 ± 4 кДж/моль, что подтверждает ионный механизм протекания реакции (для радикальных реакций эта величина составляет 12,5–25,1 кДж/моль). Изучение реакционной системы методом ЭПР *in situ* также подтвердило отсутствие радикалов. В то же время в УФ-спектре Mn-порфирина после прибавления окислителя появлялось поглощение в области 424 нм, что, согласно литературным данным, соответствует оксокомплексу пятивалентного марганца.

На рис. 2 показано повышение эффективности каталитической системы на основе металлокомплексов порфирина в реакции окисления 1,3-ДМА по мере замены фенильных заместителей в порфирине на пиридильные группы.

При окислении циклооктана единственными продуктами реакции были циклогексанол и циклогексанон. В связи с отсутствием третичных атомов углерода в циклооктане общий выход продуктов реакции не превышал 20 %.

В исследованиях, выполненных совместно с Институтом биохимии и физиологии микроорганизмов (ИБФМ) им. Г.К. Скрыбина РАН (г. Пушкино), установлено, что ферментные каталитические системы бактерий *Pseudomonas*, несущих плазмиду биодegradации камфоры и выращенных на ней, гидроксилируют адамантан и алкиладамантаны также исключительно по третичным атомам углерода ядра (схема 3) [14, 15].

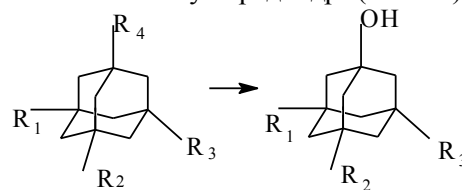


Схема 3. Метаболизм адамантана и алкиладамантанов штаммом *Pseudomonas aeruginosa* BS315

Таблица 2. Сравнительные характеристики свойств синтезированных катализаторов в реакции окисления диметиладамантана оксоном (KHSO_5 , 20 ± 2 °C) в ацетонитриле

№	Катализатор	Соотношение катализатор:субстрат:оксон	Конверсия субстрата, %	Начальная скорость реакции, мкмоль/мин	Число циклов до дезактивации
1	FeT(<i>n</i> -BuPy)P	1 : 100 : 100	1	0,14	1
2	FeT(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ.	1 : 100 : 100	28	0,9	28
3	FeTet(<i>n</i> -BuPy)Br ₈ P	1 : 100 : 100	13	1,7	13
4	FeT(<i>n</i> -BuPy)Br ₈ P/ МОНТМ.	1 : 100 : 100	13	0,07	13
5	MnT(<i>n</i> -BuPy)P	1 : 100 : 100	25	8	>25
		1 : 100 : 100*	64	16	>64
		1 : 100 : 300	90	20	131
		1 : 100 : 300*	88	21	116
6	MnT(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ.	1 : 100 : 100*	30	0,3	>30 I
		1 : 100 : 300	100	2,1	>149
		1 : 100 : 300*	100	2,2	>135
7	MnT(<i>n</i> -BuPy)PBr ₈	1 : 100 : 100	32	0,4	32
		1 : 100 : 300	66	5	66
8	MnT(<i>n</i> -BuPy)PBr ₈ / МОНТМ.	1 : 100 : 300	29	0,05	>33
9	MnTriPh(<i>n</i> -BuPy)P	1 : 100 : 100	22	0,25	22
		1 : 100 : 300	23	0,5	27
		1 : 100 : 300*	34	0,8	38
10	MnTriPh(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ	1 : 100 : 300	51	0,4	60
11	MnDPhD(<i>n</i> -BuPy)P/ МОНТМ	1 : 100 : 300	54	0,7	62

УФ-облучение растворов 1,3-ДМА в ацетонитриле при пропускании воздуха в присутствии каталитических количеств различных комплексных соединений никеля, хрома, железа, молибдена, родия в низкой степени окисления приводило к образованию 3,5-диметиладамантан-1-ола, кетонов, вторичных спиртов, кетоспиртов, дикетонов, диолов и третичных спиртов –

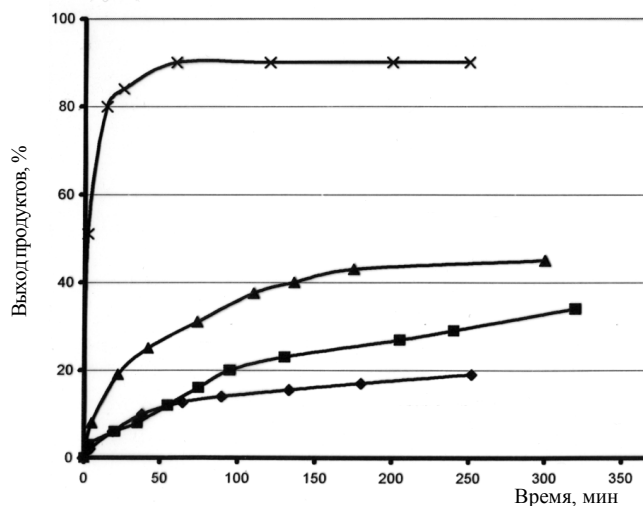


Рис. 2. Влияние характера мезозаместителей на каталитическую активность Mn-тетраарилпорфиринов. Основные продукты: 3,5-диметиладамантанол-1; 5,7-диметиладамантандиол-1,3 и 5,7-диметилгидрокси-кетоны. Количество фенольных групп: ◆ – 4 (TetraPhP); ■ – 3 [TriPhMono(4-N-BuPy)P]; ▲ – 2 [α,γ -DiPh- β,δ -Di(4-N-BuPy)P]; × – 0 [Tetra(4-N-BuPy)P]

продуктов структурной перестройки исходного углеводорода в диметилпротоадамантан [16]. На выход и состав продуктов окисления оказывали влияние природа и концентрация катализатора, добавки восстановителей, являющихся источником электронов, таких, как гидрохинон, ферроцен, цинк в уксусной кислоте и другие, условия проведения реакций. Наибольшая конверсия (до 40–50 %) наблюдалась в присутствии соединений молибдена и железа, содержащих трис(пиразолил)боратные и водородные лиганды, которые направляют реакцию преимущественно по вторичным атомам углерода. Комплексы никеля, хрома, родия и железа, не имеющие водородных лигандов, способствуют окислению в первую очередь третичных атомов углерода. Продукты окисления первичных атомов углерода (метильных групп) не обнаружены.

Интересные результаты получены при изучении активности в процессах окисления 1,3-ДМА каталитической системой так называемого Gif-типа. Компонентами системы были соль железа(II), пиридин и пиколиновая кислота. Окисление 1,3-ДМА пероксидом водорода при 25 °C привело к образованию третичного спирта 1-гидрокси-3,5-диметиладамантана со 100%-й селективностью [17, 18]. Экспериментальное изучение катион-радикала 1,3-ДМА и сопоставление его ЭПР-спектра с данными квантово-химических расчетов дали основание предположить его промежуточное образование в изучаемой реакции (рис. 3).

В процессе дальнейших исследований была выдвиг-

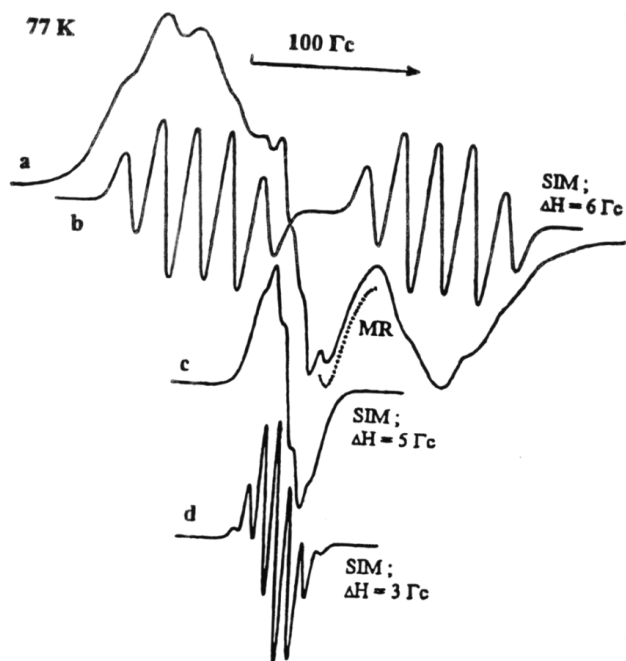


Рис. 3. Спектр ЭПР раствора 1,3-ДМА (об. доля 1 %) во фреоне-113, облученного рентгеновскими лучами (0,5 Мрад), зарегистрированный при 77 К (а); расчетный спектр катион-радикала 1,3-ДМА (в); расчетные спектры нейтрального радикала 1,3-ДМА (с, д); пунктиром обозначена синглетная линия от матричных радикалов

нута рабочая гипотеза об общности начальных этапов протекания ионных и радикальных реакций окисления алициклических углеводородов с участием этой системы. Суть ее сводится к тому, что первичными высокорекреационноспособными интермедиатами в обоих случаях являются катион-радикалы, образующиеся в результате одноэлектронного окисления субстрата. Установлено, что окисление цикланов в этих условиях определяется соотношением первых потенциалов ионизации субстрата ИПИ (RH) и пиридина ИПИ (Py). Окислению подвергаются те углеводороды, ИПИ которых ниже ИПИ пиридина, составляющего 9,26 – 9,30 эВ. Таким образом, адамантаны (ИПИ = 9,20 – 9,28) окисляются, циклогексан и норборнан не окисляются (ИПИ = 9,88 и 9,74 соответственно).

В процессе активации и окислительной функционализации насыщенных углеводородов широко исследованы также уже упоминавшиеся ранее полиоксометаллаты (ПОМ), получившие название “неорганические порфирины”. В этих исследованиях нефтяные компоненты, например, такие, как нефтяные сульфиды, использовались как составные части каталитических систем. Реакции проводились, как правило, при 80–100 °С с использованием в качестве окислителя пероксида водорода в среде дихлорэтана и иницировались УФ-облучением [19, 20]. В связи с тем, что реакции протекали в двухфазной системе, предпочтение отдавали таким ПОМ, где катион соли-катализатора являлся

одновременно транспортирующим агентом переноса фазы. В частности, при окислении 1,3-ДМА использовали ПОМ составов: $C_{50,7}H_{78,6}Mo_{12}O_{46}PS_3$; $C_{50,7}H_{78,6}O_{46}PS_3W_{12}$; $C_{67,6}H_{116,8}O_{40}S_4W_{10}$, а также катализаторы, содержащие цетилпиридиний- или тиамонциклоалкилкатионы. Достигнута конверсия исходного углеводорода 7–25 %, при этом продукты реакции находились в соотношении 1-гидрокси-3,5-диметиладамантан : вторичные спирты : кетоны в пределах 25–60 : : 30–70 : следы – 30 %). Активации в данной системе примерно в одинаковой степени подвергаются третичные и вторичные атомы углерода адамантанового цикла, что свидетельствует, по-видимому, о преобладании радикального механизма реакции.

В рамках исследований по активации алканов и цикланов проведены также фотохимические эксперименты с использованием лазерного излучения. Так, в работе, выполненной совместно с учеными Института общей физики РАН, с помощью Krf-экцимерного лазера (длина волны 248 нм, импульс 20 нс) облучали смесь *n*-гептана или циклогексана с ацетофеноном, бензальдегидом либо нитробензолом как поглотителями света в УФ-диапазоне [21]. В случае *n*-гептана наблюдались дегидрирование и крекинг углеводорода с образованием олефинов и диенов состава C_2 – C_7 с общим выходом около 300 моль на 100 моль превращенного *n*-гептана. При облучении циклогексана основными продуктами реакции были этилен, бутен и бензол.

3. Карбоний-ионные превращения углеводородов на цеолитах

Ключевой позицией при рассмотрении механизмов карбоний-ионных преобразований насыщенных углеводородов является природа активации молекул алканов, которая возможна через их прямое протонирование с образованием карбокатионов с пентакоординированным атомом углерода [25–28], а также через отрыв от них гидрид-ионов льюисовским кислотным центром (ЛКЦ) катализатора [29–32]. Недостатки последнего механизма способствовали развитию суперкислотной теории протонирования Ола [33, 34]. В данной теории прежде всего импонирует то, что она не проводит различия между степенью легкости протонирования С–Н-связей при первичных, вторичных или третичных атомах углерода, т.е. допускает, по сути, равноправное образование первичных, вторичных или третичных карбокатионов. Наоборот, в силу стерических затруднений в доступе протона к третичному атому углерода или к связям, его окружающим, приоритетным, или даже исключительным, в полостях твердых катализаторов может оказаться протонирование С–Н-связей именно метильных групп, как таких, что находятся в наиболее тесном контакте с протонными центрами. Серьезным аргументом в пользу данного подхода являются результаты работ J. Sommer и соавт. [35–37], в которых показано, что на кислотных

цеолитах в молекуле изобутана дейтерообмену подлежат водород исключительно лишь метильных групп.

Базируясь на этих известных фактах, а также, исходя из новых экспериментальных данных, сделана попытка сформулировать новую систему взглядов на механизмы протекания исследованных карбоний-ионных реакций и проанализировать эти механизмы с точки зрения соответствия прогнозируемого и реально найденного распределения продуктов того или иного превращения как критерия адекватности новых подходов и новых механизмов.

Ключевыми исходными позициями были следующие:

- активацию насыщенных структур на цеолитных катализаторах путем протонирования по третичным атомам углерода, как и дейтерообмен водорода при этих атомах на цеолитах, следует считать маловероятной из-за стерической недоступности данных атомов как для дейтерия, так и для протонов брэнстедовского кислотного центра (БКЦ);

- наиболее вероятным механизмом активации алканов на кислотных цеолитах, как и дейтерообмен, является их протонирование по метильным группам как стерически наиболее доступных для непосредственного действия протонов БКЦ;

- протон неклассического карбокатиона может перемещаться вдоль парафиновых цепочек к другим позициям, а именно – ко второму и третьему атомам углерода; при этом чем сильнее БКЦ, тем отдаленнее может быть такое перемещение;

- неклассические карбокатионы могут распадаться непосредственно как такие за правилом α -распада или переходить в классические через предварительную потерю двух атомов водорода;

- акцептором водорода, отдаваемого неклассическими карбокатионами, являются ЛКЦ катализатора;

- как неклассические, так и классические первичные карбокатионы стабилизируются отрицательно заряженными позициями кристаллической решетки цеолита;

- классические карбокатионы распадаются по правилу разрыва C–C-связей по β -положению к заряженному атому;

- на завершающих стадиях реакции ЛКЦ десорбируют диссоциативно (в виде протона и гидрид-иона) хемосорбированный водород, чем обеспечивают последнюю стадию механизма реакции с образованием нейтральных продуктов преобразования и восстановлением БКЦ катализатора;

- вторичные и третичные карбокатионы по стерическим причинам не могут получить гидрид-ионы – их могут получить только первичные карбокатионы.

3.1. Ароматизация *n*-алканов

Преобразование *n*-алканов C₁–C₆ в ароматические углеводороды весьма привлекательно, поскольку переводит их не только в ряд высокооктановых компо-

нентов бензина, содержание которых по современным стандартам ограничивается, но и ценного химического сырья. Поэтому ароматизация низших алканов интенсивно изучается последние 20–30 лет с использованием водородных форм цеолитов типа пентасила (НЦВК, НЦВМ, HZSM-5, HZSM-11) [38–47] в роли катализаторов.

Известно, что селективность конверсии *n*-алканов существенно возрастает при модифицировании пентасилов рядом элементов: Cu, Zn, Cd, P3E, Al, Ga, In, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Pd, Pt [38, 40]. Наиболее эффективными среди них считаются Zn, Cd, Ga и Pt. Модифицирующим элементам приписывают резкое увеличение льюисовской кислотности катализаторов, что подавляет реакцию крекинга и делает катализатор способным активировать молекулы алкана путем отщепления гидрид-ионов или карбанионов, а также дегидрировать молекулы алканов до ненасыщенных интермедиатов – предшественников циклических структур.

Наиболее изученными являются алканы C₂–C₄, менее изучен пентан, совсем слабо – гексан [38, 39, 48]. Реакцию проводят в основном при атмосферном давлении без разбавления сырьевого углеводорода, иногда [39] – в среде инертных газов. Доминирующими продуктами конверсии пропана на водородных формах пентасилов являются бензол (25–30 %), толуол (46–50 %) и углеводороды C₈ (20–26 %) при суммарной селективности по ним 25–30 % [49], тогда как в случае *n*-гексана селективность по ароматическим углеводородам находится на уровне 15–17 %, а среди побочных продуктов превалируют пропан (40–50 %), этан (до 15 %) и метан (10–12 %) [38]. На модифицированных пентасилах селективность по ароматическим углеводородам возрастает до 60 % как для пропана, так и для гексана [38, 49, 50] при существенном снижении выходов сопутствующих компонентов. В частности, при ароматизации гексана содержание пропана и метана в катализате составляло приблизительно по 15 % каждого, этана – около 5 % [38].

Весьма интересным оказался результат при ароматизации *n*-гексана, указывающий на возможность превалирующего или даже абсолютного получения бензола [51, 52], тогда как существующие взгляды на механизм ароматизации отводят бензолу последнее место в ряду ксилолы–толуол–бензол [38].

В табл. 3 показан состав жидкой части катализаторов, полученных при 450 °С в ароматизации *n*-гексана на модифицированных пентасилах – 1%Zr1%Co4,5%Ni–НЦВМ/ γ -Al₂O₃, отличающихся по содержанию НЦВМ (мас. доля 10 и 3 % соответственно). Если для первого катализатора в перечне продуктов преобразования после бензола и толуола следуют еще десять ароматических углеводородов (S_b = 24,9 %), то для второго бензолом и толуолом перечень оканчивается (S_b = 74,2 %). Еще одной особенностью в составе катализаторов является наличие существенных количеств пропана и изо-

Таблица 3. Состав (мас. доля, %) жидкой части катализаторов, полученных при ароматизации *n*-гексана, на модифицированных образцах пентасила

№ пп	Компонент	Образец	
		1	2
1	C ₃ -C ₅	6,89	1,16
2	2-МП	0,28	0,34
3	3-МП	0,58	1,67
4	<i>n</i> -Гексан	52,55	94,15
5	2,2-Диметилпентан	0,30	0,67
6	Метилциклопентан	–	0,23
7	Бензол	9,80	1,32
8	Толуол	17,00	0,46
9	Этилбензол	0,52	–
10	<i>n</i> -Ксилол	3,21	–
11	<i>m</i> -Ксилол	5,73	–
12	<i>o</i> -Ксилол	1,93	–
13	Пропилбензол	0,02	–
14	1-Метил-3-этилбензол	0,42	–
15	Алкилбензол	0,28	–
16	1,3,5-Триметилбензол	0,05	–
17	1-Метил-2-этилбензол	0,05	–
18	Вторичный бутилбензол	0,39	–
	Всего	100	100

бутана для первого и практически полное их отсутствие для второго. Привлекает внимание также почти неизменная по сравнению с содержанием в исходном гексане концентрация 3-метилпентана (3-МП) в катализате второго образца и сниженная в 2,7 раза его концентрация в катализате первого. Содержание 2-метилпентана (2-МП) в обоих случаях уменьшается приблизительно вдвое.

Исходя из распределения продуктов при селективной ароматизации *n*-гексана, предложено, что активация молекул последнего идет не через отщепление гидрид-ионов или карбанионов, а через протонирование гексана по первому атому углерода по суперкислотному механизму Ола с образованием пересыщенных неклассических карбокатионов C₆H₁₅⁺ и после-

дующим глубоким их дегидрированием до ненасыщенных первичных карбокатионов C₆H₇⁺. Последние непосредственно замыкаются в бензольные кольца. В образовании остальных продуктов определяющую роль играют карбокатионы C₆H₁₅⁺ с зарядом на втором углеродном атоме, в которые частично изомеризуются первичные неклассические карбокатионы путем перемещения протона ко второму углеродному атому на более сильных кислотных центрах. Такой подход дал возможность объяснить образование всех продуктов селективной реакции. Способностью протона смещаться к третьему атому углерода объясняется неселективная работа катализатора с образованием широкого набора продуктов превращения.

3.2. Изомеризация линейных алканов

Изомеризация нормальных пентана и гексана – основных компонентов нефтяной фракции, выкипающей до 70 °С – представляет значительный практический и научный интерес, поскольку позволяет получать разветвленные гомологи со значительно более высокими антидетонационными характеристиками. Процесс проводят на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующе-дегидрирующую функции. В качестве кислотной основы катализаторов часто используют цеолиты, среди которых наилучшим образом зарекомендовали себя мордениты [53], в том числе – их природные аналоги в смеси с клиноптилолитом [54–59]. Гидрирующе-дегидрирующими элементами служат металлы платиновой группы – Pt или Pd. Промышленный процесс изомеризации на катализаторах цеолитной основы осуществляют в проточных условиях при температуре до 300 °С под давлением водорода 3,0–3,2 МПа.

Механизм реакции остается дискуссионным. В качестве первичных продуктов изомеризации рассматривают 2-МП и 3-МП, а также 2,3-диметилбутан (2,3-ДМБ), а саму реакцию считают бимолекулярной [60]. В последние годы реализуется подход к механизму через суперкислотное протонирование алканов по второму или третьему углеродным атомам в молекуле [56–59], а реакцию рассматривают как мономолекулярную и протекающую через внутримолекулярные перегруппировки карбокатионов [58, 59].

Как известно, для суждения о механизме той или иной реакции весьма информативным является ее проведение при низких степенях превращения, т.е. при малых временах контакта сырья, интермедиатов и продуктов реакции с катализатором, поскольку при этом возрастает надежность определения первичных продуктов превращения. Привлекает внимание осуществление изомеризации в микроимпульсном режиме в потоке инертного газа.

На палладийсодержащих цеолитах Pd/HM, Pd/HY и Pd/HЦВМ микроимпульсным методом изучена изомеризация *n*-гексана в интервале температур 180–300 °С. Установлено, что единственными продуктами изоме-

ризации гексана на всех приготовленных образцах во всем температурном интервале являются 2-МП и 3-МП: 2,2-диметилбутан обнаружен на Pd/HM и Pd/HY в следовых количествах лишь при самых высоких из достигнутых степеней конверсий (5 %), тогда как 2,3-диметилбутан не обнаружен вовсе.

При рассмотрении реакционных маршрутов исходили из выдвинутых ранее при изучении реакции ароматизации представлений об активации парафинов их протонированием по метильным группам и сдвиге заряда в направлении от первого углеродного атома ко второму и третьему атомам для слабых и сильных кислотных центров, соответственно [61].

При перемещении заряда на слабых центрах на второй атом углерода происходит изомеризация с образованием прекурсора 2-МП, тогда как образование 3-МП требует более сильных кислотных центров и перемещения заряда на третий углеродный атом. Причем последними интермедиатами перед образованием конечных продуктов являются первичные карбокатионы. При такой схеме образования единственными продуктами изомеризации *n*-гексана могут быть только 2-МП и 3-МП. Диметилбутаны требуют иной схемы – они представляют собой продукты вторичного преобразования 2-МП и 3-МП.

Таким образом, реакция изомеризации трактована как мономолекулярная. Предложенный механизм может служить основанием следующего утверждения: из линейного интермедиата возможно образование лишь монометилразветвленного изомера, тогда как ди-, три-, ... *n*-метилразветвленные продукты могут возникать только из (*n*-1)-метилразветвленных интермедиатов как продукты вторичного, третичного, ... *n*-превращения.

3.3. Алкилирование изобутана бутенами

Реакция алкилирования алканов алкенами, в частности гексана этеном, открытая в 1935 г. В.Н. Ипатьевым и А.В. Гроссе [62], катализируется сильными кислотами Льюиса: $AlCl_3$ и BF_3 в различных комбинациях с носителями протона (HCl , HF или H_2O), которые впоследствии были заменены на концентрированные серную и фтористоводородную кислоты [63, 64].

На основе подходов F.C. Whitmore [65], впервые введшего понятие карбениевых катионов как продуктов взаимодействия олефинов с БКЦ, L. Schmerling предложил [66–69] механизм алкилирования в присутствии H_2SO_4 и HF с таким существенным дополнением, как стадия гидридного переноса.

Согласно концепции L. Schmerling, первой стадией алкилирования является протонирование бутена с образованием карбениевого иона или карбокатиона C_4^+ .

Авторы работы [70] обсуждали механизм реакции на твердых цеолитных катализаторах, считая его идентичным механизму L. Schmerling, т. е. в качестве первой стадии алкилирования они рассматривали протонирование молекул бутенов. При подходе, предложен-

ном L. Schmerling, существует несоответствие прогнозируемого и реально получаемого состава продуктов реакции. Кроме того, не понятна роль ЛКЦ, содержащихся на поверхности цеолитных катализаторов, в реализации механизма алкилирования.

Многочисленные экспериментальные данные, полученные при проведении алкилирования в проточно-циркуляционной системе при высоких соотношениях изобутан : бутены [71], показывают, что чем больше это соотношение, тем выше показатели алкилирования. Отсюда сделан принципиальный вывод: алкилирование будет наиболее эффективным при полном отсутствии контакта молекул олефинов с БКЦ. Такой контакт означает взаимодействие олефина с ОН-группой поверхности цеолита, т. е. отравление БКЦ. Действительно, цеолитный катализатор, первоначально обработанный бутенами, не проявляет какой-либо активности [72].

На основе этих экспериментальных данных, а также опираясь на теорию G.A. Olah [22–25, 33, 34] о возможности прямого протонирования парафинов по С–Н-связям, в 1980 г. был предложен новый подход к механизму алкилирования, согласно которому [73] первой стадией реакции является протонирование не бутенов, а изобутана по С–Н-связи при третичном атоме углерода. В соответствии с этим механизмом, образуется неклассический карбокатион с пентакоординированным атомом углерода, который, будучи пересыщенным по водороду, легко теряет на ЛКЦ молекулу H_2 и превращается в классический карбокатион *трет*-бутила.

Данный механизм объясняет практическое отсутствие изомеризации бутена-1 в бутены-2, трактует роль Льюисовской кислотности в составе активных центров катализатора, но не устраняет несоответствие прогнозируемого и реального распределения продуктов, поскольку по данному механизму в них также должен преобладать 2,2,3-триметилпентан (2,2,3-ТМП) для бутенов-2 как алкилирующих агентов.

Продуктивным и вполне оправданным оказался подход, впервые предложенный в работе [74] к механизму алкилирования, первой стадией которого является прямое протонирование молекулы изобутана не по С–Н-связи при стерически труднодоступном третичном атоме углерода, а по С–Н-связи метильной группы на активном центре, сочетающем кислотные центры Бренстеда и Льюиса, с дальнейшим элиминированием ЛКЦ молекулы H_2 от пересыщенной по водороду структуры с образованием первичного классического карбокатиона, который присоединяет молекулу бутена-2 с получением карбокатиона $C_8H_{17}^+$. После этого следуют стадии переноса гидрид-иона и метильной группы. Завершающая стадия – диссоциативная десорбция удерживаемой ЛКЦ молекулы водорода, который в виде протона возвращается отрицательно заряженному остатку БКЦ, а в виде гидрид-иона при-

соединяется к карбокатиону с образованием 2,2,4-ТМП.

Данная схема приводит к изомеру 2,2,4-ТМП, который действительно является одним из трех основных триметилпентанов, образующихся при использовании бутенов-2 как алкилирующих агентов [72], а также и к двум другим основным триметилпентанам – 2,3,4- и 2,3,3-ТМП [74].

Наоборот, к 2,2,3-ТМП, термодинамически более устойчивому, чем 2,3,4- и 2,3,3-ТМП, но образующемуся всегда в примесных концентрациях при использовании линейных бутенов как алкилирующих агентов, ведут более сложные маршруты [75, 76].

Таким образом, первичные карбокатионы играют решающую роль на начальной и завершающей стадиях алкилирования, тогда как вторичные и третичные – обеспечивают протекание промежуточных стадий. При таком подходе прогнозируемые и реально получаемые продукты алкилирования совпадают по составу, что можно рассматривать как подтверждение адекватности схем механизмов, предложенных в работах [74, 75]. Эти механизмы базируются как на реальном распределении продуктов алкилирования, так и на представлении об активации молекул изобутана прямым протонированием С–Н-связей метильных групп.

Предложенные подходы к активации молекул алканов по метильным группам подтвердили более поздние исследования ряда авторов, в частности, показанной возможностью прямого обмена водорода на дейтерий именно метильных групп [77–80].

Так, M.J. Tuijt и соавт. [77] изучили активацию С–Н-связей изобутана на кислотном цеолите H-ZSM5. Авторы наблюдали и количественно определили с помощью $^1\text{H}/^2\text{H}$ -ЯМР-метода прямой протонный обмен между поверхностью катализатора и газообразным изобутаном. Показано, что H/D-обмен идет через образование адсорбционного комплекса H-атомов CH_3 -групп с БКЦ поверхности катализатора. Экспериментально найденная и расчетная величины энергии активации образования комплекса невелики: 57,3 и 62,7 кДж/моль [78], что обеспечивает легкость прямого обмена протонами между ОН-группами поверхности цеолита и метильными группами изобутана при 273 К.

Для углеводородов C_2 – C_4 возможны варианты H/D-обмена: по первичным, вторичным и третичным С-атомам. Авторы статьи [79] на основе расчетов с использованием теории функционала плотности (density functional theory – DFT), пришли к выводу о решающем значении энтропийного фактора при H/D-обмене в случае изобутана. Так, по вероятности образования адсорбционного комплекса с БКЦ метиновая группа в 233 раза уступает метильной, а по скорости H/D-обмена – на 9 порядков. Для осуществления контакта метиновой С–Н-связи с водородом или дейтерием цеолитной поверхности требуется специфическая ориентация молекулы изобутана. Вероятность такой ориен-

тации в тесном цеолитном пространстве очень мала, тогда как для С–Н-связей метильных групп такой контакт является беспрепятственным. В результате для метильных групп реализуется прямой H/D-обмен, и в образовании изобутена и карбокатиона *трет*-бутила нет необходимости.

Впоследствии Т. Вишко и соавт. опубликовали ряд работ [80–83], в которых развитые подходы были применены при изучении механизма некоторых карбоний-ионных реакций.

С выводами Т. Вишко и соавт. [79–83] согласуются выводы авторов работы [84], где также с использованием теории функционала плотности доказано, что цеолит H-ZSM-5 характеризуется достаточной силой кислотности для реализации прямого протонирования алканов, т. е. подход к механизму рассмотренных реакций на кислотных цеолитах через активацию молекул алканов по С–Н-связям метильных групп согласуется с результатами и взглядами авторов работ [77–85].

Таким образом, на основании подходов о возможности прямого протонирования алканов по метильным группам на цеолитах предложены механизмы ряда карбоний-ионных реакций, при этом прогнозируемые продукты реакций соответствуют образующимся в эксперименте.

Заключение

1. Следует отметить, что хотя металлокомплексные катализаторы сегодня не могут составить конкуренцию при переработке нефтяного и газового сырья используемым в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности цеолитным и другим гетерогенным катализаторам, их изучение в этой области, тем не менее вполне оправдано, так как помогает более глубоко понять механизмы процессов активации насыщенных углеводородов, способствует разработке новых каталитических систем, отличающихся повышенной селективностью в отношении получаемых продуктов.

2. В будущем вполне возможно осуществление малотоннажных производств получения некоторых продуктов тонкого органического и нефтехимического синтеза, таких как лекарственные препараты, компоненты термостабильных масел, косметические товары, с использованием в переработке отдельных нефтей и газоконденсатов, содержащих специфические типы углеводородов, в том числе углеводороды алмазоподобного строения – диамондоиды.

Можно с уверенностью утверждать, что исследования по применению металло-комплексного катализа в активации и мягкой селективной функционализации насыщенных углеводородов сегодня являются актуальными и будут способствовать развитию нефтехимической науки и промышленности.

3. Опираясь на систематические исследования реакции алкилирования изобутана бутенами, изомеризации и ароматизации *n*-алканов на цеолитных катализа-

торах с использованием таких методических приемов, которые максимально обеспечивают протекание первичных превращений и практически исключают вторичные, экспериментально получено распределение промежуточных и конечных продуктов конверсии. Разработаны новые подходы к трактовке реакционных механизмов. Исходя из теории Ола относительно протонирования парафинов, а также представлений о стерической недоступности кислотных центров цеолитов для третичных углеродных атомов, предложены механизмы изученных реакций начальной стадией которых является протонирование алканов по метильным группам. Механизмы обобщены в виде концепции определяющей роли первичных карбокатионов, стабилизированных отрицательно заряженными позициями цеолитной структуры, на начальных и завершающих стадиях превращений при ведущей роли вторичных и третичных карбокатионов во внутримолекулярных преобразованиях.

1. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б., *Успехи химии*, 1987, **56** (5), 754–792.
2. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б., *Там же*, 1990, **59** (9), 1468–1491.
3. Соловейчик Г.Л., *Металлорган. химия*, 1988, **1** (4), 729–746.
4. Гольдшлегер Н.Ф., Еськова В.В., Шилов А.Е., Штейнман А.А., *Журн. физ. химии*, 1972, **46**, 1353–1354.
5. Гольдшлегер Н.Ф., Тябин М.Б., Шилов А.Е., Штейнман А.А., *Там же*, 1969, **43**, 2174–2176.
6. Bagriy E.I., Sanin P.I.. *Pat. US 3637876*, 1972; Авт. Свид. СССР №239302 от 08.01.1968; Патенты: Франция 7011712; Великобритания 1256202; Япония 755646 и др.
7. Crabtree R.H., Mihelcic J.M., Quirk J.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7740–7741.
8. Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 1243–1244.
9. Багрий Е.И., Америк А.Б., *Нефтехимия*, 1992, **32** (2), 99–105.
10. Нехаев А.И., Борисов Р.С., Заикин В.Г., Багрий Е.И., *Нефтехимия*, 2002, **42** (4), 267–274.
11. Багрий Е.И., *Адамантаны: получение, свойства, применение*, Москва, Наука, 1989.
12. Багрий Е.И., *Академик С.С. Наметкин и развитие органической химии в России*, Москва, Науч. мир, 2014; *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 106–111.
13. Авдеев М.В., Багрий Е.И., Маравин Г.Б. и др., *Нефтехимия*, 2000, **40** (6), 430–437.
14. Старовойтов И.И., Багрий Е.И., Слепенькин А.В. и др., *Докл. АН*, 1994, **334** (2), 241–244.
15. Слепенькин А.В., Аккерман С.Б., Долгополова Т.Н. и др., *Нефтехимия*, 1993, **33** (5), 406–409.
16. Нехаев А.И., Заикин В.Г., Багрий Е.И., *Там же*, 1995, **34** (4), 343–350.
17. Шапин И.Ю., Васильева В.В., Нехаев А.И., Багрий Е.И., *Кинетика и катализ*, 2006, **47** (4), 642–656.
18. Шапин И.Ю., Нехаев А.И., Багрий Е.И., *Панорама современной химии России. Успехи химии адамантана*, Москва, Химия, 2007.
19. Багрий Е.И., Караулова Е.Н., *Нефтехимия*, 1993, **33** (3), 195–212.
20. Караулова Е.Н., Багрий Е.И., Заикин В.Г., *Там же*, 1994, **34** (3), 195–201.
21. Nekhaev A.I., Bagrii E.I., Kuzmichev A.V. et al., *Mendeleev Commun.*, 1991, (1), 18–19.
22. Olah G.A., *J. Chem. Soc.*, 1972, **94** (3), 808–819.
23. Olah G.A., *Chem. Brit.*, 1972, **8** (7), 281–287.
24. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1251–1256.
25. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo Y.K., *Ibid.*, 1971, **93** (5), 1256–1259.
26. Haag W.O., Dessau R.M., *Proc. 8th Int. Cong. Catalysis*, Berlin, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, 305–316.
27. Kotrel S., Knozinger H., Gates B.C., *Microp. and Mesop. Mater.*, 2000, **35–36**, 11–20.
28. Corma A., Orchilles A.V., *Ibid.*, 2000, **35–36**, 21–30.
29. Облад А., Милликен Т., Милс Г., *Катализ в орган. химии*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1953.
30. Lercher J.A., Brait A., Seshan K., Narbeshuber T.F., *Appl. Catal. A: General.*, 1996, **146**, 119–129.
31. Brait A., Koopmans A., Weinstabe H. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 873–881.
32. Lercher J.A., van Santen R.A., Vinek H., *Catal. Lett.*, 1994, **27** (1–2), 91–96.
33. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5) 793–867.
34. Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J., *Superacids*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
35. Sommer J., Sassi A., Hachoumy M. et al., *J. Catal.*, 1997, **171** (2), 391–397.
36. Haouas M., Walspurger S., Sommer J., *J. Catal.*, 2003, **215** (1), 122–128.
37. Louis B., Walspurger S., Sommer J., *Catal. Lett.*, 2004, **93** (1–2), 81–84.
38. Ono Y., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1992, **34** (3), 179–227.
39. Gianetto G., Perez J.A., Sciamanna R. et al., *Preprints, Amer. Chem. Soc. Div. Petr. Chem.*, 1991, **36** (4), 659–667.
40. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *РАН, Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, 1993, **6**, 1018–1022.
41. Gianetto G., Monque R., Galiasso R., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 1994, **36** (2), 271–304.
42. Tabak S.A., Krambeck F.J., Garwood W.F., *AIChI J.*, 1996, **32** (9), 1526–1531.
43. Ваабель А.С., Дубенкова Л.Б., Целютина М.И. и др., *Нефтехимия*, 1997, **37** (3), 216–223.
44. Абаджев С., Баб'як Л., Мацяк О. та ін., *Visn.*

Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хім., техн. реч. та їх застос., 1998, (342), 106–109.

45. Мацяк О.М., Шевчук В.У., Абаджев С.С. та ін., *Там само*, 2000, (388), 157–159.

46. Montes A., Giannetto G., *Appl. Catal. A: General.*, 2000, **197** (1), 31–39.

47. Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2000, **37** (1–2), 1–8.

48. Tshabalala T.E., Scurrill M.S., *Catal. Commun.*, 2015, **72**, 49–52.

49. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *Успехи химии*, 1990, **59** (9), 1522–1554.

50. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Бондаренко Т.Н., *Нефтехимия*, 1994, **34** (1), 9–16.

51. Patrylak K.I., Manza I.A., Urusova N.P., Zub Yu.L. *Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42** (4), 773–776.

52. Патриляк К.И., Манза І.А., Зуб Ю.Л., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хім., техн. реч. та їх застос.*, 1998, (342), 227–235.

53. Миначев Х.М., Исаков Я.И., *Нефтехимия*, 1990, **30**, 291–325.

54. Jordão M.H., Simões V., Cardoso D., *Appl. Catal. A: General.*, 2007, **319**, 1–6.

55. An K., Alayoglu S., Musselwhite N. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, **136** (19), 6830–6833.

56. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General.*, 1998, **174**, 187–198.

57. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии.*, 1999, **72**, 1836–1841.

58. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10–15.

59. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65**, 129–135.

60. Bolton A.P., Lanewala M.A., *J. Catal.*, 1970, **18**, 1–11.

61. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза І.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41**, 417–429.

62. Ipatieff V.N., Grosse A.V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1616–1621.

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

64. *Alkylation, Isomerization, Polymerisation, Cracking and Hydroreforming*, Ed. P.H. Emmett, New York, Rheingold Publ. Corp., 1958, **6**, 1–41.

65. Whitmore F.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 94–95.

66. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66** (8), 1422–1423.

67. Schmerling L., *Ibid.*, 1945, **61**, 1152–1154.

68. Schmerling L., *Ibid.*, 1946, **68** (2), 275–281.

69. Schmerling L., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45** (7), 1447–1455.

70. Kirsch F.W., Potts J.D., Barmby D.S., *J. Catal.*, 1972, **27** (1), 142–150.

71. Іонін В.О., 02.00.13 нафтохімія та вуглехімія, дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2005.

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

73. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Гутьря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **282** (6), 1398–1401.

74. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172–178.

75. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г. и др., *Там же*, 2011, **47** (4), 199–207.

76. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Репецкий И.А., *Там же*, 2013, **49** (3), 132–142.

77. Truitt M.J., Toporek S.S., Rovira-Truitt R., White J.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128** (6), 1847–1852.

78. Sremaniak L.S., Whitten J.L., Truitt M.J. et al., *J. Phys. Chem. B. Lett.*, 2006, **110**, 20762–20764.

79. Bučko T., Benco L., Hafner J., Ángyán J.G., *J. Catal.*, 2007, **250**, 171–183.

80. Bučko T., Benco L., Dubay O. et al., *J. Chem. Phys.*, 2009, **131** (21), 214508 (11 pp).

81. Bučko T., Hafner J., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2010, **22** (38), 384201 (10 pp).

82. Benco L., Bučko T., Hafner J., *J. Catal.*, 2011, **277** (1), 104–116.

83. Bučko T., Benco L., Hafner J., Ángyán J.G., *J. Catal.*, 2011, **271** (1), 220–228.

84. Milas I., Silva A.M., Nascimento M.A.Ch., *Appl. Catal.: A General.*, 2008, **336** (1–2), 17–22.

85. Truitt M.J., White J.L., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2009, **35** (2), 100–103.

Поступила в редакцію 30.05.2016 г.

Нафтохімічні аспекти проблеми активації та м'якої селективної функціоналізації насичених вуглеводнів

Є.Г. Багрій¹, Л.К. Патрисяк²

¹Інститут нафтохімічного синтезу ім. А.В. Топчієва РАН,
РФ, Москва, Ленінський просп., 9; E-mail: bagrii@ips.ac.ru;

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, тел.: 559-70-93

Огляд присвячено проблемам активації та селективної функціоналізації насичених вуглеводнів нафти і газу – важливої сировини нафтопереробної промисловості, нафтохімічного і тонкого органічного синтезу. Розглянуто механізми процесів активації та м'якої селективної функціоналізації насичених вуглеводнів на металокомплексних каталізаторах. Проаналізовано нові підходи до активації алканів на кислотних цеолітних та біфункціональних цеолітовмісних каталізаторах шляхом їх протонування по метильних групах.

Petrochemical aspects of activation and mild selective functionalization of saturated hydrocarbons

E.I. Bagriy¹, L.K. Patryliak²

¹A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, Moscow, Leninsky Prospect, 29; E-mail: bagrii@ips.ac.ru;

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv, Ukraine; Tel.: 044 559-70-93

The review deals with the activation and selective functionalization of saturated hydrocarbons of oil and gas – an important raw material for refining industry, petrochemical and fine organic synthesis. The mechanisms of activation and mild selective functionalization of saturated hydrocarbons over metal complex catalysts have been considered. New approaches to activation of alkanes over acid zeolitic catalysts and bifunctional zeolite-containing catalysts by protonation of the methyl groups have been analyzed.

Конверсія лужного розчину гліцерину в лактат натрію на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі в проточному режимі

М.Є. Шаранда, А.М. Милін, С.І. Левицька, В.В. Брей

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13, тел.: 452-54-17, e-mail: brei@ukr.net*

Досліджено процес трансформації 10%-го лужного розчину гліцерину в лактат натрію на Cu-вмісних оксидах у проточному реакторі при 200–240 °С. Показано, що цей процес найефективніше відбувається на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі, де мідь нанесено на сильноосновний MgO-ZrO₂ оксид ($H_L \leq +27$). Зазначений каталізатор забезпечує 98%-ву конверсію гліцерину з 90%-ю селективністю за лактатом натрію при 240 °С та 2,4 МПа.

Молочна кислота належить до відновлювальних блок-речовин [1], на її основі можна виробляти полілактат, етиллактат, акрилову кислоту, пропіленгліколь, пропіленоксид [1, 2]. Перш за все розширення застосування полілактату як пакувального матеріалу, який піддається біологічному розпаду, обумовлює пошук нових способів виробництва молочної кислоти. Нині потенційний ринок застосування молочної кислоти оцінюють у 800 тис. т/рік [3].

Традиційно молочну кислоту одержують ферментацією вуглеводів [4]. Однак цей спосіб є низькопродуктивним і тривалим. Так, за запатентованим способом [5] процес ферментації глюкози триває 18–70 год, утворюються розчини лактатів досить низької концентрації (до 120 г/л). Виділення цільового продукту при цьому потребує додаткових технологічних стадій із застосуванням сірчаної кислоти [4, 5]. У США молочну кислоту виробляють з оцтового альдегіду і HCN із проміжним утворенням ціангідрину з подальшим гідролізом [4]. Описано спосіб одержання молочної кислоти з моносахаридів (глюкози й фруктози) шляхом регіоальдольного розщеплення останніх на аніонообмінних смолах (Amberlite IRN78 і Amberlite IRA400) з виходом до 59 %. [6]. Недоліком цього способу є використання низькоконцентрованих 1–2%-х водних розчинів моносахаридів, проблема регенерації каталізаторів і складність виділення молочної кислоти із суміші продуктів (гліцерінова кислота, гліцерин, пропіленгліколь, мурашина кислота).

В останні роки доступний гліцерин розглядають [7–17] як сировину для виробництва молочної кислоти. Дослідження проводять у двох напрямках: одержання молочної кислоти через окиснення [7–9] або дегідратування [10–17] гліцерину. Спосіб каталітичного окиснення водних розчинів гліцерину молекулярним киснем здатний забезпечувати досить високі виходи цільового продукту (на рівні 48–79 %), проте потребує використання специфічних каталізаторів: Pt/Sn-MFI [7], Au-Pt/USY-600, Au-Pt/USY-712 [8], Au-Pt/CeO₂ [9], що містять наночастинки золота або платини.

В роботах [10, 11] досліджено процес гідрогенлізу

лужних розчинів гліцерину в автоклавах без застосування каталізаторів. Високі виходи лактату натрію 80–90 % було досягнуто за температур 280–300 °С. Знизити температуру процесу можна застосуванням металовмісних каталізаторів. Автори роботи [12] протестували низку промислових каталізаторів, в яких активні метали (Ni, Pd, Pt, Rh, Ru) було нанесено на Al₂O₃, вуглець, кремнезем, BaSO₄ та CaCO₃. За їхніми даними найкраще себе зарекомендував каталізатор Pt/CaCO₃, який в досліджуваних умовах (pH = 12, 200 °С, 4,0 МПа H₂, 18 год, 800 грм) забезпечував 45%-ву конверсію гліцерину із 55%-ю селективністю за молочною кислотою. Застосуванням Pt/ZrO₂ каталізатора [13], який був ефективнішим порівняно з дослідженими в цій роботі Pt/TiO₂ та Pt/C, одержано майже 80%-й вихід натрій лактату при 180 °С (автоклав, 1500 грм, NaOH/гліцерин = 1,8 моль, 3,0 МПа He).

Дослідженню доступних і ефективних у конверсії лужних розчинів гліцерину мідь-вмісних каталізаторів також приділяється значна увага [14–17]. Автори роботи [16] досягли 90%-ї конверсії гліцерину (NaOH / гліцерин = 1,1 моль) на Cu/MgO та Cu/гідроксиапатиті при 230 °С. Однак при зниженні температури до 200 °С конверсія різко знижувалась до 33–35 %. У роботі [15] досліджували процес перетворення гліцерину на Cu-вмісних основних оксидах CaO, MgO та SrO. Недоліком цих каталізаторів, як зазначали автори, є неможливість їх повної регенерації, оскільки, наприклад CaO, частково переходить у лактат кальцію. В разі застосування Cu/SiO₂ та Cu/Al₂O₃ також утворювались силікати й алюмінати натрію в лужному розчині гліцерину за високих температур [14].

У більшості досліджених процесів гідрогенлізу гліцерину використовували низькоконцентровані (до 5 %) лужні розчини гліцерину за мольного співвідношення NaOH / гліцерин > 1 [10–17]. Це пов'язано з більшою стійкістю лактат-іонів порівняно з вільною кислотою, і конверсію лужних розчинів гліцерину в лактат натрію прийнято описувати загальним рівнянням C₃H₈O₃ + NaOH = C₃H₅O₃Na + H₂O + H₂ [10]. Також, як правило, конверсію досліджують за стаціонар-

них умов із застосуванням автоклавів з перемішуванням протягом кількох годин [12–16], що малопринятно для практики.

У цій роботі викладено результати щодо перетворення 10%-го лужного розчину гліцерину на натрій лактат у проточному режимі на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторі. Раніше ми довели [18], що цей катализатор забезпечує селективну конверсію сорбіту в пропіленгліколь.

Експериментальна частина

Гліцерин “фарм”, гідроксид натрію марки х.ч. та дистильовану воду використовували для приготування реакційної суміші в мольному співвідношенні C₃H₈O₃: NaOH : H₂O = 1 : 1 : 4,8.

Зразки Cu/MgO-ZrO₂ катализаторів із різним вмістом міді синтезували двома методами: співосадженням із розчинів нітратів відповідних металів і нанесенням оксиду міді на гранули змішаного оксиду MgO-ZrO₂. Ці зразки далі позначено як xCu/Mg-Zr, де x відповідає масовій частці CuO, %. Зразок 25Cu/Mg-Zr з атомним співвідношенням Cu : Mg : Zr = 1,3 : 7,5 : 1, що відповідає масовій частці CuO 25 %, було синтезовано методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂, ZrO(NO₃)₂ та Cu(NO₃)₂ 3N розчином NaOH до повного осаження гідроксидів металів. Одержаний осад витримували 24 год за кімнатної температури, відфільтровували, екструдували, висушували при 120 °С і прожарювали на повітрі протягом 2 год при 600 °С.

Зразки 15Cu/Mg-Zr та 35Cu/Mg-Zr з нанесеною фазою CuO відповідно 15 і 35 мас. % одержували просочуванням змішаного оксиду цирконію та магнію водним розчином нітрату міді з наступним висушуванням при 120 °С і прожарюванням на повітрі при 350 °С протягом 4 год. Для просочування використовували фракцію 0,5–2,0 мм зразка MgO-ZrO₂, синтезованого методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂ і ZrO(NO₃)₂ за методикою, описаною у роботі [18].

За подібною методикою синтезували зразок 35Cu/Mg-Al. Для нанесення CuO з масовою часткою 35 % водним розчином нітрату міді просочували фракцію 0,5–2,0 мм зразка MgO-Al₂O₃, який синтезували методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂ й Al(NO₃)₃ розчином гідроксиду амонію (13,6 М) і термооброб-

кою одержаного осаду при 600 °С впродовж 2 год. Після просочування зразок висушували при 120 °С і прожарювали на повітрі при 350 °С протягом 4 год.

Зразок 54Cu/Al₂O₃ (атомне співвідношення Cu : Al = 3 : 4, що відповідає масовій частці CuO 54 %) було синтезовано методом співосадження за методикою, детально описаною у роботі [19].

Каталітичне перетворення гліцерину проводили в проточному реакторі з нержавіючої сталі діаметром 8 мм. Катализатор (4,0–5,0 см³) попередньо відновлювали в потоці водню (15 см³/хв) за лінійного підвищення температури від 20 до 250 °С зі швидкістю нагріву 2 °С/хв. Після чого створювали надлишковий тиск 3,5 МПа в потоці азоту (10–15 мл/хв) і подавали реакційну суміш насосом Waters Systems model 590 за температури у реакторі 200–240 °С. Навантаження на катализатор підтримували в межах 2,3–7,0 ммоль C₃H₈O₃/г_{кат} за 1 год, що відповідало об'ємній швидкості подачі рідкої суміші LHSV 0,6–1,9 год⁻¹.

Продукти реакції аналізували методом ¹³C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Конверсію гліцерину та селективність за продуктами (мольна частка, %) розраховували з ¹³C ЯМР спектрів за відповідним відношенням площ сигналів гліцерину при 63 м.ч., молочної кислоти 21 м.ч., пропіленгліколю 19 м.ч. та інших продуктів. Селективність за лактатом натрію обчислювали як відношення площі сигналу при 21 м.ч. до суми площ сигналів усіх продуктів, включаючи лактат, пропіленгліколь, оцтову кислоту та ін. Попередньо реєстрували калібрувальний ¹³C ЯМР спектр суміші гліцерин : лактат натрію : пропіленгліколь із заданим мольним співвідношенням компонентів 1 : 1 : 1.

Результати дослідження та їх обговорення

Склад і текстурні параметри синтезованих оксидів, визначені з ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Quantachrome NovaWin-2), наведено в табл. 1. Незважаючи на значний вміст оксиду міді (масова частка 15–35 %), усі синтезовані зразки характеризувались доволі розвиненою поверхнею (≥50 м²/г) та наявністю мезопор із середнім діаметром 8–45 нм.

На дифрактограмах досліджених Cu-вмісних оксидів після фінішної термообробки (350 °С протягом 4 год) фіксували піки при 2θ = 32,5; 35,5; 38,7; 48,7; 53,5; 58,2; 61,5; 66,2; 68,1 71,7 та 75,53 град, характерні для фази CuO (JCPDS). Як приклад, на рис. 1 наведено рентгенограму зразка 35Cu/Mg-Zr, де крім вищезазначених піків є піки при 2θ = 36,8; 42,9; 62,2; 74,7 та 78,6 град фази MgO (периклаз) і широкі піки з максимумами при 30,3 та 50,9 град, що відповідають положенню найінтенсивніших сигналів t-ZrO₂. Після відновлення зразків у потоці водню фаза CuO зникла, натомість у рентгенограмах фіксували піки (2θ = 43,3; 50,4; та 74,1 град) металічної міді (Cu⁰).

Результати перетворення лужних розчинів гліцерину на синтезованих мідь-вмісних катализаторах наведено в табл. 2. Найвищу конверсію гліцерину 97–98 % і селективність за натрій-лактатом 90–95 % спостеріга-

Таблиця 1. Склад і текстурні параметри Cu-вмісних катализаторів

Катализатор	Склад	S _{диль} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
35Cu/Mg-Zr нанесений	Mg:Zr=7,5 : 1, ат., CuO 35 мас. %	50	0,17	13,8
25Cu/Mg-Zr співосаджений	Cu:Mg:Zr=1,3:7,5:1 ат., CuO 25 мас.%	50	0,57	45,4
15Cu/Mg-Zr нанесений	Mg:Zr=7,5:1, ат., CuO 15 мас.%	60	0,36	24,4
35Cu/Mg-Al нанесений	Mg:Al=7,5:1, ат., CuO 35 мас.%	140	0,72	16,5
54Cu/Al ₂ O ₃ співосаджений	Cu:Al=3:4, ат CuO 54 мас.%	160	0,30	7,9

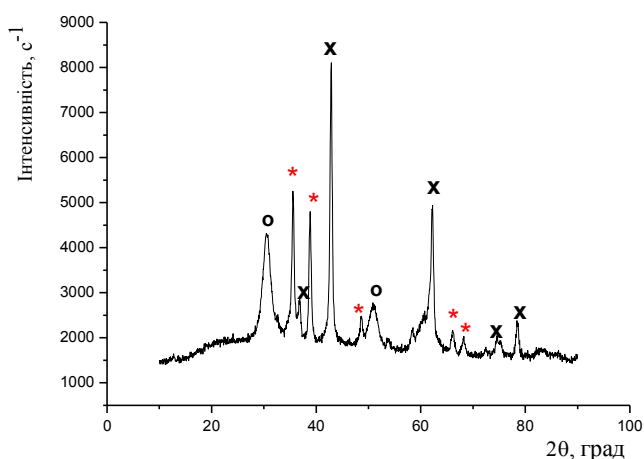


Рис. 1. Дифрактограма невідновленого 35Cu/Mg-Zr (* – CuO, x – MgO, o – ZrO₂)

ли на зразках 35Cu/Mg-Zr та 25Cu/Mg-Zr з високим вмістом міді при 240 °С. Основним побічним продуктом є пропіленгліколь, який утворюється в результаті гідратування проміжного піривиноградного альдегіду [15]. Зменшення вмісту нанесеного CuO до 15 % супроводжувалось зниженням конверсії до 87 % (табл. 2). Це узгоджується із загальною визнаною схемою [14–17], згідно з якою першою стадією досліджуваного процесу є дегідратування гліцерину до гліцералю. Заміна MgO-ZrO₂ на MgO-Al₂O₃ та Al₂O₃ також призводить до

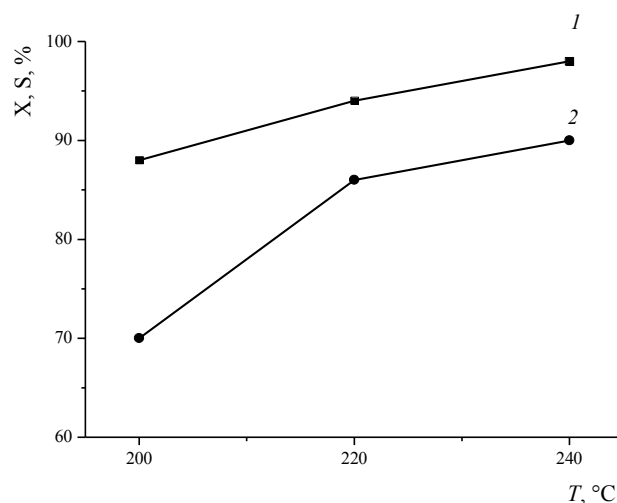


Рис. 2. Конверсія гліцерину (1) та селективність за натрій лактатом (2) на 25Cu/Mg-Zr каталізаторі за різних температур (3 ммоль C₃H₈O₃/Г_{кат} за 1 год)

значного зниження конверсії гліцерину (79–50 %) та селективності за лактатом, причому на 54Cu/Al₂O₃ переважно утворювався пропіленгліколь (табл. 2).

Детальніше досліджено співосаджений 25Cu/Mg-Zr каталізатор з масовою часткою CuO 25 %. Рис. 2 ілюструє конверсію гліцерину і селективність за натрій-лактатом на 25Cu/Mg-Zr каталізаторі за різних температур. Як бачимо, підвищення температури від 200 до 240 °С більше впливає на селективність за натрій-лактатом, яка зростала від 70 до 90 %, ніж на конверсію

Таблиця 2. Продукти конверсії 10%-го лужного розчину гліцерину на Cu-вмісних каталізаторах

Каталізатор	T, °C	Навантаження, ммоль C ₃ H ₈ O ₃ /Г _{кат} за 1 год	Вихідна суміш C ₃ H ₈ O ₃ :NaOH, моль	X, % C ₃ H ₈ O ₃	Селективність, моль %		
					Na-LA	1,2-PDO	OP
35Cu/Mg-Zr	240	3	1 : 1	97	95	5	–
25Cu/Mg-Zr	240	3	1 : 1	98	90	10	–
15Cu/Mg-Zr	240	3	1 : 1	87	64	36	–
35Cu/Mg-Al	240	3	1 : 1	79	43	57	–
54Cu/Al ₂ O ₃	240	3	1 : 1	50	–	90	10
25Cu/Mg-Zr	200	3	1 : 1	88	70	26	4
25Cu/Mg-Zr	220	3	1 : 1	95	85	15	–
25Cu/Mg-Zr	220	5	1 : 1	83	73	27	–
25Cu/Mg-Zr	220	7	1 : 1	75	74	26	–
15Cu/Mg-Zr	240	5	1 : 1	81	63	36	1
15Cu/Mg-Zr	240	7	1 : 1	75	60	36	4
35Cu/Mg-Zr	240	3	2 : 1	46	36	64	–
35Cu/Mg-Zr	240	3	2 : 1 (Na ₂ CO ₃)	25	30	70	–
35Cu/Mg-Zr	240	5	2 : 1 (Na ₂ CO ₃)	16	54	46	–

Примітка: Na-LA – лактат натрію; 1,2-PDO – 1,2-пропандіол; OP – інші продукти; X – конверсія гліцерину; у вихідній суміші масова частка гліцерину 20 %.

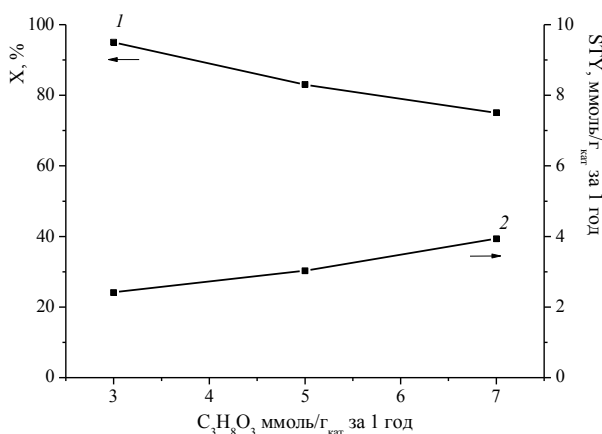


Рис. 3. Конверсія гліцерину (1) та продуктивність за натрій лактатом (2) при різних навантаженнях на катализатор 25Cu/Mg-Zr (220 °C)

гліцерину, яка збільшувалась лише на 10 % (рис. 2).

Слід зазначити, що високу конверсію гліцерину спостерігали за досить невисокого навантаження на катализатор (3 ммоль $C_3H_8O_3$ /г_{кат} за 1 год). Збільшення цього параметра до 7 ммоль $C_3H_8O_3$ /г_{кат} за 1 год призвело до зниження конверсії гліцерину від 95 до 75 % при 220 °C, однак продуктивність за натрій-лактатом зросла від 2,4 до 3,9 ммоль $C_3H_5O_3 \cdot Na$ /г_{кат} за 1 год (рис. 3). У досліджуваному процесі краще досягати високих значень конверсії гліцерину у 90–100 %, щоб не виникло проблем із виділенням цільового продукту. Тому прийнятним навантаженням на 25Cu/Mg-Zr катализатор слід вважати 3–4 ммоль $C_3H_8O_3$ /г_{кат} за 1 год.

Зменшення вмісту луку в реакційній суміші до мольного співвідношення NaOH : гліцерин = 1 : 2 призводить до значного зниження конверсії гліцерину (41 %) на 35Cu/Mg-Zr катализаторі при 240°C з утворенням переважно побічного продукту – пропіленгліколю (табл. 2). У разі використання Na_2CO_3 як замітника NaOH при приготуванні робочої суміші також утворюється переважно пропіленгліколь за низької (25 %) конверсії гліцерину (табл. 2). Це вказує на непридатність застосування водних розчинів гліцерину з карбонатом натрію для одержання натрій лактату.

Дослідженням стабільності роботи 25Cu/Mg-Zr катализатора при 220°C встановлено, що після 2 год роботи катализатор виходить на стабільний режим, який зберігається більше 5 год (рис. 4). При цьому конверсія гліцерину знаходиться в межах 95–90 %, а селективність за натрій лактатом – 85–80 %.

Одержані результати узгоджуються з відомою схемою перетворення гліцерину [10, 19]:

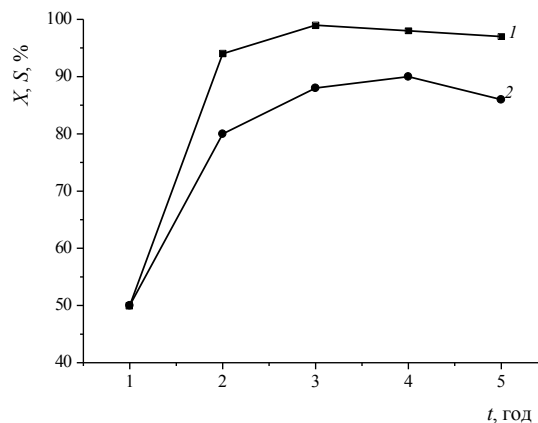
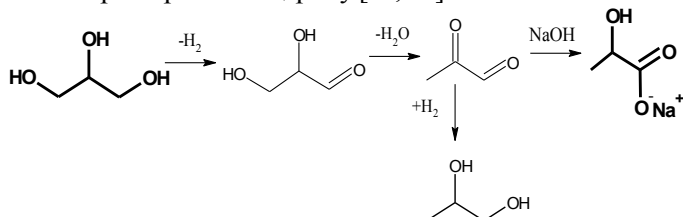


Рис. 4. Конверсія гліцерину (1) та селективність за натрій лактатом (2) залежно від тривалості проведення реакції на 25Cu/Mg-Zr (220 °C, 3 ммоль $C_3H_8O_3$ /г_{кат} за 1 год)

На першій стадії металева мідь на поверхні Cu/MgO-ZrO₂ катализатора забезпечує дегідровання гліцерину до гліцералю, а сильноосновні центри MgO-ZrO₂ оксиду сприяють внутрішньомолекулярному перегрупуванню Канніццаро в реакції пірвіноградного альдегіду з аніонами гідроксилу з утворенням лактат-іонів. За відсутності таких центрів на поверхні Cu/Al₂O₃ переважно утворюється пропіленгліколь.

Отже, показано можливість одержання лактату натрію з 10%-го лужного розчину гліцерину на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторі при 200–240 °C в проточному режимі. Встановлено, що 25Cu-Mg-Zr катализатор при 240 °C та 2,4 МПа забезпечує 98%-ву конверсію гліцерину із селективністю за натрій лактатом 90 %.

1. Bozell J., Petersen G., *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
2. Datta R., Henry M., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, **81**, 1119–1129.
3. <http://www.rnrmarketresearch.com/global-and-china-lactic-acid-and-derivative-industry-report-2014-2016-market-report.html>.
4. Martinez F., Balciunas E., Salgado J. et al., *Trends Food Sci. Tech.*, 2013, **30**, 70–83.
5. *Pat. US 4,771,001*, R.B. Bailey, D.K. Joshi, S.L. Michaels, R.A. Wisdom, Pub. Date: Sep. 13, 1988.
6. *Pat. US 7,459,584 B2*, J.E. Jackson, D.J. Miller, S. Marincean, Pub. Date: Dec. 2, 2008.
7. Cho H.J., Chang C.C., Fan W., *Green Chem.*, 2014, **16**, 3428–3433.
8. Purushothaman R.K.P., van Haveren J., Mayoral A. et al., *Top. Catal.*, 2014, **57**, 1445–1453.
9. Purushothaman R.K.P., van Haveren J., van Es D.S. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2014, **147**, 92–100.
10. Kishida H., Jin F., Zhou Z. et al., *Chem. Lett.*, 2005, **34** (11), 1560–1561.
11. Ramirez-Lopez C.A., Ochoa-Gomez J.R., Fernandez-Santos M.F. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49** (14),

6270–6278.

12. Dam J., Kapteijn F., Djanashvili K., Hanefeld U., *Catal. Commun.*, 2011, **13**, 1–5.

13. Ftouni J., Villandier N., Auneau F. et al., *Catal. Today*, 2015, **257**, 267–273.

14. Roy D., Subramaniam B., Chaudhari R.V., *ACS Catal.*, 2011, **1**, 548–551.

15. Liu L., Ye X.P., *Fuel Proc. Technol.*, 2015, **137**, 55–65.

16. Yin H., Zhang C., Yin H. et al., *Chem. Engineer. J.*, 2016, **288**, 332–343.

17. Moreira A.B.F., Bruno A.M., Souza M.M.V.M., Manfro R.L., *Fuel Proc. Technol.*, 2016, **144**, 170–180.

18. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2012, **21**, 35–38.

19. Шаранда М.Е., Сонцев В.В., Прудюс С.Н., Иньшина Е.И., Брей В.В., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2012, (1), 61–65.

Надійшла до редакції 30.09.2016

Конверсия щелочного раствора глицерина в лактат натрия на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторе в проточном режиме

М.Е. Шаранда, А.Н. Мылин, С.И. Левицкая, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,
e-mail: brei@ukr.net*

Изучен процесс трансформации 10%-го щелочного раствора глицерина в лактат натрия на Cu-содержащих оксидах в проточном реакторе при 200–240 °С. Показано, что данный процесс наиболее эффективно протекает на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторе, где медь нанесена на сильноосновный MgO-ZrO₂ оксид ($H \leq +27$). Установлено, что Cu/MgO-ZrO₂ катализатор обеспечивает 98%-ю конверсию глицерина с 90%-й селективностью по лактату натрия при 240 °С и 2,4 МПа.

Conversion of glycerol alkaline solution to sodium lactate over Cu/MgO-ZrO₂ catalyst in a flow mode

M.Ye. Sharanda, A.M. Mylin, S.I. Levytska, V.V. Brei

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, Tel.: (044) 452-54-17,
e-mail: brei@ukr.net*

The transformation of 10 % glycerol alkaline solutions into sodium lactate over the Cu-containing oxides in a flow reactor at 200–240 °C has been studied. It was found that this process proceeds the most efficiently over Cu/MgO-ZrO₂ catalyst with copper supported by MgO-ZrO₂ strong basic oxide ($H \leq +27$). It was established that Cu/MgO-ZrO₂ catalyst provides 98 % conversion of glycerol with 90 % selectivity towards sodium lactate at 240 °C under 2.4 MPa.

Пошук оксидних каталітичних систем для дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану

Ю.В. Білокопитов¹, Ю.А. Сергучов², І.І. Чернобаєв²,
О.А. Спаська¹, Т.А. Гаєвська¹

¹Національний авіаційний університет,
Україна, 03058 Київ, просп. Космонавта Комарова, 1; тел.: (044)406-76-71,
e-mail: Bilokopitov@ukr.net;

²Інститут органічної хімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 5.

Серед оксидів MgO, CaO, PbO, SiO₂, Al₂O₃ і подвійних оксидів SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO проведено пошук селективних, стабільно працюючих каталізаторів процесу дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану до вініліденхлориду, *цис*- і *транс*-дихлоретиленів. Показано, що найперспективнішими оксидними каталізаторами синтезу вініліденхлориду є 10 % (MgO·CsCl)/SiO₂ та 10 % CsCl/CaO·SiO₂.

При виробництві 1 т вінілхлориду утворюється близько 30 кг хлороорганічних відходів, що є багатокомпонентною сумішшю хлорпохідних етану, етилену і смолистих речовин. Основні компоненти цих відходів, мас. частка, %: 1,2-дихлоретан – 40–43; 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) – 30–35; перхлоретилен, 1,1,2,2- і 1,1,1,2-тетрахлоретани (сумарно) – 23–35; смоли – 7. З наведених даних видно, що ТХЕ у відходах значна кількість, але на сьогодні вони не утилізуються.

Промислове виробництво вініліденхлориду (ВДХ) – одного з широкоживаних полімерів, що має високу стійкість до стирання, дії розчинників і хімічної корозії, ґрунтується на реакції дегідрохлорування ТХЕ з використанням стехіометричних кількостей гідроксидів кальцію або натрію. У цьому процесі утворюється велика кількість хлоридів кальцію або натрію, які скидаються у стічні води й завдають непоправної шкоди водоймам і навколишньому природному середовищу.

Оскільки спроби заміни дегідрохлоруючих лужних реагентів на аміни не виправдали себе ні з економічних, ні з технологічних міркувань, нині в багатьох лабораторіях світу працюють над пошуком гетерогенних каталізаторів процесу дегідрохлорування ТХЕ на основі оксидів металів [1].

Згідно з аналізом літературних даних, ані селективних, ані стабільно працюючих каталізаторів дегідрохлорування (ДГХ) ТХЕ з отриманням вініліденхлориду досі не знайдено. У більшості відомих процесів оцінити стійкість каталізатора та його продуктивність неможливо, оскільки ДГХ проводиться в імпульсному режимі. В реакторах проточного типу час стабільної роботи каталізаторів ДГХ взагалі не визначали, але, судячи з непрямих даних, він досить короткий і становить від 1 до 20 год.

Важливим фактором пошуку твердих каталізаторів є можливість їх регенерування тривалим нагріванням

із продуванням повітрям або водяною парою через шар каталізатора за температури вище 300 °С. Автори праці [2] емпірично встановили, що термін експлуатації каталізаторів можна збільшити використанням метанолу. Зокрема, їм вдалося пропусканням суміші ТХЕ і метанолу над каталізаторами типу хлоридів Cs-Mg або Mg-Ca(Ba) за швидкості потоку 2–10 мл/хв і температури 325 °С, збільшити тривалість роботи каталізаторів до 200 год. Проте, внаслідок чого це досягається, які техніко-економічні показники й екологічні розв'язки цього процесу, в науково-технічній літературі відповіді немає.

Отже, з урахуванням важливості гетерогенно-каталітичного методу ДГХ ТХЕ, з'ясування причин дезактивації каталізаторів і подовження терміну їх роботи у сукупності з підвищенням продуктивності, селективності та екологічності процесу є важливою науково-технічною проблемою, а тому це і стало головною метою нашої роботи.

Як впливає з праць [3–7], ВДХ під час ДГХ ТХЕ утворюється на основних каталітичних центрах. З цієї причини ми розпочали дослідження з широкого пошуку селективних каталізаторів серед основних сполук різних типів, включаючи тверді основи, характеристику яких навів К. Танабе в монографії [8]. Насамперед нашу увагу привернули неорганічні основні оксиди металів – MgO, CaO, PbO, SiO₂, Al₂O₃ та подвійні оксиди металів і неметалів – SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO.

Характеристика використаних реагентів

У роботі застосовували вінілхлорид (ВХ) виробництва концерну Лукор (Калуш, Україна), 1,1,2-трихлоретан із вмістом основної речовини 99,5 %, азот особливого ступеня чистоти (з об'ємною часткою кисню ≤ 0,1 %) та солі – CsCl, Cs₂CO₃, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂ і луги – КОН і NaOH з вмістом основної речовини не

менш як 99 %.

Вінїліденхлорид добували дегідрохлоруванням ТХЕ з водним розчином гідроксиду кальцію. Отриманий продукт піддавали дистиляції через колонку 0,5 м і відбирали фракцію за $t_{\text{кнп}} = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ з вмістом основної речовини $\geq 99 \%$ [9].

Цис- і транс-дихлоретилени (ДХЕ) отримували дегідрохлоруванням 1,1,2,2-тетрахлоретану з цинковим пилом у розчині етанолу. Реакційну суміш розділяли на транс-ДХЕ ($t_{\text{кнп}} = 47\text{--}48 \text{ }^\circ\text{C}$) і цис-ДХЕ ($t_{\text{кнп}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) ректифікацією [9].

Характеристика носіїв катализаторів

Як носії для приготування катализаторів використовували:

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з оптимальною питомою площею поверхні ($S_{\text{сп}}$) $180 \text{ м}^2/\text{г}$ і розміром зерен $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$ (ВО "Азот", Україна). Цей вибір зумовлений тим, що зі збільшенням $S_{\text{сп}}$ від 150 до $250 \text{ м}^2/\text{г}$ основність спочатку зростає, а потім зменшується [8].

2. Макропористий силікагель марки ЛСМ-Н з питомою площею поверхні $120 \text{ м}^2/\text{г}$ і розміром зерен $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$ (Росія), а також марки КСС з $S_{\text{сп}} = 520 \text{ м}^2/\text{г}$.

Приготування катализаторів

1. Подвійний оксид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ отримували співосадженням гідроксидів кальцію і магнію. Для цього змішаний розчин 1 М CaCl_2 і 1 М MgCl_2 обробляли гідроксидом калію. Осаджені гідроксиди витримували в маточному розчині протягом 7 год, потім промивали для видалення іонів Cl^- і висушували за температури $120 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 год. Для отримання оксидів $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ суміш прожарювали за $550 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3 год або за $700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год.

2. Механічні суміші оксидів CaO і MgO готували змішуванням порошкоподібних компонентів у співвідношенні $1 : 1$ з наступним гранулюванням під тиском $150 \text{ кг}/\text{см}^2$. Гранули подрібнювали, просіювали і відділяли фракцію $0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$.

3. Силікат кальцію CaSiO_3 готували за методикою, описаною у праці [10], нагріванням SiO_2 марки КСС ($S_{\text{ВЕТ}} = 520 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметр пор – $7,08 \text{ нм}$) з 1 М розчином хлориду кальцію в аміачному буфері за температури $100 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 год. Продукт сушили за $120 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год і прожарювали за $500 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3 год. Отриманий зразок витравлювали кислотою, комплексонометричним титруванням визначали вміст кальцію, ваговим методом – вміст кремнію [11]. Хімічний склад отриманого силікату – $1,08 \text{ SiO}_2$, $0,48 \text{ CaO}$ і $0,47 \text{ H}_2\text{O}$.

4. На силікат кальцію просочуванням 10% -м розчином CsCl наносили 10% CsCl . Зразок сушили за $120 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали за $425 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

4А. На силікат кальцію просочуванням розчином CsCl наносили 20% CsCl . Зразок сушили за $120 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали за $425 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

5. Катализатор $\text{MgO}\cdot\text{CsCl}/\text{SiO}_2$ отримували у такий спосіб. До 10 см^3 силікагелю ($0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$) додавали 8 мл водного розчину MgCl_2 , отриманого з $3,2 \text{ г}$

$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Приготовлену пасту ретельно перемішували і витримували в закритому бюксі протягом 18 год за кімнатної температури для рівномірного розподілу хлориду магнію в порах силікагелю. Потім 10 мл розчину, що містив $5,1 \text{ г Cs}_2\text{CO}_3$, додавали до силікагелю, модифікованого MgCl_2 , отриману суспензію ретельно перемішували, витримували протягом 18 год, а потім сушили на повітрі за $60 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали за $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год. За цієї температури основні солі магнію – $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ і MgCO_3 розкладаються, даючи високодисперсний MgO .

6. Оксид магнію готували термолізом оксалату магнію. У деяких експериментах використовували товарний продукт з вмістом основної речовини не менш як 98% .

7. Оксид кальцію отримували осадженням лугом з розчину CaCl_2 з подальшим вимиванням іонів Cl^- і прожарюванням за $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

8. MgO/SiO_2 отримували просочуванням SiO_2 розчином $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і прожарюванням за $400 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год для повного розкладання $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

9. Для отримання CaO/SiO_2 певну кількість SiO_2 просочували з еквівалентною кількістю CaCl_2 , обробляли водним розчином KOH , потім промивали, висушували і прожарювали за температури $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

10. Оксид свинцю PbO був комерційним продуктом.

11. 1% -й CsCl/PbO і 10% -й CsCl/PbO отримували просочуванням PbO розрахованою кількістю розчину CsCl .

12. Для добування PbO/SiO_2 до розчину PbO в розведеної азотній кислоті додавали силікагель, суспензію упарювали, сухий порошок прожарювали за $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

13. Pb_3O_4 був комерційним продуктом.

14. 10% -й $\text{CsCl}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ отримували просочуванням Pb_3O_4 розчином CsCl .

15. Щоб добути 10% -й CsCl/CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ змішували з CsCl і прожарювали за $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

16. $\text{CsCl}/\text{MgO}\cdot\text{CaO}$ отримували обробкою еквімолярної суміші MgCl_2 і CaCl_2 розчином з Cs_2CO_3 , попередньо прожареним за $710 \text{ }^\circ\text{C}$. Осад прожарювали за $650 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

17. MgO готували змішуванням 1 М розчинів хлориду магнію і оксалату натрію. Осад оксалату магнію промивали дистильованою водою, висушували за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ і прожарювали в муфельній печі за температури $450 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год. Отриманий оксид магнію пресували в таблетки, подрібнювали і просіювали для виділення фракції $0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$.

18. Для отримання $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}/\text{SiO}_2$ (ЛСМ-Н) силікагель, просочений хлоридом магнію, прожарювали протягом 3 год за $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в муфельній печі. Згідно з даними праці [12], за цих умов утворюється $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. Хлорид-іони, як очікується, зменшують основність солі.

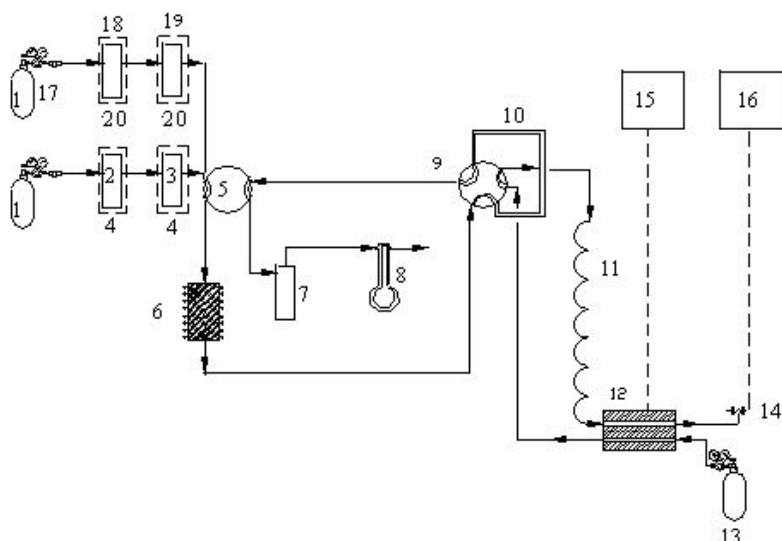


Рис. 1. Принципова схема дослідної установки: 1, 17 – балони з азотом; 2, 18 – випарники; 3, 19 – конденсатори; 4, 20 – термостати; 5 – чотириходовий кран; 6 – реактор; 7 – уловлювач продуктів; 8 – реометр; 9 – кран-дозатор; 10 – калібрований об'єм; 11 – хроматографічна колонка; 12 – катарометр; 13 – балон з гелієм; 14 – полуменево-іонізаційний детектор; 15, 16 – потенціометри

19. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{CsCl}/\text{SiO}_2$ (ЛСМ-Н) готували обробкою силікагелю, просоченого розчином MgCl_2 , стехіометричною кількістю Cs_2CO_3 протягом 1 год, суспензію висушували. У системі $\text{MgCl} \cdot \text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, згідно з даними праці [13], утворюються основні солі, а не карбонат магнію.

20. $\text{MgO} \cdot 2\text{CsCl}$ отримували змішуванням насичених розчинів MgCl_2 і Cs_2CO_3 у стехіометричних пропорціях, отриманий осад висушували і прожарювали в муфельній печі за температури 600°C протягом 3 год. Пресували, дробили, сортували і відділяли фракцію 0,25–0,50 мм.

21. Щоб добути $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CsCl}$, суміш насичених розчинів MgCl_2 і CaCl_2 у співвідношенні 1 : 1 обробляли водним розчином оксиду цезію, попередньо підготовленого прожарюванням Cs_2CO_3 за 650°C . Суспензію упарювали і прожарювали за 600°C протягом 3 год. Ця температура достатня для перетворення гідроксидів магнію і кальцію на оксиди [14].

22. Для отримання $\text{CsMgCl}_3/\text{MgO}$ оксид магнію (№ 16) модифікували з CsMgCl_3 відповідно до процедури, описаної в [15].

23. $[\text{CsCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2]/\text{SiO}_2$ (LSM-N) готували обробкою силікагелю, просоченого MgCl_2 , водним розчином Cs_2O , отриманого попереднім прожарюванням Cs_2CO_3 за 710°C протягом 3 год. Через 24 год суспензію упарювали і висушували до повітряно-сухого стану.

24. Оксид магнію просочували розрахованою кількістю розчинів KCl і CsCl , висушували і прожарювали за 550°C протягом 2 год.

25. Оксид магнію обробляли NaCl і CsCl , як описано в п. 24.

26. Оксид магнію обробляли LiCl і CsCl , як описано в п. 24.

Дослідження процесу каталітичного дегідрохлорування трихлоретану

Досліди з гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування ТХЕ проводили в проточному металевому реакторі з нерухомим шаром каталізатора на експериментальній установці (рис. 1), що складається з трьох блоків: блока приготування суміші, реакційного та блока аналізатора. Реакційну суміш заданого складу готували насиченням азоту паром ТХЕ у системі випарник 2 – конденсатор 3, через яку з балону 1 подавали азот. Концентрацію ТХЕ в азоті задавали температурою конденсатора. Температуру конденсатора встановлювали на 10°C нижчою від температури випарника для повного насичення азоту паром ТХЕ.

У випадках розбавлення до зазначеної реакційної суміші додавали толуол, який дозували насиченням азоту паром толуолу теж у системі випарник 18 – конденсатор 19, яка потім змішувалася з потоком ТХЕ.

Реакційна суміш через чотириходовий кран 5 надходила у реактор 6, потім на кран-дозатор 9 і заповнювала калібрований об'єм 10. Після цього через кран 5 збиралась в уловлювачі продуктів 7. Швидкість потоку визначали за допомогою реометра 8. В аналізуючому блоці з балону 13 подавали гелій, який через кран-дозатор 9 потрапляв на колонку хроматографа 11, а потім через катарометр 12 – на полуменево-іонізаційний детектор 14.

При повороті крана 9 відтиналася проба продуктів реакції і направлялася на хроматографічну колонку 11, сигнали з катарометра 12 і полуменево-іонізаційного детектора 14 відображалися на потенціометрах, відповідно 15 і 16. За такого положення крана-дозатора 9 реакційна суміш, обминувши калібрований об'єм 10, спрямовувалась на уловлювач продуктів 7.

У разі зміни положення чотириходового крана 5 і відповідного положення крана 9 вихідна реакційна суміш потрапляла в реактор 6, попередньо пройшовши калібрований об'єм 10. За наступної зміни положення крана-дозатора 9 визначений об'єм вихідної суміші направлявся в аналізуючий блок. Таким чином, дози вихідної реакційної суміші, яка подається на аналіз, і реакційної суміші, яка виходить із реактора, дорівнюють одна одній, що дає змогу точно визначити ступінь перетворення гексану X , % за площами піків, які належать вихідній суміші (S_B) та продуктам реакції (S_P), записаним на потенціометрах 15, 16:

$$X = \frac{(S_B - S_P)}{S_B} \cdot 100.$$

Площу піка S , у свою чергу, визначали за формулою:

$$S = H \cdot L_{0,5},$$

де H – висота піка, $L_{0,5}$ – ширина піка на половині його висоти.

Таблиця 1. Дегідрохлорування трихлоретану на CaO і MgO

Номер досліду	Катализатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	MgO (6)	0,5	190	180	8,4	63	0	97	1	1	66
		2	190	180	8,4	14	0	87	8	4	90
		3	190	180	8,4	5	0	79	14	6	97
2	CaO (6)	1	200	180	1,9	20	4	86	8	0	82
		2	200	180	1,9	17	6	39	4	49	84
		3	250	180	1,9	75	11	61	6	20	67
		4,5	250	180	1,9	48	10	38	6	44	76
2	CaO (7)	5	300	180	1,9	100	36	55	7	1	64
		6,5	300	180	1,9	98	29	46	6	16	73
		7	200	180	1,9	4	17	43	7	31	96
3	MgO·CaO (1 : 1) (1) Співосадження і прожарювання за 550 °C	1	200	90	2	25,5	0,7	82,7	9,4	7,1	84
		3	200	90	2	4,2	3,3	82,8	6,9	7,0	100
		4	250	90	2	47,0	6,1	79,8	9,1	4,9	87
		5,5	250	90	2	28,4	7,6	71,8	12,3	8,3	87
		6,5	300	90	2	100,0	10,6	72,8	10,8	5,8	83
		10,5	300	90	2	92,4	7,3	61,1	15,2	16,3	89
4	MgO·CaO (1 : 1) (2) Суміш	1	300	90	2	91,2	2,6	50,0	19,0	28,3	69
		5	300	90	2	84,1	8,3	50,5	16,2	24,9	76
		7	325	90	2	99,6	14,8	49,0	12,8	23,4	80
		16	325	90	2	97,4	12,2	21,4	10,6	55,8	78
5	MgO·CaO (1 : 1) (1) Співосадження і прожарювання за 700 °C	1	200	90	2	62,3	0,7	82,2	10,9	6,1	62
		3	200	90	2	15,6	2,1	82,5	7,0	8,4	92
		4	250	90	2	54,3	0,8	36,1	35,7	27,4	66
		6	250	90	2	40,9	3,2	35,8	35,2	25,8	88
		7	300	90	2	98,6	7,4	27,2	33,8	31,6	69
		9,5	300	90	2	81,9	5,2	0,4	4,2	90,1	90
		10	325	90	2	96,9	8,2	0,2	5,1	86,4	88
		10,5	325	90	2	97,3	8,1	0,3	5,0	86,6	94

Примітка. Тут і в табл. 2–6: τ , год – тривалість роботи катализатора від початку досліду; T , °C – температура в реакторі; F , год⁻¹ – об'ємна швидкість; $C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$ – початкова концентрація ТХЕ в реакційній суміші, об'ємна частка, %; X , % – конверсія ТХЕ; δ , % – матеріальний баланс за вуглецем.

Хроматографічний аналіз продуктів реакції проводили на хроматографічній колонці завдовжки 3 м і діаметром 3 мм, заповненій OV-225 (3 %) на Inerton-super (0,16–0,20 мм). Аналіз починали за температури 313 К з підвищенням її зі швидкістю 0,2 К/с до 443 К.

Проточний реактор – трубку з нержавіючої сталі завдовжки 40 см, з внутрішнім діаметром 4 мм – встановлювали в термостаті. Температуру агрегатів контролювали з точністю $\pm 0,3$ °C.

Ступінь перетворення ТХЕ, X (%), оцінювали за формулою:

$$X = 100(C_{\text{ТХЕ}}^{\circ} - C_{\text{ТХЕ}}) / C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$$

де $C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$ і $C_{\text{ТХЕ}}$ – концентрації ТХЕ відповідно до і після реакції.

Селективність відносно конкретного продукту S_i (%) розраховували за залежністю:

$$S_i = C_i \cdot 100 / (C_{\text{ТХЕ}}^{\circ} - C_{\text{ТХЕ}})$$

де C_i – початкова концентрація продукту, моль/л.

У випадках, коли матеріальний баланс за вуглецем справджувався з точністю до ± 20 %, селективність відносно продуктів визначали за формулою:

$$S_i = C_i \cdot 100 / \Sigma C_{\text{прод}}$$

де $\Sigma C_{\text{прод}}$ – сума концентрацій продуктів.

Баланс за вуглецем δ (%) у ТХЕ і продуктах розраховували за виразом:

$$\delta = 100 - (C_{\text{ТХЕ}}^{\circ} - C_{\text{ТХЕ}} - \Sigma C_{\text{прод}}) \cdot 100 / C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$$

Результати каталітичного дегідрохлорування трихлоретану

Залежно від основності оксиди металів можна розділити на такі групи: 1) слабкі (SiO₂, алюмосилікати); 2) помірні (MgO, ZnO); 3) сильні (CaO, BaO, SrO) [8].

У перші години селективність щодо ВДХ над MgO вища, ніж над CaO (табл. 1). Проте як MgO, так і CaO з часом дезактивуються і перетворення ТХЕ швидко спадає.

Перетворення на подвійному оксиді MgO·CaO (1:1) і механічній суміші CaO і MgO (1 : 1) стабільні протя-

Таблиця 2. Дегідрохлорування трихлоретану над каталітичною системою 10 % (MgO·CsCl) / SiO₂ (№ 4)

Номер досліджу	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
						ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	0,5	200	120	2	48,2	0,5	94,0	3,2	2,2	86
	5	200	120	2	13,6	3,2	86,5	5,1	5,1	94
	6,2	254	120	2	70,6	0,0	96,2	0,0	3,8	91
	7,25	254	120	2	63,1	1,2	89,5	3,9	5,4	86
	8	302	120	2	100,0	3,4	84,9	5,5	6,3	100
	20	302	120	2	90,3	2,1	80,8	7,1	10,0	89
2	0,3	200	133	3,2	33,5	0,0	91,4	6,0	2,5	84
	1,6	200	133	3,4	16,7	0,1	87,2	6,6	6,2	92
	2,2	246	133	3,5	57,0	0,0	95,2	2,4	2,4	64
	3,4	246	133	3,5	38,1	1,4	81,8	8,4	8,4	80
	4,0	300	133	3,5	97,6	3,5	75,0	9,3	12,2	47
	8,3	300	114	3,3	80,3	0,0	73,1	11,5	15,5	58
	10,6	300	114	3,3	67,8	0,0	71,5	12,0	16,4	66
	10,9	300	102	8,5	48,0	2,6	70,1	11,7	15,6	82
	14,6	300	102	7,8	25,4	0,0	64,9	15,6	19,4	92
	0,4	300	121	7,9	99,8	0,3	74,5	10,4	14,9	52
10,0	300	132	7,9	31,8	1,8	56,5	13,2	28,5	83	

гом 10–16 год.

Селективність щодо ВДХ над MgO·CaO, попередньо прожареним за 550 °C, спочатку досить висока (> 80 %), потім знижується до 60 %.

ДГХ ТХЕ над механічною сумішшю оксидів відбувається з нижчою селективністю відносно ВДХ (близько 50 % за 300 °C). Селективність до ВДХ зменшується з плином часу, тоді як для цис-ДХЕ – збільшується.

Вихід продуктів ДГХ сильно залежить від режиму прожарювання подвійного оксиду MgO·CaO. Зразок, прожарений за 700 °C, менш селективний щодо ВДХ порівняно зі зразком, прожареним за 550 °C, водночас він проявляє високу селективність щодо цис-ДХЕ (> 86 %). Оскільки основність оксидів металів, як зазначено у праці [8], зменшується, їх кислотність зростає з підвищенням температури прожарювання, максимальна концентрація основних центрів на CaO і MgO генерується за 500–550 °C, зрозуміло, чому зразок MgO·CaO, прожарений при 550 °C, має вищу селективність відносно ВДХ.

Цікаві результати отримано за використання каталітичної системи, що містить 10 % (MgO·CsCl) (1 : 1) на SiO₂ (табл. 2). ДГХ 2 % ТХЕ/N₂ при 302 °C відбуваєть-

ся кількісно протягом більш як 20 год із селективністю відносно до ВДХ понад 80 %. У міру того як концентрація ТХЕ підвищується до 8,5 %, ступінь перетворення і селективність відносно ВДХ поступово зменшуються і протягом перших 5–10 год вони залишаються майже незмінними, тобто близько 30 % і 57–60 % відповідно.

У табл. 3 наведено результати досліджень активності змішаних оксидів SiO₂ і металів II групи, тобто MgO·SiO₂ і CaO·SiO₂, нанесених на MgO·SiO₂ (1 : 1). Кислотно-основні властивості каталізаторів охарактеризовано у праці [8]. Як бачимо, кремній-магній оксидний (MgO·SiO₂) каталізатор, що містить менш як 10 % MgO, проявляє низьку кислотність, але за вищої концентрації MgO його кислотність підвищується. Зменшуються сила і кількість кислотних центрів на одиницю площі поверхні і при переході від MgO·SiO₂ до CaO·SiO₂.

Питома площа поверхні змішаних оксидів зменшується в тому ж порядку. Таким чином, перетворення і селективність ДГХ, як очікується, буде складною функцією фізико-хімічних властивостей оксидів.

Результати, наведені в табл. 3, вказують і на те, що

Таблиця 3. Дегідрохлорування трихлоретану над MgO і CaO, нанесених на SiO₂

Номер досліджу	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	MgO/SiO ₂ (8)	0,7	250	120	8,5	14,4	3,5	4,0	14,0	78,5	93
		3,3	300	120	8,5	83,2	5,3	0,7	8,6	85,4	65
2	CaO/SiO ₂ (9)	0,5	300	120	9	41,0	21,0	55,0	9,0	14,0	94
		2,5	350	120	9	70,0	25,0	24,0	16,0	52,0	80

Таблиця 4. Дегідрохлорування трихлоретану на каталізаторах CsCl/CaO·SiO₂ (об'ємна швидкість 144 год⁻¹), (каталізатор №3)

Номер досліджу	Каталізатор	τ, год	T, °C	F, год ⁻¹	C ^o _{ТХЕ} , об. %	Селективність, %				δ, %
						ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	1 % CsCl/CaO·SiO ₂	1	250	1,8	73,5	1,7	98,3	0,0	0,0	71,4
		2	250	1,8	41,0	8,6	85,2	6,1	0,0	75,9
		2,5	300	1,8	92,4	22,9	72,9	4,2	0,0	84,3
		17,5	300	1,8	51,9	5,7	55,0	6,5	32,9	79,9
		19	330	1,8	81,1	18,7	58,6	5,7	17,0	73,3
		19,5	330	1,8	80,2	19,0	55,8	6,2	19,0	79,1
		21,5	350	1,8	96,6	26,7	53,7	6,3	13,3	90,8
		33,5	350	1,9	97,0	20,3	57,3	7,2	15,2	88,2
		37,5	365	1,9	99,3	21,0	56,4	8,0	14,6	75,2
2	10 % CsCl/CaO·SiO ₂ (№4)	51	365	9,3	97,0	16,8	15,3	21,6	46,3	66,8
		6	250	1,8	99,9	0,8	94,2	3,2	1,8	79,8
		7	250	1,8	99,8	0,6	93,3	3,5	2,6	90,7
		8,5	365	1,8	99,9	13,9	67,3	9,9	8,9	75,8
		15,5	365	9,7	98,1	10,7	59,0	11,9	18,3	89,0
		28	346	14,8	76,6	9,1	47,6	13,1	30,2	80,3
		29	346	14,8	79,3	8,0	46,0	13,7	32,3	81,1
3	20 % CsCl/CaO·SiO ₂ (№4А) 5 % діоксану	30	356	32,7	77,7	9,5	34,2	16,1	40,2	78,8
		31	379	32,7	97,2	11,2	33,9	19,2	35,6	72,3
3	20 % CsCl/CaO·SiO ₂ (№4А) 5 % діоксану	1	320	14,8	99,8	0,3	70,0	7,8	8,4	90,0
		6	320	14,8	62,5	3,5	51,2	12,4	32,9	86,8
4	20 % CsCl/CaO·SiO ₂ (№4 А)	1	300	9,5	31,4	8,0	50,3	8,9	32,7	91,0
		1,5	324	9,5	54,0	8,4	51,7	10,3	29,6	89,0
		3	350	9,5	82,0	9,1	78,7	12,2	30,0	80,8
		4	350	9,5	80,3	9,0	47,3	12,4	31,2	79,4
5	20 % CsCl/CaSiO ₃ (№4А)	1	330	9,5	59,5	17,4	32,6	10,0	40,1	84,2
		3	330	9,5	41,5	16,6	8,0	10,4	65,1	95,7
		3,5	372	9,5	95,0	18,9	6,2	14,2	58,9	79,1
6	10 % CsCl/CaO·SiO ₂ (№4) в повітрі	0,5	346	14,8	72,1	7,4	0	29,6	62,8	66,0
		1,5	346	14,8	89,3	0	0	30,5	69,4	70,0
		2,0	318	14,8	57,0	0	0	27,7	72,2	57,6
		2,5	318	14,8	77,5	0	0	27,3	72,6	68,5

ДГХ ТХЕ над MgO·SiO₂ відбувається з високою конверсією, але ВДХ майже не утворюється. Основним продуктом є цис-ДХЕ (> 85 % селективність). Селективність щодо ВДХ над CaO·SiO₂ становить близько 30 %. Ці результати узгоджуються із зазначеним вище порядком зменшення кислотності в серії змішаних кислотних та основних оксидів.

Результати ДГХ ТХЕ над змішаним оксидом CaO·SiO₂, модифікованим CsCl, подано в табл. 4.

Як бачимо, при пропусканні 2 % ТХЕ/N₂ через 1%-й CsCl/CaO·SiO₂ за 300–350 °C (дослід 1) конверсія ВДХ становить 95–99 %, а селективність перевищує 60 % протягом 42 год. Лише за п'ятиразового збільшення концентрації ТХЕ в газі, який подається, селективність починає зменшуватись. За 10 % ТХЕ/N₂ кількісне перетворення ТХЕ на 10%-му CsCl/CaO·SiO₂ (№4) досягнуто за 365 °C, але селективність для ВДХ за цих умов знизилась до 60 %. Невелике зниження селективності процесу, який проводили за вищої температури

(365 °C) протягом 12 год, слід розглядати як позитивний результат.

За 14,8%-ї концентрації ТХЕ в N₂ (дослід 2) перетворення становило ~80 % за 346 °C, а селективність відносно ВДХ – 47,6 %, хоча за подальшого збільшення концентрації ТХЕ до 32,7 % селективність щодо ВДХ зменшувалась до 34 %.

За проведення процесу в присутності 5 % діоксану (дослід 3) на каталізаторі 20 % CsCl/CaSiO₃ перетворення ТХЕ, як і селективність щодо ВДХ (51 %), дещо менші порівняно з каталізатором 10 % CsCl/CaSiO₃. Як з'ясувалось, за температури реакції діоксан реагує з ТХЕ і вихід ДВХ зменшується, а на хроматограмі з'являються піки висококиплячих сполук. Тому діоксан не може бути використаний як інертний розчинник ТХЕ.

Проведення ДГХ в присутності повітря на 10 % CsCl/CaO·SiO₂ (дослід 6) дало несподіваний результат. За цих умов напрям реакції докорінно змінився: ВДХ

Таблиця 5. Дегідрохлорування трихлоретану над каталізатором, що містить PbO

Номер досліджу	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	PbO (10)	0,5	300	312	5	100,0	2,6	83,9	13,6	0,0	41
		10,5	301	312	5	99,8	4,1	90,0	5,3	0,6	67
		11,5	302	312	5	99,6	4,4	89,6	4,7	1,3	71
		16	302	312	5	99,5	4,5	89,7	3,5	2,2	76
		16,5	308	312	5	98,9	2,4	89,9	4,0	3,8	74
		21,35	304	312	5	93,3	2,9	89,5	3,9	3,7	74
		29	304	312	5	53,3	4,7	81,4	3,8	10,1	82
		29,3	304	312	5	50,7	4,7	80,0	4,5	10,8	82
2	PbO (10) толуол 10 %	1,2	252	125	6,7	41,7	1,8	91,0	3,1	4,1	103
		5,2	294	125	6,7	98,1	1,9	81,0	5,4	11,7	78
		6,3	294	50	6,7	100,0	5,0	90,6	4,4	0,0	66
		9,1	274	77	5,3	94,0	0,0	92,4	3,2	4,4	97
		10	272	77	5,3	88,9	0,7	87,2	6,6	5,5	57
		11	298	77	5,3	98,7	2,1	90,0	4,3	3,6	68
		17,3	300	77	5,3	100,0	1,8	90,3	4,6	3,3	78
		28,3	300	48	5,3	78,4	3,7	86,3	3,6	6,4	88
3	1 % CsCl/PbO (11) толуол 10 %	0,5	289	168	5,0	100,0	3,8	85,8	8,1	1,8	21
		1	289	168	5,0	100,0	1,8	91,6	4,7	1,7	51
		1,8	266	168	5,0	98,4	1,6	91,3	3,8	3,4	51
		6,8	266	168	5,0	40,3	2,9	91,7	1,8	3,6	97
		7,4	300	168	5,0	96,0	6,4	83,5	4,7	5,4	59
		8	300	168	5,0	96,3	7,7	82,6	4,7	5,0	61
		8,4	300	168	5,0	95,6	8,0	83,1	3,2	5,7	64
4	10 % CsCl/PbO (11)	0,5	302	720	5,0	97,9	2,6	87,4	5,5	4,6	45
		4,5	302	720	5,0	38,7	1,8	96,9	1,3	0,0	87
5	PbO/SiO ₂ (12)	0,5	280	150	5	22,2	100	0	0	0	83
		3	378	150	5	93,8	65,8	0,7	5,6	27,8	80
6	Pb ₃ O ₄ (№ 13) Толуол 10 %	0,5	296	159	5,3	81,8	9,2	81,5	5,7	0	72
		1	321	159	5,0	100	5,5	89,8	4,7	0	48
		1,2	316	159	5,0	100	5,8	84,2	10,0	0	45
		10	312	159	7,0	34	6,6	71,1	6,9	14,3	87
		10,6	321	159	7,0	46,2	7,4	70,9	7,4	15,6	81
		10,9	321	159	7,0	39,8	8,8	68,2	7,3	16,9	87
		11,3	332	159	7,0	46,1	11,2	67,0	8,4	16,8	85
7	1 % CsCl/Pb ₃ O ₄ (11) Толуол 5 %	0,5	275	151	5,0	46,3	15,4	73,3	6,4	4,9	81
		1	300	151	5,0	67,5	6,9	83,3	4,6	5,2	82
		1,5	317	151	5,0	95,6	6,5	80,9	5,4	7,1	60
		9,5	317	600	5,0	22,4	4,7	88,6	2,3	4,3	92
		10,3	352	600	5,0	53,6	9,2	83,8	3,5	3,5	78

не утворювався зовсім і основними продуктами стали *цис*- і *транс*-1,2-ДХЕ. Як бачимо, кисень сильно пригнічує гомолітичні реакції, тому можна припустити, що ВДХ утворюється над цим каталізатором за радикальним механізмом. Отже, застосування радикальних ініціаторів підвищує селективність цього каталізатора відносно ВДХ.

Щоб отримати повнішу інформацію щодо взаємозв'язку перебігу реакції дегідрохлорування з основністю оксидів металів, подальші дослідження зосередили на використанні високоосновних оксидів – PbO і Pb₃O₄

(табл. 5.)

Як бачимо, ДГХ відбувається на цих каталізаторах із кількісним перетворенням ТХЕ за 250–300 °C. Цікаво, що селективність усіх оксидів залишається на високому рівні навіть за істотного зниження конверсії. ДГХ над системами 10 % CsCl, оксид/метал є подібним до індивідуальних оксидів металів.

У серії дослідів із використанням PbO, нанесеного на SiO₂, цікавим є факт, що ДГХ ТХЕ відбувається з утворенням переважно ВХ.

Використання замість азоту органічних розчинни-

ків, які здатні зв'язувати хлористий водень і сприяють його видаленню з реакційної зони, як і передбачалося, робить процес ДГХ ТХЕ стійкішим. Це переконливо підтвердило підвищення стійкості в ряду бензол–толуол–*m*-ксилол, протоноакцепторні властивості яких посилюються в цьому ж порядку.

Дегідрохлорування трихлоретану над сполуками магнію

Ми виявили, що ДГХ ТХЕ над MgO характеризується високою селективністю відносно ВДХ, але активність і селективність каталізатора при цьому швидко знижуються. Водночас, реакція над менш основним CaO відбувається з меншою селективністю, але стійкіше. Виходячи з цього, ми припустили, що для забезпечення стійкого селективного ДГХ каталізатор мусить мати оптимальну основність.

Крім того, заново досліджено каталізатор, описаний у патенті [1], який показав високу селективність щодо ВДХ протягом тривалого часу ДГХ суміші ТХЕ-CH₃OH. Однією з модифікацій каталізатора є суміш хлоридів цезію і магнію, нанесених на різні носії, серед яких MgO і SiO₂. Отримана нами, згідно із запатентованою методикою [1], комплексна сіль CsMgCl₃ у поєднанні з MgO не дала бажаних результатів. Встановлено, що в умовах реакції метанол розкладається до метилхлориду, диметилового етеру та інших продуктів. За відсутності метанолу ДГХ ТХЕ над цим каталізатором, отже, за відсутності сильноосновних іонів метоксиду CH₃O⁻, за температури, об'ємної швидкості і концентрації ТХЕ, зазначених у патенті [1], селективність каталізатора знижувалась, і нам не вдалося досягти величин (близько 80 %), наведених в патенті [1] (табл. 6).

Каталітична система 10 % [CsCl + Mg(OH)₂] (1 : 1) / SiO₂, що містить гідроксид магнію, проявляє високу селективність щодо ВДХ, але відносно низьку конверсію ТХЕ. Остання зростає за вищих температур, водночас селективність щодо ВДХ зменшується. Цілком ймовірно, що каталізатор діє як реагент і дезактивується HCl, який вступає в реакцію з гідроксильними групами на поверхні каталізатора.

Питома площа поверхні оксидних каталізаторів і концентрація основних центрів

Питому площу поверхні ($S_{\text{птг}}$) і відносну основність каталізаторів, оцінених до і після використання в реакції ДГХ ТХЕ, наведено в табл. 7. Значення $S_{\text{птг}}$ для PbO і Pb₃O₄ близькі до тих, про які вже повідомлялося принаймні для оксидів, тобто 0,6 і 0,6 м²/г [16]. $S_{\text{птг}}$ для MgO (122,1 м²/г) знаходиться в межах діапазону літературних даних (80–500 м²/г [16]).

Як впливає з даних табл. 7, $S_{\text{птг}}$ для оксидів з помірною основністю і для подвійних оксидів (MgO, CaO·MgO) зменшується. Це може бути пов'язано зі збільшенням $S_{\text{птг}}$ сильноосновного оксиду після ДГХ, що зумовлено фазовими перетвореннями в об'ємі каталізаторів, яким сприяє реакція хлорування. Водночас низькоосновні оксиди пасивуються, очевидно, внаслідок

хлорування збільшеної площі поверхні MgO, індивідуально або в системах з іншими оксидами.

Основність оксидів металів, як правило, знижується під час ДГХ (табл. 7) за винятком Pb₃O₄ і CaO, які не показують зменшення кількості основних центрів. Можна припустити, що іони Cl⁻ в CsCl/MgO діють як додаткові протон-акцепторні центри, тоді як катіони Cs⁺ відіграють роль кислотних центрів, на яких відбувається відрив Cl⁻ від ТХЕ.

Дані про $S_{\text{птг}}$ і основність (Vco₂) таких систем наведено в табл. 7. Як бачимо, CsCl та інші хлориди, нанесені на оксиди металів, мало впливають на основність останнього, але зменшують їх питому площу поверхні. Це особливо помітно для системи з MgO. Порівнянням основності з ефективністю і селективністю оксидів як каталізаторів ДГХ виявлено, що найвищу основність і відповідно селективність для ВДХ (близько 90 %) має PbO.

Склад оксидних каталізаторів після дегідрохлорування

Щоб оцінити ступінь хлорування оксидних каталізаторів у процесі ДГХ було визначено кількість хімічно зв'язаного хлору (хлорид-аніонів) після реакції. З цією метою зразок каталізатора вакуумували за 0,1 мм рт. ст. і 150 °C протягом 4 год, розчиняли в кислоті й аналізували на вміст Cl⁻ за меркуриметричним методом (табл. 8). Виявлену кількість аніонів Cl⁻ було виражено кількістю відповідного хлориду металу і, таким чином, кількісно оцінена ступінь хлорування оксиду металу. Оскільки вміст Cl⁻ в каталізаторі пропорційний кількості HCl, що утворюється під час ДГХ ТХЕ, зразки оксиду брали для аналізу лише з тих експериментів, у яких 1,0 ± 0,1 моль ТХЕ був перетворений на 1 молі каталізатора.

Щоб судити про зміни складу оксидних каталізаторів, ми провели дифракційний аналіз зразка PbO до і після ДГХ (табл. 9).

Вихідний PbO жовтого кольору (β-модифікація) при пресуванні (P = 150 кг/см²) червонів, тобто оксид частково перетворювався на α-модифікацію. Формований PbO проявляє у дифрактограмах піки обох модифікацій і сліди фази 2PbCO₃·Pb(OH)₂, яка, мабуть, утворюється за реакцією PbO з атмосферною вологою і CO₂. За відносною інтенсивністю піків у зразку є фази β-PbO та інші у співвідношенні: α-PbO : 2PbCO₃ : Pb(OH)₂ = 4 : 1 : 0,3. Після використання колір сформованого PbO змінювався на світло-жовтий. Зразок, як встановлено за допомогою аналізу РФА, включає 2PbO·PbCl₂ зі слідами PbO·PbCl₂ і невстановленої фази.

Таким чином, можна констатувати, що під час ДГХ ТХЕ каталізатор PbO дезактивується через часткове хлорування.

Розрахунок складу продуктів ДГХ ТХЕ в умовах термодинамічної рівноваги за різних температур і тисків, виходячи з того, що в реакції утворюються як ВДХ (1), так і *цис*- (2), *транс*-1,2-дихлоретилени (3), а також

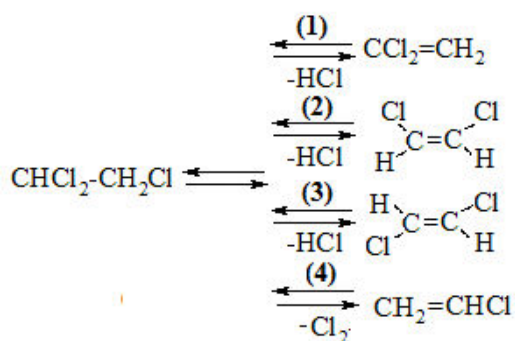
Таблиця 6. Дегідрохлорування трихлоретану над сполуками магнію

Номер дослід-ду	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
1	10 % CsMgCl ₃ /MgO (22)	0,5	304	120	9,7	97,6	6,9	51,6	25,6	15,9	57
		1	278	120	9,7	54,0	3,4	54,8	26,7	15,1	87
		1,5	278	120	9,7	44,7	4,0	51,9	27,9	16,1	89
		2,5	278	120	9,7	35,0	4,7	48,2	28,3	18,8	89
		3	278	120	9,7	28,9	5,5	44,3	28,8	21,3	88
		3,5	304	120	9,7	60,5	8,5	42,6	25,2	23,7	66
		4	304	120	9,7	21,7	8,1	25,1	18,8	48,0	90
		4,5	335	120	9,7	64,6	24,7	14,7	15,7	44,8	58
		6	356	120	9,7	71,3	18,5	0,0	15,9	65,5	78
		7	356	120	9,7	75,4	15,0	0,0	15,6	69,4	76
		8	356	120	9,7	75,5	14,4	0,0	16,3	69,3	76
2	10 % CsMgCl ₃ /SiO ₂ (21)	1	200	95	1,8	11,8	14,1	52,3	4,8	28,8	89,5
		1,5	200	95	1,8	9,0	26,3	43,2	3,5	26,9	93,1
		2,5	250	95	1,8	34,8	12,2	60,3	4,4	23,1	84,0
		3,5	350	95	1,8	99,9	18,5	47,4	9,4	24,7	84,0
		7	350	95	1,8	97,1	22,5	36,4	9,5	31,6	88,4
		8	220	120	7,4	2,1	21,1	30,0	0,0	48,8	98,1
		9	230	120	7,4	4,4	12,7	19,0	0,0	68,3	95,9
		10	285	120	7,4	24,2	10,5	5,8	5,4	78,3	80,3
3	10 % CsCl Mg(OH) ₂ (1:1)/SiO ₂ (23)	1,5	150	120	2,8	25,6	31,1	66,0	2,9	0,0	76
		2,2	150	120	2,8	17,0	17,2	76,4	6,4	0,0	84
		2,7	150	120	2,8	14,5	11,7	84,3	4,0	0,0	86
		3,2	150	120	2,8	12,0	5,0	87,2	7,7	0,0	89
		3,7	175	120	2,7	16,2	21,4	69,9	7,5	1,1	85
		4,3	175	120	2,7	6,8	11,9	80,8	4,5	2,7	94
		4,8	175	120	2,7	2,0	15,6	82,8	1,4	0,2	99
		5,3	200	120	2,6	4,0	27,1	64,3	4,6	4,0	97
		5,8	200	100	2,6	2,7	16,2	76,9	3,1	3,8	98
		6,3	230	100	2,6	10,4	36,5	52,9	7,6	3,0	92
		6,4	230	100	2,6	9,0	50,6	41,0	5,4	3,0	96
		6,6	230	100	2,6	7,4	92,7	5,9	0,9	0,5	119
		7,3	250	100	2,6	12,6	64,5	29,6	2,8	3,1	97
		9,1	252	128	3,3	9,0	46,8	40,4	4,5	8,3	97
		9,6	252	128	3,2	7,7	44,0	41,8	5,4	8,7	98
		10,1	300	128	3,1	39,3	53,8	33,1	5,9	7,2	90
11,6	300	128	3,1	26,5	31,8	47,9	8,2	12,0	95		
12,3	352	128	3,1	76,0	33,7	37,5	11,2	17,6	84		
13,5	352	128	2,9	64,9	26,3	31,2	12,8	29,7	86		
13,8	372	128	2,9	87,9	30,6	24,4	13,3	31,7	79		
14,1	372	128	2,9	89,0	28,2	22,2	13,4	36,2	77		
4	10 % CsCl+ Mg(OH) ₂ (1 : 1) / SiO ₂ (23)	0,3	254	115	11,1	5,1	6,5	61,4	9,7	22,4	97
		1,3	254	115	11,1	8,3	7,5	58,8	10,1	23,6	94
		2,5	300	115	10,8	22,8	12,6	46,3	11,9	29,1	88
		3,2	352	115	9,8	73,1	24,1	24,9	11,6	39,4	68
		3,7	352	115	9,4	60,5	22,0	20,9	12,1	45,0	77
		4,4	352	115	9,5	62,5	21,2	16,2	11,9	50,7	73
5	MgO/SiO ₂ (8)	0,7	250	120	8,5	14,4	3,5	4,0	14,0	78,5	93
		1,3	300	120	8,5	56,0	8,6	0,0	9,0	82,3	79
		1,9	300	120	8,5	70,9	6,1	0,8	8,6	84,5	71
		2,8	300	120	8,5	80,1	5,4	0,7	8,5	85,4	77
		3,0	300	120	8,5	84,2	5,5	0,7	8,8	85,0	82

Закінчення табл. 6

Номер досліду	Каталізатор (№)	τ , год	T , °C	F , год ⁻¹	$C_{\text{ТХЕ}}^{\circ}$, об. %	X , %	Селективність, %				δ , %
							ВХ	ВДХ	Транс-ДХЕ	Цис-ДХЕ	
6	Mg(OH)Cl/SiO ₂ (18)	3,3	300	120	8,5	83,2	5,3	0,7	8,6	85,4	75
		0,7	250	132	8,2	41,5	1,2	0,2	8,3	90,3	84
		1,5	300	132	7,9	97,9	2,3	0,0	9,0	88,6	73
		4,2	300	125	7,9	99,3	0,0	0,0	9,2	90,8	69
		4,7	300	125	7,7	99,4	1,2	0,0	7,9	90,8	74
		4,9	300	125	7,7	99,4	1,4	0,0	7,7	90,8	81
7	10 % CsCl·Mg(OH) ₂ CO ₃ (1 : 1)/SiO ₂ (19)	0,3	250	112	7,4	48,1	0,1	97,3	1,4	1,3	69
		1,2	250	112	7,4	20,6	0,1	85,0	6,6	8,3	95
		2,1	300	112	7,4	54,8	3,3	71,9	10,1	14,7	80
		3,1	300	112	7,4	32,3	3,5	65,3	10,0	21,2	92
		3,8	300	112	7,3	29,5	4,3	66,1	9,1	20,5	90
		4,3	300	112	7,2	28,2	0,1	66,0	11,3	22,6	89
8	MgO·2CsCl (20)	0,4	250	206	11,8	8,0	6,3	76,8	7,0	9,8	95
		0,8	300	206	11,7	32,8	12,9	42,4	13,2	31,6	86
		1,3	300	206	11,6	20,2	10,1	45,8	10,6	33,5	93
		2,1	300	206	11,6	28,7	12,5	39,4	11,2	36,9	91
		2,9	300	206	11,7	15,4	15,9	6,8	17,1	60,2	91
		3,3	352	206	11,7	58,0	16,2	22,4	11,6	49,7	88
		3,8	352	206	11,9	54,7	17,4	18,0	11,2	53,4	88
		4,5	305	206	11,9	10,3	10,7	28,6	8,1	52,6	95
		5,0	305	206	11,9	10,9	11,5	25,3	11,8	51,5	95
		5,3	305	206	11,9	13,7	12,2	21,0	9,2	57,7	94
9	MgO·CaO·CsCl (21)	0,5	320	150	10,4	39,1	13,4	74,8	9,2	2,6	84
		0,7	320	150	10,4	35,5	12,7	48,9	8,4	30,0	89
		1,3	320	150	10,4	95,4	17,9	7,4	10,5	64,3	48
10	MgO·CaO·CsCl (21)	0,6	300	144	11,8	53,2	35,6	57,5	1,1	5,8	50
		1,2	300	144	11,7	16,3	26,2	51,8	3,8	18,3	91
		1,8	350	144	11,7	67,8	38,3	28,6	8,5	24,6	60

хлорвініл (4), проведено за методом, описаним у монографії [17], згідно зі схемою:



Результати розрахунків наведено на рис. 2.

Визначено також вплив тиску на склад реакційної суміші за температури 500 К, для якої селективність за ВДХ є майже найвищою. Отримані результати наведено на рис. 3.

Згідно з розрахунками (рис. 2), мольні частки ВДХ і цис-ДХЕ в реакційній суміші практично однакові й досягають максимального значення ~36 % за темпера-

тури 440 К, причому за цієї температури перетворення ТХЕ є кількісним, а отже, мольні частки ВДХ, цис-ДХЕ, транс-ДХЕ і ВХ кількісно характеризують селективність перебігу процесу щодо цих сполук. Зазначимо, що відповідно до розрахунків, транс-ДХЕ утворюється в меншій кількості, ніж цис-ДХЕ, а ВХ практично не утворюється.

Відомо, що термодинаміка вказує лише на можливість перебігу самочинної реакції до стану рівноваги, але не відображає кінетику процесу і швидкість досягнення рівноваги. Каталізатор пришвидшує досягнення рівноважного стану, але не може змістити рівновагу, тобто селективності сполук, які розраховано з термодинаміки, є максимально досяжними в цій реакції. Таким чином, вища селективність, яку ми спостерігаємо в процесі ДГХ ТХЕ, може свідчити про те, що ВДХ, цис-ДХЕ, транс-ДХЕ і ВХ утворюються не лише за реакцією крекінгу, а й у результаті взаємодії з оксидом каталізатора.

Згідно з розрахунками (рис. 3), зміна тиску в реакційній системі практично не впливає на мольний склад сполук у реакційній суміші в процесі ДГХ ТХЕ в умо-

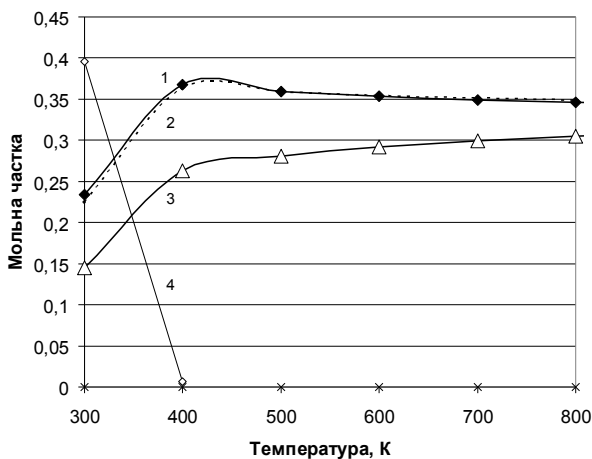


Рис. 2. Температурна залежність мольного складу сполук реакційної суміші в процесі дегідрохлорування трихлоретану за умов термодинамічної рівноваги: 1 – ВДХ, 2 – *цис*-ДХЕ, 3 – *транс*-ДХЕ, 4 – ТХЕ

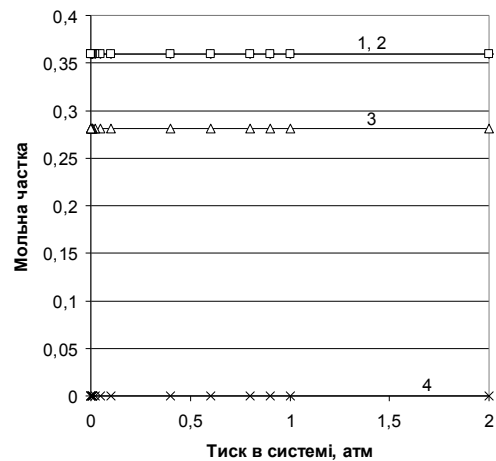


Рис. 3. Залежність мольного складу сполук реакційної суміші в процесі дегідрохлорування трихлоретану від тиску в системі в умовах термодинамічної рівноваги: 1 – ВДХ, 2 – *цис*-ДХЕ, 3 – *транс*-ДХЕ, 4 – ТХЕ

вах термодинамічної рівноваги. Отже, введення інертних розріджувачів не має впливати на селективність процесу.

Цікаво, що слабоосновний MgO хлорується під час ДГХ значно меншою мірою, хоча його дезактивація є швидкою (табл. 8). Це можна пояснити тим, що хлорування торкається збільшеної поверхні MgO, а не його маси. Якщо це так, то зв'язування HCl як фактор стабілізації має сенс лише для слаболужних катализаторів і носіїв (MgO, SiO₂).

Вивчення впливу олефінових добавок на ступінь

Таблиця 7. **Визначення площі питомої поверхні і основності оксидів катализаторів до і після дегідрохлорування трихлоретану**

Зразок	До роботи/ після роботи	Наважка, г	V_{Al_2} адсорбції, мл	$S_{загаль}$, м ²	$S_{пит}$, м ² /г	V_{CO_2} , мл	B_{CO_2} , мол./м ² ·10 ¹⁹
CaO (7)	До	2,040	1,03	4,87	2,4	0,4	0,30
	Після	1,037*	0,76	3,6	3,5	0,39	0,29
MgO (6)	До	1,9730	50,94	240,95	122,1	3,20	0,04
	Після	0,9920	18,37	86,90	87,60	0	0
PbO (10)	До	5,8418	0,79	3,72	0,64	0,39	0,28
	Після	2,0012	0,40	1,90	0,96	0,22	0,30
Pb ₃ O ₄ (13)	До	1,0340	0,41	1,94	1,9	0,16	0,22
	Після	0,9970	0,28	1,35	1,35	0,08	0,16
CaO:MgO (1:1) (1)	До	1,0006	4,52	21,38	21,35	1,9	0,24
	Після	1,0945	4,54	21,47	19,63	0,43	0,05
10%CsCl/CaO (15)	До	2,0084	1,40	6,63	3,3	0,58	0,24
	Після	1,003	1,82	8,61	8,60	0,48	0,20
10%CsCl/MgO:CaO (16)	До	2,7373	1,45	6,86	2,5	0,20	0,08
	Після						
10%CsCl/Pb ₃ O ₄ (14)	До	3,6130	0,76	3,60	1,00	0,21	0,16
10%CsCl+10%NaCl/MgO (25)	До	0,9994	9,7	45,90	45,90	0,76	0,04
	Після	1,0024	5,13	24,28	24,22	0,35	0,04
10%CsCl+10%KCl/MgO (24)	До	0,9992	3,56	16,85	16,86	0,13	0,02
	Після	1,002	3,18	15,03	15,0	0,25	0,04
10%CsCl/CaSiO ₃ (22)	До	0,4020	4,28	20,23	50,33	0,12	0,02
	Після	0,4070	3,49	16,51	40,55	0,12	0,02

хлорування PbO за передбачення, що вони зв'язуватимуть хлористий водень у процесі ДГХ і тим самим гальмуватимуть процес хлорування, показало, що за наявності 10%-го хлористого вінілу і без нього результати подібні. В обох випадках відпрацьований катализатор містив приблизно таку ж кількість іонів хлору (приблизно 7 %). Таким чином, VX не реагує з HCl над PbO.

Високу селективність щодо ВДХ за високих концентрацій ТХЕ спостерігали над менш основним катализатором – 10 % CsCl·(MgOH)₂CO₃ (1 : 1)/SiO₂, але пере-

Таблиця 8. Ступінь хлорування металів на оксидних катализаторах в реакції дегідрохлорування трихлоретану

Катализатор, (№)	Теоретична кількість СГ в хлориді металу	Концентрація СГ в катализаторі після реакції, мас. частка, %	Ступінь хлорування
PbO (10)	25,5	6,5	25,5
MgO (6)	74,5	2,8	3,7

творення ТХЕ в цій системі спало до 21,6 % протягом 5–7 год. У разі використання катализатора зі ще нижчою основністю – Mg(OH)Cl/SiO₂ ВДХ у продуктах реакції взагалі не виявлено, а замість нього утворювався *цис*-ДХЕ за 90 % селективності.

Оскільки чистий MgO втрачає свою активність набагато швидше, ніж це відбувається у системі CsCl·MgO, можна дійти висновку, що CsCl відіграє важливу роль у стабілізації MgO.

Отже, з виконаної роботи можна зробити такі висновки:

1. Дослідження систем на основі простих і подвійних оксидів магнію, кальцію та кремнію є перспективним напрямом розробки селективного катализатора ДГХ ТХЕ. Два катализатори цього типу вже знайдені, а саме, 10 % (MgO·CsCl)/SiO₂ (табл. 2) і 10 % CsCl/CaO·SiO₂ (табл. 4). Проте в обох випадках перетворення ТХЕ і селективність відносно ВДХ повільно зменшуються в часі, тому необхідно знайти засоби для стабілізації цих параметрів.

2. Одним зі способів підвищення селективності процесу отримання ВДХ є використання катализатора 10 % CsCl/CaSiO₃, який сприяє перебігу реакції ДГХ ТХЕ за радикальним механізмом. Гомолітичному процесу можуть сприяти і радикальні ініціатори, наприклад олефіни. На додаток до ініціювання вони здатні зв'язувати HCl і тим самим стабілізувати каталітичні властивості контакту. Показано, що ароматичні розчинники ефективно видаляють HCl з поверхні слабкоосновних катализаторів.

1. Ross Julian R.H., *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2012.

2. Pat. 20100036189 A1, USA, A62D3/37, Matthew J., Ralf Cord-Ruwisch, Publ.11.02.2010.

3. Jin Y.-X., Tang C., Meng X.-Q., Li X.-N., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2016, **32** (2), 510–518.

4. Mishakov I.V., Bedilo A.F., Richards R.M., Chesnokov V.V., *J. Catal.*, 2002, **206** (1), 40–48.

5. Sinquin G., Petit C., Libs S. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2001, **32** (1–2), 37–47.

Таблиця 9. Рентгенівський аналіз зразків PbO (№ 10)

Свіжоприготовлений		Після реакції	
<i>d</i> , Å	Віднесення	<i>d</i> , Å	Віднесення
5,896	β-PbO	7,44	2PbO·PbCl ₂ (A) + PbO·PbCl ₂ (B)
5,018	α-PbO	5,99	B
4,46	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	5,04	A
4,25	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	4,77	A
4,02	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	4,58	?
3,60	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	4,15	?
3,36	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ (γ)	3,80	A+B
3,28	?	3,51	A+B+PbO ₂ (C)
3,115	α-PbO	3,09	A+B
3,067	β-PbO + γ	3,04	A+B
2,946	β + γ	2,90	A+B
2,809	α + γ	2,79	A+B
2,744	β	2,71	A+B
2,62	γ	2,64	A+B
2,51	α + γ	2,51	A
2,377	β + γ	2,47	A+C
2,008	β + γ	2,38	A
1,963	β	2,17	A+B
1,872	α + γ	2,10	A+B
1,85	β + γ	2,01	B
1,797	β + γ	1,98	A
1,724	β + γ	1,94	A
1,64	β + γ	1,90	?
1,542	α + γ	1,88	A
1,534	β + γ	1,84	C
1,474	β + γ	1,80	?
		1,77	?
		1,73	?+C
		1,70	?
		1,64	?
		1,62	?
		1,59	?
		1,58	?+C
		1,54	?
β-PbO (жовтий) : α-PbO (червоний) : 2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ = 4 : 1 : 0,3		2PbO·PbCl ₂ + PbO·PbCl ₂ + PbO ₂ + ? (Головна фаза) (сліди) (сліди) (сліди)	

Примітка. “?” – невстановлена фаза

6. Cen Tanga, Yanxia Jina, Jiqing Lua et al., *Appl. Catal. A: General*, 2015, **508**, 10–15.

7. Li B., Yuan X.-Q., *Mod. Chem. Industry*, 2016, **36**, 122–125.

8. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир, 1973.

9. Ошин Л.А. (ред.), *Справочник. Промышленные хлорорганические продукты*, Москва, Химия, 1978.

10. Сочеванова М.М., *Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии*,

Москва, Наука, 1969.

11. Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлищук В.В., Таланова Г.Г., *Синтез макроциклических соединений*, Киев, Наук. думка, 1987.

12. Вулих А.И., *Ионообменный синтез*, Москва, Химия, 1973.

13. Хаускрофт К., Констебл Э., *Современный курс общей химии, в 2 т.*, Москва, Мир, 2009.

14. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В., *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*, Новосибирск, Наука, 1978.

15. *Pat.* 61 197531, Яп., Mochida I., Fujitsu H., 1986.

16. Голодец Г.И., *Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ*, Киев, Наук. думка, 1978.

17. Сталл Л., Вестрам Э., Зинке Г., *Химическая термодинамика органических соединений*, Москва, Мир, 1971.

Надійшла до редакції 01.11.2016 р.

Поиск оксидных каталитических систем для дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана

Ю.В. Белокопытов¹, Ю.А. Сергучов², И.И. Чернобаев²,
Е.А. Спасская¹, Т.А. Гаевская¹

¹Национальный авиационный университет,
Украина, 03058 Киев, просп. Космонавта Комарова, 1; тел.: (044)406-76-71,
e-mail: Bilokopytov@ukr.net;

²Институт органической химии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 5.

Среди оксидов MgO, CaO, PbO, SiO₂, Al₂O₃ и двойных оксидов SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO проведен поиск селективных, стабильно работающих катализаторов процесса дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана до винилиденхлорида, *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов. Показано, что наиболее перспективными оксидными катализаторами синтеза винилиденхлорида являются 10 % (MgO·CsCl) / SiO₂ и 10 % CsCl / CaO·SiO₂.

Search of oxide catalyst systems for dehydrochlorination of 1,1,2-dichloroethane

Yu. V. Bilokopytov¹, Yu. A. Serhuchov², I. I. Chernobayev²,
O. A. Spaska¹, T. A. Haievska¹

¹National Aviation University,
Ukraine, 03058 Kyiv, Kosmonavta Komarova Str., 1,
Tel.: (044)406-76-71, E-mail: Bilokopytov@ukr.net;

²Institute of Organic Chemistry, NAS Ukraine,
Ukraine, 02660 Kyiv, Murmanska Str., 5

Among the oxides MgO, CaO, RbO, SiO₂, Al₂O₃, and double oxides SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, SiO₂·CaO searched selective stably operating process catalysts dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane to vinylidene, *cis*- and *trans*-dichloroethylene. It was shown that the most promising oxide catalysts of vinylidene synthesis are 10 % (MgO·CsCl) / SiO₂ and 10 % CsCl / CaO·SiO₂.

Mechanochemical activation influence of the ZnO/CeO₂ compositions on their structural characteristics and photocatalytic activity in safranin T degradation process

O.V. Sachuk¹, V.A. Zazhigalov¹, O.P. Fedorovska¹, L.S. Kuznetsova¹, S.M. Shcherbakov²

¹*Institute of sorption and problems of endoecology NAS of Ukraine, Ukraine, 03164 Kyiv, General Naumov Str., 13,*

Tel.: (044) 452-93-28, Fax: (044) 452-93-27, Lena951@i.ua;

²*Centre of Common Use of Equipment, M.G. Kholodny Institute of Botany, NAS of Ukraine, Ukraine, 01601 Kyiv, Tereshchenkivska Str., 2*

Oxide zinc-cerium system ZnO-CeO₂ was modified by mechanochemical method. The change of dispersion, crystal and surface structure of the compositions is observed after mechanochemical modification. It is found mechanochemical treatment (MChT) accompanied by increasing of photocatalytic activity ZnO/CeO₂ in the photodegradation process of dye solution safranin T. It is shown composition with stoichiometric consist of zinc and cerium oxides has maximal photocatalytic activity. To use UV-spectroscopy it is noted in the mechanoactivation process hypsochromic bands displacement occurs.

1. Introduction

One of the main problems today is regular increase of organic pollutants quantity in air and wastewater that causes worsening of environment ecological state. There are many methods to removal and neutralization air, soil and waterborne pollutants such as settling, sorption, reduction, flotation, ionic exchange, distillation, magnetic method etc. [1, 2] but they are not provide of optimal parameters to clean environment from majority modern organic pollutants. So creation of new environmentally friendly utilization methods of synthetic organic materials is very actual. Now possibility to use materials based on zinc oxide is investigated intensively because ZnO is represented as a low cost alternative to the well-known and studied photocatalyst based on TiO₂ P-25. In this regard complex oxide zinc-cerium compositions are the most promising because the properties of ZnO as a photocatalyst and CeO₂ as a support or promoting to it are combined. It is found that traditional preparing methods of compositions contained a ZnO don't allow to prepare of effective photocatalytic systems. Mechanochemical treatment can be a perspective method to synthesis of complex zinc-cerium mixtures, which permits to obtain systems with nanosized particles.

The aim of the present work is the study of physicochemical properties and photocatalytic activity (the reaction of safranin T photodegradation in aqueous solution) of mechanochemical activated oxide compositions with anionic ratio Zn/Ce = 15 : 85, 25 : 75 and 50 : 50.

2. Experimental

2.1. Preparation of samples

Zinc-cerium compositions with anionic ratio Zn/Ce = 15 : 85, 25 : 75 and 50 : 50 were prepared by mixing ox-

ides of zinc ("pure") and cerium (IV) which was prepared by thermal treatment of ammonia solution Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ at 120 °C. Mechanochemical treatment of the samples was conducted in the planetary ball milling Pulverisette-6 in air atmosphere during 4 hours with balls diameter 5 mm and balls to powder mass ratio (BPR) 10 : 1 at rotation frequency 550 rpm.

2.2. Characterization of samples

X-ray diffraction patterns were obtained with CuK α radiation (1.5418 Å) on diffractometer PW 1830 Philips, and the mean crystalline size (L) of the particles was determined from the full width at half maximum (FWHM) and Debye-Scherrer formula, according to equation (1):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where, $K = 0.9$ is the shape factor, λ is the x-ray wavelength (Cu K α $\lambda \approx 0.154$ nm), β is the line broadening at half the maximum intensity (FWHM) in radians, and θ is the Bragg angle.

The FT-IR spectra were recorded on a spectrometer "Spectrum-One" (Perkin-Elmer Instruments) in air atmosphere at room temperature in transmittance mode (mass ratio sample/KBr = 1 : 20) in the range 4000–400 cm⁻¹.

Differential thermal analysis and thermogravimetry analysis (DTA-TG) were conducted on a DERIVATOGRAF-Q apparatus of F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (MOM, Hungary) system in air atmosphere in the temperature range 20–800 °C at a heating rate of 10 °C/min, sample weight was equal to 200 mg.

Nitrogen sorption was used to determine the specific surface areas of the powders at the temperature of liquid

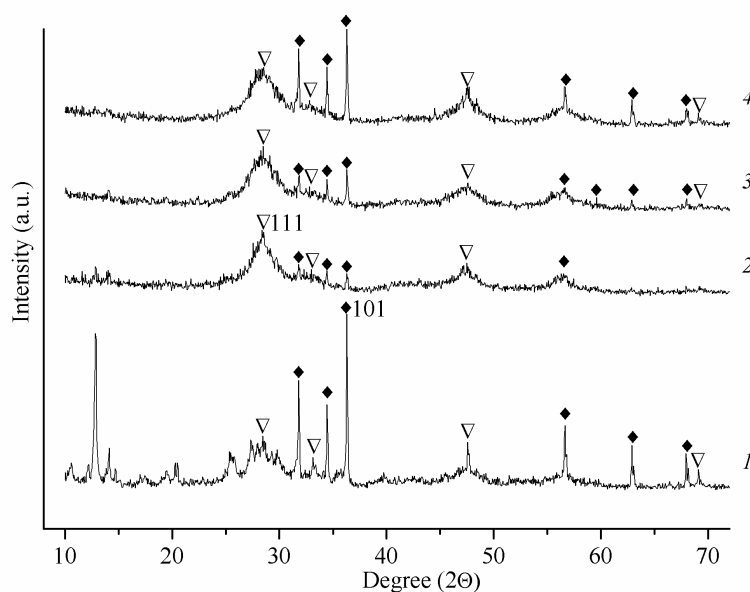


Fig. 1. XRD pattern of ZnO-CeO₂ system: 1 – initial, 2 – 15 : 85, 3 – 25 : 75, 4 – 50 : 50

nitrogen (–196 °C) in a Quantachrome instrument (NOVA-2200 Gas Sorption Analyzer). The distribution of pore volume by samples size was calculated to use of BJH method.

The samples were studied by transmission electron microscopy method after their previous ultrasound dispersing in ethanol to use device JEM 1230 (Jeol).

The photocatalytic activity was determined by measuring the degradation rate of aqueous solution safranin-T dye under visible light irradiation. Reaction was carried out at room temperature to use a Na-lamp (Philips, 70 W, 230 V, 50 Hz). Reaction suspensions were prepared to add the 150 mg photocatalyst into 300 ml of safranin-T solution taken with an initial concentration of 1.3×10^{-5} mol/liter. It was found the adsorption equilibrium achieved during 60 min. Suspension was irradiated under constant stirring. The analytical samples from the suspension were collected at regular intervals of time (30 min) during 5 hours, centrifuged and analyzed by spectrometer UV-2450 Shimadzu. The absorbance of the filtrates was then measured at maximum band ($\lambda = 520$ nm) to determine the safranin T concentration. The decolorization rate constant (Kd) was determined from the equation (2):

$$\ln(D/D_0) = -kt, \quad (2)$$

where D_0 and D are the optical density at times 0 and t , respectively and k is rate constant (time^{-1}). For research of optical properties the method of UV-visible spectroscopy was used. One of the main characteristic of semiconductor material is band gap which can be calculated by the absorp-

tion band edge to use the formula (3):

$$\Delta E = hc/\lambda_0 \quad (3)$$

where h – Planck's constant and is $4.135 \cdot 10^{-15}$ eV·s; c – light rate ($3 \cdot 10^8$ m/s); λ_0 – wavelength that correspond to absorption band edge.

3. Results and discussion

The X-ray diffraction pattern of the Zn-Ce-O system before and after MChT is represented in Fig. 1. According to XRD spectroscopy, initial samples independently on molar ratio ZnO-CeO₂ = 15 : 85, 25 : 75 and 50 : 50 demonstrate the reflexes of ZnO and CeO₂ phases with significant dominance reflex from the plane (101) which is indexed to wurtzite hexagonal phase ZnO with $d = 0.25$ nm and crystallite size $L = 74$ nm. It was established mechanochemical treatment leads to a decrease of intensity of basic reflexes with a simultaneous increase of their width what can indicate a particle size reduction of initial oxides. Also XRD pattern of the modified samples independently on Zn/Ce atomic ratio exhibits the peaks centered at $2\theta = 28.57, 33, 47.6, 69.51^\circ$ which correspond to the (111), (200), (220) and (400) of a cubic fluorite structure of CeO₂, that is in accordance with data [3]. It can be seen from the Fig.1 broad reflex of this phase from the plane of (111) is dominant to composition Zn/Ce = 15 : 85 and 25 : 75. The broadness of the ceria peak indicates crystallite sizes of the CeO₂ particles are of nanometer scale. The activation of composition with stoichiometric content of the oxides is accompanied by reduce of ZnO basic reflex intensity from

Some properties of ZnO-CeO₂ system after MChT

Molar ratio ZnO/CeO ₂	L (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Kd (10 ⁻⁵ , s ⁻¹)	λ , nm	E, eV
15 : 85	4	7.4	0.46	371	3.34
25 : 75	5	1.8	0.33	390	3.18
50 : 50	4	2.6	1.50	385	3.22

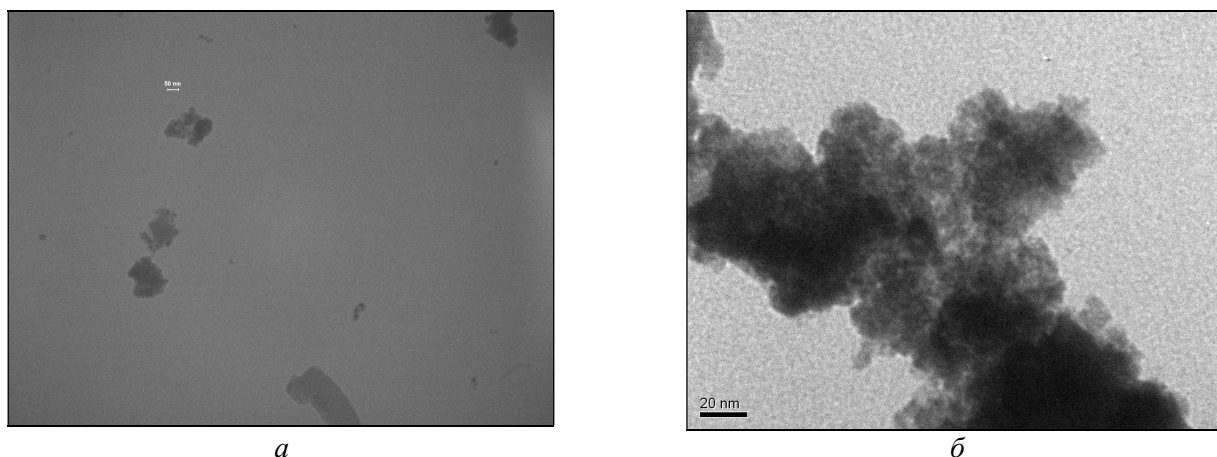


Fig. 2. TEM data for initial sample ZnO-CeO₂ (50 : 50) – *a* and after its treatment – *b*

the plane (101). The average crystallite size of the synthesized materials is presented in Table.

The decrease of particles sizes as result of treatment was confirmed by the TEM study (Fig. 2). The initial composition contains the particles with dimensions from 70 up to 100 nm which correspond to XRD calculation data. After mechanochemical treatment the size of particles essentially decreases and it is possible to observe partially agglomerated particles (which connected with low dimension of the particles and high surface energy) with primary size near to 4–5 nm.

The infrared spectrum (FTIR) of the synthesized Zn-Ce-O system identifies the chemical bonds, as well as functional groups in the compounds. Obtained results show that mechanochemical treatment leads to an increase of the intensity of large broad band in region 3240–3130 cm⁻¹ and bands centered at 1645 cm⁻¹ which are assigned to stretching and bending vibration of H₂O absorbed from the environment, respectively. All initial compositions of oxide zinc-cerium system are characterized by presence of absorption bands at 618, 949, 970, 1130 and 1405 cm⁻¹ which correspond to bending vibrations of Ce-O bond that crystallizes in cubic system and band centered at 484 cm⁻¹ which is responsible for Zn-O bond. It was found that mechanochemical treatment leads to appearance of additional peaks at 645 and 656 cm⁻¹ which assigned to Ce-O bond, to shift of absorption band of Zn-O bond up to 450 cm⁻¹ and very intense band Ce-O bond to high-frequency region (1150 cm⁻¹) that can indicate to change of bond lengths.

The all synthesized Zn/Ce = 15 : 85, 25 : 75 and 50 : 50 powders were subjected to DTA-TG analysis before and after modification. The obtained thermograms of initial samples show two endothermic peaks. The first major low temperature peak in the range 50–190 °C is primarily due to the loss of non-dissociative adsorbed water or water connected with the surface by hydrogen bonding and accompanied by weight loss 6 %. The second minor weight loss peak (2 %) could be due to loss water incorporated in the micropores of mixed oxides. An exothermic peak around

280–340 °C with maximum at 315 °C without a weight loss must be considered to the crystallization of the amorphous phase CeO₂ [4].

Thermal treatment of activated samples exhibits the series of endothermic effects between 50–500 °C that correspond to the water absorbed elimination and each of which is accompanied by loss of weight: around 110–190°C (10 %), 250–330°C (8 %) and in the region 405–480°C (8 %).

Adsorption studies show that all initial compositions were the powders with specific surface area around 13 m²/g and obtained for them nitrogen sorption isotherms are typical for the physical gas sorption by non-porous adsorbents with strong adsorbent/adsorbate interaction (type II classification IUPAC). This means that adsorption in this area is not in the pores, but in voids between loosely packed particles of powders [5]. Also curves of pore size distribution show that the main pores volume of compositions Zn/Ce = 15 : 85, 25 : 75 and 50 : 50 is in region macropores and has a maximum value at 75, 88 and 96 nm, respectively.

It is found mechanochemical activation during 4 hours of all samples leads to decrease of specific surface area about 2–6 times (table) and the change of isotherm types. Obtained isotherms have the hysteresis loop which belongs to H3 type according to classification IUPAC, i.e. pores have the shape of slits which consist from planar particles. For all compositions the curves of distribution of pore volume by size (DPVS) characterized by the presence of two maxima, one of which is in the region micropore (1.5–2 nm). The compositions Zn/Ce = 15 : 85 and 50 : 50 are characterized by the presence of the second peak which belongs to macropores – 90 and 68 nm, respectively. It should be noted for the composition Zn/Ce = 25 : 75 the second maximum is 30 nm, i.e. located in the mesopore region. So, the formation of double porous structure (meso- and microporous) is a result of mechanochemical treatment of non-porous system.

Figure 3 shows the change in absorption spectra for the photocatalytic degradation of safranin-T as a function of irradiation time. Shown, irradiation of aqueous suspension

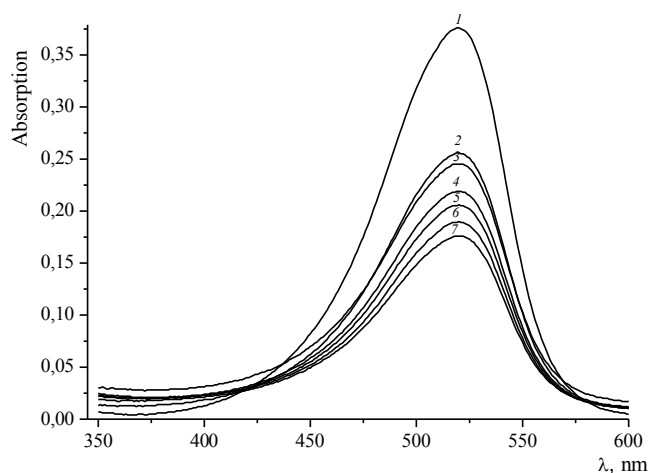
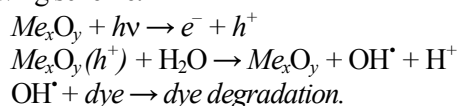


Fig. 3. Electron absorption spectra of aqueous dye solution of safranin T – 1, after dark sorption of Zn/Ce = 50 : 50 during 1 h – 2, after irradiation during 1h – 3, 2h – 4, 3h – 5, 4h – 6, 5h – 7

of safranin-T dye in the presence of ZnO-CeO₂ photocatalysts leads to intensity decrease in maximum absorbance at 520 nm with increase in irradiation time. The photocatalytic degradation/decolorization is initiated by excitation of the semiconductors, followed by the formation of electron-hole pair ($e^- + h^+$) on the surface of catalysts. The generated holes can directly react with dye and result in the direct oxidation of dye to reactive intermediates [6]. Highly reactive hydroxyl radicals formed either by the decomposition of water molecule or by the reaction of the hole with OH⁻ degrade the dye molecules present in the solution by the following scheme:



The hydroxyl radical is an extremely strong nonselective oxidant that leads to the partial or complete mineralization of several organic chemicals.

The degradation rate constants (table) were determined from the slopes of the plots of $\ln D/D_0$ vs time. Accordingly the color removal rate was increased significantly by increasing the amount of ZnO in the system. It is necessary to note that for all initial compositions the values of constant were less than $0.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. So, the mechanochemical treatment permits to increase of the dye decomposition rate.

Optical properties of nanocompositions in UV- and visible regions of spectrum were studied by UV-visible spectroscopy. The absorption bands edges of initial and modified samples presented on the fig. 4. Specter of initial pattern Zn/Ce = 50 : 50 shows absorption band edge is 393 nm (curve 1) that corresponds to band gap energy of 3.16 eV. For mechanochemical activated samples observed the clear absorption band edges and their hypsochromic shift (“blue shift”) to 371 nm ($E = 3.34 \text{ eV}$). Increase in value of hypsochromic shift of absorption band occurs due to band gap increase of semiconductor as a result of electron excess accumulation on the crystal surface [7, 8].

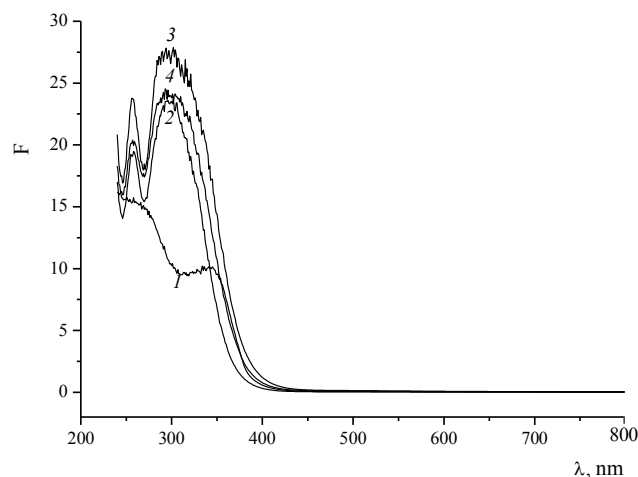


Fig. 4. Electron spectra of initial Zn/Ce = 50 : 50 – 1, modified Zn/Ce = 15 : 85 – 2, Zn/Ce = 25 : 75 – 3 and Zn/Ce = 50 : 50 – 4

From the data of photocatalytic degradation of dye solution and calculations of band gap energy can conclude samples with their lower band gap energy have the better photoactivity under visible light. This enhancement was found due to the presence of CeO₂ nanoparticles which inhibit the charge carrier recombination by electron capture resulting in more holes formation to produce hydroxyl radicals leading to increase in the rate of photodegradation reaction [9–11]. The key factor for the enhancement of photocatalytic activity of the composite oxides is the dispersion of ceria as nanosized crystallites over the ZnO surface.

Thus the above results clearly indicate oxide system ZnO-CeO₂ modified by mechanochemical method shows high photocatalytic activity and efficiency in the degradation of safranin T under visible light that are of great importance for the application of ZnO-CeO₂ as a photocatalyst.

- Gogate P.R., Pandit A.B., *J. Adv. Environ. Res.*, 2004, **8**, 501–551.
- Рябов С.В., Сіпельников С.І., Опанасенко О.А., *Полімерний журнал*, 2013, **32** (2), 126–133.
- Hernández-Enríquez J.M., Silva-Rodrigo R., García-Alamilla R., García-Serrano L.A., Handy B.E., Cárdenas-Galindo G., Cueto-Hernández A., *J. Mex. Chem. Soc.*, 2012, **56** (2), 115–120.
- Phoka S., Laokul P., Swatsitang E., Promarak V., Seraphin S., Maensiri S., *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **115**, 423–428.
- Фенелонов В.Б. *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов*, Новосибирск, СО РАН, 2004.
- Janaki V., Oh B.-T., Shanthi K., Lee K.-J., Ramasamy A.K., Kamala-Kannan S., *Res. Chem. Intermed.*, 2012, **38** (7), 1431–1442.
- Faisal M., Khan S.B., Rahman M.M., Jamal A., Akhtar K., Abdullah M.M., *J. Mater. Sci. Technol*, 2011,

27 (7), 594–600.

8. Peverari C., Pires A.M., Gonçalves R.R., Serra O.A., *Ecl. Quím.*, 2005, **30** (1), 59–64.

9. Saravanan R., Shankar H., Prakash T., Narayanan V., Stephen A., *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **125**, 277–280.

10. Georgekutty R., Seery M.K., Pillai S.C., *J. Phys.*

Chem. C., 2008, **112**, 13563–13570.

11. Mishra B.G., Ranga R.G., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, **243**, 204–213.

Received to the editor 03.11.2016

Вплив механохімічної активації композицій ZnO-CeO₂ на їх структурні характеристики та фотокаталітичну активність в процесі деградації сафраніну Т

О.В. Сачук¹, В.О. Зажигалов¹, О.П. Федоровська¹, Л.С. Кузнецова¹, С.М. Щербаков²

¹Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13,
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27, Lena951@i.ua;

²Центр колективного користування приладів,
Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України,
Україна, 01601 Київ, вул. Терещенківська, 2

Оксидна цинк-церієва система ZnO-CeO₂ була модифікована методом механохімічної обробки. В процесі механохімічного модифікування спостерігається зміна дисперсності, кристалічної структури та будови поверхні. Встановлено, що механохімічна обробка супроводжується збільшенням фотокаталітичної активності ZnO/CeO₂ в процесі фотодеградації розчину барвника сафраніну Т. Показано, що максимальну фотокаталітичну активність проявляє композиція зі стехіометричним вмістом оксидів цинку та церію. За допомогою УФ-спектроскопії відмічено, що в процесі механоактивації відбувається гіпсохромне зміщення смуг.

Влияние механохимической активации композиций ZnO-CeO₂ на их структурные характеристики и фотокаталитическую активность в процессе деградации сафранина Т

Е.В. Сачук¹, В.А. Зажигалов¹, О.П. Федоровская¹, Л.С. Кузнецова¹, С.Н. Щербаков²

¹Інститут сорбції и проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13,
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27, Lena951@i.ua;

²Центр колективного користування приборів,
Інститут ботаніки ім. Н.Г. Холодного НАН України,
Україна, 01601 Київ, вул. Терещенковська, 2

Оксидная цинк-цериевая система ZnO-CeO₂ была модифицирована методом механохимической обработки. В процессе механоактивации наблюдается изменение дисперсности, кристаллической структуры и строения поверхности. Установлено, что механохимическая обработка сопровождается увеличением фотокаталитической активности ZnO/CeO₂ в процессе фотодеградации раствора красителя сафранина Т. Показано, что максимальную фотокаталитическую активность проявляет композиция со стехиометрическим составом оксидов цинка и церия. С помощью УФ-спектроскопии отмечено, что в процессе механоактивации происходит гипсохромное смещение полос.

Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації

Р.В. Небесний, З.Г. Піх, І.І. Шпирка, К.В. Завалій, А.В. Лук'янчук, А.-Б.В. Шатан

*Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; nebesnyi@lp.edu.ua*

Досліджено каталітичні властивості суміші оксидів ванадію і вольфраму в процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Встановлено значний вплив силікагелевого носія на каталітичні властивості каталізаторів. Визначено, що в той час як на каталізаторі $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ в масі вихід акрилової кислоти становить лише 3,4 %, то ці ж компоненти, нанесені на силікагелевий носій, забезпечують вихід акрилової кислоти 57,0 %. Виявлено, що властивості каталізаторів значно змінюються зі зміною марки силікагелю. Результати роботи підтвердили високу перспективність досліджень пористої структури каталізаторів синтезу акрилової кислоти методом альдольної конденсації, розроблення методів її регулювання.

Акрилова кислота (АК) є цінною сировиною для сучасної хімічної промисловості, оскільки вона та її похідні широко використовуються для виробництва суперабсорбентів, лакофарбової продукції [1], клеїв [2], текстильних матеріалів [3], будівельних сумішей та низки інших полімерних матеріалів.

Сучасне світове виробництво АК перевищує 5 млн т/рік. Згідно з аналітичними дослідженнями, ринок акрилатних мономерів має стійку тенденцію до зростання [4].

Нині найпоширенішим промисловим методом виробництва АК є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну [5]. Цей процес характеризується високими показниками конверсії та виходу цільового продукту [6]. Проте, з огляду на значну вартість основної сировини (пропілену), яка коливається в широких межах, дуже важливо розробити альтернативні методи виробництва АК.

Таким чином, актуальною є проблема розширення сировинної бази виробництва АК та впровадження нових, економічно й технологічно вигідних методів одержання АК на основі доступнішої сировини.

Значні перспективи застосування в хімічній промисловості мають процеси одержання акрилатів за допомогою альдольної конденсації карбонільних сполук, оскільки вони характеризуються низкою переваг, серед яких висока ефективність використання сировини та мала кількість побічних продуктів. Зацікавленість виробників хімічної продукції у впровадженні процесів конденсації саме по карбонільній групі пов'язана з можливістю одержання акрилатних мономерів через малу кількість стадій [7].

Промислове виробництво АК методом альдольної конденсації наразі не налагоджено, а тому актуальними є дослідження, спрямовані на підвищення ефектив-

ності каталізаторів цих процесів.

У попередніх дослідженнях встановлено, що промотування каталізатора $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ оксидами перехідних металів забезпечує досить високу конверсію оцтової кислоти (ОК) та формальдегіду (ФА) в процесі одержання АК в умовах еквімолярного співвідношення вихідних реагентів [8–10]. Доведено також, що каталізатор, який містить суміші двох оксидів перехідних металів $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, характеризується ще ліпшими показниками активності й селективності (як носій використано силікагель марки КСС-3, площа питомої поверхні 600 м²/г). Так, застосувавши такий каталізатор в оптимальних умовах (температура 593 К, час контакту 12 с), можна отримати АК з виходом за один прохід 57,4 % за селективності її утворення 93,7 % та конверсії ОК 61,1 % [11]. Заміна носія каталізатора на силікагель марки КСКГ (площа питомої поверхні 500 м²/г) помітно впливає на його властивості в процесі одержання АК альдольною конденсацією ОК з ФА. Вищі вихід і селективність утворення АК (57,0 та 89,0 % відповідно) отримано за час контакту 8 с і температури 653 К [12].

Значний вплив пористої структури каталізатора на його каталітичні властивості в досліджуваному процесі зумовлює необхідність глибшого вивчення ролі носія $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ у каталітичній системі. Крім того, в попередніх роботах оксиди вольфраму та ванадію використовували в різних кількостях виключно як промотори каталізаторів. Важливо дослідити їхні каталітичні властивості як компонентів каталізатора та окреслити шляхи підвищення ефективності каталітичних систем процесу альдольної конденсації ОК із ФА.

Метою цієї роботи є дослідження впливу носія на ефективність каталізатора, а також каталітичних властивостей суміші оксидів ванадію і вольфраму в процесі

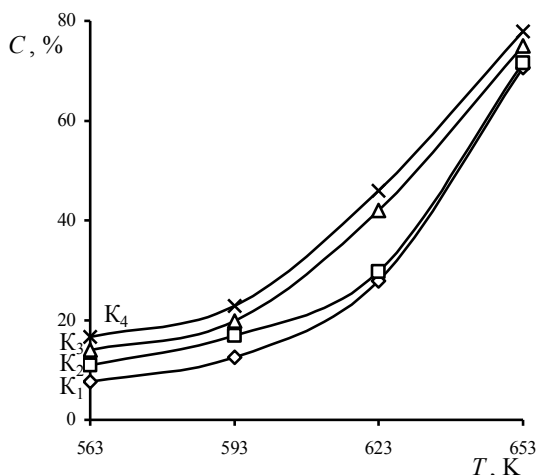


Рис. 1. Вплив температури (T , К) на конверсію оцтової кислоти (C , %) в присутності каталізаторів $K_1 - K_4$ відповідно

одержання АК методом альдольної конденсації.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі завдання:

- дослідити властивості каталізатора $V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3$ у процесі альдольної конденсації ОК з ФА;
- визначити вплив пористої структури каталізатора на його активність;
- встановити вплив вмісту суміші оксидів ванадію і вольфраму в каталізаторах на їхні каталітичні властивості;
- встановити вплив температури здійснення процесу на конверсію вихідних реагентів, селективність утворення та вихід АК.

Для виконання досліджень готували каталітичні системи на основі сумішей оксидів вольфраму і ванадію з різними масовими частками їх активної фази в каталізаторі методом просочування. Носієм слугував силікагель із площею питомої поверхні $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Вміст оксидів WO_3 і V_2O_5 змінювали, щоб масова частка активної фази ($WO_3 + V_2O_5$) в каталізаторі становила 2,21 % (K_1), 8 % (K_2), 16 % (K_3) та 20 % (K_4), атомне співвідношення $W : V = 2 : 3$.

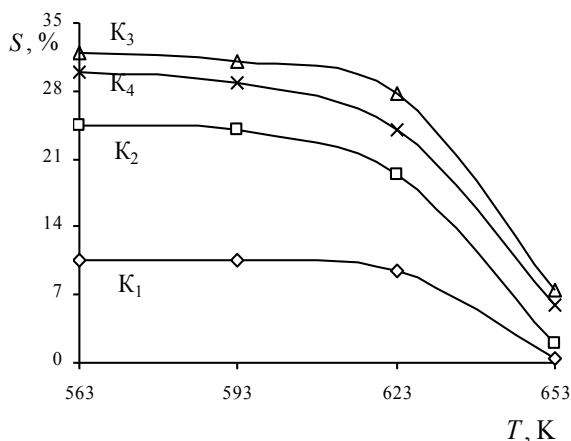


Рис. 2. Вплив температури (T , К) на селективність утворення акрилової кислоти (S , %) в присутності каталізаторів $K_1 - K_4$, відповідно

Приготовлено також каталітичну систему $V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3 - V_2O_5$ без носія (масивний каталізатор) способом, аналогічним описаному в праці [6].

Каталітичні властивості розроблених каталізаторів досліджували в проточній установці зі стаціонарним шаром каталізатора.

Процес здійснювали в інтервалі температур 563–683 К за еквімолярного співвідношення вихідних реагентів і часі контакту 8 с.

У результаті виконання експериментів встановлено, що з підвищенням температури реакції в інтервалі 563–653 К активність каталізаторів істотно зростає (рис. 1). Найменше значення конверсії ОК спостерігали за температури 563 К і становило 7,7 % (K_1), найбільше – за температури 653 К і становило 77,9 % (K_4).

В інтервалі температур 563–623 К у присутності каталізаторів $K_1 - K_4$ селективність утворення АК майже не залежала від температури, а в міру подальшого її підвищення різко знижувалась (рис. 2). Максимальну селективність утворення АК спостерігали за температури реакції 653 К та вмісту суміші ванадій-вольфрам у каталізаторі 16 % (K_3) – 31,9 %.

З підвищенням температури до 623 К вихід АК зростає для всіх каталізаторів, а в міру подальшого її підвищення до 653 К вихід цільового продукту значно зменшувався (рис. 3).

Максимальний вихід досягався за температури 623 К для каталізатора K_3 – 11,6 %, а мінімальний за тієї ж температури становив 2,6 % для каталізатора K_1 .

Як впливає з результатів експериментів, суміш оксидів вольфраму та ванадію, нанесених на силікагель, порівняно низькоєфективна в процесі газофазного одержання АК альдольною конденсацією ОК з ФА (таблиця). Таким чином, оксиди вольфраму і ванадію слід розглядати лише як промотори вихідного $V_2O_5 - P_2O_5 / SiO_2$ каталізатора, які істотно підвищують його ефективність, але самі як компоненти каталізатора є малоактивними.

Водночас масивний каталізатор $V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3 - V_2O_5$

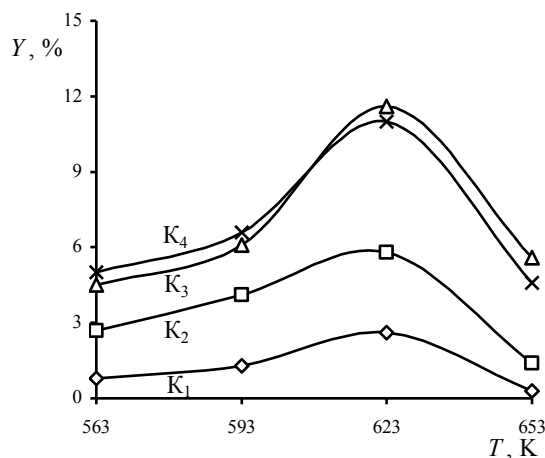


Рис. 3. Вплив температури (T , К) на вихід акрилової кислоти (Y , %) в присутності каталізаторів $K_1 - K_4$, відповідно

Каталізатори альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акриловій кислоті у газовій фазі

Каталітична система	Час контакту, с	Температура, К	Конверсія ОК, %	Селективність утворення АК, %	Вихід АК, %	Площа питомої поверхні, м ² /г
WO ₃ –V ₂ O ₅ /SiO ₂ *	8	623	42	27,7	11,6	350
B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –WO ₃ –V ₂ O ₅	8	683	10,8	31,6	3,4	7
B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –WO ₃ –V ₂ O ₅ /SiO ₂ **	8	653	64,1	89,0	57,0	365

* Наведені дані стосуються каталізатора К₃.

** Як носій використано силікагель марки КСКГ.

(без носія) характеризувався дуже низькою ефективністю в процесі одержання АК альдольною конденсацією. Очевидно, це пов'язано зі значно меншою площею питомої поверхні цього каталізатора – всього 7 м²/г (таблиця).

Встановлено, що суміш оксидів ванадію і вольфраму, нанесена на силікагель, виявляє незначну ефективність у процесі альдольної конденсації ОК з ФА – вихід цільового продукту (АК) не перевищує 11,6 %. Водночас додавання оксидів ванадію і вольфраму до каталізатора B₂O₃–P₂O₅/SiO₂ підвищує його активність і селективність утворення АК.

Для ефективного здійснення процесу альдольної конденсації ОК з ФА потрібні каталізатори з розвинутою внутрішньою поверхнею. Так, застосувавши нанесений каталізатор B₂O₃–P₂O₅–WO₃–V₂O₅/SiO₂, можна отримати АК з виходом 57,0 %, тоді як в присутності масивного B₂O₃–P₂O₅–WO₃–V₂O₅ каталізатора вихід цільового продукту не перевищує 3,4 %.

Значний вплив пористої структури каталізаторів на перебіг процесу, що вивчається, надає високої актуальності дослідженням, спрямованим на встановлення чіткого взаємозв'язку пориста структура каталізатора – активність і селективність каталізатора в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в АК, та розроблення каталітичних систем із заданою пористою структурою.

1. *Pat.* 8227544 US / D.J. Trindade, P.W. Uhlianuk, assignee: E I du Pont de Nemours and Company, N 391602, filing date: 24.02.2009, publication date: 24.07.2012.

2. *Pat.* 8957127 US / Y.B. Patel, V.R. Foster, assignee: Elmer's Products, Inc., N 653764, filing date: 17.10.2012, publication date: 17.02.2015.

3. *Pat.* 8398804 US / N. Baqai, S. Ganz, P. Weedlun, assignee: N. Baqai, S. Ganz, P. Weedlun, N 004541, filing date: 11.01.2011, publication date: 19.03.2013.

4. Небесна Ю.В., автореф. дис. ... канд. техн. наук, спец. 05.17.04, Мін-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка", Львів, 2016.

5. *Pat.* 4490476 US / Piccolini, Richard J. (Newtown, PA), Smith, Michael J. (Southampton, PA), Заявл. 06.28.83, Опубл. 12.25.1984.

6. *Pat.* 6545178 US / Michio Tanimoto, Daisuke Nakamura, Tatsuya Kawajiri, assignee: Nippon Shokubai Co., Ltd. (Osaka, JP), N 314719/09 filing date: 18.05.1999, publication date: 08.04.2003.

7. Koichi Nagai, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **221**, iss. 1–2, 367–377.

8. Жизневський В.М., Небесний Р.В., Івасів В.В., Шибанов С.В., *Доп. НАН України*, 2010, (10), 114–118.

9. Івасів В.В., Піх З.Г., Жизневський В.М., Небесний Р.В., *Там само*, 2011, (11), 126–130.

10. Nebesnyi Roman, Ivasiv Volodymyr, Dmytruk Yulia, Lapychak Nazariy, *East.-Eur. J. Enterpr. Technol.*, 2013, **6**, 6(66), 40–42.

11. Nebesnyi Roman, *Ibid.*, 2015, **1**, 6(73), 13–16.

12. Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І. та ін., *Вісн. НТУ "ХПР", Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, Харків, НТУ "ХПР"*, 2015, 62 (1171), 125–130.

Надійшла до редакції 02.11.2016 р.

Исследование каталитических свойств оксидов вольфрама и ванадия в процессе получения акриловой кислоты методом альдольной конденсации

*Р.В. Небесный, З.Г. Пих, И.И. Шпырка,
Е.В. Завалий, А.В. Лукьянчук, А.-Б.В. Шатан*

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; nebesnyi@lp.edu.ua*

Исследованы каталитические свойства смеси оксидов ванадия и вольфрама в процессе получения акриловой кислоты методом альдольной конденсации уксусной кислоты с формальдегидом. Установлено значительное влияние силикагелевого носителя на каталитические свойства катализаторов. Показано, что в то время как на катализаторе $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ в массе выход акриловой кислоты составляет только 3,4 %, то эти же компоненты, нанесенные на силикагелевый носитель, обеспечивают выход акриловой кислоты 57,0 %. Установлено, что свойства катализаторов значительно изменяются при изменении марки силикагеля. Результаты работы подтвердили высокую перспективность исследований пористой структуры катализаторов синтеза акриловой кислоты методом альдольной конденсации, разработки методов ее регулирования.

Investigation of the catalytic properties of tungsten and vanadium oxides in the process of acrylic acid obtaining by aldol condensation method

*R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Shpyrka,
K. Zavalii, A. Lukiyanchuk, A.-B. Shatan*

*The National University "Lvivska Politechnika",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine; nebesnyi@lp.edu.ua*

The catalytic properties of the mixed vanadium and tungsten oxides in the process of acrylic acid obtaining by aldol condensation of acetic acid with formaldehyde were investigated. Significant effect of silica support on catalytic properties of the catalysts was shown. It was also shown that while on bulk $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ catalyst the yield of acrylic acid is only 3.4 %, these components deposited on silica support provide the acrylic acid yield 57.0 %. Variation of the catalytic properties of the catalysts while varying the brand of silica gel was observed. The results of the paper indicate high relevance of research of porous structure of the catalysts for acrylic acid synthesis by aldol condensation and development of the methods of porous structure regulation.

Кинетика реакций циклоалканов и алканов в растворах ванадия(V) – серная кислота

Л.К. Волкова, М.А. Мерзликина

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044)559-66-75; volkovalk@gmail.com

Кинетическим распределительным методом показано, что в реакциях циклоалканов и изоалканов (RH) в растворах метаванадиевой кислоты в 93%-й серной кислоте при температуре 40–60 °С измеряемая константа скорости реакции псевдопервого порядка (k_λ) обратно пропорциональна исходной концентрации субстрата ($[RH]_0$) при $[RH]_0 \geq 10^{-5}$ моль/л; в повторном опыте с новой порцией RH в прежнем растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 константа k_λ ниже, чем в первом опыте. Замедление реакции RH наблюдалось при высоких значениях $[RH]_0$, малых объемах раствора HVO_3 – H_2SO_4 и $[HVO_3]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Эти результаты, а также отсутствие изменения распределения RH между раствором и газовой фазой над ним при переходе от самой 93%-й серной кислоты к системе HVO_3 –93 % H_2SO_4 дали основание заключить, что зависимость k_λ от $[RH]_0$ обусловлена низкой концентрацией предполагаемой активной частицы тримера ванадия(V), которая уменьшается с ростом $[RH]_0$.

В условиях преобладания в химической индустрии углеводородного сырья (нефти и природного газа) селективная функционализация прочных ковалентных и неполярных связей C–H насыщенных углеводородов (RH) остается одной из актуальных фундаментальных и прикладных проблем химии [1–4].

Ранее показано [5], что циклоалканы окисляются в серноокислотных (мас. доля $[H_2SO_4] > 84$ %) растворах метаванадиевой кислоты ($[HVO_3] \geq 6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг). По $[RH]$ кинетика описывается первым порядком, по $[HVO_3]$ – порядком равным 1,61, и согласуется с активной частицей сложного состава $[-V-O-V-O-V-]$ (V_3). Оказалось, что k_λ – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка ($[HVO_3] \gg [RH]$), при прочих равных условиях, выше в опытах с более низкой исходной концентрацией циклоалкана ($[RH]_0$).

Цель данной работы – изучение кинетики реакций изоалканов и влияния начальной концентрации изо- и циклоалканов на скорость их превращений в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 , а также сравнение коэффициентов равновесного распределения циклоалканов между раствором и газовой фазой над ним в двух системах: в самой 93%-й серной кислоте и в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 для установления природы зависимости константы k_λ от $[RH]_0$.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и растворы. В работе использовали: концентрированную серную кислоту квалификации х.ч.; метаванадиевую кислоту квалификации х.ч.; хроматографически чистые насыщенные углеводороды. К навеске HVO_3 приливали 93%-ю серную кислоту. Образующаяся взвесь оранжевого цвета с перламутровым отливом постепенно переходила в прозрачный оранжево-красный раствор после энергичного продолжительного, в течение 1–3 ч, встряхи-

вания или при нагревании на водяной бане в течение 10 мин. Растворы, приготовленные двумя способами, после выдерживания в холодильнике не менее 17 ч перед началом опытов, в идентичных условиях проявляли одинаковую активность в реакциях с насыщенными углеводородами.

Кинетические измерения и их обработка. Для изучения кинетики и субстратной селективности окисления насыщенных углеводородов использовали кинетический распределительный метод (КРМ) Рудакова Е.С. [6] с ГЖХ-контролем убыли RH в газовой фазе над раствором:

$$-(d[RH]_G/dt) = k_\lambda [RH]_G; k_\lambda = k [HVO_3]^n / (1 + \alpha \lambda);$$

$$\alpha = [RH]_G / [RH]_L, \quad (1)$$

где k_λ – измеряемая (наблюдаемая) константа скорости реакции псевдопервого порядка; $k_1 = k [HVO_3]^n$, k – жидкофазные константы скорости реакции первого и $(n + 1)$ -порядка соответственно; α – коэффициент равновесного распределения RH между газовой фазой (G) и раствором (L); $[HVO_3] \gg [RH]_L$, $\lambda = V_G/V_L$ – отношение объемов двух фаз в реакторе, который интенсивно встряхивается. Ниже для обозначения концентрации и количества субстрата в газовой фазе подстрочный индекс (G) не используется. Значения k_λ находили по убыли RH из газовой фазы реактора в интегральной форме:

$$\ln[RH] = -k_\lambda \cdot \tau + \text{const}. \quad (2)$$

Кинетические измерения проводили как в одном реакторе, так, в основном, в двух реакторах (I, II) с близкими объемами (~30 см³) в общей термостатирующей рубашке. В последнем случае за кинетикой следили одновременно в двух параллельных опытах в идентичных условиях по составу раствора и температуре. При этом в каждом из реакторов изучали кинети-

ку с одним, а в случае конкурентного варианта КРМ – с двумя (или более) субстратами и с внутренним стандартом метаном. Конкурентный вариант КРМ дает возможность определить величину относительной константы скорости $k_{\lambda(\text{отн})} = (k_{\lambda(R_1H)} / k_{\lambda(R_2H)})$ двумя способами: 1) по линейной зависимости

$$\ln[R_1H] = (k_{\lambda(R_1H)} / k_{\lambda(R_2H)}) \ln[R_2H] + \text{const}, \quad (3)$$

которая следует из уравнений (1) для R_1H и R_2H и не содержит время и концентрацию реагента; 2) в виде отношений значений $k_{\lambda(R_1H)}$ и $k_{\lambda(R_2H)}$, найденных по уравнению (2) для каждого из одновременно реагирующих субстратов. Воспроизводимость этих отношений 5–10 %. Когда константы скорости $k_{\lambda(R_1H)}$ и $k_{\lambda(R_2H)}$ отличаются не более чем в 3–4 раза, определение их отношений по способу 1) из уравнения (3) надежнее, чем по способу 2).

Алканы анализировали на хроматографических (ДИП) колонках: 5 % SE-30 на хроматоне N-AW (1 м, 65 °С), силохром С-120 (1 м, 60 °С), силохром С-80 (1 м, 90 °С); хроматографы ЛХМ-80-6 и Хром-3700.

Показано, что $[R_iH]$ и $[CH_4]$ (или количества R_iH и CH_4 в газовой пробе фиксированного объема) пропорциональны высотам h^{RH} и h^{CH_4} соответствующих хроматографических пиков в пробе, тогда $[R_iH]_{\text{отн}} = [R_iH] / [CH_4] \sim h^{RH} / h^{CH_4}$, а кинетическое уравнение (2) можно представить и использовать в виде

$$\ln(h^{RH} / h^{CH_4}) = -k_{\lambda} \cdot \tau + \text{const}. \quad (4)$$

Коэффициенты распределения. Значения α_i , согласно уравнению (1), необходимы для перехода от наблюдаемых констант скорости (k_i) к истинным (k). Для насыщенных углеводородов основная база данных по α_i в системе вода–серная кислота в интервале от 0 до 100 % H_2SO_4 при 10–98 °С получена в работах [6–10] наиболее надежным методом – путем ГЖХ-анализа количеств углеводорода в равных объемах проб газовой фазы и раствора в условиях равновесного распределения R_iH . Опытные значения α_i для изученных в работе растворов серной кислоты отсутствуют, поэтому коэффициенты распределения оценивали по линейной зависимости:

$$\lg \alpha_i = a_i + b_i / T, \quad (5)$$

построенной для каждого субстрата R_iH по двум экспериментальным величинам α_i при 25 и 90 °С. Например, в 93%-й серной кислоте для циклогексана ($c\text{-}C_6H_{12}$) – 1,3 и 5,4, для 2-метилбутана (изопентана $i\text{-}C_5H_{10}$) – 13 и 29 [6] соответственно. Выполнение корреляции (5) ранее [7, 8] проверено для циклопентана ($c\text{-}C_5H_{10}$) и циклогексана в растворах 85,0; 89,0 и 94,3%-й серной кислоты в температурном интервале 2–98 °С. Ниже приведены использованные величины α_i для раствора 93 % H_2SO_4 при 60 °С, в скобках – при 40 °С:

$c\text{-}C_5H_{10}$	$c\text{-}C_6H_{12}$	$i\text{-}C_5H_{10}$	2,3-диметилбутан
4,2	3,0	21 (16)	18 (13)

Для насыщенных углеводородов с высокой растворимостью ($\alpha_i \leq 4$) кинетическим распределительным

методом [6] можно определить: 1) отношение концентраций R_iH в газе и растворе в начальный момент реакции:

$$\alpha'_{RH} = [R_iH]_0 / [R_iH]_{L,0}; \quad (6)$$

2) константу k_1 и коэффициент распределения α_i из ряда опытов при значениях λ от 0,5 до 5. Из уравнения (1) следует соотношение $k_{\lambda} = k_1 / (1 + \alpha\lambda)$, которое преобразуем к линейному виду

$$k_{\lambda}^{-1} = k_1^{-1} + k_1^{-1} \cdot \alpha \cdot \lambda \quad (7)$$

Из прямой в координатах $k_{\lambda}^{-1} - \lambda$ находим k_1 и α .

Оценка количеств циклоалканов в газовой фазе реактора и в растворе. Для изучения влияния исходной концентрации циклоалканов на наблюдаемую константу скорости реакции k_{λ} (жидкофазную константу k_1) в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 (мас. доля) использовали их насыщенные пары (н. п.) или смеси, приготовленные разбавлением н. п.; при 25 °С $[c\text{-}C_5H_{10}]_{\text{н.п.}} = 1,70 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[c\text{-}C_6H_{12}]_{\text{н.п.}} = 5,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л [11].

Предварительно перед опытом насыщенные пары или их смеси анализировали хроматографически, стандартный объем пробы $V_i = 0,125$ мл. Среднее значение высот хроматографических пиков ($h_{\text{н.п.}}^{RH}$) в 3–5 измерениях пропорционально количеству R_iH в пробе. Затем в реактор с раствором вводили ($n=0,125$) мл этих паров. Общее количество циклоалкана (N_i), поступившего в реактор, оценивали как величину, пропорциональную высоте соответствующего пика R_iH :

$$N_i \sim n_i \cdot h_{\text{н.п.}}^{RH}, \quad (8)$$

где n_i изменялось от 0,5 до 3, что позволяло варьировать N_i . Отметим, что при $n_i > 2$ количественный ввод в реактор методически менее надежен, чем при $0,5 < n_i < 2$.

В момент ввода ($\tau \rightarrow 0$, начальный момент реакции) количество субстрата (N_i) распределялось между газовой фазой ($N_i)_0$ и раствором ($N_i)_{L,0}$. Кинетику изучали, отбирая пробы объемом $V_{\text{пр}} = 0,125$ мл из газовой фазы реактора. Экстраполируя кинетическую прямую (4) к $\tau \rightarrow 0$, оценивали отношение $(h^{RH} / h^{CH_4})_0$. По высоте пика метана h^{CH_4} находили высоту пика R_iH ($h^{RH})_0$ и далее количество R_iH в газе в момент ввода:

$$(N_i)_0 \sim (h^{RH})_0 \cdot \frac{V_G}{V_{\text{пр}}}. \quad (9)$$

Количество циклоалкана в растворе в момент ввода оценивали из соотношений:

$$(N_i)_{L,0} = N_i - (N_i)_0; (N_i)_{L,0} \sim n_i \cdot h_{\text{н.п.}}^{RH} - (h^{RH})_0 \cdot \frac{V_G}{V_{\text{пр}}}. \quad (10)$$

Уравнения (8)–(10) позволяют оценить количество циклоалкана общее, введенное в реактор, и его распределение в начальный момент реакции в растворе HVO_3 – H_2SO_4 и в газе над раствором. Тогда начальные концентрации субстрата в газовой фазе $[R_iH]_0 = (N_i)_0 / V_G$, в растворе $[R_iH]_{L,0} = (N_i)_{L,0} / V_L$, а уравнение (6) можно представить в виде:

Константы скорости $k_{1,i}$ ($k_{\lambda,i}$) и величины α_5' , α_6' , измеренные в конкурентных реакциях циклопентана и циклогексана в растворах HVO_3 –93 % H_2SO_4 при 60 °С и различных исходных относительных количествах $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ (N_5'), $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (N_6'); распределение в начальный момент реакции циклоалканов в газе (N_i')₀ и растворе (N_i')_{L,0}

№ опыта	N_5'	N_6'	$\Sigma N_i'$	$k_{1,i} = k_{\lambda,i} \cdot (1 + \alpha_i \lambda) \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$		(N_5') ₀	(N_5') _{L,0}	α_5'	(N_6') ₀	(N_6') _{L,0}	α_6'
				$c\text{-C}_5\text{H}_{10}^*$	$c\text{-C}_6\text{H}_{12}^*$						
1	1,0	1,3	2,3	1,93 (0,36)	5,44 (1,31)	0,7	0,3	2,2	0,9	0,4	2,2
2	1,6	2,3	3,9	1,34 (0,24)	4,82 (1,14)	1,0	0,6	1,7	1,45	0,85	1,7
3	1,6	4,7	6,3	1,46 (0,29)	4,42 (1,12)	1,3	0,3	4,8	3,4	1,3	2,6
4	3,4	8,8	12,2	0,90 (0,17)	2,87 (0,69)	2,8	0,6	4,4	6,3	2,5	2,8
5	≥ 6	10,4	> 17	0,63 (0,12)	2,73 (0,66)	≈ 8	?	?	?	?	?

* В скобках даны значения $k_{\lambda,i} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$; интервал изменения λ от 0,98 до 1,08; $[\text{HVO}_3] \cdot 10^2$, моль/кг, равна 4,87 в опытах № 1, 2 и 4,75 в опытах № 3–5.

$$\alpha'_{RH} = \frac{[RH]_0}{[RH]_{L,0}} = \frac{(N_i)_0}{(N_i)_{L,0}} \cdot \frac{V_L}{V_G} \quad (11)$$

Величины высот хроматографических пиков $h_{н.п.}^{R,H}$ и $(h^{RH})_0$ приведем к одному масштабу, используя найденные нами реальные, близкие к номинальным, коэффициенты пересчета.

Результаты исследований и их обсуждение

Сравнение кинетики реакций изо- и циклоалканов в растворах HVO_3 –93 % H_2SO_4 . В системах HVO_3 –93 % H_2SO_4 скорость реакции изоалканов, как и циклоалканов [5], следует первому порядку по $[RH]$, наблюдаемые константы k_{λ} обратно пропорциональны исходной концентрации RH , а величина $k_{отн}$, измеренная при одновременном окислении двух или более субстратов, не зависит от $[RH]_0$. Кинетику двух опытов по конкурентному окислению изопентана и 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ), различающихся по величине исходной концентрации 2,3-ДМБ, иллюстрирует рис. 1. Экстраполяцией четырех кинетических прямых (4) к $\tau \rightarrow 0$ оценим в одном масштабе высоты хроматографических пиков для C_5H_{10} и 2,3-ДМБ в начальный момент реакции:

№1	$(h^{2,3\text{-ДМБ}})_0 = 225$	$(h^{i\text{-C}_5\text{H}_{12}})_0 = 185$	$h^{\text{CH}_4} = 115$
№2	$(h^{2,3\text{-ДМБ}})_0 = 1125$	$(h^{i\text{-C}_5\text{H}_{12}})_0 = 170$	$h^{\text{CH}_4} = 120$

Исходная концентрация 2,3-ДМБ в опыте № 2 в 5 раз выше, чем $[2,3\text{-ДМБ}]_0$ в опыте № 1. При этом жидкофазные константы скорости $k_{1(RH)}$ для изопентана и 2,3-диметилбутана в опыте № 1 в 2 раза выше, чем в опыте № 2, а отношения этих констант в обоих опытах совпадают в пределах экспериментальных ошибок:

$k_{1(i\text{-C}_5\text{H}_{12})} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$		$k_{1(2,3\text{-ДМБ})} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$		$k_{1(отн)} = \frac{k_{1(2,3\text{-ДМБ})}}{k_{1(i\text{-C}_5\text{H}_{12})}}$	
№1	3,15	№2	1,51	№1	3,9
№2	1,51	№1	12,2	№2	3,7
№2	5,60	№1	5,60	№2	3,7

Как и в случае с циклоалканами, при окислении новой порции алканов в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 сразу после его использования в реакциях с такими же субстратами скорость убыли RH снижается.

С ростом температуры зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от исходного количества изоалканов уменьшается. Так, при $T \geq 60$ °С константы

скорости k_{λ} , при прочих равных условиях, воспроизводятся в пределах ошибок измерений при изменении $[RH]_0$ примерно в 8 раз. Для циклоалканов, растворимость которых выше, чем алканов, эта зависимость сохраняется при 60 °С.

Влияние исходных количеств циклоалканов на скорость их реакций. В таблице для пяти конкурентных реакций циклопентана и циклогексана в растворах HVO_3 –93 % H_2SO_4 при 60 °С приведены константы скорости ($k_{\lambda,i}$, $k_{1,i}$), а также величины относительных исходных количеств N_5' для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ($i = 5$) и N_6' для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ($i = 6$):

$$N_i' = \frac{N_i}{N_{5,\text{min}}}, N_i' \sim (n_i \cdot h_{н.п.}^{R,H}) / (n_5 \cdot h_{н.п.}^{c\text{-C}_5\text{H}_{10}})_{\text{min}},$$

$$\Sigma N_i' = (N_5' + N_6'), \quad (12)$$

где $N_{5,\text{min}} \approx 4 \cdot 10^{-7}$ моль $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – минимальное количество циклопентана, введенное в реактор в опыте № 1; $(n_5 \cdot h_{н.п.}^{c\text{-C}_5\text{H}_{10}})_{\text{min}}$ – высота пика в пробе, содержащей $N_{5,\text{min}}$. Величину N_i' изменяли от 1,0 до ≥ 6 для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ и от 1,3 до 10 для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$.

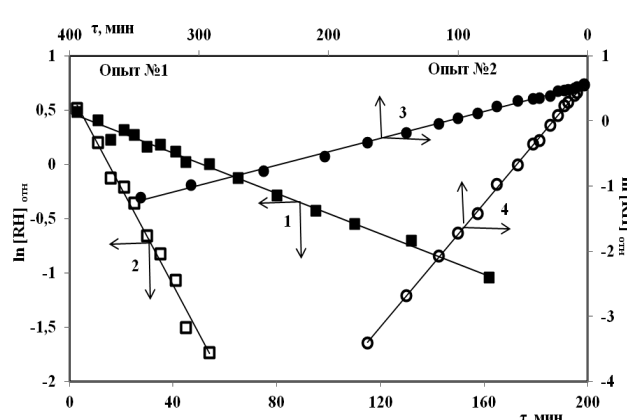


Рис. 1. Кинетика двух опытов по конкурентному окислению изопентана (1, 3) и 2,3-диметилбутана (2, 4) в системе HVO_3 – 93 % H_2SO_4 при 40 °С и $[\text{HVO}_3] \cdot 10^2$ (моль/кг), равной 4,67 в опыте № 1 и 4,65 в опыте № 2. Кинетические прямые (1–3) представлены в координатах $\ln[RH]_{отн} - \tau$; прямая 4 – в координатах $(\ln[2,3\text{-ДМБ}]_{отн} - \ln 5) - \tau$, $[2,3\text{-ДМБ}]_0$ в 5 раз выше, чем в опыте № 1)

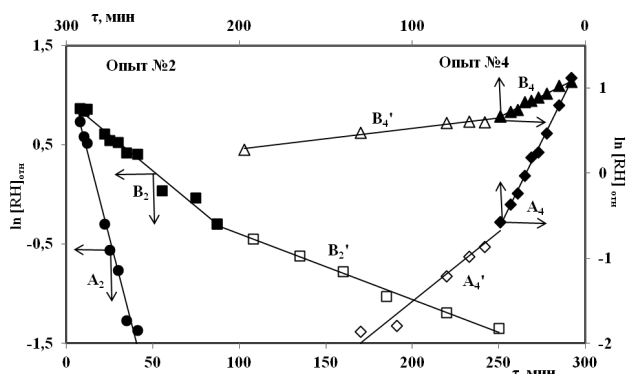


Рис. 2. Кинетика двух опытов (№ 2, 4, см. таблицу) по конкурентному окислению циклогексана (A_2 и A_4, A_4') и циклопентана (B_2, B_2' и B_4, B_4'). В опыте № 2 кинетические прямые (A_2, B_2, B_2') представлены в координатах $\ln[R_iH]_{\text{ост}}-\tau$; в опыте № 4 для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (A_4, A_4') – в координатах $(\ln[R_6H]_{\text{ост}}-\ln 4)-\tau$, для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ (B_4, B_4') – в координатах $(\ln[R_5H]_{\text{ост}}-\ln 2)-\tau$

В опытах № 1 и 2 (таблица) с общим количеством циклоалканов $\sum N'_i < 4$ циклогексан расходовался по реакции первого порядка до глубины превращения $\geq 90\%$. Кинетика убыли $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в опытах № 3–5, и $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – во всех опытах описывается в координатах первого порядка по $[R_iH]$ двумя прямыми: первая – отвечает быстрой убыли R_iH до глубины превращения 85–90 % для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ и 40–70 % для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$; вторая – отвечает медленной убыли R_iH . Рис. 2 иллюстрирует кинетику реакций циклоалканов в опытах № 2 и 4. Для опытов № 1–4 сопоставлены величины $k_{1,i} \cdot 10^3$ на быстром ($k_{1,6}, k_{1,5}$) и медленном ($k'_{1,6}, k'_{1,5}$) участках для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ($k_{1,6}/k'_{1,6}$) и $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ($k_{1,5}/k'_{1,5}$):

№ опыта	1	2	3	4
$k_{1,6}/k'_{1,6}$	5,4/–	4,8/–	4,4/3	2,9/1,1
$k_{1,5}/k'_{1,5}$	1,9/1,0	1,3/0,6	1,5/0,7	0,9/0,2

С ростом N'_6 и $\sum N'_i$ от опыта № 1 к опыту № 4 константы скорости уменьшаются как на быстром, так и на медленном участках. Величины $k_{1,i}$, приведенные в таблице, как и все значения $k_{1,i}$ далее по тексту, находили из участков быстрой убыли в случае замедления скорости реакции.

Линейные зависимости $k_{1,i} \cdot 10^3$ ($k_{1,i} \cdot 10^3 = k_{\lambda,i} \cdot (1 + \alpha'_i \lambda) \cdot 10^3$) от N'_6 или от $\sum N'_i$ по результатам первых четырех опытов лучше выполняются для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, чем для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$:

$$k_{1,6} \cdot 10^3 = -0,32 \cdot N'_6 + 5,78, R^2 = 0,977,$$

$$k_{1,6} \cdot 10^3 = -0,25 \sum N'_i + 5,94, R^2 = 0,992; \quad (13)$$

$$k_{1,5} \cdot 10^3 = -0,11 \cdot N'_6 + 1,88, R^2 = 0,756,$$

$$k_{1,5} \cdot 10^3 = -0,086 \sum N'_i + 1,94, R^2 = 0,796. \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) следует, что $k_{1,i}$ практически не зависит от N'_i при $N'_i \leq 1$ и это количество соответствует исходной концентрации циклоалканов в газовой фазе не более 10^{-5} моль/л. Увеличение введен-

ного количества циклоалканов в 2 раза по сравнению с N'_i в опыте № 5 приводило к существенному замедлению скорости убыли R_iH ($k_{1,6} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Относительные константы скорости, найденные из соотношения (3) по всем измерениям в пяти опытах, $k_5/k_6 = 0,24 \pm 0,02$, совпадают с величиной $k_5/k_6 = 0,22$, измеренной ранее [5] в близких условиях при 60 °С.

Оценка отношений $[R_iH]_0/[R_iH]_{L,0}$ для циклоалканов по кинетическим данным. Одной из причин зависимости констант скорости $k_{1,i}$ от исходного количества субстрата R_iH может быть отличие величины α'_{RH} в изученной системе ($0,6\text{--}6$) $\cdot 10^{-2}$ моль/кг $\text{HVO}_3\text{--}93\%$ H_2SO_4 от использованных в работе коэффициентов распределения циклоалканов (α_i) в 93 %-м растворе серной кислоты.

Как отмечено в экспериментальной части, кинетические данные дают возможность определить в начальный момент реакции количества (или относительные количества) циклоалканов в газовой фазе и в растворе по уравнению (9) и (10), а далее по уравнению (11) – величину α'_{RH} .

Выполнение уравнения (11) проверено в двух параллельных опытах для циклогексана в присутствии метана при 60 °С. Величина α'_6 измерена в первом реакторе для самой 93%-й серной кислоты в отсутствие реакции с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, во втором – в условиях реакции циклогексана в растворе $4,77 \cdot 10^{-2}$ моль/кг $\text{HVO}_3\text{--}93\%$ H_2SO_4 . Количества циклогексана N_6 в условных единицах высоты хроматографического пика, введенные в реакторы, составляют 76960 в первом реакторе ($\lambda = 1,03$) и 62160 – во втором ($\lambda = 0,98$). Реакторы термостатировали, встряхивали и в течение 2 ч анализировали в них газовую фазу. По данным семи измерений определена средняя величина пика в пробе из газовой фазы первого реактора, что соответствует количеству циклогексана (N_6) $_0 = 55750 \pm 1480$ и $\alpha'_6 = 2,6$. Из экстраполяции к $\tau \rightarrow 0$ кинетических данных, представленных уравнением (4), оценивали величину пика $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в начальный момент реакции во втором реакторе, что соответствует (N_6) $_0 = 47040$ и $\alpha'_6 = 3,2$.

В таблице для каждого опыта приведены относительные количества циклопентана и циклогексана в газе (N'_i) $_0$ и в растворе (N'_i) $_{L,0}$ в начальный момент реакции. По этим данным из уравнения (11) оценены величины $\alpha'_6 = 2,3 \pm 0,4$ для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ и $\alpha'_5 = 3,3 \pm 1,3$ для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ с разбросом данных от 17 до 40 % (таблица). Расчет $k_{1,i}$ по наблюдаемым константам скорости $k_{\lambda,i}$ величинам λ и значениям α'_i , найденным в каждом из четырех опытов, не устраняет тенденцию снижения $k_{1,i}$ с ростом N'_i :

№ оп.	1	2	3	4	$(k_{1,6} \cdot 10^3)_{\text{cp}} = 3,6 \pm 0,6$
$k_{1,6} \cdot 10^3$	4,3	3,2	4,0	2,7	
№ оп.	1	2	3	4	$(k_{1,5} \cdot 10^3)_{\text{cp}} = 1,1 \pm 0,3$
$k_{1,5} \cdot 10^3$	1,2	0,7	1,6	0,9	

Отличие величин α'_i , найденных для циклогексана и циклопентана в 93%-й серной кислоте и в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 , от используемых в работе значений α_i , находится в пределах погрешности опытов, что дает возможность исключить изменение распределения циклоалканов в системе HVO_3 –93 % H_2SO_4 по сравнению с самой 93%-й H_2SO_4 .

Влияние величины λ на скорость реакции циклогексана. При 60 °С в растворах $(4,88\text{--}4,98)\cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 –93 % H_2SO_4 измерены величины наблюдаемых констант скорости для циклогексана ($k_{\lambda,6}$) при изменении значений λ от 0,5 до 4,9:

λ	0,49	0,75	1,00	1,46	2,25	3,66	4,86
$k_{\lambda,6}\cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	1,65	1,22	1,21	0,95	0,49	0,37	0,28

С увеличением объема газовой фазы и уменьшением объема реакционного раствора, т.е. с ростом λ , скорость убыли циклогексана из газовой фазы реактора снижается, причем в опытах с $\lambda = 3,66$ и 4,86 наблюдается замедление реакции. В этих двух опытах количество $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ примерно на 30 % больше количества N_6 , при котором, по данным таблицы, циклогексан убывает без уменьшения скорости. Однако в опытах с $\lambda = 0,49; 0,75; 2,25$ и с такими же значениями N_6 замедление реакции не отмечено.

На рис. 3 представлена графическая анаморфоза корреляции (7). Из прямой в координатах $k_{\lambda,6}^{-1} - \lambda$ находим $k_{1,6} = 4,5\cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$, $\alpha_6 = 3,1$. Последняя величина практически совпадает с величиной коэффициента распределения циклогексана в 93%-й серной кислоте при 60 °С $\alpha_6 = 3,0$, которую использовали в работе.

Выводы. В реакциях циклоалканов и изоалканов в растворах $(0,6\text{--}6)\cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 –93 % H_2SO_4 при 40–60 °С измеряемая константа скорости реакции псевдопервого порядка (k_λ) обратно пропорциональна исходной концентрации RH в области $[\text{RH}]_0 > 10^{-5}$ моль/л (рис. 1, 2, уравнения (13), (14), таблица) и не зависит от $[\text{RH}]_0$ при $[\text{RH}]_0 < 10^{-5}$ моль/л; в повторном опыте с новой такой же порцией RH в прежнем растворе величина k_λ была меньше, чем в первом опыте. Замедление реакции RH наблюдалось при высоких значениях $[\text{RH}]_0$ (рис. 2); малых объемах раствора ($\lambda \geq 3$) и при $[\text{HVO}_3]_0 \leq 1\cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Изменение распределения RH между раствором и газовой фазой над ним при переходе от самой 93%-й серной кислоты к системе HVO_3 –93 % H_2SO_4 не отмечено, о чем свидетельствуют данные об отношении $\alpha'_{\text{RH}} = [\text{RH}]_0/[\text{RH}]_{\text{L},0}$ (таблица) и о зависимости $k_{\lambda,6}^{-1} - \lambda$ (рис. 3). Вероятно, свойства среды, определяющие коэффициенты распределения в ней RH , не меняются при переходе от H_2SO_4 к HVO_3 – H_2SO_4 .

Полученные результаты, возможно, обусловлены тем, что в растворах HVO_3 –93 % H_2SO_4 стационарная концентрация предполагаемой активной частицы тримера ванадия(V) соизмерима или ниже концентраций

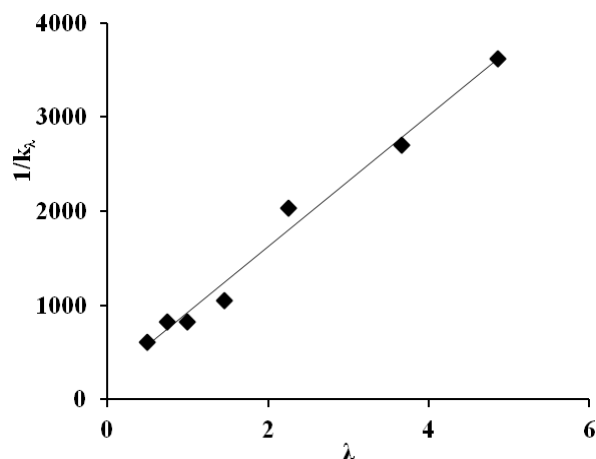


Рис. 3. Выполнение зависимости (7) для реакций циклогексана в растворах $(4,88\text{--}4,98)\cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 –93 % H_2SO_4 при 60 °С и вариации λ от 0,5 до 4,9

углеводородов в растворе ($[\text{RH}]_{\text{L}} = 10^{-6}\text{--}10^{-4}$ моль/л) и уменьшается при $[\text{RH}]_0 > 10^{-5}$ моль/л, снижении температуры реакции и исходной концентрации HVO_3 , а также в повторном опыте. Механизм влияния $[\text{RH}]_0$ на $[\text{V}_3]$ в системе HVO_3 – H_2SO_4 не установлен.

Ранее зависимость концентрации активной частицы гидроксильного радикала от исходной концентрации алкана обнаружена для реакции $\text{RH} + \cdot\text{OH} = \text{R} + \text{H}_2\text{O}$, протекающей в среде реагента Фентона ($\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{H}_2\text{O}_2\text{--}\text{Fe}^{\text{II}}\text{--}\text{Fe}^{\text{III}}$) [12]. На основании кинетических моделей распада пероксида водорода в системе Фентона, предложенных С. Уоллингом [13] и А.П. Пурмалем [14], удалось количественно доказать, что с ростом $[\text{RH}]_0$ стационарная концентрация $\cdot\text{OH}$ -радикала уменьшается [12].

Предметом дальнейших исследований является влияние кислотности среды и температуры на реакции циклических и ациклических насыщенных углеводородов в растворах HVO_3 – H_2SO_4 с целью выяснения природы активной частицы и механизмов превращений.

Благодарим профессора Е.С. Рудакова за проявленный интерес к работе.

1. Shilov A.E., Shul'pin G.B., *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, Kluwer Acad. Publ., 2000.
2. Olah G.A., Prakash G.K.S., Molnar A., Sommer J., *Superacid Chemistry*, Hoboken, New Jersey, A John Wiley and Sons, Inc., Publication, 2009.
3. Gunay A., Theopold K.H., *Chem. Rev.*, 2010, **110** (2), 1060–1081.
4. Rudakov E.S., Shul'pin G.B., *J. Organometal. Chem.*, 2015, **793**, 4–16.
5. Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Коробченко М.А.,

- Мерзлякіна М.А., *Укр. хім. журн.*, 2014, **80** (4), 75–80.
 6. Рудаков Е.С., *Реакції алканів з окислювачами, металлокомплексами і радикалами в розчинах*, Київ, Наук. думка, 1985.
 7. Тищенко Н.А., Рудаков Е.С., Любчик С.Б., *Кінетика і каталіз*, 1989, **30** (3), 588–593.
 8. Тищенко Н.А., Рудаков Е.С., *Там же*, 1989, **30** (5), 1058–1060.
 9. Луцьк А.И., Рудаков Е.С., Мочалин В.Н., Гундилович Г.Г., *Журн. физ. хімії*, 1999, **73** (3), 456–459.
 10. Луцьк А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г., Мочалин В.Н., *Там же*, 1999, **73** (3), 460–464.

11. *Фізико-хімічні властивості індивідуальних углеводородів: Рекомендовані значення*, под ред. В.М. Татевського, Москва, Гостоптехиздат, 1960.
 12. Волкова Л.К., Дис. ... канд. хім. наук, Донецьк, 1986.
 13. Walling C., *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8** (1), 125–131.
 14. Козлов Ю.Н., Надеждин А.Д., Пурмаль А.П., *Кінетика і каталіз*, 1973, **14** (1), 141–148.

Поступила в редакцію 26.04.2016

Кінетика реакцій циклоалканів та алканів у розчинах ванадій(V) – сірчана кислота

Л.К. Волкова, М.А. Мерзлякіна

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50, тел.: (044)559-66-75; volkovalk@gmail.com

Кінетичним розподільчим методом показано, що в реакціях циклоалканів та ізоалканів (RH) у розчинах метаванадієвої кислоти в 93%-й сірчаній кислоті за температури 40–60 °C вимірювана константа швидкості реакції псевдопершого порядку (k_x) обернено пропорційна вихідній концентрації субстрату ($[RH]_0$) при $[RH]_0 \geq 10^{-5}$ моль/л; у повторному досліді з новою порцією RH у тому самому розчині HVO₃–93 % H₂SO₄ величина k_x нижча, ніж у першому досліді. Уповільнення реакції RH спостерігалось за високих $[RH]_0$, малих об'ємів розчину HVO₃–H₂SO₄ і $[HVO_3]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Ці результати, а також відсутність зміни розподілу RH між розчином і газовою фазою над ним при переході від самої 93%-ї сірчаної кислоти до системи HVO₃–93 % H₂SO₄ дали підставу припустити, що залежність k_x від $[RH]_0$ обумовлена низькою концентрацією передбачуваної активної частинки тримера ванадію(V), яка зменшується з ростом $[RH]_0$.

Kinetics of the reactions of cycloalkanes and alkanes in vanadium(V) – sulfuric acid solutions

L.K. Volkova, M.A. Merzlykina

L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine, 50, Kharkivske Av., 02160 Kiev, Ukraine; volkovalk@gmail.com

Having employed the kinetic distribution method it have been shown that in reactions of cycloalkanes and isoalkanes (RH) in solutions of metavanadium acid in 93 % sulphuric acid at 40–60 °C, the measured kinetic constant of the pseudo first order (k_x) is inversely proportional to the initial concentration of the substrate ($[RH]_0$) at $[RH]_0 \geq 10^{-5}$ mole/l. The replicated experiment with a new portion of RH in the same HVO₃ – 93 % H₂SO₄ solution has revealed that k_x value is lower than that in the first experiment. Reduction in RH reaction rate was observed at high $[RH]_0$ values, small volumes of HVO₃ – H₂SO₄ solution and at $[HVO_3]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mole/kg. These results, as well as absence of change in distribution of RH between the solution and the gas phase above it during transition from 93 % sulfuric acid as it is to the HVO₃ – 93 % H₂SO₄ system suggest that dependence of k_x on $[RH]_0$ is due to low concentration of the assumed active particle of vanadium (V) trimer, which declines with $[RH]_0$ increase.

Металлокомплексы оснований Шиффа в качестве катализаторов обрыва цепей окисления. Кинетическое и квантово-химическое исследование

Е.А. Божко¹, А.Д. Качковский², Е.В. Шелудько¹,
Е.В. Полункин¹, Р.С. Жила³, С.Г. Пильо¹, К.М. Кондратюк¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-22;

²Институт органической химии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 3; факс: (044) 573-25-22;

³Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,
Украина, 03041 Киев, ул. Героев Оборонь, 17, zhylars@rambler.ru

Приведены данные кинетики инициированного окисления бензилового спирта *Me*-комплексами, синтезированными в результате взаимодействия оснований Шиффа с хлоридом меди (II). Выполнено квантово-химическое моделирование исходных *Me*-комплексов и переходных комплексов в реакциях с α -оксипероксильным радикалом. Рассчитаны минимумы потенциальной энергии, значения дипольных моментов, заряды на атомах, длины связей, спиновые плотности. Определены положения, форма и энергии граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО). Сравнительная эффективность ингибирования трактована с использованием полученных данных.

Антиокислительная стабилизация нефтепродуктов и альтернативных топлив (биодизель, спирто-бензиновые топлива) способствует сохранению их функциональных свойств. Среди разнообразных классов антиокислительных присадок все большую роль играют металлокомплексы (*Me*-комплексы). Согласно результатам исследований, антиокислительная активность большинства *Me*-комплексных присадок выше, чем известных органических антиоксидантов. Особенно эффективны в этом аспекте *Me*-комплексные катализаторы многократного обрыва цепей окисления. Такие соединения способны разлагать гидропероксиды с малой долей выхода свободных радикалов и усиливать антиокислительную эффективность известных органических антиоксидантов путем координации их функциональных групп на соединениях переходных металлов [1].

Реакция распада гидропероксидов и разветвления цепей в присутствии гомогенных катализаторов является одной из основных стадий реакции окисления. Для создания эффективных ингибиторов окисления необходимо синтезировать такие координационные соединения, которые бы активно взаимодействовали с гидропероксидами без последующего появления свободных радикалов или с очень низкой вероятностью их образования.

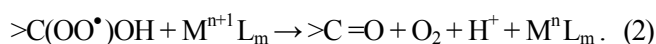
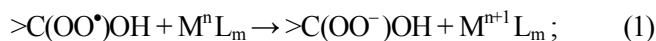
В литературе в основном дискутируются наиболее характерные виды механизма распада органических гидропероксидов: радикальный, молекулярный и цепной индуцированный. Обращается внимание также на влияние растворителей на каталитический распад гид-

ропероксидов и их распад в присутствии соединений металлов V–VI групп [2].

В процессе цепного окисления первичного и вторичного спиртов образуются два типа пероксильных радикалов – $\text{HO}\cdot$ и $R^1R^2C(\text{OH})\text{OO}\cdot$.

При окислении спиртов на начальных стадиях реагируют более активные гидропероксирадикалы, которые по мере накопления карбонильного продукта вступают с ним в реакцию присоединения. Таким образом, в реакции продолжения цепи решающую роль играют α -гидроксипероксильные радикалы $R^1R^2C(\text{OH})\text{OO}\cdot$ [3].

Реализация металлокомплексного катализа обрыва цепей окисления была доказана при изучении окисления аминов, спиртов, аминокислот и других соединений. На основе анализа кинетических закономерностей было предложено два механизма *Me*-комплексного катализа: реакции, локализованные на центральном атоме *Me*-комплекса и реакции, которые локализованы на координированном лиганде. В основе первого механизма лежат одноэлектронные превращения, локализованные на центральном атоме металла, причем одноэлектронному превращению предшествует стадия координации пероксильного радикала с *Me*-комплексом ($=C(X)\text{OO}\cdot \rightarrow \text{ML}_m$):



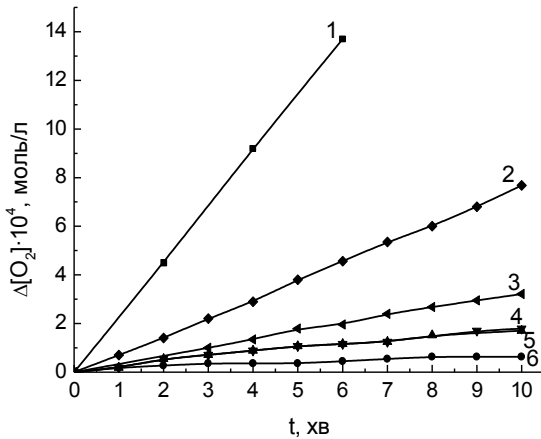
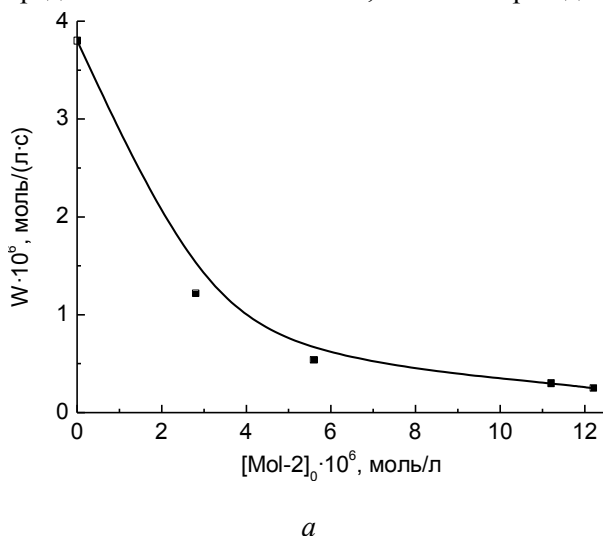


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода бензиловым спиртом при 50 °С и $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) 1 – при отсутствии ингибитора; 2 – $[\text{Mol-2}] = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 0,2$ атм; 3 – $[\text{Mol-2}] = 5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 0,2$ атм; 4 – $[\text{Mol-2}] = 11,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 1$ атм; 5 – $[\text{Mol-2}] = 11,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 0,2$ атм; 6 – $[\text{Mol-2}] = 16,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 0,2$ атм

Таким образом, обрыв цепей осуществляется по реакциям окисления (1) и восстановления (2), которые чередуются. Одноэлектронный перенос электрона в этих чередующихся реакциях (1) и (2) происходит за счет изменения степени окисления центрального атома комплекса (локализация на центральном атоме) либо за счет окислительно-восстановительных превращений функциональных групп координированного лиганда.

Следует отметить, что эффективность ингибирования зависит от многих факторов, в частности, от природы центрального атома, величины электронной плотности на реакционном центре, стереохимии хелатного узла и других.

В данной работе изучена кинетика инициированного окисления бензилового спирта в присутствии Cu(II)-комплексов оснований Шиффа, отличающихся природой иминной компоненты, а также проведено



квантово-химическое моделирование строения хелатного узла с целью объяснения экспериментально полученных кинетических характеристик.

Me-комплексы (Mol-1 и Mol-2) синтезированы в результате взаимодействия солей металлов с основаниями Шиффа (ОШ) в одну стадию.

Реакцию проводили в метиловом спирте в присутствии гидроксида натрия и мольном соотношении ОШ : соль металла = 2 : 1.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, а также ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопией.

Ингибирующее действие металлокомплексов Mol-1 и Mol-2 изучали на примере модельной реакции инициированного окисления бензилового спирта. Ниже приведены результаты изучения кинетики на примере комплекса Mol-2, аналогичные кинетические исследования были проведены для металлокомплекса Mol-1.

Согласно данным экспериментальных исследований, при ингибировании синтезированными металлокомплексами (Mol-1, Mol-2) скорость окисления бензилового спирта не зависит от парциального давления кислорода в интервале 0,02–1,0 МПа (рис. 1, линии 4 и 5), т.е. обрыв цепей происходит по реакции ингибитора только с пероксильными радикалами $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{OH}$.

Экспериментально величину ингибирующей активности $f \cdot k_{\text{ROO}\cdot}$ можно получить из зависимости скорости окисления W и степени ингибирующего действия ингибитора $\left(\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0}\right)$ от его начальной концентрации (рис. 2):

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{fk_{\text{ROO}\cdot}[\text{InH}]_0}{\sqrt{W_i k_6}}, \quad (3)$$

де $W_0 = W$ при $[\text{InH}]_0 = 0$.

Из данных зависимости параметра $F (W_0/W - W/W_0)$ от начальной концентрации $[\text{Mol-2}]_0$ (рис. 2, б) при известных значениях скорости инициирования W_i и кон-

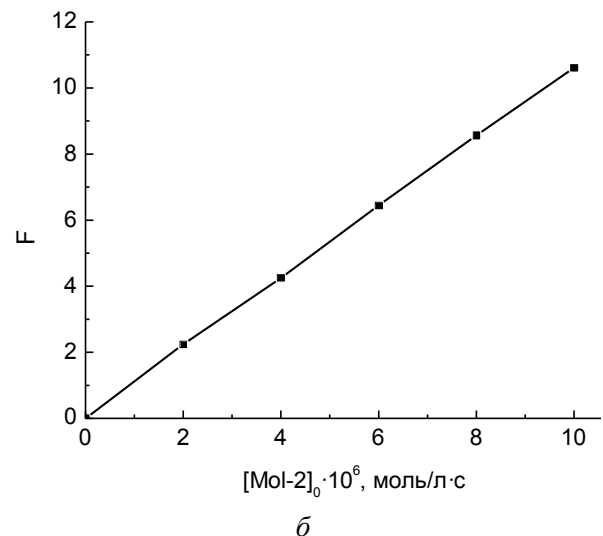


Рис. 2. Зависимость скорости окисления бензилового спирта W (а) и параметра $F (W_0/W - W/W_0)$ (б) от начальных концентраций Mol-2 при скорости инициирования свободных радикалов $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) и 50 °С

станты k_6 получаем величину ингибирующей активности $f \cdot k_{ROO\cdot}$.

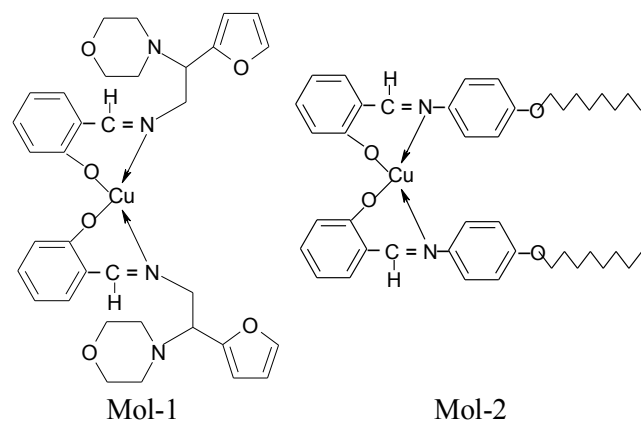
Согласно этим данным, по ингибирующей активности Mol-2 превосходит известный промышленный акцептор пероксильных радикалов 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол – ионол на порядок: для ионола $f \cdot k_{ROO\cdot} = 2,6 \cdot 10^4$, для Mol-2 – $9,8 \cdot 10^5$, для комплекса Mol-1 – $2,47 \cdot 10^6$ л/(моль·с).

Полученные результаты подтвердили, что комплексы меди с основаниями Шиффа каталитически участвуют в реакциях обрыва цепей окисления бензильного спирта, являясь таким образом эффективными катализаторами многократного действия.

Поскольку исследуемые *Me*-комплексы отличаются по своей ингибирующей способности, были проведены квантово-химические расчеты их хелатных узлов.

Расчеты выполнены в неэмпирическом приближении с учетом электронной корреляции DFT/B3LYP/6-31(d,p) с использованием пакета Gaussian-03 [4]. С учетом того что спиновая плотность в радикалах Mol-1 и Mol-2 делокализована только на атомах сопряженной части молекул, 2-пирролил-2-морфоллилэтильный радикал (в Mol-1) и 4-октилокси-заместитель (в Mol-2), не принимающие участия в π -сопряжении с основной частью металлокомплекса, были заменены метильной ($-\text{CH}_3$) и алкоксильной ($-\text{OCH}_3$) группами. Такая замена в реальных комплексах не должна приводить к резкому различию в реакционной способности в реакциях ингибированного окисления. Так, в работе [5] показано, что реакционная способность некоторых *bis*-(салицилалдиминов) Cu(II) в реакциях ингибированного окисления циклогексиламина практически не зависит от природы и размера заместителя в салицилиденовой или в фенилиминной составляющей *Me*-комплекса.

На рис. 3 представлены структурные формулы изомеров модельных соединений Mol-1 и Mol-2. Для модельных молекул Mol-1 и Mol-2 возможны 2 конформера:



Оптимизацией геометрии модельных молекул установлено, что оба изомера являются неплоскими. На рис. 4 приведено пространственное строение изомеров Mol-1 и Mol-2. Как видим, торсионный угол между

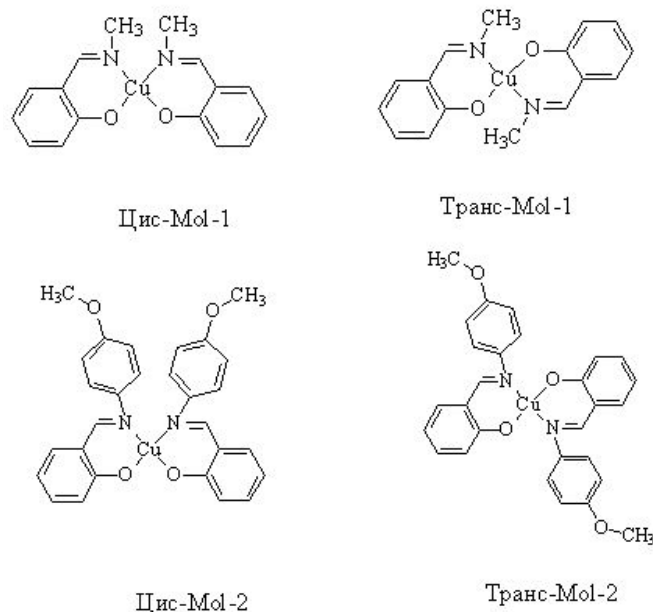


Рис. 3. Цис- и транс-изомеры модельных соединений Mol-1 и Mol-2

двумя лигандами в *транс*-изомерах обеих молекул меньше.

Согласно расчёту, в *цис*-изомерах значения торсионных углов между сопряженными металлоциклами в комплексах меди значительно больше, чем в *транс*-изомерах. Для *цис*-Mol-1 и *цис*-Mol-2 они составляют соответственно 51 и 52°, для *транс*-Mol-1 и *транс*-Mol-2 – 39 и 48°, что свидетельствует о более плоской структуре *транс*-изомеров.

Геометрию молекулярных структур Mol-1 и Mol-2 оптимизировали до достижения соответствующих минимумов потенциальной энергии. Установлено, что значения потенциальной энергии E для *цис*- и *транс*-изомеров молекул Mol-1 ниже, чем для *цис*- и *транс*-изомеров молекул Mol-2. Например, значения E *цис*-Mol-1 и *транс*-Mol-1 составляют -68560,76 и -68561,03 эВ соответственно, значения E *цис*-Mol-2 и *транс*-Mol-2 – -85227,98 и -85228,52 эВ, что характеризует комплекс Mol-1 как более устойчивую структуру по сравнению с *Me*-комплексом Mol-2. Отсюда следует, что в обоих случаях (для Mol-1 и Mol-2) разность потенциальных энергий *цис*- и *транс*-форм минимальна и составляет 0,27–0,54 эВ. В то же время их дипольные моменты значительно различаются. Так, значения дипольных моментов μ *цис*- и *транс*-изомеров Mol-1 составляют соответственно 5,36 и 2,195 Д, *цис*- и *транс*-изомеров *Me*-комплекса Mol-2 – 6,884, и 3,831 Д. Эти данные свидетельствуют о большей полярности *Me*-комплекса Mol-2, обусловленной наличием октилоксифенильного заместителя у атома азота.

Значительное искажение окружения центрального иона в Mol-2 объясняется не только большим значением торсионного угла между металлоциклами (48°), но и тем, что бензольное кольцо иминокомпоненты в *Me*-

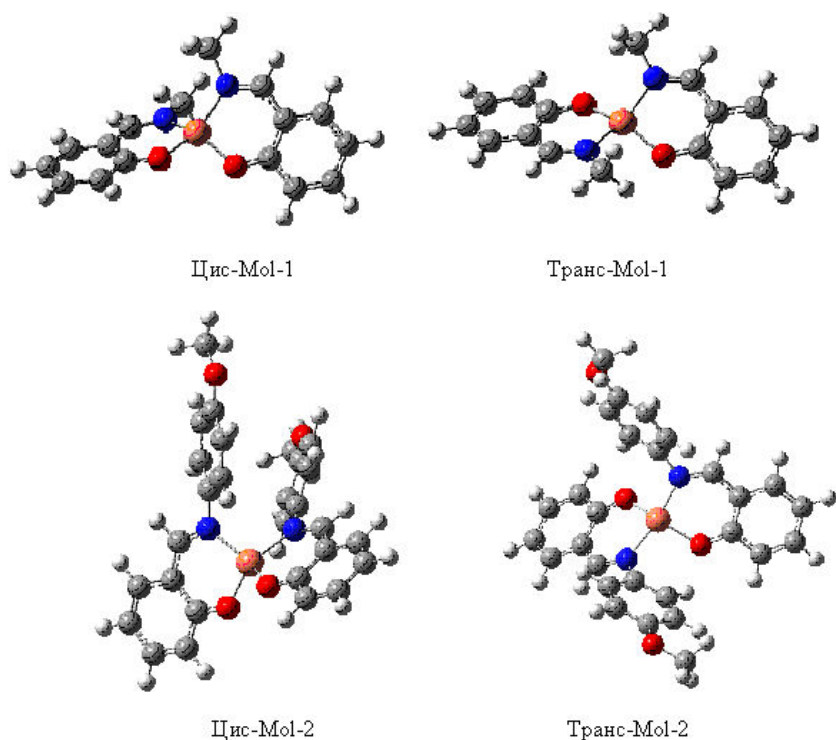


Рис. 4. Пространственное строение *цис*- и *транс*-изомеров Mol-1 и Mol-2

комплексе Mol-2 выведено из сопряжения с плоскостью лиганда (торсионный угол $\sim 50^\circ$). Это создает пространственные затруднения, снижая степень сопряжения ароматического ядра с хелатным циклом и уменьшая влияние электронодонорного заместителя — $O(CH_2)_7CH_3$ на распределение электронной плотности координационного узла [6]. Если хелатный цикл имеет более плоскую конфигурацию, то это способствует повышению степени сопряжения, однако в этом случае между объемным ароматическим заместителем и другой частью комплекса возникают пространственные затруднения. Поэтому стремление к их уменьшению приводит к нарушению планарности путем поворота фенильного кольца вокруг связи N–C и хелатного цикла по линии N–O. С увеличением стерических препятствий при координации около атома Cu в Mol-2 (торсионный угол между циклами 48°) уменьшается константа комплексообразования k_k и константа скорости реакции $k_{эф}$ пероксирадикалов с координационным центром.

Стереохимия хелатного узла влияет на ингибирующую эффективность *Me*-комплексов [7]. В частности, на примере *Me*-комплексов меди с основаниями Шиффа аминопроизводных камфоры установлено, что при увеличении угла поворота между сопряженными металлоциклами ингибирующая эффективность *Me*-комплексов в реакции окисления *n*-октанола снижается [8]. В нашем случае повышенное значение торсионного угла в комплексе *транс*-Mol-2 (48°) по сравнению с *транс*-Mol-1 (39°) несколько уменьшает значение $f_{k_{ROO}}$ для комплекса Mol-2 ($9,8 \cdot 10^5$ л/(моль·с) по сравнению с комплексом Mol-1 ($2,47 \cdot 10^6$ л/(моль·с)).

Поскольку *транс*-изомеры имеют более плоскую

структуру, диаграммы распределения атомных зарядов, измеряемых в единицах электронов (е.э.) и спиновой плотности, а также длины связей (Å) приведены для *транс*-формы (рис. 5).

Как видим, эффективные заряды центрального атома при переходе от Mol-1 к Mol-2 сравнительно мало изменяются и их значения намного меньше заряда +2, характерного для изолированного иона Cu^{2+} . Превышение эффективного заряда на атоме меди в случае Mol-2 свидетельствует о большей делокализации неспаренного электрона по ароматической системе.

Заряд центрального иона в соединении Mol-2 (0,853 е.э.) несколько больше, чем в Mol-1 (0,834 е.э.). Для обеих молекул характерен более низкий заряд на атоме азота по сравнению с атомом кислорода, что согласуется с меньшими длинами связей Cu–O по сравнению с Cu–N. При практически одинаковых длинах связей Cu–O атомы кислорода обоих комплексов имеют одинаковые заряды. В случае молекулы Mol-2 заряд на атоме азота несколько выше, что в совокупности с повышенным значением заряда на центральном атоме способствует связыванию металла в более прочный комплекс [9].

На рис. 6 приведено распределение спиновой плотности в *Me*-комплексах Mol-1 и Mol-2.

Расчеты показали, что спиновая плотность несколько делокализована в сопряженной системе, в ос-

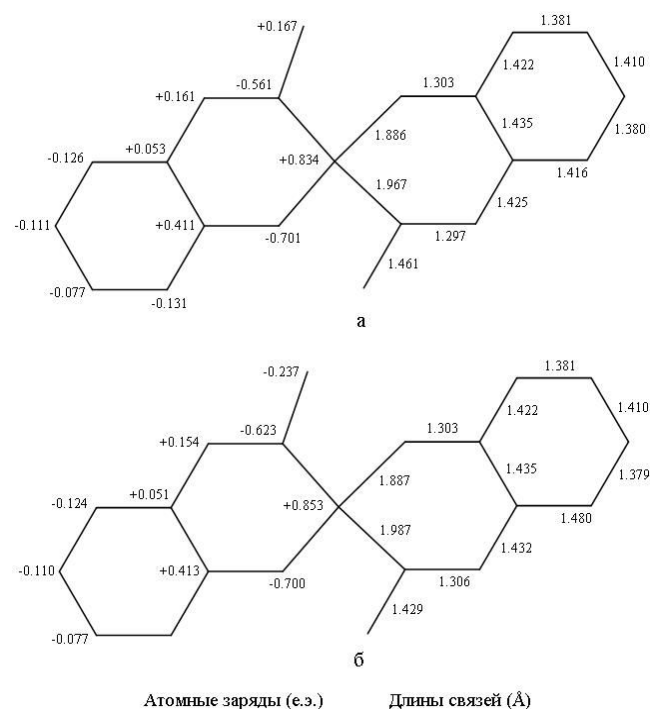


Рис. 5. Атомные заряды и длины связей в *транс*-изомерах Mol-1 (а) и Mol-2 (б)

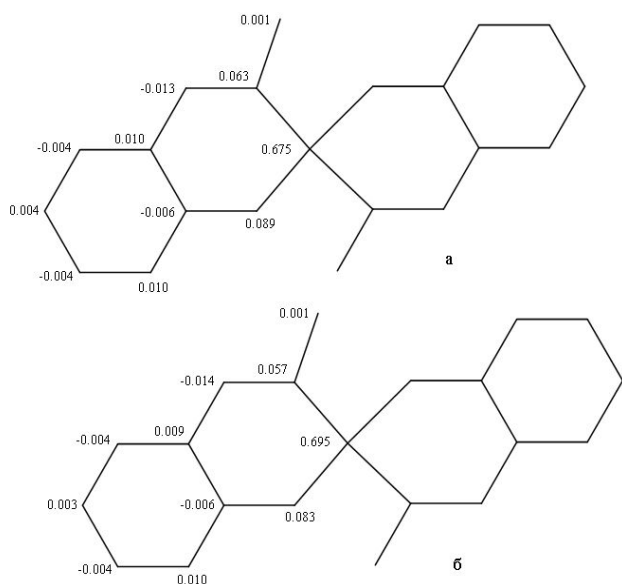


Рис. 6. Распределение спиновой плотности в *транс*-изомерах Mol-1 (а) и Mol-2 (б)

новном, кроме атома меди, на ближайших атомах азота и кислорода; делокализация на атомах углерода на два–три порядка ниже.

Величина спиновой плотности на атоме меди при переходе от Mol-1 к Mol-2 изменяется сравнительно мало, но в Mol-2 она несколько выше из-за более эффективной делокализации по ароматической системе (рис. 6).

Более значительное различие между Mol-1 и Mol-2 расчеты дают для положений граничных молекулярных орбиталей: нижней вакантной МО (НВМО) и верхней занятой МО (ВЗМО) (рис. 7, таблица).

Данные таблицы свидетельствуют о том, что, в соответствии с теоремой Купменса [10], у Mol-2 больше сродство к электрону, чем у Mol-1 (энергия НВМО, взятая с обратным знаком). Таким образом, этот комплекс труднее окисляется пероксильным радикалом, чем Mol-1.

Величина энергии ВЗМО, также взятая с обратным знаком, свидетельствует о том, что для комплекса Mol-1 характерна большая величина потенциала ионизации, т. е. он будет проявлять меньшую восстановительную активность, чем Mol-2.

Мы также попытались смоделировать переходный комплекс. Для этого радикал Mol-1 с оптимизированной геометрией и модельный α -оксиэтилпероксильный радикал $\text{H}_3\text{CSH}(\text{HO})\text{OO}^\bullet$ с предварительно оптимизированной геометрией расположили перпендикулярно друг к другу (рис. 8). Оба угла $\angle\text{NCuO}$ – равны (где O – атом кислорода радикала перекиси), а также оба угла $\angle\text{OCuO}$ – равны.

Расстояние Cu–O (перекись) приняли равным 2,2 Å [6], предположив, что при этом

Энергии граничных МО (эВ)

Молекула	ВЗМО		НВМО	
	α -МО	β -МО	α -МО	β -МО
Mol-1	-5,235	-5,161	-1,305	-1,761
Mol-2	-5,178	-5,093	-1,671	-2,112

взаимодействие между компонентами должно быть достаточно эффективным; оптимизированная длина связи O–O равна 1,31 Å.

Можно также предположить, что на стадии одноэлектронного восстановления нейтрализация заряда 2^+ атакующим радикалом $\text{H}_3\text{CSH}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$ приведет к перераспределению заряда в общей системе переходного комплекса. Таким образом, общий заряд комплекса будет 1^+ , а мультиплетность – 2. Далее была запущена процедура оптимизации геометрии. По прошествию некоторого времени проверка процесса показала, что переходный комплекс распался на три компоненты (рис. 9): восстановленная форма комплекса, молекула кислорода O_2 и альдегид. Дальнейший процесс оптимизации геометрии приводил только к увеличению расстояний между фрагментами.

В нашем случае в реакции восстановления комплекса меди(II) α -оксибензилпероксидом (4) тормозящее действие меди обусловлено наличием в радикале гидроксильной группы, которая стабилизирует образующийся карбокатион. Выигрыш энергии при этом составляет ~50 кДж/моль. Из анализа продуктов обрыва цепей окисления следует, что основным продуктом в оксидате бензилового спирта является бензальдегид [11]. Таким образом, на основании данных моделирования стадия восстановления *Me*-комплекса может быть представлена схемой (4).

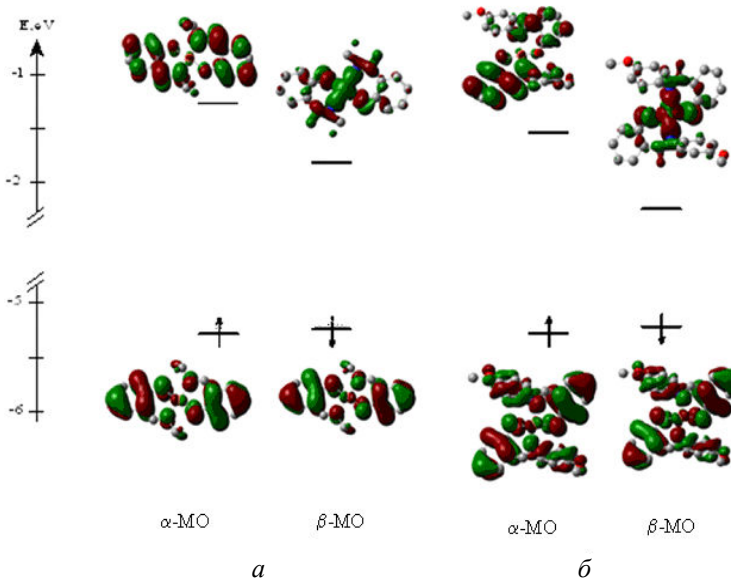


Рис. 7. Положение и форма граничных молекулярных орбиталей в Mol-1 (а) и Mol-2 (б)

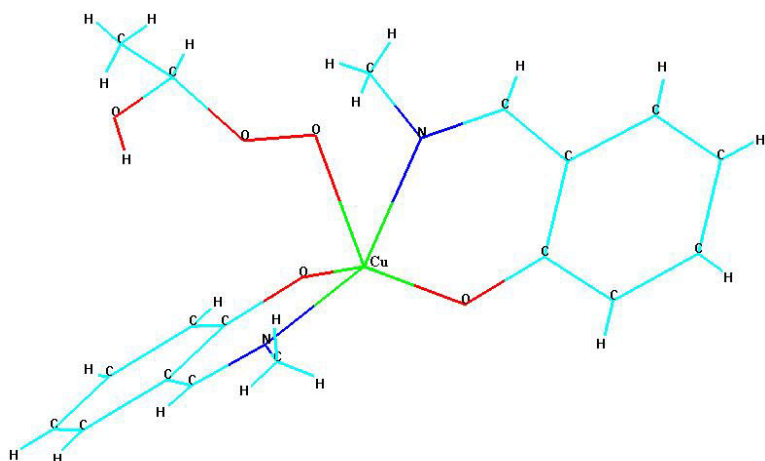


Рис. 8. Исходное расположение молекул в переходном комплексе

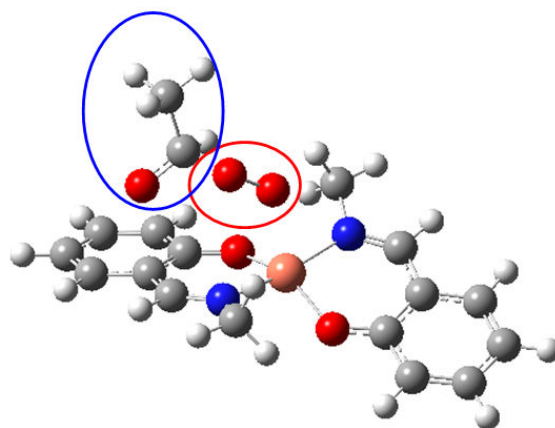
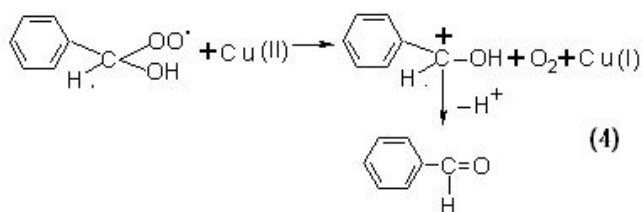
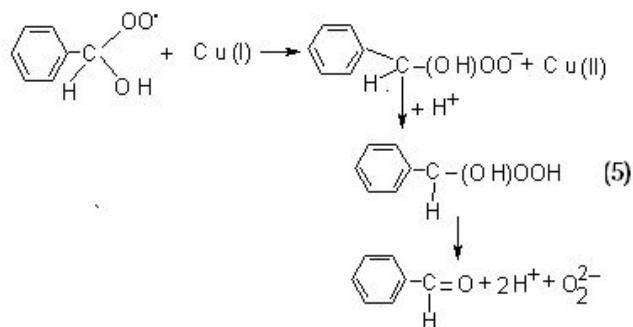


Рис. 9. Расположение фрагментов после процедуры оптимизации геометрии в течение некоторого времени



Аналогично построено переходное состояние стадии окисления комплекса α -оксibenзилпероксидом, в результате которого происходит восстановление исходной валентной формы до заряда 2^+ . После проведения процедуры оптимизации геометрии оказалось, что комплекс также распался на три фрагмента: альдегид, исходный комплекс и, в отличие от стадии восстановления, пероксоанион O_2^{2-} . Общая схема стадии окисления представлена ниже:



Поскольку для комплекса Mol-2 характерно более высокое сродство к электрону, то на стадии окисления (5) он будет менее активен, чем комплекс Mol-1.

В результате чередования стадий (4) и (5) реализуется отрицательный катализ, при котором катализатор (*Me*-комплекс) многократно принимает участие в обрыве цепей окисления.

Выводы

1. В результате квантово-химического моделирования показано, что увеличение стерических препятствий при координации около атома Cu в Mol-2 (торсионный угол между циклами 48°) уменьшает константу комплексообразования и константу скорости реакции

пероксирадикалов с координационным центром.

2. В случае молекулы Mol-2 заряд на атоме азота несколько выше, что в совокупности с повышенным зарядом на центральном атоме способствует связыванию металла в более прочный комплекс.

3. Полученные данные свидетельствуют о том, что у комплекса Mol-2 сродство к электрону больше, чем у Mol-1. Таким образом, этот комплекс труднее окисляется пероксильным радикалом, чем Mol-1. Для комплекса Mol-1 характерен более высокий потенциал ионизации, т.е. он проявляет меньшую восстановительную активность, чем Mol-2.

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

2. Скибида И.П., *Успехи химии*, 1975, **44** (10), 1729–1747.

3. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г., *Нефтехимия*, 2006, **46** (5), 333–340.

4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., *Gaussian 03, Revision B05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

5. Ковтун Г.А., Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Лысенко Д.Л., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, (46), 39–42.

6. Шнулин А.П., Стручков Ю.Т., Мамедов Х.С., Безуглая А.Г., *Журн. структ. химии*, 1977, **18** (5), 890–897.

7. Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И., Панова Г.В., *Координац. химия*, 1983, **9** (11), 1573–1574.

8. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Там же*, 1983, **9** (9), 1155–1181.

9. Ковтун Г.А., Пономарев Г.В., Александров А.Л., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, 320–324.

10. Дьюар М., Догерти Р., *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*, Москва,

Мир, 1977.

11. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисле-*

ния, Киев, ИБОНХ АН Украины, 1994.

Поступила в редакцию 15.08.2016 г.

Металокомплекси основ Шиффа як каталізатори обриву ланцюгів окиснення. Кінетичне і квантово-хімічне дослідження

*О.О. Божко¹, О.Д. Качковський², Є.В. Шелудько¹,
Є.В. Полункін¹, Р.С. Жила³, С.Г. Пільо¹, К.М. Кондратюк¹*

¹*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-22;*

²*Інститут органічної хімії НАН України,*

Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 3; факс: (044) 573-25-22;

³*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
Україна, 03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 17, zhylars@rambler.ru*

Наведено дані кінетики ініційованого окиснення бензилового спирту *Me*-комплексами, синтезованими в результаті взаємодії основ Шиффа із хлоридом міді(II). Виконано квантово-хімічне моделювання вихідних *Me*-комплексів і перехідних комплексів у реакціях з α -оксипероксильним радикалом. Розраховано мінімуми потенціальної енергії, значення дипольних моментів, заряди на атомах, довжини зв'язків, спінові щільності. Визначено положення, форму та енергію граничних молекулярних орбіталей (ВЗМО і НВМО). Порівняльну ефективність інгібування трактовано з використанням отриманих даних.

Metal-complexes of Schiff bases as catalysts of oxidation chains termination. Kinetic and quantum-chemical investigation

*Ye.O. Bozhko¹, O.D. Kachkovsky², Ye.V. Sheludko¹,
Ye.V. Polunkin¹, R.S. Zhyla³, S.G. Piljo¹, K.M. Kondratyuk¹*

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Ukraine, 02660 Kyiv, Murmanska Str., 1; Fax: (044) 573-25-22;*

²*Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,*

Ukraine, 02660 Kyiv, Murmanska Str., 3; Fax: (044) 573-25-22;

³*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
Ukraine, 03041 Kyiv, Geroyev Oborony Str., 17, zhylars@rambler.ru*

The article presents data on kinetics of initiated oxidation of benzyl alcohol by *Me*-complexes synthesized by the interaction of Schiff bases with copper chloride (II). Quantum-chemical modeling of initial *Me*-complexes and transitional complexes in reactions with an α -oxyperoxyl radical has been carried out. Minima of potential energy, value of dipole moments, charges on atoms, bond lengths, spin densities have been calculated. Positions, forms and energies of frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) have been determined. The comparative efficiency of inhibition has been interpreted with the use of the resulting data.

The thermogravimetric analysis of nanoporous carbon materials used as effective catalyst carrier

A.V. Melnichuk, G.V. Krimets, D.V. Molodyi, V.A. Povazhniy, L.V. Golovko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine; Tel.: (044) 573-25-52; E-mail: melnichuk@ex.ua*

The main purpose of thermogravimetric study of the synthesized and the initial samples of nanoporous carbon materials was to establish their thermal stability and to obtain when possible mathematical relationships that describe them.

The studies were conducted on derivatograph of Hungarian company Paulik under the following conditions: weight ranged between 50–100 mg, channel sensitivity: 1 mV, heating rate: 10 °C/min, maximum temperature: 900 °C.

Kinetic calculations were performed according to the method described in the literature [1–3, 7] with the software implementation [4, 8]. Methods of non-isothermal kinetics that were employed for the calculations enabled to use data from one study of non-isothermal thermogravimetric (derivatographic) analysis to calculate kinetic constants of chemical processes, which were accompanied by a change in the mass [1].

In the isothermal studies, environmental temperature and temperature of the sample is always different, thus there is a sample quasistationary temperature field, particularly in case of low temperature rise rate. Quasistationary temperature field makes it possible to take (to a first approximation) that the temperature of the sample increases linearly. Deviation of the actual sample temperature from the expected value is due to self-heating and auto refrigeration of the sample.

For non-isothermal process, the conversion can be calculated by the following formula [2]:

$$x = \frac{G_0 - g}{G_0 - G_\infty}, \quad (1)$$

where g – factor to measure the properties of time, mg; G_0 , G_∞ – initial and final value.

In most cases weight loss is used as a G (weight loss is calculated from the TG curve), since this parameter can be determined with sufficient accuracy from the derivatograms.

In isothermal conditions, the rate of decomposition of the process is:

$$W = \frac{dx}{d\tau} = k_0 \exp(-E/RT) \cdot f(x) \quad (2)$$

t – time, s;

k_0 – pre-exponential factor, 1/s;

E – activation energy, J/mol;

R – universal gas constant, $R = 8,31$ J/mol K;

T – temperature, K;

$f(x)$ – concentration of the kinetic equations, dimensionless.

In non-isothermal conditions at a temperature linear increase $T = T_0 + q \cdot t$ and $dT = q \cdot dt$, where q – heating rate, K/sec. We get $dt = dT / q$, and the equation (1.2) takes the form as follows:

$$W = \frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{g} \exp(-E/RT) \cdot f(x) \quad (3)$$

In this paper we used the differential method to determine the function $f(x)$.

Hereinafter, the algorithm [5] of experimental data processing, calculating of E , k_0 and kinetic constants is to approximate the dependence $x = f(T)$ by a cubic spline function with subsequent differentiation. As a result we receive the experimental values of the process rate $W = dx / dT$. After this, we arrange arrays to search for the kinetic constants with provision for the form of the function $f(x)$, which was deployed as the most used expressions [7]. We calculate the kinetic constants and perform statistical analysis of the results.

Calculated data for activation energy and reaction order for the non-isothermal process in the first approximation can be used as process characteristics.

This algorithm was implemented in BASIC language, and calculations were performed on IBM PC / XT computer.

The ECM allowed to achieve high accuracy in calculation of rate W , which is a remarkable aspect when employing a differential method. Thus, the employed version of the differential method compares favorably with the integral method [9].

Analysis of the mechanisms and kinetics of the reaction equations of solids was taken from the literature [7].

In this paper we study the thermal stability of the raw carbon materials. Research results of thermogravimetric analysis of activated anthracite AA, nanoporous carbon materials T and T3H are shown in Fig. 1.

Thus, up to 100 °C, loss of water adsorbed on the surface of the carrier occurs as evidenced by a small area of the peak. This fact is most clearly reflected in the differential thermogravimetric curves (DTG) (fig. 1, b).

In this temperature range the maximum weight loss is

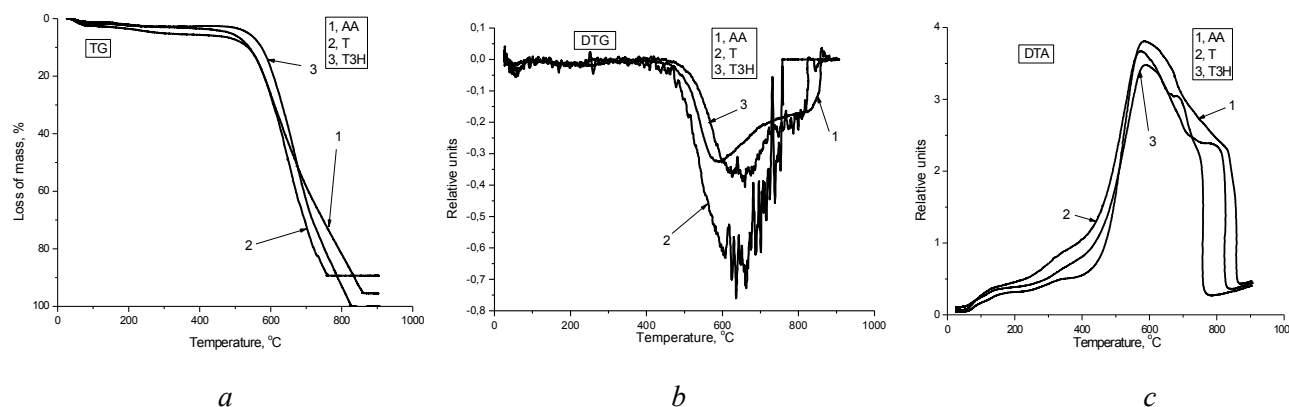


Fig. 1. Thermogravimetric analysis curves samples AA, T, T3H: *a* – thermogravimetric analysis (TG), *b* – derivative thermogravimetric analysis (DTG), *c* – differential thermal analysis (DTA)

from 3% for T3H to 8% for activated anthracite (fig. 1, *a*). Kinetic reaction rate calculations in this temperature range were performed by equation 4 for the sample of activated anthracite, by equation 5 – for the T sample and by equation 6 – for the T3H sample.

$$W = 0,76 \cdot \exp(-11492/8,31T) \cdot (1-x)^{0,1} \quad (4)$$

$$W = 1,73 \cdot \exp(-21375/8,31T) \cdot (1-x)^{0,25} \quad (5)$$

$$W = 0,97 \cdot \exp(-17513/8,31T) \cdot (1-x)^{0,17} \quad (6)$$

After the kinetic study of the temperature range 500–850 °C (500–750 °C for T), we obtained kinetic equation 7 for the activated anthracite sample, equation 8 – for the T sample and equation 9 – for the T3H sample.

$$W = 3,7 \cdot 10^{-2} \exp(-52734/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{1,2}}{1-(1-x)^{2/3}}; \quad (7)$$

$$W = 4,8 \cdot 10^{-1} \exp(-127541/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{1,7}}{x^{0,7}}; \quad (8)$$

$$W = 5,37 \cdot 10^{-1} \exp(-158371/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{1,25}}{x^{0,25}}. \quad (9)$$

The coefficient of multiple correlation is 0.9777 for all the resulting equations, which makes these equations valid.

Based on type (4–6) equations and the received activation energies, it can be affirmed that within the temperature range up to 500 °C a simple diffusion process takes place, as indicated by the values of the reactions order (0.1–0.25) and by the values of the activation energies. Based on type 7 equation, the activation energies and the reaction order, it can be affirmed that a topochemical process that forms degradation centers on the surface (the set of “points”, such as defects in the structure) takes place in the T sample within the temperature range 500–750 °C. The situation is similar for the T3H sample and the activated anthracite sample. Based on type (8–9) equations, values of the reactions order and the activation energies, it can be affirmed that a dimensional topochemical process takes place in the samples within the temperature range 500–850 °C. Such

topochemical processes are typical for the processes that occur over the entire surface, not only at the “points”.

According to the thermogram, maximum destruction of the surface functional groups occurs continuously with exothermic effect within the temperature range 500–750 °C for T and 500–850 °C for T3H and activated anthracite (fig. 1, *a*). Within these temperature ranges, the main weight loss of the samples occurs: 85% for the T sample, 97% for the T3H sample and 87.5% for the activated anthracite sample. With further increase in temperature to 900 °C, equalization of the residual mass values is observed for the T sample at the level of 10.3% and for the activated anthracite sample at the level of 4.5%. No residual mass equalization is observed for the T3H sample since at 850 °C it becomes completely destroyed.

The conducted thermogravimetric studies suggest that T, activated anthracite and T3H are thermally stable within the temperature range up to 500 °C. If temperature exceeds 500 °C, full thermal degradation of the main matrix of T, T3, activated anthracite, and degradation of surface functional groups take place. Besides, it was found that the activated anthracite sample and the T sample contain a mineral component, which is thermally stable.

Furthermore, we studied thermal resistance of the activated anthracite samples, the T and the T3H samples modified with Ni metal with different mass fractions of metal. We performed kinetic reaction rate calculations. The results of thermogravimetric studies of activated anthracite, T and T3H are shown in Fig. 2.

Having performed the kinetic studies, we received the following relationship:

for AA with 1% (wt.) Ni in the range of 20–500 °C

$$W = 3,76 \cdot 10^{-4} \exp(-21573/8,31T) \cdot (1-x)^{0,97}; \quad (10)$$

in the range 500–850 °C

$$W = 5,27 \cdot 10^{-2} \exp(-185270/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{2,8}}{1-(1-x)^{1/3}}; \quad (11)$$

for AA with 4% (wt.) Ni in the range of 20–450 °C

$$W = 3,27 \cdot 10^{-4} \exp(-20375/8,31T) \cdot (1-x)^{0,91}; \quad (12)$$

in the range of 450–850 °C

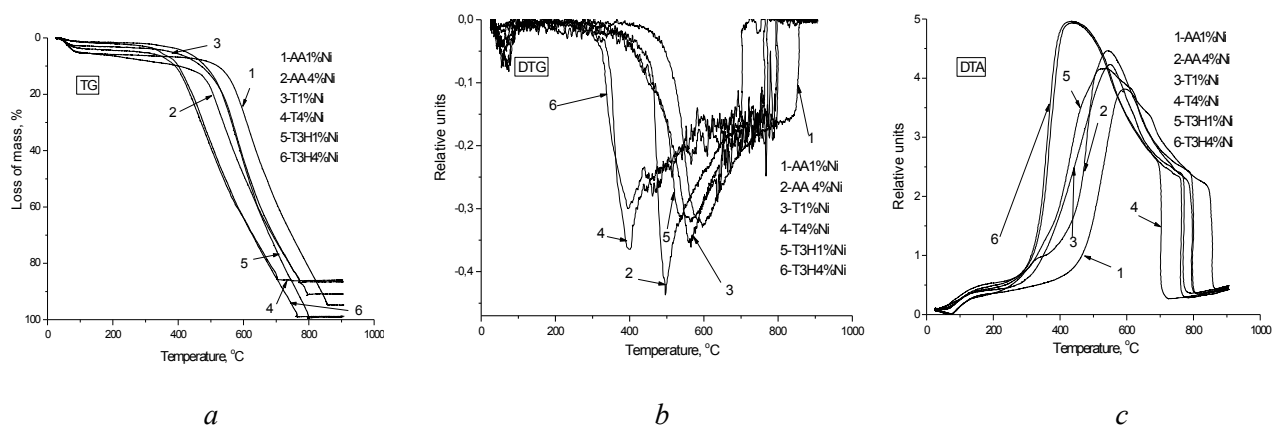


Fig. 2. Thermogravimetric analysis curves samples AA, T, T3H different metal Ni content: *a* – thermogravimetric analysis (TG), *b* – derivative thermogravimetric analysis (DTG), *c* – differential thermal analysis (DTA)

$$W = 5,28 \cdot 10^{-2} \exp(-201573/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{2,7}}{1-(1-x)^{1/3}}; (13)$$

for T and T3H from 1.25 and 1% (wt.) Ni in the range of 20–750 °C and 20–800 (equation 14–15), with a 4% (equation 16–17):

$$W = 1,36 \cdot 10^2 \exp(-576327/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{2,9}}{1-(1-x)^{1/3}}; (14)$$

$$W = 0,37 \cdot 10^1 \exp(-125310/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{1,3}}{1-(1-x)^{1/3}}; (15)$$

$$W = 2,32 \cdot 10^2 \exp(-637521/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{3,7}}{1-(1-x)^{1/3}}; (16)$$

$$W = 2,37 \cdot 10^1 \exp(-183542/8,31T) \cdot \frac{(1-x)^{1,9}}{1-(1-x)^{1/3}}. (17)$$

The coefficient of multiple correlation is 0.9793 for all the equations obtained, which allows us to consider them reliable.

The results of analysis of the thermogravimetric curves have scarcely changed both for the initial AA and for the Ni-coated AA sample (equation 4, 9 and 10–13). At the same time, according to type (14–17) equations, values of the reactions order and the activation energies, it can be affirmed for all the T samples and the T3H samples coated with Ni that within the entire temperature range a complicated topochemical process occurs. Such process is characteristic of the processes that occur over the entire surface, not only at the “points”. In other words, we can say that the

Table 1. Thermographic study samples AA, T and T3H

Sample	Temperature range of mass loss, °C	E – activation energy, J/mol	Reaction order
AA	20–500	11.49	0.10
	500–850	52.73	1.20
T	20–500	21.38	0.25
	500–750	127.54	1.70
T3H	20–500	17.50	0.17
	500–850	158.37	1.25

destruction of these materials takes place uniformly according to the mechanism. The fact that favorably compares our artificially created monoporous carbon material T with the natural anthracite is that when used as a catalyst, the artificial carbon material T will most likely ensure a stable process flow. Besides, due to the presence of active metal on the surface, the degradation temperature ranges have changed. The destruction temperature range remained unchanged only for activated anthracite with mass fraction of 1% Ni. However, on the DTA curve, the second peak of the destruction became more distinct at 650–700 °C, which is caused by the influence of the active metal during destruction of the functional groups on the surface of the carrier and by changes in the mechanism of destruction of the main carrier matrix. This is confirmed by the data from Fig. 2 and kinetic equations 10 and 11. Increasing the nickel content up to 4% by weight, accelerates the oxidation reaction of the anthracite surface with its subsequent destruction. The destruction begins at 450 °C (Fig. 2 and Tab. 2)

Table 2. Thermographic study samples AA, T, T3H coated with Ni

Sample	Temperature range of mass loss, °C	E – activation energy, J/mol	Reaction order
AA 1 % (wt.) Ni	20–500	21.57	1.10
	500–850	185.27	2.80
AA 4 % (wt.) Ni	20–450	20.37	1.20
	450–850	201.57	2.70
T 1.25 % (wt.) Ni	20–750	576.33	2.90
T 4 % (wt.) Ni	20–750	637.52	3.70
(wt.) Ni	20–800	125.31	1.30
T3H 3 % (wt.) Ni	20–800	183.54	1.90

instead of 500 °C for the initial sample (Fig. 1 and Table 1) and completes at 800 °C instead of 850 °C for the initial sample (Fig. 2). Noteworthy, the increase in Ni mass fraction leads to increase in the residue after degradation. For the initial activated anthracite, the residue after degradation made up 4.5%, for 1% Ni – 5.2%, for 4% Ni – 9.1%. Deduction of the residue of the former reveals values that are close to Ni mass concentrations on the carrier, namely 0.1 for 7% Ni and 4.6 for 4% Ni. Thus, mass concentration of the metal in the sample can be accurately determined from the difference in residue of carbon material with metal and carbon material as it is.

The relationships similar to those that exist for activated anthracite with Ni are observed for T and T3H, however there are some differences. Unlike activated anthracite with mass fraction of 1% Ni, the shift of the destruction onset temperature from 500 °C to 450 °C occurs on the T sample with mass fraction of 1.25% Ni and on the T3H sample with mass fraction of 1% Ni (Figure 1, 2), while the destruction completion temperature remains unchanged for the T sample and decreases down to 800 °C for the T3H sample. Further increase in metal content on the T sample and on the T3H sample to 4% (wt.) contributes to the fact that destruction of the carbon surface takes place within the range of 350–700 °C (Fig. 2, a). This indicates that the carrier structure influences the metal activity in the reaction of the carrier surface oxidation.

1. Зедгинидзе И.Г., *Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем*, Москва, Наука, 1976, 390.

2. Шестак Я., *Теория термического анализа: Физико-химические свойства неорганических веществ: Пер. с англ.*, Москва, Мир, 1987, 456.

3. Астрелин И.М., Концевой А.Л., Манчук Н.М., Костенко А.Б., *Синтез фторгидроксидкарбонатапатитов и расчет кинетических параметров их термолитиза*, *ЖНХ*, **34** (10), 1989, 2587–2592.

4. Костенко А.Б., Концевой А.Л., Астрелин И.М., *Журн. прикл. химии*, 1996, **69** (3), 382–385.

5. Кримець Г.В., Кримець Г.В., Астрелін І.М. та ін., *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*, (2), 2009, Київ, Політехніка, 2009, 130–134.

6. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В., *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*, Москва, Высшая школа, 1978, 319.

7. Браун М., Доллимор Д., Галвей А., *Реакции твердых тел*, Москва, Мир, 1987, 360.

8. Эберт К., Эдерер Х., *Компьютеры. Применение в химии*, Москва, Мир, 1988, 416.

9. Zsaco J., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72** (7), 2406–2411.

Received to the editor 02.11.2016

Термогравіметричні дослідження нанопоруватих вуглецевих матеріалів, що використовуються в якості ефективних носіїв каталізаторів

О.В. Мельничук, Г.В. Кримець, Д.В. Молодий, В.А. Поважний, Л.В. Головка

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 573-25-52; E-mail: melnichuk@ex.ua*

Основною метою проведення термогравіметричних досліджень синтезованих та вихідних зразків нанопоруватих вуглецевих матеріалів було встановлення їх термічної стійкості і по можливості отримання математичних залежностей, які їх описують.

Термогравиметрические исследования нанопористых углеродных материалов, используемых в качестве эффективных носителей катализаторов

А.В. Мельничук, Г.В. Кримец, Д.В. Молодой, В.А. Поважний, Л.В. Головка

*Інститут біоорганічної хімії та нефтехімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 573-25-52; E-mail: melnichuk@ex.ua*

Основной целью проведения термогравиметрических исследований синтезированных и исходных образцов нанопористых углеродных материалов было установление их термической устойчивости и по возможности получения математических зависимостей, которые их описывают.

Синтез і властивості алканоламідів вищих жирних кислот високоерукової ріпакової олії

Г.С. Пон, Ю.С. Бодачівський, О.І. Сафронов

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, тел/факс: (044) 559-60-59*

У результаті амідування вищих жирних кислот високоерукової ріпакової олії аміноспиртами синтезовано суміші алканоламідів та моно- і діацилгліцеролів кислот, а в разі неочищеної олії – ще й суміш гліцеролфосфатидів. Комплексом фізико-хімічних методів встановлено будову синтезованих продуктів та їхні властивості. Показано, що алканоламіди вищих жирних кислот мають поліпшені поверхнево-активні властивості й термоокиснювальну стабільність, високі трибологічні й екотоксикологічні характеристики, тому можуть бути ефективними емульгаторами-стабілізаторами дисперсних систем для нафтогазодобувної галузі та екобезпечними функціональними додатками до мастильних матеріалів різних типів і призначення.

Зростаючі потреби в нафтопродуктах разом із постійним підвищенням цін на них і погіршенням екологічного стану навколишнього середовища зумовлюють пошук нових джерел альтернативної сировини. Серед них чільне місце посідають рослинні олії – відновлювані, екобезпечні, що легко і швидко біорозкладаються й асимілюються природною біосистемою. Олеохімічні продукти – речовини, які отримують хімічною трансформацією олій, за експлуатаційними властивостями не поступаються нафтохімічним аналогам, і вже сьогодні можуть замінити їх левову частку.

Зважаючи на динаміку виробництва та споживання олій, світова промисловість і надалі розвиватиметься в олеохімічному напрямі [1]. Перш за все це стосується виробництва біодизельного палива і поверхнево-активних речовин (ПАР). Серед них важливе місце відведено азотовмісним похідним вищих жирних кислот (ВЖК), які через комплекс специфічних властивостей, широко використовують для технічних потреб. Це і замаслювачі для підвищення адгезії, агенти регулювання гладкості та фрикційних властивостей у процесах прядіння, перемотування, витягування, кручення ниток і ткацтва, пластифікатори у виробництві пластмас, емульгатори-стабілізатори дисперсних систем, гідрофобізатори, інгібітори корозії, і поліфункціональні добавки до мастильних та полімерних матеріалів, захисні компоненти мікромеханічних і мікроелектронних пристроїв [2]. Зауважимо, що більшість сучасних олеохімічних технологій базується на використанні рафінованих олій, яких в Україні для технічних потреб немає.

Валовий збір олійних культур в Україні зменшився в 2015 р. на 780 тис. т, до 11,45 млн т, з них, за рекордної урожайності 2,63 т/га, на частку насіння ріпаку припадає 2,50 млн. т, з яких 86 % або 2,15 млн т експортовано в країни Євросоюзу за ціною 418 дол. США/т,

переважно для виробництва біопалива. На власні технічні потреби використано всього 333 тис. т насіння ріпаку. Через високі ціни на зовнішніх ринках ця тенденція зберігатиметься й надалі. За реалістичним сценарієм, маючи власні потужності з переробки олій, можливість використання незадіяних мільйонів гектарів сільськогосподарських угідь, у тому числі близько 40 тис. га відчужених земель навколо Чорнобильської АЕС, за вирощування вітчизняних (стійких до заморозків і різких коливань температури) високоерукових сортів озимого ріпаку можна обробити майже 3 млн га ґрунту. За урожайності 3 т/га з цієї площі реально щорічно збирати понад 9 млн т насіння ріпаку, з якого можна отримати близько 3 млн т олій і 150–300 тис. т побічних продуктів – фузів, гідрофузів, фосфатидного концентрату – ефективної сировини для створення мастильних матеріалів [3]. Додавши до цього непридатні для харчових цілей жиромісні відходи харчової, м'ясо-молочної і м'ясопереробної галузей промисловості, можна впевнено стверджувати, що сировинний потенціал достатній для впровадження в промисловості України інноваційного досвіду країн Західної Європи з організації вітчизняного виробництва олеохімічних продуктів замість імпортованих нафтохімічних, які важко піддаються біорозкладанню [3].

Виходячи з наведеного, метою нашої роботи було розроблення методів синтезу азотовмісних ПАР на основі ріпакової олії з високим вмістом отруйної для людини ерукової кислоти, встановлення їх будови, дослідження властивостей та встановлення найбільш перспективних напрямків їх застосування.

Експериментальна частина

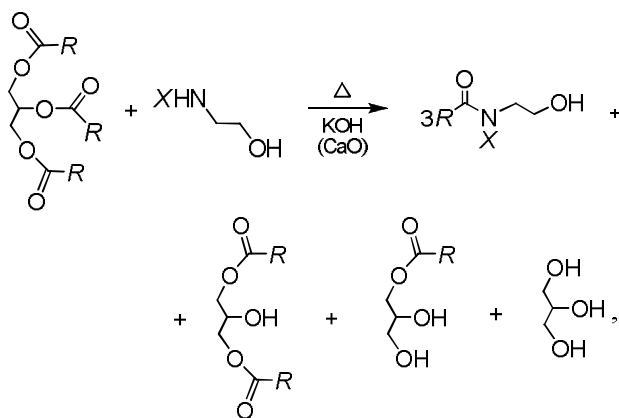
Високоерукову ріпакову олію виділяли екстракційним методом із селекційно вирощеного в умовах Івано-Франківської державної сільськогосподарської дослідної станції, високоурожайного озимого ріпаку.

Таблиця 1. Жирнокислотний склад зразків вихідної ріпакової олії

Жирна кислота $C_{nm(C=C)}$	Масова частка жирних кислот, %	
	Очищена олія	Неочищена олія
Пальмітинова $C_{16:0}$	2,1	1,9
Стеаринова $C_{18:0}$	2,0	1,8
Олеїнова $C_{18:1}$	17,7	15,3
Лінолева $C_{18:2}$	25,3	21,5
Ліноленова $C_{18:3}$	8,0	7,0
Ейкозенова $C_{20:1}$	2,3	2,1
Ерукова $C_{22:1}$	42,3	35,9
Фосфоліпіди	0,3	14,5

Жирнокислотний склад вихідної олії оцінювали за допомогою газохроматографічного аналізу за EN14103. Одержані результати для очищеної й неочищеної олій наведені в табл. 1.

Тригліцериди ВЖК олій амідували моноетаноламіном (МЕА), діетаноламіном (ДЕА), N-(2-гідроксіетил)етилендіаміном (МГЕД) та N,N'-біс(2-гідроксіетил)етилендіаміном (БГЕД) у середовищі азоту з використанням основних катализаторів-реагентів – KOH чи CaO. За температури 120–125 °C і постійного перемішування упродовж 2,0–4,0 год, реакція відбувалась за схемою



де R – залишки кислот пальмітинової ($-C_{15}H_{31}$), стеаринової ($-C_{17}H_{35}$), олеїнової ($-C_{17}H_{33}$), лінолевої ($-C_{17}H_{31}$), ліноленової ($-C_{17}H_{29}$), ейкозенової ($-C_{19}H_{35}$), ерукової ($-C_{21}H_{41}$); X – H, C_2H_4OH , $C_2H_4NH_2$, $C_2H_4N(H)C_2H_4OH$.

Перебіг реакції контролювали за зміною концентрації амінів потенціометричним титруванням. Встановлено, що зменшення амінного числа вказувало на перебіг основної реакції з утворенням алканоламідів. Співвідношення вихідних реагентів, виходи та деякі фізичні властивості синтезованих ПАР наведено в табл. 2.

Будову синтезованих речовин встановлювали за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. ІЧ-спектри вихідної олії та продуктів її трансформації записували у тонкій плівці на спектрометрі Bruker Vertex-70. 1H та

^{13}C ЯМР-спектри знімали у диметилсульфоксиді (DMSO- d_6) із внутрішнім стандартом тетраметилсиланом на приладі Bruker AVANCE DRX-500. Колоїдно-хімічні дослідження проводили загальновідомими методами, зокрема поверхневий натяг розчинів ПАР на межі поділу з повітрям, методом відриву пластини (метод Вільгельмі).

Для дослідження емульгуювальної й стабілізуювальної дії синтезованих алканоламідів ВЖК очищеної й неочищеної високоерукової ріпакової олії, відповідно АВРО та АВРОн, а також порівняння їх ефективності із продуктом-аналогом на базі етаноламідів кислот безерукової ріпакової олії (ЕРО) та промислового емульгатора – емульталу, ми розробили зворотні емульсійні системи. Усі дисперсії отримували шляхом інтенсивного механічного перемішування. Для цього ПАР вносили у дисперсійне середовище (дизпаливо), у разі потреби підігрівали і збовтували до утворення прозорого розчину. На наступному етапі в систему поступово додавали мінералізовану воду (дисперсна фаза) й перемішували суміш зі швидкістю 3000–5000 об/хв упродовж 1–2 хв. Для регулювання густини отриманих систем до їх складу додатково вводили високодисперсні наповнювачі типу сульфату барію, карбонату кальцію, твердих суцільних або газонаповнених мікросфер із натрійборосилікатного скла. Густину, електростабільність, добовий відстій, фільтрівність та динамічну в'язкість розроблених дисперсних систем визначали відповідно до РД 39-2-645-81.

Мастильні оливи готували розчиненням синтезованих ПАР на основі АВРО, АВРОн та ЕРО чи продуктів-аналогів у мінеральній оліві МС-20 за нагрівання до 60–70 °C і постійного перемішування упродовж 15–30 хв. Масова частка ПАР в усіх зразках становила 5 %. Після компаундування оливи із додатками отримували прозорі системи. Властивості оливи вивчали стандартизованими методами: антиокиснювальні – за ГОСТ 981-75; трибологічні – за ГОСТ 9490-75; біорозкладання – за ДСТУ 4247-2003.

Результати досліджень та їх обговорення

Отримані продукти за консистенцією є однорідними твердими парафіноподібними чи мастилоподібними речовинами від світло-жовтого до темно-коричневого кольору зі специфічним аміним запахом. Основна маса продуктів добре розчинна у хлороорганічних розчинниках, індивідуальних аліфатичних і ароматичних вуглеводнях та їхніх технічних сумішах. За нагрівання окремі складові дорозчинялись, а при охолодженні за наявності води утворювались гелі.

Встановлено, що реакція відбувається вже за температури 80–90 °C, проте вихід основного алканоламіду кислот становить усього 36 % (табл. 2, зразок 1). З підвищенням температури до 160 °C швидкість реакції різко зростає, одночасно пришвиджується перебіг побічних процесів. Найприйнятнішою експериментально встановленою температурою амідування гліцери-

Таблиця 2. Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати синтезу ПАР на основі високоерукової ріпакової олії

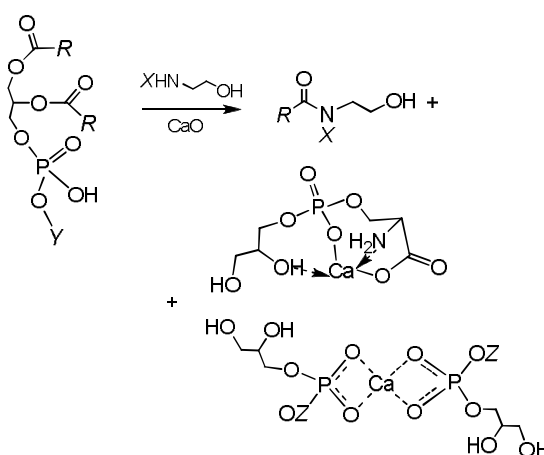
№ з/п	Вихідні реагенти – моль			Умови синтезу та вихід основного продукту		
	Ріпакова олія	Амін	Катализатор-реагент	Температура, °С	Тривалість, год	Вихід, мас. частка, %
1	1	МЕА – 3	КОН – 0,4	80–90	4,0	36,3
2	1	МЕА – 3	КОН – 0,4	80–100 120–125	2,0 2,0	98,0
3	1	МЕА – 3	КОН – 0,4	80–100 120–125	2,0 2,0	88,6
4	1	МЕА – 3	СаО – 0,4	80–90 100–110	0,4 1,5	100
5	1	ДЕА – 3	КОН – 0,4	80–100 120–125	2,0 2,0	98,7
6	1	ДЕА – 3	СаО – 0,4	80–90 100–110	0,4 1,5	100
7	1	МГЕД – 3	КОН – 0,4	80–100 120–125	2,0 2,0	95,1
8	1	МГЕД – 3	СаО – 0,4	80–90 100–110	0,4 1,5	98,6
9	1	БГЕД – 3	КОН – 0,4	80–100 120–125	2,0 2,0	94,4
10	1	БГЕД – 3	СаО – 0,4	80–90 100–110	0,4 1,5	97,7

дів, за якої здійснено всі наступні синтези, виявилася 120–125 °С.

Із дотриманням визначених оптимальних умов проведення реакції показано, що за наявності основ лужних металів тригліцериди очищеної ріпакової олії практично кількісно реагують з утворенням алканоламідів кислот високоерукової олії (табл. 2, зразки 2, 5, 7, 9), тоді як у разі неочищеної олії (зразок 3) за цих умов утворюється твердий пластичний продукт коричневого кольору, що за густиною розділяється на дві частини пропорційно наявності у вихідному продукті фосфатидів. Верхній шар легко розчиняється у вуглеводнях (гексан, конденсат, дизельне паливо, толуол тощо), а нерозчинний нижній шар, що становить 12–14 %, як і передбачалося, виявився сумішшю гідрофільних гліцеролфосфатидів, які диспергуються у воді з утворенням молочно-білої дисперсії й наразі не використовуються. Доречно зазначити, що алканоламіди, синтезовані авторами праць [4, 5] із використанням безерукової ріпакової олії, є жовто-сірими пастами з температурою плавлення 42–46 °С.

За аналогічних співвідношень вихідних реагентів і дещо м'якших умов (100–110 °С), проведенням реакції в присутності оксиду кальцію (табл. 2, зразки 4, 6, 8, 10) нам вдалось позбутися “баластного” осаду переведенням гліцеролфосфатидів у гліцеролфосфати

кальцію, а фосфатидилсеринів, фосфатидних кислот, дифосфатидил- і трифосфатиділінозитолів, які мають кислотні властивості, в комплексні сполуки кальцію за такою схемою:



де Z – H, CH₂CH₂N(OH)(CH₃)₃, CH₂CH₂NH₂, CH₂CH(NH₂)COOH тощо.

Встановлено, що гідрофобізовані таким чином фосфатидні залишки разом з етаноламідами утворюють за 60 °С гомогенну суміш, яка повністю розчиняється у вуглеводнях.

За результатами аналізу ЯМР- та ІЧ-спектроскопії, продукти, як і передбачалось, є сумішшю N-

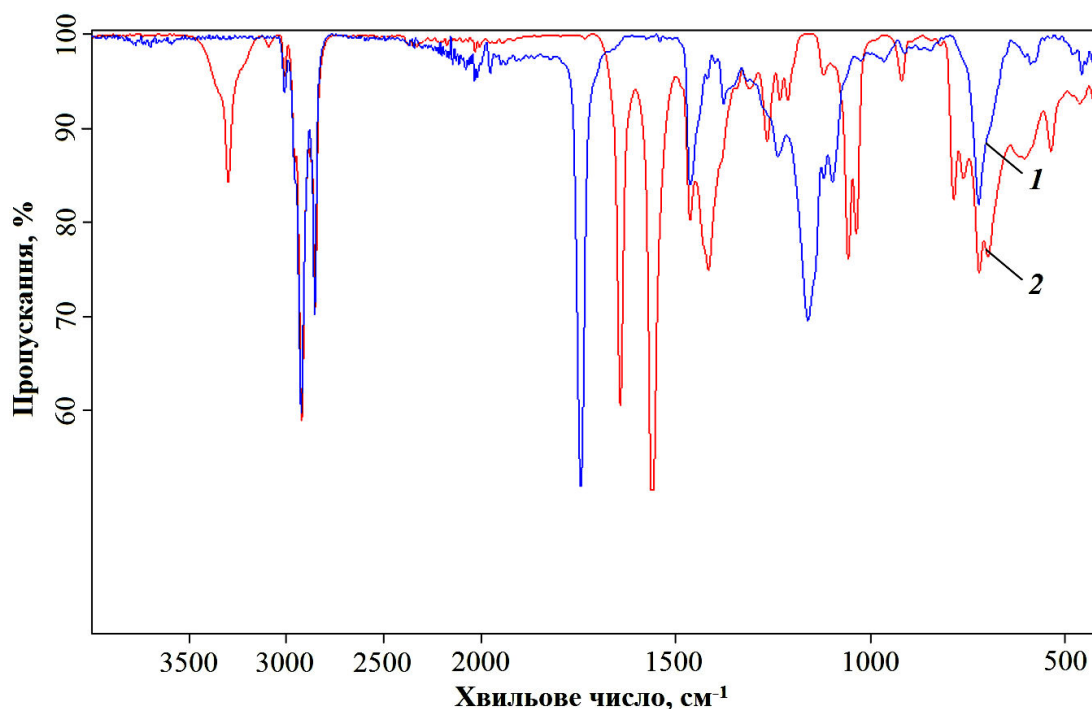


Рис. 1. ІЧ-спектри високоолеукової ріпакової олії (1) та моноетаноламідів її кислот (2)

алкілоламідів, ди- і моноацилгліцеридів кислот.

При інтерпретації ІЧ-спектрів, один з яких наведено на рис. 1, основну увагу зосереджували на виявленні частот валентних коливань груп ОН, С=О, СН₂ і СН₃ в молекулах вихідних тригліцеридів і появи характеристичних частот амідних груп в утворених сполуках. Справді, внаслідок амідуння тригліцеридів аміноспиртами, незалежно від ступеня чистоти і складу олій, інтенсивна смуга поглинання за 1740 см⁻¹, властива валентним коливанням С=О-груп гліцеридів, у складі основного продукту реакції зникала. Натомість реєстрували нові смуги валентних коливань С=О-груп амідів за 1640 см⁻¹ та деформаційних коливань груп N–H поблизу 1560 см⁻¹, що вказувало на утворення основного продукту [6].

Результати аналізу ¹H ЯМР та ІЧ-спектрів добре корелюють між собою і чітко вказують на утворення сполук із характерними сигналами амідів у межах 8,0–7,2 м.ч. (С(О)NH) та 3,4–3,3 м.ч. (С(О)NHСH₂) (рис. 2, 1), які дещо змінюються залежно від вихідних реагентів [6]. Характеристичною є і поява широкого піка в області 5,0–4,7 м.ч., який вочевидь відповідає за гідроксильні групи молекул алканоламідів, залишкового гліцерину, моно- та діацилгліцеролів. Доказом усунення тригліцеридної складової вихідних олій чи фосфоліпідів є практично повне зникнення триплету, властивого протонам водню α-метилової групи біля карбонільних груп гліцеридів [7]. Подібну картину спостерігали і у спектрах ¹³C ЯМР (рис. 2, 2) – замість смуг, характерних для карбонільних груп тригліцеридів в

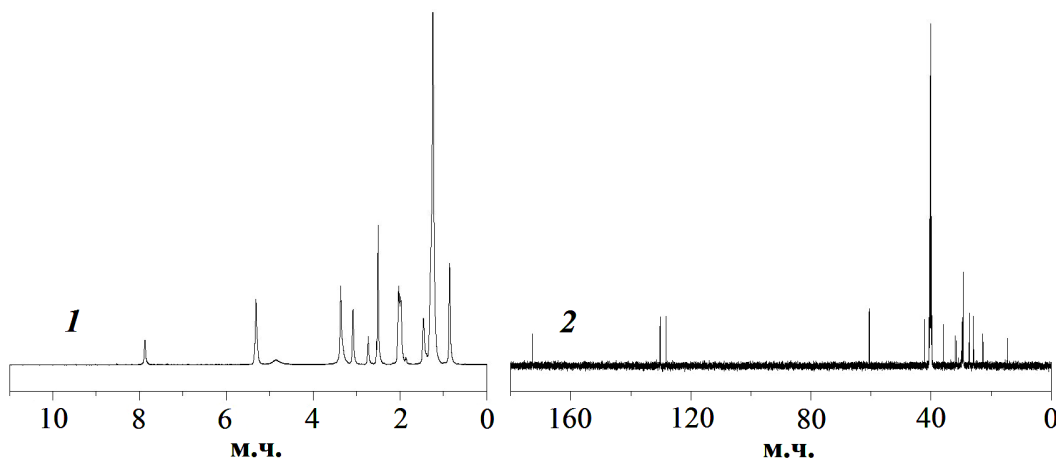


Рис. 2. ЯМР-спектри моноетаноламідів вищих жирних кислот високоолеукової олії: 1 – ¹H; 2 – ¹³C

Таблиця 3. Склад і порівняльні властивості емульсійних систем, стабілізованих АВРО, АВРОн, ЕРО та емульталом

Но- мер зразка	Емульгатор		Водний розчин, об. частка, %	Дизельне паливо, об. частка, %	Тип емуль- сії, консис- тенція	Густи- на, кг/м ³	В'язкість, Па·с	Електро- стабіль- ність, В	Відділення вуг- леводню за добу, об. частка, %
	Назва	Об. част- ка, %							
1	АВРО	0,5	59,7	39,8	Зворотна, малотекуча	980–986	0,15–0,19	260–280	0,1–0,2
2		2,0	58,8	39,2	Зворотна, пастоподібна	983–988	0,23–0,26	440–465	0,0
3	АВРОн	0,5	59,7	39,8	Зворотна, малотекуча	984–990	0,20–0,27	230–240	0,0
4		2,0	58,8	39,2	Зворотна, пастоподібна	985–993	0,34–0,40	420–450	0,0
5	ЕРО	1,5	59,7	38,8	Зворотна, легкотекуча	982	0,18	140	6,0
6		3,0	58,8	38,2	Зворотна, малотекуча	984	0,40	355	1,9
7	Емуль- тал	1,0	59,7	39,3	Зворотна, текуча	983	0,15	140	5,6
8		3,0	58,8	38,2	Зворотна, нетекуча	985	0,23	330	2,3

області 174–172 м.ч. з'являлись смуги, властиві амідам за 173–172 м.ч. та ізотопу карбону біля гідроксильної групи за 61–60 м.ч. [6, 8].

Тензіометричними дослідженнями встановлено, що синтезовані продукти, внаслідок змішаного складу алкілоламідів із моноацил- і діацилгліцерилами, перші з яких мають підвищену поверхневу активність і, відповідно, диспергувальну здатність, а другі – забезпечують стабільність олеодисперсних систем як унаслідок об'ємного структуроутворення, так і через формування змішаного адсорбційно-сольватного шару, є ефективними емульгаторами-стабілізаторами інвертних дисперсій. З'ясовано, що емульсії на основі АВРО та їхнього аналога на неочищеній олії АВРОн не потребують тривалого й інтенсивного перемішування, готуються досить легко – емульгування водної фази відбувається швидко. Доведено, що, як і для більшості відомих ПАР, за концентрації, близької до критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) – 0,10–0,25 %, ступінь екранування гідрофільного ядра неполярними вуглеводневими ланцюгами недостатній для стабілізації емульсій, унаслідок чого проходить коалесценція крапель водної фази і, в кінцевому підсумку, система руйнується з розділенням фаз. За кількості емульгатора більшої від ККМ (0,5–2,0 %), структурно-реологічні характеристики і стійкість систем істотно поліпшуються внаслідок донасичення захисного шару молекулами ПАР і додаткової стабілізації прошарків вуглеводневого середовища навколо крапель води. Допоміжним чинником підвищення міцності адсорбційно-сольватного шару на поверхні глобул води є уведення у водну фазу електролітів, які забезпечують максимальну сольватацію на міжфазній поверхні полярної

частини дифільних молекул ПАР, що поліпшує процеси емульгування водної фази та сприяє утворенню дрібніших глобул води і, відповідно, збільшує стійкість емульсійних композицій [9].

Із даних, наведених у табл. 3, видно, що утворені емульсії є не тільки високодисперсними та агрегативно стійкими, а й за низкою показників – електростабільністю, добовим відстоєм, переважають аналогічні системи, стабілізовані етаноламидами кислот безерукової олії (ЕРО) та добре відомим промисловим продуктом емульталом, що є естерами ВЖК із триетаноламіном. З урахуванням великих обсягів використання таких дисперсій у нафтогазодобувній галузі ми розробили низку емульсійно-суспензійних систем із регульованими, відповідно до умов застосування, густиною, в'язкістю, стійкістю, захисними і структурно-механічними властивостями (табл. 4).

З метою зменшення густини емульсійно-суспензійних систем до них добавляли газонаповнені мікрокульки з високою механічною міцністю і густиною 200 кг/м³. Мікрокульки погано змочуються водою та органічними розчинниками, тому вводити їх у систему необхідно за спеціальною технологією із дотриманням певного співвідношення водної та вуглеводневої фаз за достатньої кількості емульгатора. У систему з підвищеним співвідношенням фаз (вода : вуглеводень = 70,0 : 30,0), незважаючи на велику концентрацію ПАР (17–24 %), через високу в'язкість вдається ввести не більш як 20 % мікрокульок. Навпаки, у разі збільшення вмісту вуглеводневої фази до 40–43 % за значно меншої концентрації емульгатора (3,5–10,0 %) отримуємо рухливу емульсію, в яку можна ввести до 50 % мікрокульок. За подальшого збільшення концентрації

Таблиця 4. Властивості інвертних дисперсій

Назва показника	Значення показників
Зовнішній вигляд	Система жовто-білого кольору
Консистенція	Від легкорухливої рідини до нетекучої пасти
В'язкість, Па·с	0,04–4,2
Густина, кг/м ³	520–1750
Добовий відстій, %	0–10
Електростабільність, В	100–(>) 1200
Фільтрація, см ³ /30 хв	0–3

мікрокульок системи втрачають рухливість і стають пастоподібними.

Таким чином, уведенням мікрокульок можливо зменшити густину емульсії від 980 до 520 кг/м³ і змінити консистенцію від текучої до пастоподібної. Мабуть, незважаючи на велику різницю питомих мас дисперсійного середовища і наповнювача, через формування гліцеридами тривимірної сітчастої структури емульсійно-суспензійні системи залишаються високоструктурованими і легко утримують мікрокульки від розділення фаз.

Густину систем легко підвищити додаванням до емульсії типових обважнювачів – CaCO₃ ($\rho = 2711$ кг/м³), BaSO₄ ($\rho = 4500$ кг/м³). При цьому уведення їх не лише не погіршує властивостей систем, а й сприяє структуруванню і зменшенню фільтрації. Збільшення кількості твердої фази призводить до підвищення як густини, так і в'язкості навіть за невисокої концентрації емульгатора.

Встановлено, що всі синтезовані алканоламіди кислот ріпакової олії добре суміщаються практично зі всіма традиційними мінеральними і синтетичними оливами. Результати дослідження термоокиснювальної стійкості, біорозкладання і трибологічні випробування показали, що синтезовані продукти характеризуються не лише поліпшеною поверхневою активністю, а й можуть слугувати якісними біорозкладальними полі-

функціональними додатками до мастильних матеріалів, оскільки композиція оливи МС-20 з АВРО має більшу термоокиснювальну стійкість і ліпші триботехнічні характеристики, ніж сама олива МС-20 та вихідна ріпакова олія чи олива МС-20 із безеруковим аналогом ЕРО (табл. 5).

На основі результатів виконаної роботи можна стверджувати, що з використанням алканоламідів високоерукової ріпакової олії та доступних екологічно сприятливих компонентів розроблено дисперсійні системи з регульованими структурно-механічними і колоїдно-хімічними властивостями за збереження їх високої агрегативної й седиментаційної стійкості в широкому діапазоні густини – 520–1750 кг/м³. Розроблено передумови для створення комплексних технологій їх використання в різних процесах поточного і капітального ремонту свердловин, які знайдуть широке застосування на пізній стадії розробки газових, газоконденсатних та нафтових родовищ із високопроникними колекторами й аномальними пластовими тисками [9, 10]. Завдяки покращеній термоокиснювальній стабільності, високим антифрикційним, протизношувальним і антизадирним характеристикам, біорозкладанню 80–86 %, синтезовані ПАР можуть слугувати ефективними поліфункціональними додатками до олив, мастильно-охолоджувальних рідин і пластичних мастил, які експлуатуються в умовах з підвищеними технічними й екологічними вимогами.

Висновки

1. Амідуванням високоерукової ріпакової олії моно- й діетаноламінами, N-(2-гідроксіетил)- та N,N'-біс(2-гідроксіетил)етилендіаміном синтезовано суміші алканоламідів, моно- і діацилгліцеролів кислот, а в разі неочищеної олії – ще й суміш гліцеролфосфатидів.

2. Встановлено, що за визначених оптимальних умов, уведенням в реакційну масу оксиду кальцію, перебіг реакції амідування нерафінованої високоерукової олії з аміноетанолами пришвидшується, а “баластний” осад гліцеролфосфатидів, що не утилізується, переходить у розчинну кальцієву форму.

3. Комплексом інструментальних методів аналізу встановлено склад і хімічну будову синтезованих продуктів. Показано, що незаперечною перевагою синте-

Таблиця 5. Біорозкладання і властивості оливи МС-20, ріпакової олії та розроблених мастильних композицій із використанням синтезованих ПАР-додатків

Олія, олива чи мастильна композиція	Навантаження, Н		d_{zn} , мм	Біорозкладання, %	К.ч., мг КОН/г	
	критичне $P_{кр}$	зварювання $P_{зв}$			до випробування	через 12 год
Олива МС-20	617/490	1568/1381	0,90/0,96	36	0,06	13,0
Ріпакова олія	823/647	1568/1470	0,83/0,95	95	1,2	14,6
МС-20 + ЕРО	980/921	1842/1744	0,79/0,84	83	1,8	9,4
МС-20 + АВРО	980/921	1960/1842	0,65–0,68/0,70–0,72	86–90	0,4–0,7	1,8–3,2
МС-20 + АВРОн	875/735	1842/1744	0,80–0,83/0,89–0,91	80–84	3,0–3,9	10,6–12,1

Примітка: наведено значення показників К.ч. до і після витримування зразків за 120 °С упродовж 14 год.

зованих речовин перед існуючими є змішаний склад, в якому етаноламідів виявляють підвищену поверхневу активність, а ацилгліцероли кислот і гліцеролфосфатиди забезпечують стабільність олеодисперсних систем.

4. Доведено, що алканоламідів високоерукової ріпакової олії є ефективними емульгаторами-стабілізаторами і в поєднанні з доступними екологічно безпечними компонентами дають змогу отримати стійкі емульсійно-суспензійні системи з регульованими структурно-реологічними і колоїдно-хімічними властивостями в широкому діапазоні густини – 520–1750 кг/м³.

5. Завдяки поліпшеній термоокиснювальній стабільності, високим трибологічним та екотоксикологічним характеристикам синтезовані ПАР можуть слугувати ефективними поліфункціональними додатками до мастильних матеріалів.

1. Gupta V.K., Tuohy M.G., Kubicek C.P. et al., *Bioenergy research: advances and applications*, Waltham, Elsevier, 2014.

2. Kjellin M., Johnsson I., *Surfactants from renewable*

resources, Chichester, John Wiley&Sons Inc., 2010.

3. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Донець О.Є., *Матеріали V Всеукр. з'їзду екологів з міжнар. участю*, Вінниця, 2015, 192.

4. Ковальов В.М., Шкваренина С., Кралик М. та ін., *Хім. пром-сть України*, 2007, **3** (80), 10–13.

5. Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2411–2502.

6. Pretsch E., Bühlman P., Badertscher M., *Structure Determination of Organic Compounds*, Berlin, Springer, 2009.

7. Nieva-Echevarría B., Goicoechea E., Manzanos M.J., Guillén M.D., *Food Res. Int.*, 2014, **66**, 379–387.

8. Vlahov G., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1999, **35**, 341–357.

9. Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Біленка В.І., *Katal. Neftehim*, 2013, **22**, 19–25.

10. Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Донець О.Є., *Нафтогазова галузь України*, 2014, **5**, 32–38.

Надійшла до редакції 15.08.2016 р.

Синтез и свойства алканоламидов высших жирных кислот высокоэрукового рапсового масла

Г.С. Поп, Ю.С. Бодачевский, О.И. Сафронов

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044) 559-60-59

В результате амидирования высших жирных кислот высокоэрукового рапсового масла аминокспиртами синтезированы смеси алканоламидов, моно- и диацилглицеролов кислот, а в случае неочищенного масла – еще и смеси глицеролфосфатидов. Комплексом физико-химических методов установлена структура синтезированных продуктов и их свойства. Показано, что алканоламиды высших жирных кислот имеют улучшенные поверхностно-активные свойства и термоокислительную стабильность, высокие трибологические и эко-токсикологические характеристики, поэтому могут быть эффективными емульгаторами-стабилизаторами дисперсных систем для нефтегазодобывающей отрасли и экобезопасными функциональными присадками к смазочным материалам разных типа и назначения.

Synthesis and properties of higher fatty acids alkanolamides of high-erucic rapeseed oil

G.S. Pop, Yu.S. Bodachivskyi, O.I. Safronov

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine,
1, Murmansk Str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59

Mixtures of alkanolamides, mono- and diacylglycerols of acids were synthesized by amidation of higher fatty acids (HFA) of high-erucic rapeseed oil with amino alcohols. In addition, glycerol phosphatides were received from unrefined oil. The structure and properties of the synthesized products were determined via a mix of physicochemical techniques. We have found that fatty acid alkanolamides possess increased surface activity and thermal-oxidative properties, high tribological and eco-toxicological characteristics, and can be used as efficient emulsifiers and stabilizers of dispersed systems for oil and gas field, or as eco-friendly functional additives for lubricants of various type and purpose.

Селективація закоксуванням *in situ* цеоліту H-MFI як каталізатора диспропорціонування толуолу

Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-70-93

На закоксованих *in situ* агентами різної природи каталізаторах H-MFI мікроімпульсним методом визначено ефективність *para*-диспропорціонування толуолу. Закоксуванням внутрішнього об'єму пор олефіновим вуглеводнем лінійної структури досягнуто *para*-селективність 50 %. Ізолюванням активних центрів зовнішньої поверхні цеолітних мікрокристалів коксовими відкладеннями, утвореними громіздкими ароматичними молекулами, не отримано селективного щодо *n*-ксилолу каталізатора диспропорціонування толуолу. Висунуто припущення, що при закоксуванні вище від певного рівня кокс починає сприяти перебігу реакції й виступає співкаталізатором, унаслідок чого разом із *para*-селективністю зростає й конверсія толуолу. Встановлено специфічний вплив природи коксуєчих агентів на активність і селективність отриманих каталізаторів диспропорціонування толуолу.

Перетворення вуглеводнів на твердих кислотах, зокрема цеолітах, супроводжується коксуванням, яке має негативним наслідком дезактивацію каталізаторів. Вуглисті відкладення на дезактивованих каталізаторах вивчає широке коло дослідників [1–4] з метою отримання інформації про кількість, склад і локалізацію коксу в структурі. Отримані дані про кокс разом із даними щодо характеру перебігу реакції, що привели до його утворення, дають підставу робити висновки як про механізм реакції, так і про механізм дезактивації каталізатора, а отже – пропонувати шляхи запобігання останній. Тому такі дослідження цікаві як з наукового, так і з практичного погляду.

Вивчення дезактивованих у різних реакціях каталізаторів найпоширеніших цеолітних типів – FAU, MOR, MFI – оригінальним методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) [5–7] виявило низку закономірностей у залежностях маси випаленого коксу від кількості поданих імпульсів кисню. Зокрема, метод дав змогу розрізнити місця локалізації вуглистих відкладень у структурі дезактивованих в алкілуванні ізобутану ізобутоном неселективно й селективно модифікованих зразків цеоліту FAU, пояснити на основі отриманих даних різке збільшення тривалості роботи останнього.

Проте кокс може відігравати не лише негативну, а й позитивну роль. Так, закоксування у жорстких умовах широко використовують як засіб поліпшення селективності за *n*-ізомерами твердих цеолітних каталізаторів перетворення моноалкілароматичних вуглеводнів до бензолу та діалкілароматики [8–12].

Залежно від природи дезактивуючого агента та умов дезактивації кокс може відкладатися як на зовнішній поверхні кристалів цеоліту, так і всередині цеолі-

тних порожнин [13]. Більшість авторів схильна вважати місцем локалізації корисних коксових відкладень саме зовнішню поверхню. Дезактивацією її стерично неселективних активних центрів пояснюють зростання *para*-селективності закоксованих зразків. Проте відомо й інший погляд [8], згідно з яким саме дифузійні перешкоди всередині цеолітних каналів сприяють збільшенню виходу *n*-ізомеру ксилолу порівняно з іншими ізомерами: встановлено [14], що коефіцієнт дифузії *n*-ксилолу в каналах цеоліту H-MFI більш ніж на 3 порядки перевищує цей показник для *m*- й *o*-ізомерів.

Одним із недоліків селективації вважають зниження активності каталізаторів. Останнє спостерігається переважно для коксуєчих агентів із меншим ніж діаметр пор кінетичним діаметром молекул, оскільки в такому разі кокс відкладається переважно в обмеженому просторі цеолітних каналів і може блокувати значні ділянки активної поверхні цеоліту [13].

Проте механістичним підходом не вичерпуються всі можливості пояснення впливу молекул коксу на активність і селективність каталізаторів. Продуктивним із цього погляду, на нашу думку, буде розгляд складу коксу, який також може впливати на перебіг реакції.

З огляду на вищезазначене, а також на потенціал методу ДПМК, цікавим видається його залучення до дослідження вуглистих відкладень у селективованих закоксуванням каталізаторах диспропорціонування толуолу різної активності та різної *para*-селективності, визначення оптимальної кількості, оцінка складу і локалізації утвореного коксу. Метою нашої роботи як першого етапу такого дослідження було визначення ефективності *para*-диспропорціонування толуолу на закоксованих *in situ* агентами різної природи каталіза-

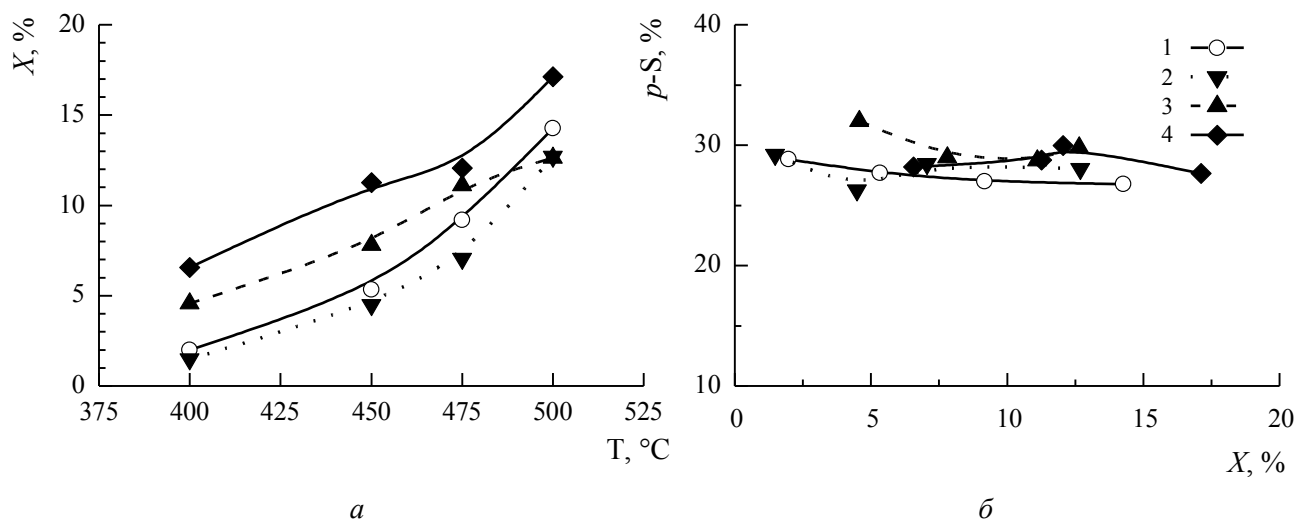


Рис. 1. Температурна залежність конверсії толуолу X (а) і залежність *para*-селективності $p-S$ від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами *n*-гексану за 500 °С: 1 – вихідний зразок, 2 – 7 імпульсів, 3 – 100 імпульсів, 4 – 173 імпульси

торах H-MFI. Коксуючими агентами слугували *n*-гексан, *m*-ксилол, *трет*-бутилбензол, 1-гептен.

За основу каталізаторів брали порошкоподібний цеоліт NaЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168–85. Цеоліт переводили у водневу форму терморозкладанням амонійної форми, отриманої іонним обміном із розчину нітрату амонію. За результатами рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-4-07), кристалічна структура H-форми відповідає структурі ZSM-5 (JCPDS, card # 42-24).

Закоксування отриманих зразків (по 0,1 г, фракція 0,063–0,1 мм) після активації за 500 °С упродовж 1 год проводили в установці мікроімпульсного диспропорціонування на базі хроматографа “Цвет-530” *in situ*. Умови селективності наведено в таблиці. Дезактивуєчий вуглеводень подавали імпульсами по 2 мкл з інтервалом 2 хв. Після закінчення обробки фізично адсорбовані вуглеводневі залишки видаляли продуванням гелієм упродовж 1 год за температури коксування. Диспропорціонування толуолу (імпульс 1,4 мкл) проводили в температурному інтервалі 400–500 °С через кожні 100 °С, витрата газу-носія – 10 $\text{cm}^3/\text{хв}$. Як газ-носії на всіх стадіях використовували гелій. Продукти реакції уловлювали в охолодженій рідким азотом ловущій й аналізували на капілярній хроматографічній колонці з нержавіючої сталі завдовжки 50 м із внутрішнім діаметром 0,25 мм, заповненій нерухомою фазою “Твін-60”, нанесеною з 10%-го розчину в хлороформі. При цьому температура в термостаті колонки становила 75 °С, витрата водню та повітря через полуменево-іонізаційний детектор хроматографа – 30 і 300 $\text{cm}^3/\text{хв}$ відповідно, витрата газу-носія через реактор на стадії аналізу – 75 $\text{cm}^3/\text{хв}$.

Виходячи з величини кінетичного діаметра молекул (таблиця), можна припустити, що потрапити всередину

мікропор цеоліту типу MFI (діаметр вхідних вікон 0,51×0,55 і 0,53×0,56 нм [16]) можуть лише *n*-гексан, 1-гептен і *трет*-бутилбензол, *m*-ксилол має коксуватись на зовнішній поверхні мікрокристалів.

Зі збільшенням кількості поданих імпульсів *n*-гексану на закоксованих каталізаторах спостерігається тенденція до зростання конверсії толуолу, за виключенням найменш закоксованого зразка (рис. 1, а). Очевидно, коли коксових відкладень порівняно мало, їх вплив обмежується дезактивацією активних центрів каталізатора, і конверсія толуолу дещо знижується. Подальше її зростання з числом імпульсів ми пояснили сприянням перебігу реакції коксовими агломератами, які можуть виступати як співкаталізатор [1, 17]. У такому разі зростання конверсії свідчить про помітну кількість відкладеного коксу, який, як ми вважаємо з огляду на величину кінетичного діаметра молекул *n*-гексану (таблиця), локалізується переважно всередині каналів цеолітної структури. *Para*-селективність каталізатора при цьому залишається на рівні вихідного зразка (рис. 1, б).

Таку ж ефективність має і закоксування *m*-ксилолом (рис. 2, б), що, як зазначалось вище, має відбуватись на зовнішній поверхні мікрокристалів каталізатора. Оскільки ми спостерігаємо зміну, а саме – зрос-

Умови селективності каталізаторів

Коксуючий агент	Кінетичний діаметр, нм [15]	Температура закоксування, °С
<i>n</i> -Гексан	0,43	500
<i>m</i> -Ксилол	0,68	400
<i>трет</i> -Бутилбензол	0,58	400
1-Гептен	0,43	500

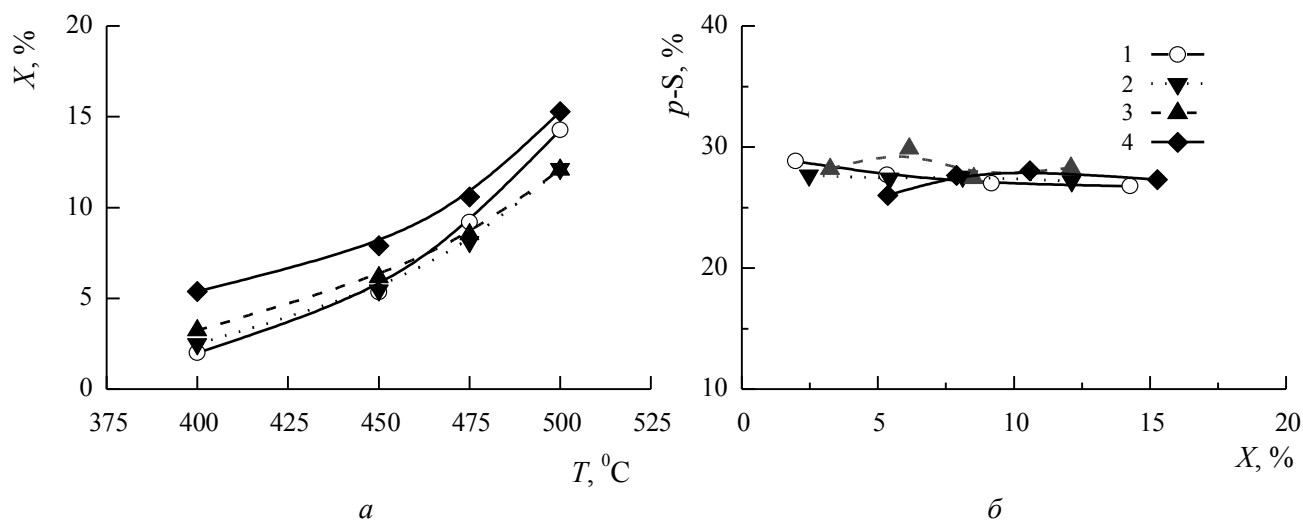


Рис. 2. Температурна залежність конверсії толуолу X (а) і залежність *para*-селективності $p-S$ від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами *m*-ксилолу за 400 °С: 1 – вихідний зразок, 2 – 25 імпульсів, 3 – 50 імпульсів, 4 – 100 імпульсів

тання, конверсії толуолу після подачі на катализатор 100 імпульсів вуглеводню (рис. 2, а), то також можемо припустити утворення помітної кількості коксу.

Відсутність впливу модифікування *m*-ксилолом на *para*-селективність диспропорціонування на досліджених катализаторах може бути наслідком невизначального внеску зовнішньоповерхневої активності у загальний перебіг процесу, принаймні за мікроімпульсних умов дослідження.

Водночас, незважаючи на припущення про помітне коксоутворення для цих двох вуглеводнів, ми поки не маємо прямих даних щодо кількості утвореного ними коксу, а ступеня закоксування, за якого конверсія сягає максимуму і починає знижуватись, не досягнуто. Отже, для *n*-гексану і *m*-ксилолу не виключено, що кількості коксових відкладень виявилось недостатньо для

ефективної селективної модифікації катализатора.

У разі закоксування *трет*-бутилбензолом спостерігається дещо інша картина (рис. 3). Після 100 поданих імпульсів з'являється тенденція до зростання *para*-селективності. На відміну від *m*-ксилолу, *трет*-бутилбензол здатний проникати в пори катализатора (таблиця), а отже закоксування ним може зачіпати внутрішній простір цеолітних каналів. Водночас можна припустити, що в разі крекінгу молекули *трет*-бутилбензолу, розгалужений *трет*-бутильний радикал і "ароматична" складова утворюватимуть прекурсори коксу, які більше обмежують вільний об'єм каналів, ніж у випадку *n*-гексану з його лінійною структурою. Як наслідок, посилюється дія стеричного фактора і *para*-селективність катализатора починає зростати.

Ефект не надто виражений, очевидно, з причини

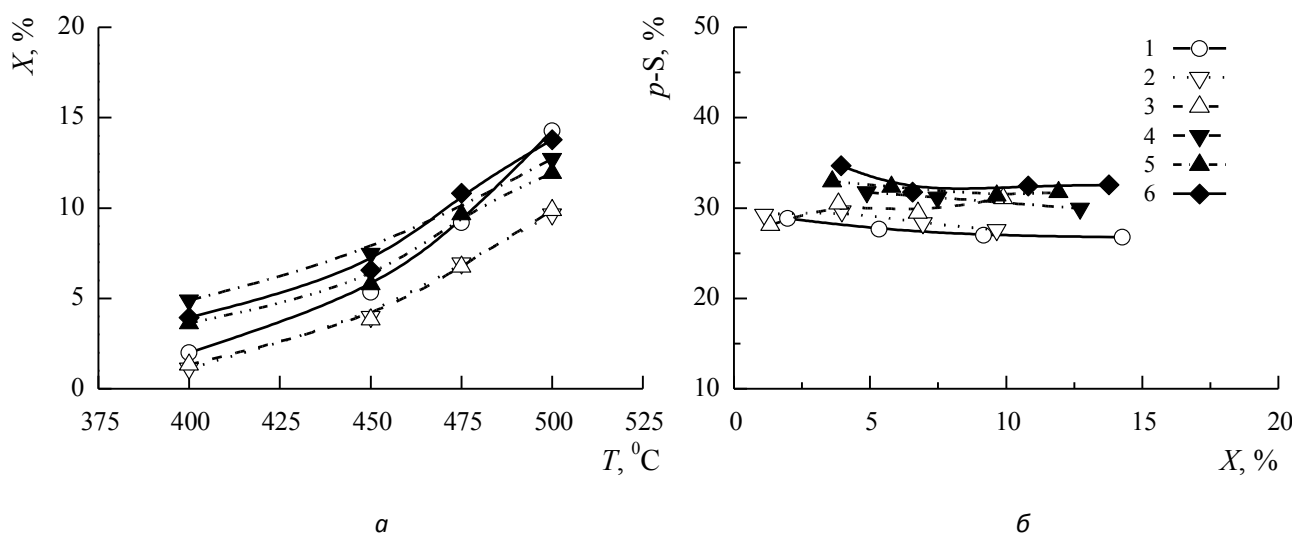


Рис. 3. Температурна залежність конверсії толуолу X (а) і залежність *para*-селективності $p-S$ від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами *трет*-бутилбензолу за 400 °С: 1 – вихідний зразок, 2 – 25 імпульсів, 3 – 50 імпульсів, 4 – 100 імпульсів, 5 – 150 імпульсів, 6 – 200 імпульсів

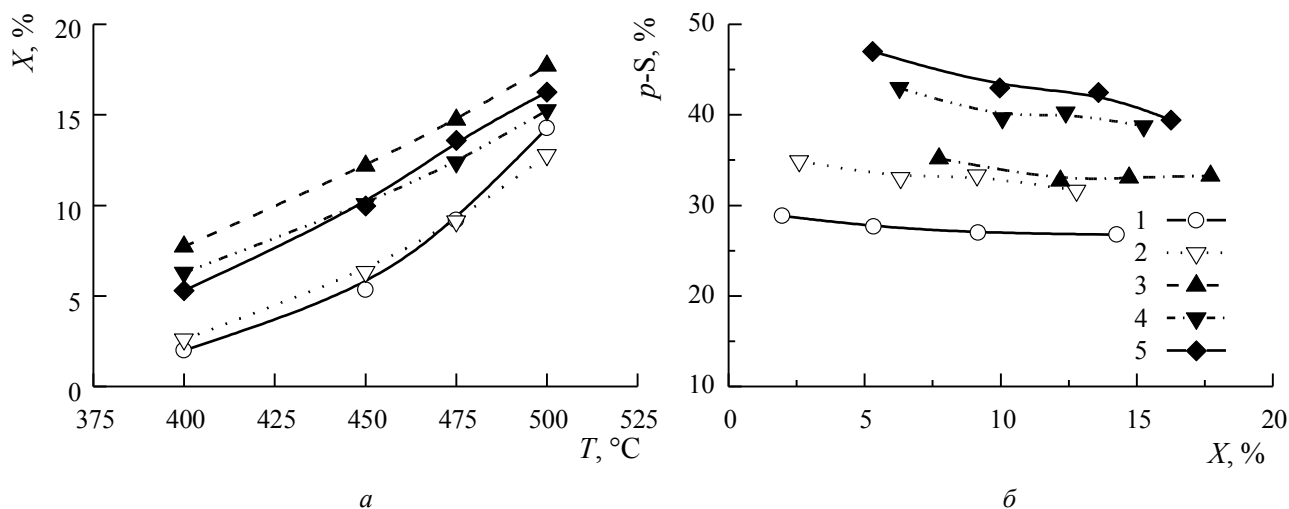


Рис. 4. Температурна залежність конверсії толуолу X (а) і залежність *para*-селективності p -S від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами 1-гептену за 500 °C: 1 – вихідний зразок, 2 – 50 імпульсів, 3 – 75 імпульсів, 4 – 150 імпульсів, 5 – 200 імпульсів

грозомітності молекули *трет*-бутилбензолу – ароматичний кокс може не лише обмежувати простір всередині каналів, а й ізолювати там окремі ділянки, і внаслідок вилучення з участі в реакції цих “формселективних” ділянок позитивний вплив закоксування нівелюватиметься як для активності, так і для селективності.

Нарешті, останній випробований нами вуглеводень – 1-гептен – має подвійний зв'язок у молекулі, що повинно посилювати коксування. Виходячи з величини кінетичного діаметра його молекул (таблиця), можна прогнозувати утворення коксу на основі 1-гептену головним чином всередині пор катализатора. Проте, зважаючи на високу реакційну здатність молекул олефіну, слід очікувати також часткової дезактивації зовнішньої поверхні мікрочасточок.

Конверсія толуолу (рис. 4, а) після 50 поданих імпульсів 1-гептену залишається незмінною, а після подачі наступних 25 імпульсів різко зростає. Але при доведенні загального числа імпульсів до 100, очевидно, коксу вже стає забагато – через високу здатність олефіну до коксування така кількість імпульсів дезактивує занадто багато активних центрів, і в міру подальшого коксування конверсія дещо зменшується й далі залишається на одному рівні.

Para-селективність катализатора (рис. 4, б), на відміну від конверсії, не має екстремальної залежності від кількості поданих імпульсів, а навпаки, демонструє чітку тенденцію до збільшення й сягає від рівноважного значення для вихідного зразка до 40–50 % для зразків, закоксованих 150–200 імпульсами. Позитивний вплив модифікування цим вуглеводнем, на нашу думку, зумовлений переважно звуженням внутрішньокристалічних каналів унаслідок коксування. Особливо це стосується зменшення розмірів їхніх перетинів і (або) вхідних отворів. Меншу роль відіграє дезактивація кислотних центрів зовнішньої поверхні цеолітичних мікрочасточок.

Отже, в результаті ізолювання активних центрів зовнішньої поверхні цеолітичних мікрочасточок коксовими відкладеннями, утвореними грозомітними ароматичними молекулами (агенти – *m*-ксилол, частково *трет*-бутилбензол), не отримано селективного щодо *n*-ксилолу катализатора диспропорціонування толуолу. При переході до закоксування внутрішнього об'єму пор (1-гептен) досягнуто *para*-селективності 50 %, а отже, запорукою ефективної селективності є застосування як коксувальних агентів олефінових вуглеводнів. Висунуто також припущення, що при закоксуванні вище від певного рівня кокс починає сприяти перебігу реакції й виступає співкатализатором, унаслідок чого разом із *para*-селективністю зростає і конверсія толуолу. Встановлено специфічний вплив природи коксувальних агентів на активність і селективність отриманих катализаторів диспропорціонування толуолу. Для з'ясування механізму цього впливу в кожному окремому випадку необхідно мати інформацію про реакції коксування і продукти цих реакцій.

Автори щиро вдячні старшому науковому співробітнику кандидату хімічних наук О.І. Оранській і провідному інженеру Ю.І. Горнікову (ІХП ім. А.А. Чуйко НАН України) за проведення рентгенофазового аналізу водневої форми вихідного цеоліту.

1. Bauer F., Karge H.G., *Mol. Sieves.*, 2007, **5**, 249–364.
2. Guisnet M., Costa L., Ribeiro F.R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **305**, 69–83.
3. Müller S., Liu Y., Vishnuvarthan M. et al., *J. Catal.*, 2015, **325**, 48–59.
4. Lakiss L., Ngoye F., Canaff C. et al., *Ibid.*, 2015, **328**, 165–172.
5. Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г.,

- Патриляк Л.К., Патриляк К.И., *Вісн. НАУ*, 2009, **38** (1), 150–156.
6. Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охрименко М.В., Патриляк Л.К., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2009, **45** (3), 185–189.
7. Патриляк К.И., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охрименко М.В., Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Манза І.А., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 48–51.
8. Sejka J., Zilkova N., Wichterlova B. et al., *Zeolites*, 1996, **17**, 265–271.
9. Fang L.Y., Liu S.B., Wang I., *J. Catal.*, 1999, **185**, 33–42.
10. Bauer F., Chen W.H., Zhao Q. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2001, **47**, 67–77.
11. Bauer F., Chen W.-H., Ernst H. et al., *Ibid.*, 2004, **72** (1–3), 81–89.
12. Bauer F., Chen W.H., Bilz E. et al., *J. Catal.*, 2007, **251**, 258–270.
13. Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 1–19.
14. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559–614.
15. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
16. Atlas of Zeolite Structures, [WWW документ], <http://www.iza-structure.org/>.
17. Guisnet M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **182–183**, 367–382.

Надійшла до редакції 30.05.2016 р.

Селективация закоксованием *in situ* цеолита H-MFI как катализатора диспропорционирования толуола

Ю.Г. Волошина, А.П. Пертко, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-70-93*

На закоксованных *in situ* агентами различной природы катализаторах H-MFI микроимпульсным методом определена эффективность *para*-диспропорционирования толуола. Закоксованием внутреннего объема пор олефиновым углеводородом линейной структуры достигнута *para*-селективность 50 %. Изоляцией активных центров внешней поверхности цеолитных микрокристаллов коксовыми отложениями, образованными крупными ароматическими молекулами, не получен селективный к *n*-ксилолу катализатор диспропорционирования толуола. Высказано предположение, что при закоксовании выше определенного уровня кокс начинает способствовать протеканию реакции, выступая сокатализатором, вследствие чего вместе с *para*-селективностью растет и конверсия толуола. Установлено специфическое влияние природы коксующих агентов на активность и селективность полученных катализаторов диспропорционирования толуола.

Selectivation by coking *in situ* of H-MFI zeolite as a catalyst of toluene disproportionation

Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko, A.V. Yakovenko, S.V. Kononov, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
50, Kharkiv's'ke shosse, 02160 Kyiv; Tel.: (044) 559-70-93*

Efficiency of toluene *para*-disproportionation has been determined by a micro pulse technique on H-MFI catalysts coked *in situ* by agents of various nature. 50 % *para*-selectivity has been achieved by inner pore volume coking with linear olefinic hydrocarbon. We haven't obtained the catalyst of toluene disproportionation that is selective to *para*-xylene by isolating active sites of the external surface of zeolite microcrystals using coke deposits formed by large aromatic molecules. It has been assumed that under coking above the defined level coke starts to promote the reaction acting as a co-catalyst. As a result of this process, toluene conversion increases together with *para*-selectivity. A specific effect of the nature of coking agents on the activity and selectivity of the resulting catalysts of toluene disproportionation has been determined.

Двухслойные ленты для ремонта локальных повреждений защитных покрытий трубопроводов

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

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-66-47

Разработаны научные основы промышленного получения материалов для ремонта локальных повреждений трубопроводов. Проанализированы закономерности нестационарных режимов охлаждения исходных полимеров, предложены соотношения, связывающие геометрию двухслойной ленты, расходы ингредиентов, скорость вытяжки и величину участка стабильного формирования исходного рукава ленты, найдены оценки диапазона рациональных величин скорости вытяжки. В промышленных условиях наработаны ремонтные материалы и устранены локальные повреждения изоляции 280 погонных метров труб диаметром 219 мм и 530 мм. Использование оригинальных материалов позволяет отказаться от разогрева тела трубы до 110–130 °С, существенно сокращает время ремонта и дает возможность восстановить характеристики поврежденных участков защитного покрытия до уровня требований ДСТУ 4219-2003.

В ходе нанесения защитного покрытия, транспортировки, строительно-монтажных работ, процесса эксплуатации часто имеют место локальные повреждения изоляции труб. Особую актуальность имеет выборочный ремонт изоляции действующих трубопроводов без прекращения транспорта продуктов. В ряду известных методов ремонта [1, 2] следует выделить способ [3], исключающий потребность в разогреве тела трубы до 110–130 °С. Способ сводится к последовательному нанесению на поврежденный участок изоляции трубопровода оригинальной грунтовки ГТК-09 [4] при 10–30 °С, заполнению, в случае сквозного повреждения, каверны адгезивом КРА-09 [4, 5], наложению двухслойной ленты (адгезив–ПЭВД марки 153-10К) и, наконец, ее усадки при температуре 110–120 °С. Получение двухслойной ленты с умеренной усадкой, комплекта ремонтных материалов является определяющим для реализации способа [3].

К числу управляющих воздействий при формировании двухслойной ленты следует отнести степень раздува, скорость вытяжки рукава, массовый расход материалов основы и адгезива ленты, условия отверждения полимеров. Были предложены соотношения, связывающие геометрию ленты, скорость ее вытяжки и расходы ингредиентов. Так, принимая, что D_1 и D_3 диаметры наружной и внутренней стороны рукава, ρ_1 – плотность полиэтилена, δ_1 – толщина его слоя, расход полиэтилена, как функция скорости вытяжки двухслойной ленты W , может быть найден из соотношения

$$G_1 = \frac{\pi}{4} [D_1^2 - (D_1 - 2\delta_1)^2] \cdot W \rho_1 = \pi (D_1 \delta_1 - \delta_1^2) \cdot W \rho_1 \quad (1)$$

Аналогично можно показать, что расход адгезива

$$G_2 = \pi \cdot (D_3 \delta_2 + \delta_2^2) \cdot W \rho_2, \quad (2)$$

где: δ_2 – толщина слоя адгезива, ρ_2 – его плотность.

Исходя из уравнений (1), (2) и очевидных соотношений $\delta_1 = 0,16 - \sqrt{0,0256 - 0,0003462 G_1 / W}$; $\delta_2 = -0,1586 + \sqrt{0,02515 + 0,0003317 G_2 / W}$ была построена диаграмма для оперативного определения G_1 и G_2 , рис. 1. Рассматривалась степень раздува $K = 1,2$ ($D_1 = 0,324$), суммарная толщина ленты $D = \delta_1 + \delta_2 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ м, $\rho_1 = 920$ кг/м³, $\rho_2 = 960$ кг/м³.

Алгоритм вычисления зависимостей $G_1 = f_1(W)$ и $G_2 = f_2(W)$ в терминах MATLAB R12 имеет вид: `[W,G] = meshgrid(30:10:100, 10:10:100); dell = (0,16-sqrt(0,0256- 0.0003462 * G1. / W)) *1000; A=0.5:0.1:1.1; [C,h]=contour(W,G1,dell,A); Grid on Clabel(C,h) xlabel('G1,kg/h'). [W,G2]= meshgrid(30:10:100, 10:10:100); del2=(0.1586+ sqrt(0.02515 + 0.0003317 *G2./W)) * 1000; B=0.3:0.1:0.9; [C,h]=contour(W,G2,del2,B); grid on Clabel(C,h) xlabel('W,m/h') Ylabel('G2,kg/h').` Определение расходов полиэтилена и адгезива сводится к заданию скорости вытяжки $W_{\text{зад}}$, толщин слоев δ_1 и δ_2 и нахождению ординат точек пересечения линии $\delta_i = f_i(W)$ с линией $W_{\text{зад}} = \text{const}$, рис. 1. Выбор произвольных значений G_i при фиксированной скорости вытяжки W или случайных W при неизменных расходах приведет к искажению геометрии рукава, а в отдельных случаях и увеличению усадочности двухслойной ленты.

Из диаграммы следует, что при заданных δ_i определяющую роль играет скорость вытяжки W . Актуально определение области ее рациональных значений. Нижняя граница W может быть задана возможностью фор-

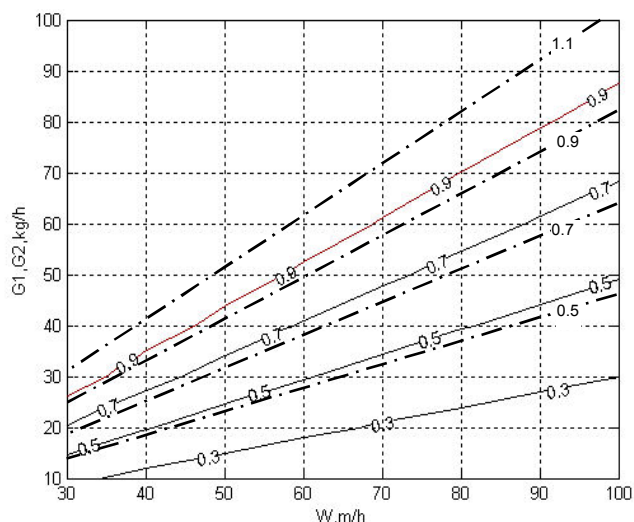


Рис. 1. Диаграмма для определения расходов ПЭВД 153-10К (- · -) и адгезива КРА-09 (—) при различных δ_1 и δ_2

мирования двухслойной ленты толщиной $1,4 \cdot 10^{-3}$ м при малых расходах $G = f(W)$, а также чисто экономической целесообразностью, сопоставлением затрат на производство и собственно его производительностью. Установлено, что для линии ЛРП 90/90-500 это 40–50 кг/час ($30 \leq W \leq 35$ м/час; $20 \leq G_1 \leq 23$ кг/час; $20 \leq G_2 \leq 24$ кг/час). Оценка верхней границы W может быть получена из условия обеспечения когезионной прочности расплава полимеров на участке от устья формирующей головки до линии кристаллизации.

Рассмотрим изменение температуры в нестационарных условиях формирования двухслойной ленты. С учетом того, что $\delta_i \ll D_1$ стенка рукава может быть представлена как неограниченная плоская пластина толщиной D с начальной температурой T_0 , мгновенно помещенная в среду с температурой T_c . При условии теплообмена по закону Ньютона (граничное условие третьего рода) уравнение теплопроводности совместно с начальным и граничным условием имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} &= a \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2} & T(x, 0) &= T_0 \\ \lambda \frac{\partial T(d, \tau)}{\partial x} &= \alpha [T(d, \tau) - T_c] \\ \lambda \frac{\partial T(-d, \tau)}{\partial x} &= -\alpha [T(-d, \tau) - T_c] \end{aligned} \quad (3)$$

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

В общем виде решение уравнений (3) будет [6]:

$$T(x, \tau) = T_0 - (T_0 - T_c) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin(m_n)}{m_n + \sin(m_n) \cdot \cos(m_n)} \times \right.$$

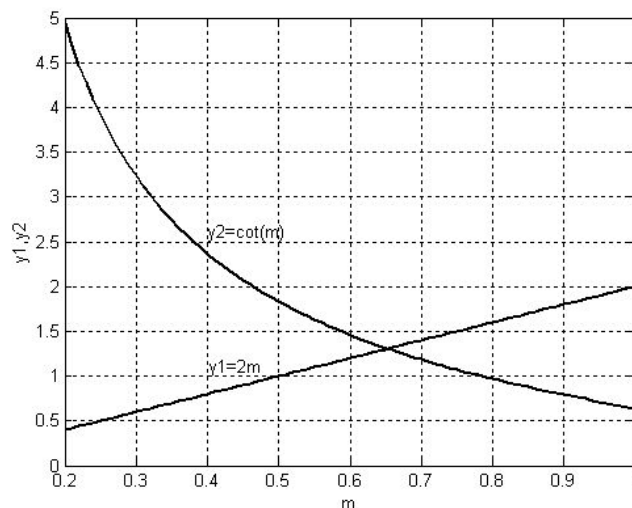


Рис. 2. Определение первого корня уравнения $\text{ctg}(m) = m\lambda/\alpha d$

$$\times \cos(m_n \frac{x}{d}) \exp(-m_n^2 \frac{a}{d^2} \tau) \quad (4)$$

аргументы m_n являются корнями уравнения

$$\text{ctg}(m) = m\lambda / \alpha d. \quad (5)$$

С учетом принудительного охлаждения на стадии раздува рукава ($\alpha = 100$ Вт/(м²·К)), теплофизических свойств двухслойной ленты ($\lambda = 0,28$ Вт/(м·К); $a = 12 \cdot 10^{-8}$ м²/с) и $D = 1,4 \cdot 10^{-3}$ м графически были определены корни уравнения (5): $m_1 = 0,645$ (рис. 2); $m_2 = 3,293$; $m_3 = 6,361$. Для наиболее неблагоприятных условий ($x = 0$ – середина образца, $\tau = 1$ с – практически момент его погружения в среду с температурой T_c) были определены и сопоставлены слагаемые уравнения (4). Оказалось, что слагаемые, начиная со второго (рассчитанные на базе соответственно m_2 и m_3), существенно меньше первого ($1,0415 > -0,045$ и $\gg 0,002$), и, как и все последующие, могут быть опущены при расчете температуры стенки рукава. Иначе, оправдан анализ выражения (4) в виде:

$$\begin{aligned} T(x, \tau) &= T_0 - (T_0 - T_c) \cdot [1 - 1,0684 \times \\ &\times \cos(460,7x) \cdot \exp(-\frac{m_1^2 a}{d^2} \tau)] \end{aligned} \quad (6)$$

Расчет температур по соотношению (6) показал, что на протяжении длительного (с позиции формирования ленты) времени (от 1 до 20 с) в стенке рукава имеет место существенный градиент температур, рис. 3. Это делает невозможным расчет температур, используя соотношение $T(\tau) = T_0 + (T_0 - T_c) \cdot \exp(-m^2 a \tau / d^2)$, полученное при анализе формирования экструдированного защитного покрытия на базе ГТК-09 и КРА-09: в десятки раз отличается время достижения заданного состояния рукава и изоляции трубы.

Критерием, определяющим максимальное значение скорости вытяжки, может служить длина стабильного бездефектного участка расплавов полимеров от устья

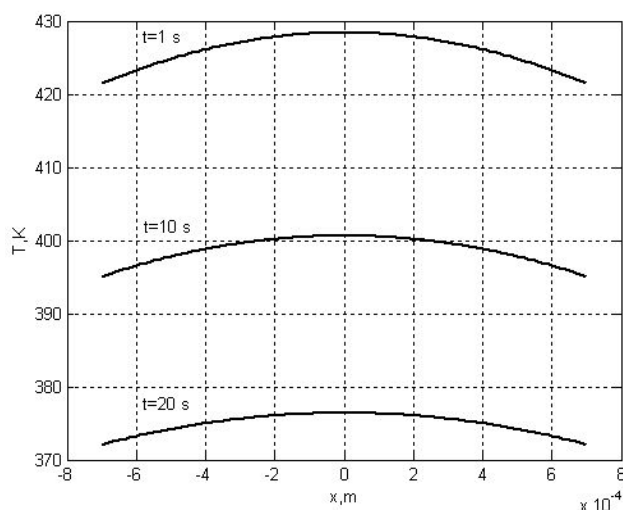


Рис. 3. Распределение температур по толщине стенки рукава

головки до линии кристаллизации. Оправдана оценка длины этого участка как продольной координаты расплава рукава с температурой поверхности ($x = 0,7 \cdot 10^{-3}$ м), равной температуре отверждения расплавов полимеров T_k . Из уравнения (6) следует, что

$$W = -\frac{m_1^2 a}{d^2} \cdot \left[\ln \left(\frac{1}{1,0684} \cdot \frac{T_k - T_c}{T_0 - T_c} \right) \right]^{-1} \cdot L \quad (7)$$

Граница стабильных режимов формирования ленты была определена экспериментально – найдено, что при $L > 0,7 \dots 0,8$ м имеет место деформация рукава. С определенным запасом было принято, что $L_{\max} \leq 0,6$ м.

Принимая $T(0,7 \cdot 10^{-3}, \tau) = T_k = 353$ К; $m_1 = 0,645$; $a = 12 \cdot 10^{-8}$ м²/с; $d = 1,4 \cdot 10^{-3}$ м; $T_0 = 423$ К; $T_c = 293$ К; $L = L_{\max} = 0,6$ м, из выражения (7) нашли, что верхняя граница скорости вытяжки составляет ~ 65 м/час.

Получение двухслойной ленты для ремонта повреждений защитных покрытий осуществлялось на соэкструзионной линии ЛРП 90/90-500 АОЗТ “Укркомунсервис” (рис. 4). В качестве базовых полимеров при получении ленты был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 153-10к и клей-расплав КРА-09 [3]. С учетом характеристик ингредиентов были установлены температурные режимы экструзии, табл. 1.

Опираясь на выявленный диапазон рациональных скоростей вытяжки, было принято $W = 50$ м/час. С помощью диаграммы (рис. 1) были найдены расходы полиэтилена $G_1 = 32,7$ кг/час, и адгезива $G_2 = 33,8$ кг/час при соотношении их толщин 1 : 1. Производи-

тельность установки – 66,5 кг/час. За счет принудительного охлаждения воздухом ($T_c = 293$ К) температура расплавов снижалась с 413–423 до 353 °С. Было определено расстояние от устья соэкструзионной головки до линии кристаллизации $L_s = 0,43–0,48$ м. Расчет по формуле (7) дает близкий результат $L = 0,4576$ м.

Полученный результат, а также эксперименты при скорости вытяжки 40 м/час (погрешность до 12 %) свидетельствуют о состоятельности построенной на достаточно общих исходных посылах модели, уравнения (1, 2, 7), целесообразности ее использования при расчете взаимосвязи между скоростью вытяжки, расходами ингредиентов, геометрией ленты в условиях устойчивого (без деформаций, разрыва сплошности, потери когезионной прочности) состояния экструдата.

Была изготовлена опытная партия двухслойной ленты в количестве 360 кг толщиной $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ м. Усадка ленты не превышала 10 %. Лента была использована при ремонте поверхностных и сквозных повреждений заводского полиэтиленового покрытия НПП “Укртрубоизол” и покрытия “Термизол”.

В случае незначительных (до $20 \cdot 10^{-4}$ м²) повреждений (сдиры, царапины, вмятины) ремонт осуществляли путем плавления стренг КРА-09 с последующим разглаживанием размягченного полимера до толщины базового покрытия (стренги адгезива получали путем продавливания через фильеру диаметром $0,5 \cdot 10^{-3}$ м). При сквозном повреждении площадью $\sim 60 \cdot 10^{-4}$ м² зачищенную зону дефекта грунтовали ГТК-09, сушили до состояния “на отлип” (30–40 с), заполняли клеем-расплавом, нагревали до размягчения, устанавливали заплату из двухслойной ленты и усаживали ее феном или пламенем газовой горелки. Процесс завершали при выделении из-под заплаты адгезива.

Были исследованы адгезионные и диэлектрические характеристики отремонтированных участков покрытия, их стойкость в условиях катодной поляризации, табл. 2.

Табл. 2 свидетельствует, что использование предложенных грунтовок, адгезива и двухслойной ленты позволяет без предварительного разогрева тела трубы восстановить характеристики участков поврежденной изоляции до уровня требования ДСТУ 4219-2003, практически снимает угрозу перегрева базового покрытия, образования прожогов и отслоения.

Были разработаны технические условия ТУ У 20.05-035563790-009:2014 “Комплект изоляционных

Таблица 1. Температурные режимы

Ингредиент	Температура по зонам червячных прессов, К					Температура расплавов в соэкструзионной головке, К		Температура плавления ингредиентов, К
	I	II	III	IV	V	На входе	На выходе	
ПЭВД 153-10К	353	403	413	423	443	443–448	413–423	376–383
КРА-09	343	373	403	413	423			361–363

Таблица 2. Свойства поврежденных участков после ремонта изоляции

Показатель	Ремонт сквозных дефектов заводской полиэтиленовой изоляции на трубах диаметром 530 мм						Норма по ДСТУ 4219
	Экструдированное покрытие НПП “Укртрубоизол” толщиной 2,2 мм			Покрытие на основе термусадачных материалов “Термизол” толщиной 2,0 мм			
1. Адгезия к загрунтованной стали при температуре 20 °С, Н/мм	8,6	8,8	9,2	9,0	8,7	9,1	Не менее 7,0
2. Адгезия к заводскому полиэтиленовому покрытию при температуре 20 °С, Н/мм	7,5	7,2	7,6	7,5	7,0	7,4	Не менее 5,0
3. Адгезия к загрунтованной стали после 1000 часов выдержки в воде при температуре 20 °С, Н/мм	7,0	7,2	7,3	7,4	7,2	7,1	Не менее 5,0
4. Адгезия к заводскому полиэтиленовому покрытию после 1000 часов выдержки в воде при температуре 20 °С, Н/мм	5,3	5,6	5,9	5,2	5,8	5,0	Не менее 3,5
5. Радиус отслоения покрытия при катодной поляризации при температуре 20 °С, мм	2,6–3,3						Не более 11,0
6. Диэлектрическая сплошность. Отсутствие пробоя электрическим током при напряжении 5 кВ/мм толщины	Выдерживает						Выдерживает

материалов для ремонта мест повреждений заводского полиэтиленового покрытия” и “Технологическая инструкция процесса ремонта локальных повреждений изоляционных покрытий”. Используя изготовленные ремонтные материалы, в условиях ПАО “Укргазстрой” были отремонтированы сквозные дефекты изоляционного экструдированного покрытия на 180 пог. м труб диаметром 219 мм и 530 мм и на 100 пог. м труб диаметром 530 мм с покрытием лент “Термизол”. Отре-



Рис. 4. Линия ЛРП 90/90-500

монтированные участки по своим физико-механическим и защитным свойствам отвечали требованиям современных нормативных документов ДСТУ 4219-2003 “Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии” и ТУ У 20.05-03563790-009: 2014 “Комплект изоляционных материалов для ремонта мест повреждений заводского полиэтиленового покрытия”.

В ходе проведения ремонтных работ полиэтиленовых покрытий заводской изоляции установлено, что предложенные материалы и способ их применения для восстановления поврежденной изоляции, особенно в трассовых условиях, позволяет существенно снизить энергозатраты и время ремонта.

1. Середницький Я., Банахевич Ю., Драгілев А., *Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопровідному транспорті*, Львів, ТзОВ “Сплайн”, 2004, 276.

2. Гольдфарб А.Я., *Коррозия ТНГ*, 2 (10), 2008.

3. Пат. України № 106003, Спосіб локального і вибіркового ремонту ізоляційного покриття сталевих трубопроводів в заводських і трасових умовах. Л.М. Шкарапута, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова, Бюл. № 13, 2014.

4. Пат. України № 98216. Ізоляційне екструдоване поліетиленове покриття для антикорозійного захисту сталевих трубопроводів, що наноситься за енергозберігаючою технологією. Л.М. Шкарапута, В.П. Кухар, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова, А.О. Губернік, Бюл. № 8, 2012.

5. Шкарапута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова

І.П., *Каталіз і нефтехімія*, 2012, (20), 52–57.

6. *Handbook of heat transfer*, 3rd ed, Ed. by M. Warren, Rohsenow Jams P. Harnett and I. Young, New York, NY, Mc Craw-Hill, 1997.

7. Шкарапуґа Л.М., Митрохіна Л.Л., *Каталіз і нефтехімія*, 2007, (150), 63–66.

Поступила в редакцію 28.09.2016 г.

Двошарові стрічки для ремонту локальних ушкоджень захисних покриттів трубопроводів

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

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-66-47*

Розроблено наукові засади промислового виробництва матеріалів для ремонту локальних пошкоджень трубопроводів. Проаналізовано закономірності нестационарних режимів охолодження вихідних полімерів, запропоновано співвідношення, що зв'язують геометрію двошарової стрічки, витрати інгредієнтів, швидкість витяжки та величину ділянки стабільного формування вихідного рукава стрічки. Знайдено оцінку діапазону раціональних величин швидкості витяжки. У промислових умовах напрацьовано ремонтні матеріали і усунуто локальні пошкодження ізоляції на 280 погонних метрах труб діаметром 219 мм і 530 мм. Використання оригінальних матеріалів дозволяє відмовитися від розігріву труби до 110–130 °С, істотно скорочує час ремонту і дає можливість відновити характеристики пошкоджених ділянок захисного покриття до рівня вимог ДСТУ 4219-2003.

Double tape for repairing local damage protective coatings of pipelines

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

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Ukraine, 02160 Kyiv, Kharkiv highway, 50; Tel.: (044)559-66-47*

The scientific bases of the industrial production of materials for repairing local damage to pipelines have been developed. The patterns of transient regimes of starting polymers cooling have been analyzed. The interrelations between geometry of the two-layer tape, cost of the ingredients, drawing speed and area of the site of stable formation of the original tape sleeve, estimation of range of the drawing speed rational values have been found. The repair materials have been tried and tested and local insulation damages of 280 running meters of pipes with diameter of 219 mm and 530 mm have been repaired in an industrial environment. The use of original materials enables to avoid the need to heat the pipe to 110–130 °C, significantly cuts repair time and makes it possible to restore the characteristics of the damaged portions of the protective coating to meet requirements of DSTU 4219-2003.

Синергічні суміші основ Манніха з їх солями – ефективні інгібітори корозії нафтогазового устаткування

В.П. Конюшенко, В.А. Бортишевський, Р.В. Корж

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044)559-98-90
e-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua

Синтезовано похідні основ Манніха з алкілфенолів і вторинних амінів. Виготовлені сполуки у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей з органічними й мінеральними кислотами у співвідношенні 2 : 1 випробувано як інгібітори корозії нафтогазового устаткування. Встановлено, що застосування синергічних сумішей похідних основ Манніха як інгібіторів корозії дає можливість істотно порівняно з промисловим аналогом підвищити антикорозійну стійкість нафтогазового устаткування, забезпечити ефективний захист сталі від сірководневої корозії та загальмувати швидкість водненасичення сталі за підвищеної температури. Синтезовані інгібітори корозії за концентрації 50 мг/л і вищої повністю пригнічують життєдіяльність сульфатвідновлювальних бактерій й запобігають мікробіологічній корозії сталі.

Нафтовидобувна і нафтопереробна галузі щорічно зазнають значних збитків з причини руйнування устаткування внаслідок корозії [1]. Найчастіше відмови устаткування стаються за спільної дії таких чинників корозії, як високомінералізоване середовище, сірководень, сульфатвідновлювальні бактерії (СВБ), висока температура. Тому розробці ефективних інгібіторів корозії приділяють значну увагу [2, 3]. Ефективними інгібіторами корозії є основи Манніха, які вирізняються високими захисними властивостями як за звичайної, так і за підвищеної температури [4]. Проте для захисту устаткування в корозійнонебезпечних середовищах за підвищеної температури частіше застосовують основи Манніха у формі четвертинних амонієвих солей [5, 6].

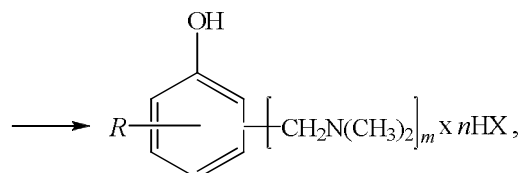
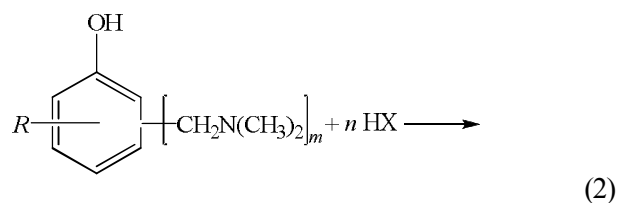
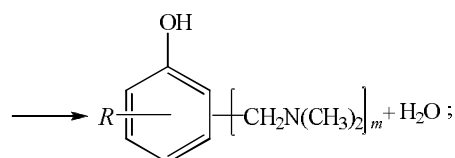
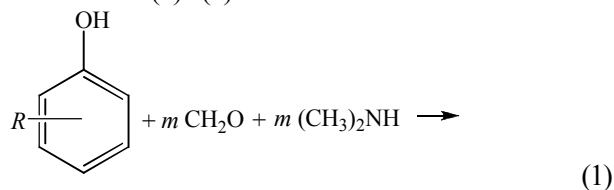
Раніше [7] методом поляризаційного опору було встановлено, що амінометильні похідні алкілфенолів у вигляді їх сумішей із хлор-гідратами, що входять до складу антикорозійних покриттів продуктопроводів, активно гальмують швидкість підплівкової корозії. При цьому синергічний ефект досягається за співвідношення амін : хлоргідрат = 2 : 1.

Метою цього дослідження було виготовлення й випробування синергічних сумішей основ Манніха з їхніми солями, які придатні для застосування за підвищеної температури як інгібітори корозії сталі, а також як бактерициди у двофазних середовищах, що містять сірководень спільно з вуглекислим газом і СВБ.

Препаративні методики

Основи Манніха синтезували за відомою методикою взаємодією ароматичних оксисполук із формальдегідом та амінами з наступною обробкою продуктів

реакції мінеральною або карбоною кислотою з виключенням стадії ідентифікації амінометильних похідних за схемами (1) і (2):



де R – H, OH, CH₃; X – Cl, NO₃, PO₄, залишок олеїнової кислоти або синтетичних жирних кислот (СЖК) фракції C₁₇–C₂₀; m = 2–3, n = m/3.

Конденсацію проводили в два прийоми. Спочатку змішували за кімнатної температури еквімолярні кількості водних розчинів формальдегіду (37%) та диме-

тиламіну (30 %). Виготовлений розчин за інтенсивного перемішування добавляли в попередньо нагрітій до 50–60 °С алкілфенол. Реакція відбувалась протягом 4–5 год за температури 60 °С і атмосферного тиску. Олійний шар відділяли, промивали водою і центрифугували. Одержані продукти були в'язкими масло- або каучукоподібними масами від жовтого до коричневого кольору з температурою плавлення 5–45 °С. Виділені продукти помірно розчинні в ароматичних вуглеводнях, добре розчинні в диметилформаміді та сульфолані, нерозчинні у воді, спиртах, аліфатичних вуглеводнях та ацетоні. Солі амінометильних похідних алкілфенолів одержували обробкою останніх концентрованою мінеральною або попередньо нагрітою карбоною кислотою, з таким розрахунком, щоб третина аміногруп перейшла в сіль, тобто число n у рівнянні (2) дорівнювало 3.

Методи випробувань

Синтезовані продукти випробувані в лабораторних умовах за підвищеної температури як інгібітори сірководневої корозії сталі та бактерицидів у двофазних середовищах типу вуглеводень-електроліт, які містили сірководень разом із вуглекислим газом і СВБ, згідно з відомими методиками [8, 9].

Для порівняльних випробувань за двофазне середовище обрано нафту Гнідинцівського нафтового родовища (об'єднання "Укрнафта"), що містить 35 % пластової води. Остання має такі фізико-хімічні показники: густина – 1,1022 г/см³, рН 7,3, загальна мінералізація – 148 г/л, вміст іонів Cl^- – 90,4 г/л, SO_4^{2-} – 1, HCO_3^- – 0,058, Ca^{2+} – 6,1, Mg^{2+} – 1,4, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ – 49,4 г/л. Вміст H_2S в середовищі становив 200 мг/л, CO_2 – 5 %.

Синтезовані інгібітори корозії порівняно з відомим промисловим аналогом випробували за такими пока-

зниками:

- визначення захисної дії інгібіторів корозії,
- оцінювання впливу на водненасичення сталі,
- оцінювання адсорбційних властивостей плівок інгібіторів корозії на сталевій поверхні,
- вплив на життєдіяльність СВБ.

Оскільки більшість синтезованих інгібіторів малорозчинні у воді та й вуглеводнях, інгібітори у випробувальне середовище вводили у вигляді 0,05%-го розчину в сульфолані.

Захисна дія інгібіторів корозії

Ефективність захисної дії інгібіторів корозії визначали гравіметричним методом, що ґрунтується на вимірюванні різниці мас контрольних металевих пластин до і після експозиції в корозійному середовищі [8]. Випробування проводили на металевих пластинах зі сталі "Д", з якої виготовлене промислове устаткування. Підготовлені відповідно до наведеної методики зразки розміром 50 x 50 x 3 мм занурювали в посудину, що закривалась, в якій циркулювала рідина (двофазне середовище) з агресивними компонентами. Швидкість руху рідини становила 0,5 м/с, тривалість випробувань – 6 год, температура – 98–100 °С. Через 6 год зразки виймали, промивали, просушували і зважували.

Захисну дію інгібіторів корозії визначали за втратою маси контрольними зразками за відсутності й наявності у випробувальному середовищі інгібіторів корозії. Абсолютна похибка гравіметричного методу вимірювання швидкості корозії для лабораторних вимірювань дорівнює $\pm 6\%$.

Отримані експериментальні дані стосовно впливу синтезованих інгібіторів корозії на швидкість корозії сталі та їх захисної дії наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Швидкість корозії та захисний ефект відомого й синтезованих інгібіторів корозії

Назва інгібітора корозії	Концентрація, мг/л	Швидкість корозії, г/м ²	Захисний ефект, %
Без інгібітора корозії	—	7,52	—
Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	50	3,29	56,2
	100	1,72	77,1
	150	1,05	86,0
Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметил-амінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	50	0,30	96,0
	100	0,21	97,5
	150	0,18	97,0
Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	50	0,25	96,6
	100	0,20	97,3
	150	0,17	97,7
Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	50	0,28	96,25
	100	0,18	97,6
	150	0,125	98,3
1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламіно-метил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	50	0,245	96,7
	100	0,20	97,3
	150	0,19	97,5
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	50	0,26	96,5
	100	0,19	97,5
	150	0,175	97,7

Таблиця 2. Вплив відомого й синтезованих інгібіторів корозії на процес водненасичення сталі за підвищеної температури (98–100 °С)

Назва інгібітора корозії	Число скручувань дрових зразків зі сталі до їх руйнування
Без інгібітора корозії	20
Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	36
Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметил-амінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	56
Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	52
Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	57
1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламіно-метил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	58
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	54

Із наведених результатів випливає, що всі синтезовані за реакцією Манніха сполуки у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей забезпечують ефективний захист сталі в корозійно активному середовищі за підвищеної температури. При цьому ефективність синтезованих інгібіторів вища за ефективність інгібітора АНП-2 в середньому в 1,5 раза. Ефективність усіх синтезованих інгібіторів корозії за підвищеної температури збігається в межах похибки дослідів.

Швидкість водненасичення сталі

Вплив синтезованих інгібіторів корозії на швидкість водненасичення сталі оцінювали за зміною механічних властивостей зразків після витримування їх в агресивному середовищі за наявності інгібітора корозії та без нього [8]. Вимірювання проводили на установці К-5 за числом скручувань дрових зразків із сталі 10 до їх руйнування. Попередньо дрові зразки витримували в двофазних середовищах упродовж 200 год за температури 98–100 °С. Швидкість обертання зразків – 60 об/хв, навантаження – 1,2 кгс, робоча довжина зразків – 100 мм. Результати випробувань наведено в табл. 2.

Вони вказують на те, що всі синтезовані інгібітори корозії ефективно гальмують водненасичення сталі за підвищеної температури і переважають при цьому інгібітор корозії АНП-2 в 1,4–1,5 раза. Ефективності окремих синтезованих інгібіторів корозії відрізняються в межах похибки дослідів.

Адсорбційні властивості плівок

Адсорбційні властивості плівок синтезованих інгібіторів корозії на сталевій поверхні визначали згідно з методикою [8] за зміною контактної різниці потенціалів за постійного струму в агресивному середовищі, що містить інгібітори корозії. Адсорбцію інгібіторів корозії в двофазних середовищах, насичених H_2S , вивчали на електродах із площею поверхні $0,5 \text{ см}^2$ за температур 20, 50, 90 °С. Результати випробувань наведено в табл. 3. Із наведених даних випливає, що всі синтезовані інгібітори корозії, додані в корозійне середовище, значно змінюють контактну різницю потенціалів і при цьому переважають інгібітор корозії АНП-2 в середньому в 3 рази за 20 °С та в 3–4 рази – за 90 °С.

Таким чином, за результатами експериментальних даних, наведених у табл. 1–3, можна зробити висновок, що синтезовані інгібітори корозії за своїми захисними властивостями за підвищеної температури значно переважають промисловий інгібітор корозії АНП-2, ефективніше впливають на зниження водненасичення сталі, а також утворюють міцніші адсорбційні плівки на сталевій поверхні, які захищають метал від сірководневої корозії.

Вплив на життєдіяльність сульфатвідновлювальних бактерій

Синтезовані інгібітори корозії випробувано як засоби для пригнічення життєдіяльності СВБ за методиками, наведеними в публікаціях [8, 9]. Відповідно до них, як корозійне середовище застосовували 3%-й розчин $NaCl$, насичений H_2S до 100 мг/л (стандартне середовище) та двофазне середовище типу вода–нафта, відібране з нафтової свердловини (24 % нафти, 76 % води). Мікробіологічну корозію оцінювали за наявністю СВБ у середовищі (за індексом активності). Повну відсутність СВБ характеризував індекс активності, що дорівнює нулю. Кількість СВБ, небезпечну з погляду зараження нафтових шарів і розвитку мікробіологічної корозії, характеризував індекс активності, рівний 100. Результати випробувань наведено в табл. 4.

Наведені дані засвідчують, що синтезовані інгібітори корозії, на відміну від інгібітора корозії АНП-2, гальмують процес життєдіяльності СВБ навіть за незначної концентрації – 10–20 мг/л, а за концентрації 50 мг/л і вище життєдіяльність СВБ пригнічується повністю, що запобігає мікробіологічній корозії сталі.

Таким чином, з результатів випробувань, наведених в табл. 1–4 випливає, що за концентрації синтезованих інгібіторів 50 мг/л повністю пригнічується життєдіяльність СВБ і забезпечується високий ступінь захисту сталі в двофазному середовищі, що містить сірководень.

Дослідження виконували упродовж 2010 р на замовлення ДП “Чорноморнафтогаз” щодо ефективного антикорозійного захисту підводного переходу через оз. Донузлав, магістрального газопроводу Глібовка – Сім-

Таблиця 3. Визначення адсорбційної здатності інгібіторів корозії за зміною контактної різниці потенціалів

Назва інгібітору корозії	Температура середовища, °С	Контактна різниця потенціалів, %
Без інгібітора корозії	20	0,061
	50	0,032
	90	0,011
Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	20	0,18
	50	0,08
	90	0,05
Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметил-амінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	20	0,28
	50	0,25
	90	0,21
Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	20	0,30
	50	0,24
	90	0,20
Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	20	0,33
	50	0,26
	90	0,22
1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламіно-метил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	20	0,32
	50	0,28
	90	0,19
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	20	0,25
	50	0,23
	90	0,18

ферополь – Севастополь під час його капітального ремонту та у зв'язку з освоєнням газового родовища “Штормове” на шельфі Чорного моря. Водне середовище оз. Донузлав характеризується високою корозій-

ною активністю, спричиненою життєдіяльністю СВБ. Так, попередня бітумна ізоляція підводного переходу майже повністю втратила захисні властивості протягом 2 років. Тому під час капітального ремонту цього пере-

Таблиця 4. Вплив інгібіторів корозії на пригнічення життєдіяльності сульфатвідновлюючих бактерій

Середовище	Назва інгібітору корозії	Концентрація інгібітору, мг/л	Індекс активності СВБ
Стандартне	Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	10	100
		20	100
		50	90
		100	70
	Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	10	20
		20	10
		50	0
		100	0
	Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0

Закінчення табл. 4

Двофазне (24 % нафти, 76 % пластової води)	Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	10	100
		20	100
		50	95
		100	80
	Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	10	20
		20	10
		50	0
		100	0
	Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	10	15	
	20	5	
	50	0	
	100	0	

ходу для ізоляції зони зварних стиків труб із заводською поліетиленовою ізоляцією було застосовано розроблену в ІБОНХ НАН України термореактивну мастику, до складу якої входив один з описаних у цій роботі інгібіторів корозії [10]. Його також застосовано при освоєнні названого вище газового родовища. Дослідна партія розробленого інгібітору корозії виготовлена на Київському заводі "РІАП".

Висновки

Встановлено, що застосування як інгібіторів корозії похідних основ Манніха у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей у співвідношенні 2 : 1 дає змогу істотно порівняно з промисловим аналогом підвищити антикорозійну стійкість вуглецевої сталі, з якої виготовляють нафтогазове устаткування, а саме:

- всі синтезовані за реакцією Манніха сполуки у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей забезпечують ефективний захист сталі від корозії за підвищеної температури;

- синтезовані інгібітори корозії ефективно гальмують водненасичення сталі за підвищеної температури та утворюють міцніші адсорбційні плівки на сталевій поверхні, які захищають метал від сірководневої корозії;

- синтезовані інгібітори корозії за концентрації 50 мг/л та вищої повністю пригнічують життєдіяльність СВБ, що запобігає мікробіологічній корозії сталі.

1. Garverick Linda. *Corrosion in the petrochemical industry Materials Park, Ohio: ASM International, 1995.*

2. A multi-branched Mannich base corrosion inhibitor and preparation method thereof. *Pat. US 20140296575 A1.*

3. Mannich-base inhibitor for decalcification, preparation method and application thereof. *Pat. US 20130256602 A1.*

4. Yadav M., Sumit Kumar, Yadav P.N., *J. Chem.* – Vol. 2013, 2013.

5. Use of quaternised alkylamine as additive in fuels and lubricants *Pat. EP 2604674 A1, 2013.*

6. *Pat. EP 791291 A1, Pat. WO 201308770 A1, Pat. CN 104114682 A, 2014.*

7. Конюшенко В.П., Скубин В.К.. Антикорузіонная грунтовка, *Пат. РФ № 2307142, Опубл. 27.09.2007/ Бюл. № 27.*

8. ДСТУ 9.101:2004 Єдина система захисту від корозії та старіння.

9. Корозія металів та сплавів. DIN EN ISO 9226-2012. DIN 10329:2006. Труби сталеві для берегових та морських трубопроводів (ФРН).

10. Конюшенко В.П., Климчук В.М. Композиція мастики термореактивної, *Пат. України № 98437. Опуб. 10.05.2012, бюл. № 9.*

Надійшла до редакції 26.01.2016 р.

Синергические смеси оснований Манниха с их солями – эффективные ингибиторы коррозии нефтегазового оборудования

В.П. Конюшенко, В.А. Бортышевский, Р.В. Корж

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины;
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-98-90
e-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua*

Синтезированы производные оснований Манниха из алкилфенолов и вторичных аминов. Полученные соединения в виде синергических смесей свободных аминов и их солей с органическими и минеральными кислотами в соотношении 2 : 1 испытаны в качестве ингибиторов коррозии нефтегазового оборудования. Установлено, что применение синергических смесей производных оснований Манниха в качестве ингибиторов коррозии позволяет существенно по сравнению с промышленным аналогом повысить антикоррозионную устойчивость нефтегазового оборудования, обеспечить эффективную защиту стали от сероводородной коррозии и затормозить скорость наводороживания стали при повышенной температуре. Синтезированные ингибиторы коррозии при концентрации 50 мг/л и выше полностью угнетают жизнедеятельность сульфатвосстановительных бактерий и предупреждают микробиологическую коррозию стали.

Synergic mixtures of Mannich bases with their salts as efficient corrosion inhibitors for oil-and-gas equipment

V.P. Konyushenko, V.A. Bortyshevskiy, R.V. Korzh

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
50, Kharkivs'ke shosse, 02160 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 559-98-90,
E-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua*

Mannich base derivatives have been synthesized from alkylphenols and secondary amines. The resulting compounds in the form of synergistic mixtures of the free amines and their salts with organic and inorganic acids in 2 : 1 ratio have been tested as corrosion inhibitors for oil and gas equipment. It has been found that the use of synergistic mixtures of derivatives of Mannich bases as corrosion inhibitors can significantly improve – as compared with a commercial analogue – corrosion resistance of oil and gas equipment, can provide effective protection of steel from hydrogen sulfide corrosion and retard the steel hydrogenation at elevated temperature. The synthesized corrosion inhibitors at concentration of 50 mg/L or higher completely inhibit SRB activity and prevent microbiological corrosion of steel.

Виробництво метил-трет-амілового етеру на основі фракції легкого бензину каталітичного крекінгу

Н.М. Манчук¹, О.В. Посадська²

¹Національний авіаційний університет,
Україна, 03680 Київ, пр. Космонавта Комарова, 1;

²ПАТ “Укрнафтохімпроект”,
Україна, 04655 Київ, Кудрявський узвіз, 5-Б

Розглянуто технологію синтезу метил-трет-амілового етеру на основі фракції легкого бензину каталітичного крекінгу, що містить ізоамілени, і метанолу. Наведено результати проектування технології виробництва метил-трет-амілового етеру ПАТ “Укрнафтохімпроект” для ПАТ “Лінік” (Лисичанський НПЗ).

Нафтопереробна промисловість є одним із найбільших платників податків до державного бюджету України. Проте для підтримання та розвитку цієї галузі в попередні роки не існувало Урядової програми, незважаючи на мільярди доларів іноземних інвестицій, що були залучені деякими виробниками. У результаті лише Кременчуцький НПЗ і Шебелинський ГПЗ працювали в 2013–2015 рр.

Як відомо, автомобільні бензини – одні з основних і найскладніших багатокомпонентних моторних палив. Для їх одержання використовують комплекс високотехнічних процесів первинної і вторинної переробки нафти, а також різного роду добавки і присадки, що поліпшують деякі експлуатаційні характеристики бензинів [1]. Виробництво бензинів з октановим числом не менш як 95, що відповідає вимогам екологічних класів 4 і 5, без використання кисневмісних компонентів практично неможливе [2].

Нині найчастіше застосовують такі оксигенати: алкіл-трет-бутилові етери – продукти взаємодії ізобутану зі спиртами: метиловий (МТБЕ), етиловий (ЕТБЕ), а також ізоаміленів з метанолом (МТАЕ). В Західній Європі річне виробництво паливних етерів становить 5568 тис. т, у тому числі: МТБЕ – 2799, ЕТБЕ – 2262, МТАЕ – 507 тис. т.

Дедалі більший інтерес в світі проявляється до МТАЕ як альтернативи МТБЕ [3–5] у зв'язку із заборною застосування останнього на бензиновому ринку США. В Україні МТАЕ не виробляється і не виробляється до цього часу.

Провідна роль у поглибленні переробки нафти відведена каталітичному крекінгу. Потужність цього процесу на Лисичанському НПЗ досягає 2,2 млн т/рік за сировиною, його розвиток супроводжується збільшенням виходу легких алкенових вуглеводнів, що містяться у відхідних газах і легкому бензині. Пряме викорис-

тання алкеновмісних потоків для виготовлення товарного бензину призводить до зниження стабільності останнього [1].

Алкеновмісні потоки доцільно залучати в хімічне перероблення з метою отримання екологічно чистих високооктанових компонентів, до яких належать кисневмісні сполуки, так звані оксигенатні присадки до бензинів. Крім того, алкени, отримані в результаті каталітичного, термічного крекінгу, коксування, піролізу, широко використовують у процесах алкілування і полімеризації для одержання ізомерних вуглеводнів, що слугують високооктановими компонентами бензинів. Оксигенатні присадки – спеціально синтезовані високооктанові кисневмісні сполуки, що кардинально поліпшують екологічні характеристики бензинів. Як оксигенати можна застосовувати спирти – від метилових до бутилових, їх етери, а також інші похідні, по можливості такі, що містять третинний атом карбону.

Вимоги нових національних стандартів ДСТУ 4839-2007, що введені в дію на території України з 1 січня 2011 р., відповідають за показниками якості стандарту Євро-4.

Схема переробки нафти на існуючих установках ПАТ “Лінік” непридатна для переробки усього потенціалу компонентів бензину на автомобільні бензини, які б відповідали ДСТУ 4839-2007 (Бензини автомобільні підвищеної якості. Технічні умови). Для вирішення проблеми з якістю бензинів у схему переробки нафти підприємства планують включити виробництво МТАЕ, що характеризується октановим числом за дослідницьким методом (ОЧ_{ДМ}) – 112 і октановим числом за моторним методом (ОЧ_{ММ}) – 99. На Лисичанському НПЗ є незавантажена установка з гідроочищення дизельного палива ЛЧ-24/2000, блок 200, на території якого заплановано виробництво МТАЕ, з

Таблиця 1. Характеристика бензинової фракції виробництва МТАЕ

Найменування і показник технічної характеристики, одиниці вимірювання	Сировина 1 (низькосірчиста)		Сировина 2 (високосірчиста)		Примітка
	Початок циклу	Кінець циклу	Початок циклу	Кінець циклу	
1. Легкий бензин каткрекінгу					Надходить з блоку селективного гідроочищення бензину каткрекінгу
1.1. Розгін за ASTM 86:					
-температура початку кипіння не вище, °С	18	13	14	14	
- 10% об. переганяється при температурі, не вище, °С	36	36	31	32	
- 30% об. переганяється при температурі, не вище, °С	39	39	34	35	
- 50% об. переганяється при температурі, не вище, °С	43	43	36	36	
- 70% об. переганяється при температурі, не вище, °С	60	60	40	40	
- 90% об. переганяється при температурі, не вище, °С	66	67	49	55	
- температура кінця кипіння, не вище, °С	88	92	64	64	
1.2. Вміст сірки, не більше, ppm мас.	35	35	10	10	
1.3. Густина при 15°С, г/см ³	0,662	0,663	0,643	0,644	

використанням при цьому наявного обладнання.

Метою реконструкції установки ЛЧ-24/2000 під процес виробництва МТАЕ є:

- вдосконалення технологічної схеми виробництва;
- підвищення якості товарних бензинів;
- поліпшення технічних характеристик пічного обладнання, що дасть змогу зменшити викиди забруднень в атмосферу.

Сировиною блоку МТАЕ слугує гідроочищений легкий бензин, що надходить із блока 100 селективного гідроочищення бензинової фракції каталітичного крекінгу, і метиловий спирт (ДСТУ 3057-95).

Характеристику бензинової фракції каталітичного крекінгу наведено в табл. 1.

Синтез МТАЕ здійснюють на каталізаторі AMBERLYST 15WET сильноокислотному (активні центри – сульфокислоти). Це іонообмінна смола на основі співполімерів стиролу і дивінілбензену.

Проект реконструкції блока 200 установки ЛЧ-24/2000 гідроочищення дизельного палива під процес виробництва МТАЕ розроблений ПАТ “Укрнафтохімпроект”.

Технологічна схема, відповідно до базового проекту компанії “Ахенс”, передбачає можливість експлуатації блока з виробництва МТАЕ за двома варіантами:

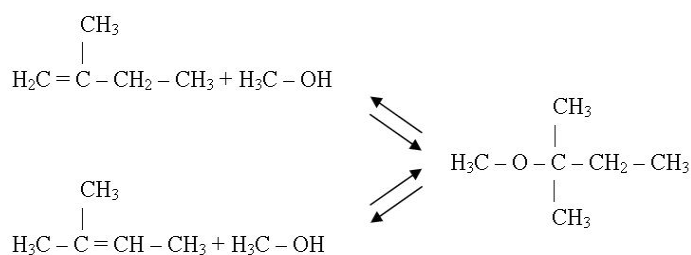
- “Помірна конверсія”, двореакторна схема для забезпечення ступеня конверсії 76 %;
- “Висока конверсія”, триреакторна схема для досягнення ступеня конверсії 92 %.

За першим варіантом можливе виробництво високооктанового компонента бензин + МТАЕ з масовою часткою МТАЕ ~ 15,6 %, за другим варіантом – високооктанового компонента МТАЕ з масовою часткою МТАЕ ~ 39 %.

Реконструкція блока здійснюється в умовах діючого підприємства; продуктивність установки за сировиною – 574 тис. т/рік, сировиною блока МТАЕ є гідро-

очищений легкий бензин (розгін легкого бензину каталітичного крекінгу за ASTM 86) і метанол (марка А, ДСТУ 3057-95); каталізатором слугує AMBERLYST 15WET сильноокислотний.

Синтез МТАЕ ґрунтується на реакції етерифікації реакційноздатних ізоаміленів (2-метил-1-бутену і 2-метил-2-бутену) метанолом на каталізаторі AMBERLYST 15WET:



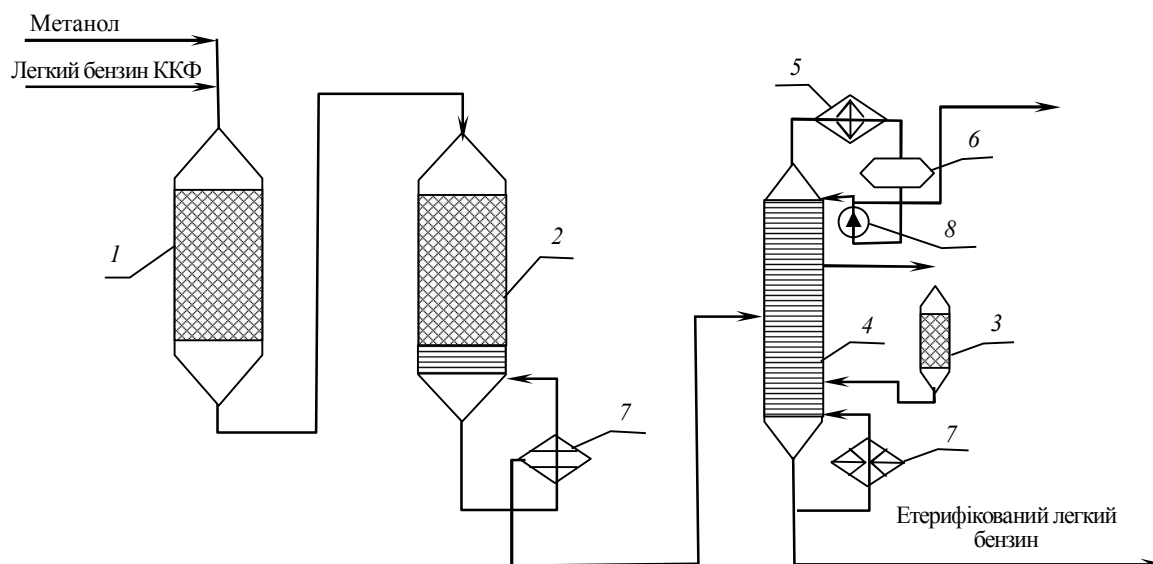
Поряд з цими двома паралельними реакціями етерифікації відбувається ізомеризація 2-метил-1-бутену з одержанням 2-метил-2-бутену за схемою



Реакційноздатні С₆-компоненти перетворюються на С₆-етери:

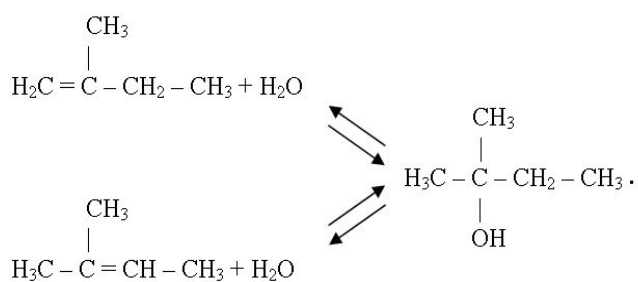
- 2-метил-1-пентен → 1,1-диметилбутилметиловий етер;
- 2-метил-2-пентен → 1,1-диметилбутилметиловий етер;
- 3-метил-цис-2-пентен → 1,1-диметилбутилметиловий етер;
- 2-етил-1-бутен → 2-метокси-2,3-диметилбутан;
- 1-метилциклопентен → 1-метокси-1-метилциклопентан.

Під час синтезу МТАЕ відбуваються три основні реакції:



Принципова технологічна схема етерифікації легкого бензину каталітичного крекінгу: 1–3 – реактори; 4 – ректифікаційна колона; 5 – конденсатор-холодильник; 6 – рефлюксний резервуар; 7 – кип'ятильник; 8 – насос

1. Гідратація ізоаміленів до *трет*-амілового спирту:



Утворення *трет*-амілового спирту залежить від вмісту води в легкому бензині каткрекінгу і метанолу, а також від перебігу побічної реакції дегідратації метанолу. *Трет*-аміловий спирт утворюється в незначних кількостях і не впливає на якість готового продукту.

2. Дегідратація метанолу з утворенням диметилового етеру і води:



Диметилловий етер утворюється в незначних кількостях і не впливає на якість готового продукту.

3. Димеризація ізоаміленів з одержанням діізоаміленів. Вони утворюються в незначних кількостях і не впливають на якість готового продукту.

З 2-пентену й метанолу утворюються побічні продукти: 2-метоксипентан і пентановий спирт; результатом приєднання метанолу до дієнових вуглеводнів є метоксиметилбутени, метоксициклопентени, метоксипентени.

Основні параметри технологічного процесу – температура, тиск, молярне співвідношення ізоаміленів / метанол.

За низької температури посилюється конверсія ізоаміленів і мінімізуються побічні реакції, проте знижується і швидкість реакції етерифікації. Тому темпера-

туру процесу підтримують наскільки можливо низькою, щоб за оптимальних швидкостей реакції досягти необхідного ступеня перетворення ізоаміленів. Робоча температура процесу етерифікації становить 50–90 °С.

Тиск не впливає на реакцію етерифікації, проте його підтримують на високому рівні, щоб реакція відбувалась у рідкій фазі. Проведення процесу за зниженого тиску може призвести до появи парових зон усередині реактора, що, в свою чергу, спричинить недостатній контакт сировини з каталізатором. Робочий тиск у реакторах підтримують в межах: у першому – 1,44–1,39, у другому і третьому – 1,21–1,16 МПа.

Конверсія ізоаміленів посилюється зі збільшенням молярного співвідношення метанол/ізоамілені за сталої температури. До того ж збільшення молярного співвідношення метанол/ізоамілені мінімізує побічні реакції, а саме – димеризацію ізоаміленів. Проте занадто висока концентрація метанолу негативно впливає на швидкість реакції утворення МТАЕ. Оптимальне співвідношення метанол/ізоамілені знаходиться в межах 1,6–2,0.

Процес відбувається в реакторах із нерухомим шаром каталізатора, що працюють у режимі висхідного потоку.

Сировина, що подається на етерифікацію, має бути очищена від дієнових вуглеводнів за допомогою селективного гідрування, а також від сірчистих сполук і сірководню для захисту каталізатора від дезактивації. На рисунку наведено принципову технологічну схему етерифікації легкого бензину каталітичного крекінгу (ККФ).

Легкий бензин з установки каталітичного крекінгу в суміші з метанолом надходить у реактори етерифікації 1 і 2, що працюють послідовно. У реакторах підтримується склад реакційної суміші, близький до термодина-

Таблиця 2. Характеристика високооктанових компонентів бензину на основі метил-трет-амілового етеру

Найменування, показник технічної характеристики, одиниця вимірювання	Варіант 1		Варіант 2		Примітка
	Початок циклу	Кінець циклу	Початок циклу	Кінець циклу	
1. Високооктановий компонент бензину "бензин+МТАЕ"					Використовують як компонент при змішуванні товарних бензинів
1.1. Молекулярна маса, кг/кмоль	81	81	75	75	
1.2. Густина за робочих умов, кг/м ³	660	660	630	630	
1.3. Кінематична в'язкість за робочих умов, сСт	0,39	0,39	0,38	0,38	
1.4. Масова частка МТАЕ, %	15,61	15,56	5,31	5,34	
2. Високооктановий компонент бензину "МТАЕ"					Те саме
2.1. Молекулярна маса, кг/кмоль	–	–	97	97	
2.2. Густина за робочих умов, кг/м ³	–	–	725	725	
2.3. Кінематична в'язкість за робочих умов, сСт	–	–	0,5	0,5	
2.4. Масова частка МТАЕ, %	–	–	39,68	38,96	

мічно рівноважного. Ступінь перетворення реакційно-здатних *i*-C₅ в етери становить 60–70 %, *i*-C₆–30–40 %, *i*-C₇–20 %.

Після реакторів реакційна суміш надходить у ректифікаційну колону 4. Вгорі колони відбирають надлишок метанолу і вуглеводні C₄–C₆, з куба колони – етери і вуглеводні C₇ + вищі.

З метою підвищення ступеня перетворення ізомерних алкенів із ректифікаційної колони 4 з відповідної тарілки відбирають бічний відгін, який надходить у додатковий реактор 3. Реакційна суміш з нього повертається в куб колони.

Ступінь перетворення метанолу досягає 99 %. Ректифікаційна колона 4 забезпечує чітке розділення реакційної суміші. У кубі колони вміст метанолу становить 0,01 %, цей продукт можна подавати на компаундування, тобто приготування товарного бензину. В дистилаті колони міститься 6 % метанолу, але так як кількість дистилату незначна, то в розрахунку на легкий бензин його вміст не перевищує 0,2 %. Тому верхній продукт також без оброблення надходить на компаундування або відводиться з установки.

У результаті етерифікації легкого бензину його октанове число зростає на 2–3 пункти, в ньому зменшується вміст алкенів, що дає значний економічний ефект.

Характеристику основних продуктів блоку МТАЕ наведено в табл. 2.

Витрати сировини, матеріалів, енергоресурсів на 1 т високооктанової присадки вказано в табл. 3.

Отже, на НПЗ можна отримати весь об'єм кисневмісних сполук для виготовлення перспективних сортів бензину. В разі застосування такого бензину зменшу-

ються викиди в атмосферу парів вуглеводнів при заправці автомобіля, при застосуванні етерифікованого бензину вихлоп двигуна буде чистішим, що позитивно позначиться на екологічній ситуації.

На думку фахівців, переобладнання законсервованих раніше установок (якими є установка ЛЧ-24/2000, блок 200 ПАТ "Лінік") обійдеться значно дешевше, ніж будівництво нових.

Реконструкція блока здійснюється в умовах діючого підприємства під процес виробництва МТАЕ. Його одержують з ізопентанів (2-метилбутену-1 і 2-метилбутену-2), що містяться в бензинах каталітичного крекінгу і піролізу. Концентрація ізопентенів у бензинах каталітичного крекінгу, який відбувається в псевдозрідженому шарі, значно перевищує вміст ізобутенів (сировини для виробництва МТБЕ), що створює передумови для надійного сировинного забезпечення виробництва МТАЕ.

Розроблено проект ПАТ "Украфтохімпроект" із виробництва високооктанового компонента бензину на

Таблиця 3. Показники процесу

Витрати на 1 т присадки	Значення
1. Високооктановий компонент МТАЕ:	
1.1. Легкий бензин каткрекінгу, т	2,356
1.2. Метиловий спирт, т	0,0041
1.3. Каталізатор, кг на кожний реактор	0,415
1.4. Водень, т	0,0022
1.5. Промивна вода, т	0,00049
1.6. Водяна пара, т	1,2
1.7. Електроенергія, кВт·год	35

основі МТАЕ потужністю 574 тис. т/рік за сировиною. Діапазон стійкості експлуатації – 60–110 %. Режим роботи – безперервний. Міжремонтний цикл роботи – 3 роки (8760 год/рік).

Вирішено важливе технічне завдання, що має практичне значення: розроблено проект реконструкції установки ЛЧ-24/2000, блока 200 для виробництва високооктанового бензину на основі МТАЕ. На легкий бензин фракції каткрекінгу припадає 90 % алкенів, що містяться в бензинах, вироблених на НПЗ. Перероблення цього бензину на установках етерифікації дасть змогу підвищити вміст у бензині етерів на 60 %, збільшити октанове число і тим самим зменшити вміст ароматичних і алкенових вуглеводнів у сумарному фонді бензину НПЗ.

Експерти стверджують, що до 2030 р. споживання МТБЕ на світовому ринку зменшиться до 64 %, а ЕТБЕ і МТАЕ – становитиме 36 %.

1. Золотарев А.С., Кузнецов С.Е., Левинбук М.И., *Мир нефтепродуктов*, 2013, (8), 8–10.

2. Онойченко С.Н., *Применение оксигенатов при производстве современных автомобильных бензинов*, Москва, Техника, 2003.

3. Стряхилева М.Н., Смирнов В.А., Шляпников А.М., *Мир нефтепродуктов*, 2008, (3), 9–12.

4. Стряхилева М.Н., Крылова Г.П., Чаплин Д.Н. и др., Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1988, (9), 72.

5. Беспалов В.П., *Техническая информация по технологиям производства высокооктановых эфиров ОАО “Ярсинтез”*, Ярославль, 2010.

Надійшла до редакції 26.09.2014 р.

Производство метил-*трет*-амилового эфира на основе фракции легкого бензина каталитического крекинга

Н.М. Манчук¹, О.В. Посадская²

¹Национальный авиационный университет,
Украина, 03680 Киев, пр. Космонавта Комарова, 1;

²ПАО “Укрнефтехимпроект”,
Украина, 04655 Киев, Кудрявский спуск, 5-Б

Рассмотрена технология синтеза метил-*трет*-амилового эфира на основе фракции легкого бензина каталитического крекинга, содержащего изоамилены, и метанола. Приведены результаты проектирования технологии производства метил-*трет*-амилового эфира ПАО “Укрнефтехимпроект” для ПАО “Линик” (Лисичанский НПЗ).

Production of *tert*-amyl methyl ether based on light catalytic cracked gasoline fraction

N.M. Manchuk¹, O.V. Posads'ka²

¹National Aviation University,
Ukraine, 03680 Kyiv, Cosmonaut Komarov Ave., 1;

²PAT “Ukrneftekhimprojekt”,
Ukraine, 04655 Kyiv, Kudryavsky descent, 5-B

The article deals with technology of *tert*-Amyl methyl ether synthesis on the basis of isoamylenes-containing light catalytic cracked gasoline fraction and metanol. The paper covers the outputs of *tert*-Amyl methyl manufacturing technology design that has been accomplished by PAT “Ukrnaftokhimproect” for PAT “Linik” (Lisichansky NPZ).

Переестерифікація соняшникової олії бутанолом

С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов

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

Проведено переестерифікацію соняшникової олії *n*-бутиловим спиртом в інтервалі молярних співвідношень спирт/олія 3–6 за температур від –18 до +18 °С. Показано, що за вказаних умов при молярних співвідношеннях спирт/олія 4–6, виходи естерів перевищують 90 %, а в оптимальних умовах досягають кількісних величин.

Виробництво біодизельного палива для України на сьогодні є дуже актуальним питанням як з точки зору екології, так і з точки зору енергетичної незалежності держави [1].

Біодизель, як відомо, є сумішшю естерів жирних кислот (ЕЖК), які одержують переважно переестерифікацією тригліцеридів аліфатичними спиртами. Відмова від використання токсичного та біоневідновлювального метанолу з орієнтацією на етанол та бутанол може зробити сировину даного процесу повністю відновлювальною. Виробництво етилового спирту для України є традиційним і налагоджено на низці підприємств. Процес же синтезу біобутанолу у світі викликає все більший інтерес дослідників та промисловості. Його одержують у суміші з етанолом та ацетоном в результаті біосинтезу з використанням бактерій сімейства *Clostridia* [2]. Незначне переоснащення наявних спиртових заводів цілком могло б забезпечити випуск дешевшого за етанол біобутанолу (*n*-бутанолу) [3].

Бутилові ЕЖК порівняно з метиловими мають низку переваг: кращі змащувальні властивості [4], вищі цетанові числа [5], менша густина [5], нижчі температури застигання [6, 7] та вища стабільність до окиснення [7].

Переважає більшість досліджень, присвячених лужній переестерифікації тригліцеридів бутиловим спиртом, проведена при підвищених температурах (60–117 °С) [8–11], хоча зустрічаються роботи, в яких процес реалізовано і при 20 °С [12, 13].

Раніше [14, 15] нами було встановлено можливість здійснення лужної переестерифікації тригліцеридів ріпакової олії бутиловим спиртом при кімнатній та нижчих температурах, а також спостережено суттєвий

вплив наявності навіть незначної кількості води в реакційній суміші на вихід цільових продуктів [16–18].

Метою даної роботи було одержання бутилових естерів на основі соняшникової олії з використанням лужного катализатора при кімнатній та понижених температурах.

Для синтезу використовували хімічно чистий *n*-бутиловий спирт (ГОСТ 6006), олію соняшкову рафіновану дезодоровану виморожену марки “П” виробництва ПрАТ “Дніпропетровський олійноекстракційний завод” (ДСТУ 4492:2005) та гідроксид калію (ч.д.а., ГОСТ 24363).

Жирнокислотний склад олії та вміст естерів у одержаних зразках було визначено хроматографічно (Agilent 7890A, капілярна колонка HP-5 30 м / 0,32 мм / 0,25 мкм) згідно з методикою європейського стандарту EN14103 з використанням метилгептадеканоату в якості внутрішнього стандарту. Вміст пальмітинової (C16:0), олеїнової (C18:1), лінолевої (C18:2) та ліноленової (C18:3) кислот у олії склав 7,0; 66,5; 20,0 та 5,2 % відповідно.

Переестерифікацію соняшникової олії проводили в присутності гідроксиду калію, який попередньо змішували з бутиловим спиртом. Для видалення води, що утворюється паралельно з бутилатом калію, використовували метод Діна–Старка.

В першій серії дослідів умови переестерифікації були наступними: вміст КОН у реакційній суміші – 1,8 % мас. від олії, молярні співвідношення спирт/олія – 3,0–6,0, температура 18±1,5 °С, час – 10 хв. В табл. 1 зведено основні параметри проведених за даних умов синтезів.

Продукти реакції самочинно розділялись в резуль-

Таблиця 1. Переестерифікація соняшникової олії бутанолом за кімнатної температури

Показник	Значення показників для зразків:						
	1	2	3	4	5	6	7
Молярне співвідношення спирт/олія	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Вихід гліцеринового шару, % мас. від загальної кількості зразка	0	1,3	1,5	5,2	5,6	5,1	4,1
Вміст естерів у естеровому шарі, %мас.	75,8	75,5	88,2	83,0	77,3	77,4	72,9
В'язкість естерового шару при 40 °С, мм ² /с	10,44	9,37	6,04	4,91	4,94	4,73	4,42
Вихід естерів, % мас.	83,8	84,2	98,8	95,5	91,3	94,1	92,6

Таблиця 2. Переестерифікація соняшникової олії бутанолом за температури $-18 \pm 1,5$ °C

Показник	Значення показників для зразків:	
	8	9
Час реакції, хв	30	10
Вихід гліцеринового шару, % мас. від загальної кількості зразка	8,0	7,7
Вміст естерів у естеровому шарі, % мас.	77,2	78,2
В'язкість естерового шару при 40 °C, мм ² /с	4,15	4,09
Вихід естерів, % мас.	92,1	93,2

таті відстоювання на верхній – естеровий та нижній – гліцериновий шари в усіх проведених дослідах окрім першого зі співвідношенням спирт / олія – 3,0. У дослідах 2 та 3 (співвідношення 3,5 та 4,0) вихід гліцеринового шару дуже низький, очевидно, відбулося лише часткове його відділення. Як результат в'язкість одержаного естерового шару висока – 6,04–10,44 мм²/с. В решті дослідів (4–7) спостережено близькі виходи гліцеринового шару, що складають 4,1–5,6 % мас. Високі виходи естерів (> 90 %) одержано в інтервалі мольних співвідношень 4,0–6,0. Кінематична в'язкість естерового шару закономірно спадає з ростом мольного співвідношення спирт/олія, що пов'язано з більшим вмістом у ньому залишкового бутанолу.

Для другої серії дослідів було обрано від'ємну температуру проведення переестерифікації (-18 °C), яку забезпечували криостатуванням у суміші крига–хлорид натрію. Для переестерифікації було обрано молярне співвідношення спирт/олія 5,6, яке входить до інтервалу оптимальних значень, встановлених для синтезу за кімнатної температури. Вміст КОН був ідентичним – 1,8 % мас. від олії. Олію, бутилат калію та бутанол попередньо охолоджували до ($-18 \pm 1,5$) °C, після чого додавали одержану суміш у олію. Реагенти перемішували 10 та 30 хв. Після закінчення реакції продукти відстоювали за кімнатної температури. В обох дослідах досягнуто доволі високих виходів бутанолових естерів (табл. 2) та самочинного розділення продуктів на естеровий і гліцериновий шари. Причому зменшення часу синтезу до 10 хв. не призвело до падіння виходу естерів.

Відділені після самочинного розшарування бутанолові естери (зразок 6) додатково очищували від гліцерину та інших забрудників. Спочатку під вакуумом за 90 °C видаляли залишковий спирт. Після чого відбувалося додаткове відділення гліцеринового шару (близько 6 % мас. від залишку без спирту). Одержаний естеровий шар піддавали вакуумній перегонці (залишковий тиск 0,1–0,5 мм рт. ст.) з відбором фракції з температурами кипіння 196–205 °C. Перегнані бутанолові естери соняшникової олії мали температуру застигання -26 °C. Кі-

нематична в'язкість за 40 °C – 5,20 мм²/с – є дещо вищою за показники в'язкості для метилових естерів (3,5–5,0 мм²/с за ДСТУ 6081:2009).

Таким чином, при проведенні переестерифікації соняшникової олії бутанолом за кімнатної температури оптимальними є молярні співвідношення спирт/олія 4,5–6,0, в межах яких досягаються як високі виходи естерів, так і самочинне розділення суміші продуктів. Пониження температури переестерифікації до -18 °C суттєво не впливає на вихід продукту.

1. Рожко А.О., *Економічне співробітництво України та ФРН у сфері відновлюваних та нетрадиційних джерел енергії*, Тернопіль, Новий колір, 2011.

2. Najafpour G.D., *Biochemical Engineering and Biotechnology*, Elsevier, 2015.

3. Демидов І.Н., Садик М.Ш., *Вісник НТУ «ХПІ»*, 2012, (39), 108–116.

4. Хайруднов І.Р., Жирнов Б.С., Сидрачєва І.І., Теляшев Э.Г., *Пат. РФ № 2426770*, опубл. 20.08.2011, бюл. № 23.

5. Sánchez M., Bergamin F., Peña E. et al., *Fuel*, 2015, **143**, 183–188.

6. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renewable Energy*, 2015, **75**, 805–807.

7. El-Boulifi N., Sánchez M., Martinez M., Aracil J., *Industrial Crops and Products*, 2015, **69**, 244–250.

8. Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N. et al., *Biore-source Technology*, 2001, **80**, 53–62.

9. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2009, **88**, 605–612.

10. Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., *Fuel*, 1987, **66**, 1372–1378.

11. Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M., Gapes R., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000, **77**, 275–280.

12. Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1986, **63**, 1375–1380.

13. Zhou W., Woocock D.G.B., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, **83** (12), 1041–1045.

14. Зубенко С.О., Патриляк Л.К., *Каталіз і нефтехімія*, 2014, (23), 46–48.

15. Zubenko S.O. *Каталіз і нефтехімія*, 2014, (23), 99.

16. Zubenko S.O., Patrylak L.K., *Каталіз і нефтехімія*, 2015, (24), 87–89.

17. Зубенко С.О., Охріменко М.В., Патриляк Л.К. та ін., *Пат. України на корисну модель № 108271*, опубл. 11.07.2016, бюл. № 13.

18. Зубенко С.О., Охріменко М.В., Патриляк Л.К., та ін., *Заявка на патент України на винахід № a201600404*, 18.01.2016.

Перезэтерификация подсолнечного масла бутанолом

С.А. Зубенко, Л.К. Патриляк, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов

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

Проведена перезэтерификация подсолнечного масла *n*-бутиловым спиртом в интервале молярных соотношений спирт / масло 3–6 при температуре от –18 до +18 °С. Показано, что при указанных условиях при молярном соотношении спирт / масло 4–6, выходы эфиров превышают 90 %, а в оптимальных условиях достигают количественных величин.

The transesterification of sunflower oil with butanol

S.O. Zubenko, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko, S.V. Kononov

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

The transesterification of sunflower oil with *n*-butanol in the range of alcohol / oil molar ratios 3–6 at temperature from –18 to +18 °C has been carried out. It was shown, that under mentioned conditions at alcohol/oil molar ratios 4–6 yields of esters exceed 90 %, and they reaching quantitative values under optimal conditions.



**XXXI наукова конференція
з біоорганічної хімії та нафтохімії
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України**

(Київ, 31 березня – 1 квітня 2016 р.)

ТЕЗИ

**XXXI Scientific conference
on bioorganic chemistry and petrochemistry
of the Institute of bioorganic chemistry and
petrochemistry of the NAS of Ukraine**

(Kyiv, March 31 – April 1, 2016)

THESES

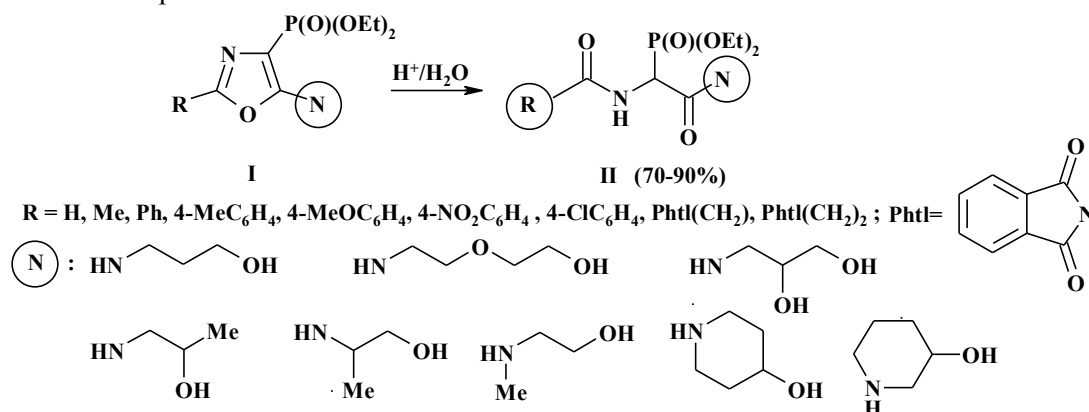
Synthesis and properties of new Phosphonopeptidemimetics

E.R. Abdurahmanova, O.V. Holovchenko, V.S. Brovarets

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Ukraine, 02660 Kiev-94, Murmanskaya Str., 1, brovarets@bpci.kiev.ua

It is known that substances of peptide nature exhibit various biological effects and play an important role in vital functions. These compounds include phosphorylated peptidomimetics, which spur considerable interest as enzyme inhibitors, antibacterial and antiviral drugs, herbicides, are widely used in many fields of medicine and agricultural chemistry, and are important intermediates for synthesis of biologically active compounds. Therefore, an urgent task of modern organic chemistry is to develop preparative methods of synthesis of such compounds.

In this paper, we propose a convenient approach to the synthesis of phosphorylated peptidomimetics containing alkanol substituents. For this purpose, we used diethyl esters of 1,3-oxazole-4-ylphosphonic acids (I) with various pharmacophore aminoalkanol substituents in position 5.



When (I) are treated with aqueous solution of acetic or trifluoroacetic acid, disclosure of the 1,3-oxazole cycle occurs to form new phosphorylated peptidomimetics (II). These compounds are thick, colorless oils, which are readily soluble in water. Their structures were confirmed by ¹H, ¹³C, ³¹P NMR and IR spectroscopy as well as mass spectrometry.

UDC 542.06

© 2016

Anthropogenic ash residues transformation into marketable products

V.O. Yevdokymenko, V.I. Kashkovskiy, D.S. Kamenskyh, V.V. Vakhrin, M.M. Filinenko

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Department of Organic and Petrochemical Synthesis

Silicon carbide (SiC) is a promising ceramic for various industrial applications including catalyst supports, composite reinforcement, electronic devices, optic devices and so forth, owing to its excellent thermal stability, high mechanical strength and hardness, chemical inertness, wide band gap and unique optical properties. There exist many methods of producing SiC powder, which are chemical vapor deposition of silane compounds, direct carbonization of silicon and carbothermal reduction of SiO₂. Rice husk is a major agricultural waste, the major constituents of which are cellulose, lignin and ash. Amorphous silica is the key component of rice husk ash. The purpose of this study is to prepare SiC by utilizing rice husk ash from biomass cogeneration plant as the raw material.

The phase composition and microstructure of samples were characterized by X-ray diffraction using an X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, MiniFlex600), Infrared spectra was recorded on an IR spectrophotometer (Vertex 70/80 FT-IR Bruker Spectrometer), scanning electron microscopy (SEM, Zeiss, EVO MA-10). The XRD patterns of the as-received products were analyzed and formation of β-SiC was detected. The diffraction peaks at 2θ = 35.6, 41.4, 60.0° can be indexed as (111), (200), (220) reflections of β-SiC structure. The stronger (111) diffraction peak indicates the dominant growth direction of the β-SiC. SiC monocystal's cubic structure was determined by SEM images.

Degradation of ethyl and butyl fatty acids esters obtained from rapeseed and linseed oils during protracted storage and ways of its prevention

*S.O. Zubenko, M.V. Okhrimenko, K.O. Kyrpach,
S.V. Kononov, L.K. Patrylak*

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

Biodiesel can be considered as fully biorenewable fuel when bioalcohols (ethanol (E) and *n*-butanol (B) are used for transesterification. This paper deals with antioxidation stability of fuel systems, obtained from rapeseed oil (EER and BER) as most resistant to oxidation and from linseed oil (EEL and BEL) as least resistant to oxidation.

The samples of fuels were stored under laboratory conditions with free air access. The esters' loss was 49.0, 35.6, 3.5 and 15.7 % during 90 days and 55.6, 50.7, 21.1 and 26.7 % during 180 days for EEL, BEL, EER and BER respectively. The highest losses in case of EEL can be explained by the fact that this product was additionally purified by vacuum distillation.

Chromatographic analysis of partially oxidized samples showed that low molecular oxidation products had ester nature. The length of its fatty acid carbon chain was 11 atoms; its total amount doesn't exceed 6 % of total esters content.

Application of additive 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol (BHT) permitted to gradually decrease the esters' loss. The latter was 1.9 % both during 90 days and during 180 days for EEL and BEL (2000 ppm of BHT) and 0.4 % and 3.5 % during 90 and 180 days respectively for EER and BER (1000 ppm of BHT). By means of extended fatty acid analysis it was found that BHT reduced losses of esters C18:3 20-fold and C18:1 1.1-fold.

Use of BHT is rational for esters with 3 or more unsaturated parts in fatty acid residues.

UDC 542.06

© 2016

Silicon containing plants residues treatment in microwave irradiation

*D.S. Kamenskyh, T.V. Tkachenko, V.O. Yevdokymenko,
V.I. Kashkovskiy, V.V. Vakhrin*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, Kyiv
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

The purpose of this research is to create flexible technological scheme of anthropogenic wastes complex processing to yield useful products.

Rice husk (RH) is a byproduct of rice production. The amount of rice husks (RHs) is estimated to be ca. 160 million tons. Applications of rice husk have been very limited. Therefore, RHs are often considered to be a biowaste. RHs could be a suitable option of feedstock for silica-based materials because of their high silica content (15-28 wt %) and vast availability. The utilization of RH has been limited because of their tough and abrasive nature, low nutritive value, and low bulk density. The high content of silica in RH presents opportunities for the preparation of value-added silicon based materials.

We proposed wasteless technology of silicon removal from RH. The inorganic part was extracted by NH₄F using microwave irradiation for several minutes. After extraction of silicon, ammonium fluoride was used for the new RH. The maximum degree of silicon dioxide extraction was achieved in a few minutes.

The composition of the removed inorganic part was determined by X-ray fluorescence analysis using «EXPERT 3L». The surface morphologies of the samples were inspected via a Zeiss Evo MA 10 SEM. The Si substrate was very clear and smooth, without any observable features. The average size of particles of silicon dioxide was 400 nm.

Hydrogenation of CO₂ over cobalt membrane catalyst in an electric field

R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskii

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmans'ka Str., 02094 Kyiv, Ukraine,
Laboratory of Zeolite catalysts and sorbents
tel.: (+38044)5590495, e-mail: bort2001@gmail.com*

The research goal is to study the hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons over the cobalt catalyst in a reactor of membrane type. The membrane reactor allows simulating the quantitative and qualitative composition of the active centers of the catalyst by increasing the absorption of reactants.

The research has demonstrated that proton centers of catalyst of anode chamber are up to 10 times more active for hydrogenation of CO₂ to CH₄ versus hydride centers of cathode chamber. Formation of C₂H₆ in the cathode chamber as a result of secondary adsorption of CO₂ molecules on H⁻-CO centers occurs intensely. Its subsequent conversion occurs obviously as a result of attack with newly formed methane. The formation of propane at a lower temperature over the catalyst of the cathode chamber does not occur and therefore, the reaction is secondary. It takes place over the catalyst of anode chamber as a result of conversion of ethane (adsorbed on H⁻-CO centers from the cathode chamber) by the attacked molecules of CO₂ or CH₄.

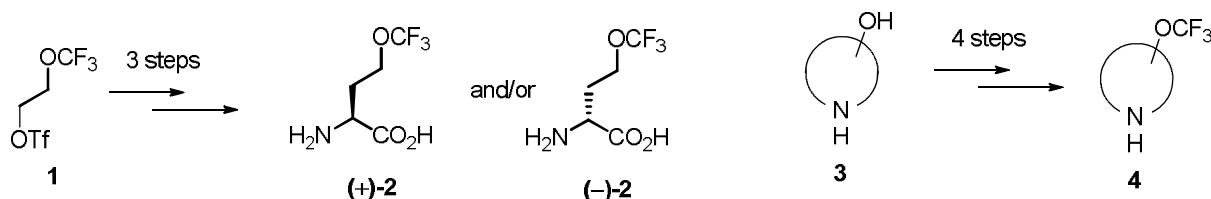
Generation of proton current across the membrane leads to fierce competition on the same active centers: protons are supplied to proton pump and catalytic reactions of hydrogenation and catenation. Proton current causes removal of hydrogen from cobalt catalytic centers and inhibits the hydrogenation reaction. The share of catenation increases owing to significant decrease in rate of methanation in the general process of CO₂+H₂ conversion.

New trifluoromethoxy containing amines and amino acids

I.G. Logvinenko, I. S. Kondratov

*Institute of Bioorganic and Petrochemistry NAS of Ukraine,
Department of fine organic synthesis*

Fluoroorganic compounds are critically important for the modern medicinal chemistry and agrochemistry. While numerous polyfluoroalkyl-containing substances have found their application, compounds bearing OCF₃-group are less-studied due to absence of simple and selective methods to introduce trifluoromethoxy moiety. Besides, there is a lack of accessible starting materials (building-blocks) containing OCF₃-group. In the frame of our research work on introduction of new synthetic methods of trifluoromethoxy-group, we have synthesized a hitherto unknown amino acid **2** containing aliphatic OCF₃-group, starting from accessible alkylating agent **1** [1]. Amino acid **2** was synthesized both as racemate and as individual enantiomers (+)- and (-)-**2** starting from the corresponding derivatives of (+)- and (-)-pinenone [2].



Moreover we synthesized diverse library of trifluoromethoxy-containing cyclic secondary amines of general structure **4** starting from the corresponding “off-the-shelf” available amino alcohols of general structure **3**.

1. J.C. Blazejewski, C. Wakselman. *J. Org. Chem.* **2001**, 1061–1063.
2. K. Laue, G. Haufe. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3737–3743.

Nanoporous carbon materials as the basis of catalytic systems

A.V. Melnichuk, L.V. Golovko

*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Catalytic Synthesis*

New nanocarbon materials (NCM) with prespecified pore structure were prepared for effective catalyst supports using template synthesis and were studied.

New NCM with strengthened carbon frame was obtained by additional saturation of silicate-carbon composite with furfuryl alcohol. It was shown that in that case micropores practically disappeared, mechanical characteristics of the samples increased, and pore surface became smooth. Optimization of NCM porous structure can significantly reduce the cost of materials used for formation of catalytic systems. We obtained an NCM with a specific surface area of about 1200 m²/g and a unique value of limiting adsorption capacity relative to benzene vapors of about 2.12 cm³/g.

It was shown that nanopores of NCM have 6 nm diameter and branched into the mass-fractal aggregates with a mean diameter of 28 nm. The effective thickness of nickel nanoclusters on the carbon surface is 0.8 nm. It was established that at a certain content of the active metal the character of metal nanoclusters' location on the surface of the NCM radically changed. The primary elements of their structures became dendritic aggregates.

A high activity and its dependence on the nature of pore structure of the catalyst NCM was shown.

Methane synthesis from CO₂ over graphene–cobalt membrane composite

D.O. Trepyadko, R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskii

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmans'ka Str., Kyiv 02094, Ukraine,
Laboratory of Zeolite catalysts and sorbents
tel.: (+38044)5590495, e-mail: bort2001@gmail.com*

Methane production by the hydrogenation of CO₂ is a well developed process with conventional catalysts based on Co, Ni and Ru. The aim of this study was to determine the effects of graphene additive on the catalytic activity of cobalt industrial catalyst as a result of graphene's unique high levels of heat conductivity, mixed electronic and proton conductivity. Graphene was synthesized by three known methods: Hammers' synthesis, mechanical exfoliation of graphite under ultrasound exposure, and oxidation of carbohydrates, like sucrose, in an inert atmosphere.

We added graphene obtained by pyrolysis of sucrose to heterogeneous catalysts containing Co and Ni in the amount of 3 %. It was established that graphene does not lead to any changes in the rates of formation of CO₂ hydrogenation products in a flow reactor at 300 °C under pressure of 1.02 MPa. When the reaction was conducted under similar conditions over the modified catalysts deposited on proton conductive membrane, graphene provoked significant increase in the rate of methane, ethane and propane formation, which reached up to 350 % of the baseline values. Use of graphene-containing membrane catalyst in the hydrogenation of CO₂ at different potentials and intensities of proton current contributes to processes of reduction involving electrons (high yield of methane) and processes of hydrocarbon chain growth involving protons (high yield of C₂–C₃ alkanes).

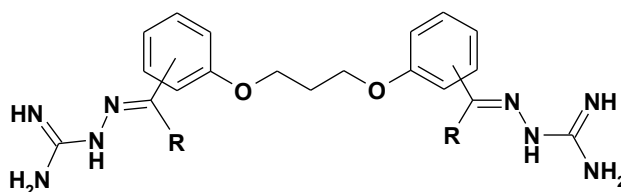
Effect of *bis*-amidinohydrazone derivatives and environment on the furin catalytic activity

T.V. Osadchuk¹, A.V. Semiroz¹, O.V. Shybyryn¹, V.K. Kibirev^{1,2}

¹*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry, NAS of Ukraine, Kiev*

²*Palladin Institute of biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev*

Furin is a calcium-dependent serine endoprotease and is present in all examined tissue and cell lines. It represents a significant therapeutic target because this enzyme converts the precursors of many secreted peptide hormones and proteins in their biologically active forms.



R = H, CH₃

Fig. 1. General formula of *bis*-amidinohydrazones

New isomers of *bis*-amidinohydrazone that had the general formula presented on Fig. 1 were synthesized. The efficiency of furin inhibition depends on position of the positively charged group relative to the linker. The most effective inhibitor contains amidinohydrazone groups in meta-position relative to the linker. The mechanism of enzyme inhibition was found to be uncompetitive while other isomers had a mixed mechanism. The antifurin activity decreases almost 2.5-fold with introduction of methyl groups.

The cation affinity of cadmium, cesium and strontium to furin was shown to decrease 18-390-fold in comparison with Ca²⁺ affinity. Since under normal conditions 19–90 mM concentration of these ions in cells can be hardly reached, they might have influence on furin activity in biological systems.

Application of Pd–zeolite catalyst in proton field transistor for biological purposes

S.V. Polyakov, D.O. Trepyadko, R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskii

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,

1, Murmans'ka Str., Kyiv, 02094, Ukraine,

Laboratory of Zeolite catalysts and sorbents

tel.: (+38044)5590495, e-mail: bort2001@gmail.com

The interest in the development of proton field transistors is caused by their ability to control proton current. Such control allows management of process of signals formation, their transition and procession in biological systems. In the near future the development of such transistors can help to manufacture equipment that will enable the user to monitor energy exchange processes within cells and direct information reading from the organs. Main problem of this equipment is to find the material that is best suited for high efficient proton generation and its further transportation.

Our work was aimed to construct a model of proton field transistor for measuring activity of proton generating catalysts based on Pd-zeolite and to study the ability to control the generated proton current by changing potential on the gate-electrode.

The method has been developed to create proton field transistors to research the ability of proton current modulation. A bench model of proton field transistor was constructed based on MF-4-SK proton conducting film. The research of influences of different potential on ability of the gate electrode to transport protons showed the effectiveness of the constructed model.

Design of protein kinase inhibitors CK2 on the base of flavone derivatives

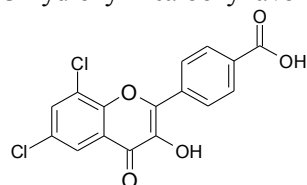
A.O. Prykhod'ko, V.G. Bdzholo, S.M. Yarmoluk

*Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine,
Department of Medicinal Chemistry,
150, Zabolotnogo Str., 03680 Kyiv, Ukraine,
e-mail: a.o.prykhodko@gmail.com*

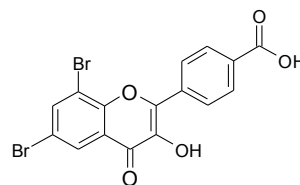
Protein kinase CK2 is a promising molecular target for development of new anticancer drugs.

We have identified a number of novel inhibitors of protein kinase CK2 among flavones derivatives using receptor-based virtual screening, biochemical testing and chemical optimization. Compounds were synthesized according to a two-step procedure. Treatment of 2'-hydroxy acetophenones with 4-carboxybenzaldehyde in the presence of alkali produces halkones. Oxidation of halkones by H₂O₂ in methanolic alkali leads to 3-hydroxy-4'-carboxyflavones in moderate yields. After structural optimization, 13 compounds showed high inhibitory activity towards CK2 (inhibition concentration IC₅₀ 0,009–0,720 μM).

It was revealed that inhibitory activity depends on hydrophobicity of substituent in position 6 of the heterocycle and escalates in the series of Me < MeO < Cl < Et < Br. Introduction of additional hydrophobic substituent in position 8 also increases inhibitory activity of 3-hydroxy-4'-carboxyflavones.



FLC21
IC₅₀: 0.04 μM
K_i: 0.013 μM



FLC26
IC₅₀: 0.009 μM
K_i: 0.0025 μM

Design of biologically active compounds on the base of 4-aminoquinazoline and 3-carboxyquinoline derivatives

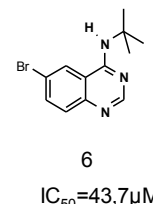
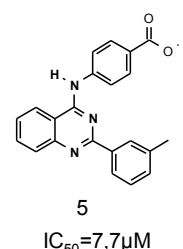
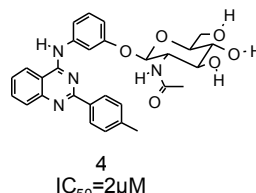
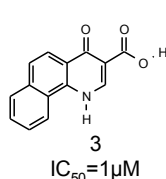
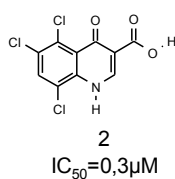
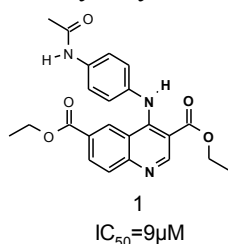
V.M. Sapelkin, V.G. Bdzholo, S.M. Yarmoluk

*Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine
150, Zabolotnogo str., 03680 Kiev, Ukraine
e-mail: vsapelkin@gmail.com*

CK2 inhibitors are used as lead compounds in drug formulas for cancer, viral, immune and Alzheimer's diseases.

The main aim of this paper was the directed search of CK2 inhibitor among 4-aminoquinazolines and 3-carboxyquinolines. 181 derivatives of 4-aminoquinazoline and 3-carboxyquinoline were synthesized. Their CK2 inhibition activity was studied. We have found 18 new CK2 inhibitors (IC₅₀ from 20 μM to 0,3 μM). Structure – activity relationship of the synthesized compounds was studied.

We have obtained 4-anilinoquinazolines and 4-anilino-3-carboxyquinolines with acetamidoglucose residue to increase solubility of synthesized CK2 inhibitors (Fig., Compound 4).



Consequently, derivatives of 4-aminoquinazoline and 3-carboxyquinoline were found as new classes of CK2 inhibitors.

Directed synthesis of protein kinase CK2 inhibitors based on 3-substituted quinoline derivatives

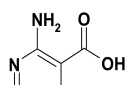
A.R. Syniugin, M.O. Chekanov, S.M. Yarmoluk

*Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine,
Zabolotny Str., 150, 03680 Kyiv, Ukraine, asinugin@gmail.com*

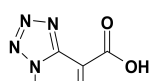
Inhibitors of protein kinase CK2 are promising compounds for development of new anticancer drugs, including its inhibitor CX-4945 (Silmitasertib) which is being tested and undergoes the second phase of clinical trials.

The main aim of the paper was the directed synthesis of 3-substituted quinoline derivatives as CK2 inhibitors using methods of computer modeling and biochemical testing.

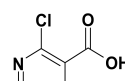
The new derivatives of 2-quinolinone-3-yl acetic acid, 2-quinolinone-3-yl propionic acid 3-(amino-methyl)quinoline-2-ones and 3-(aminoethyl)quinoline-2-ones were synthesized according to our methods [1]. 34 substances out of more than 150 synthesized derivatives were found to inhibit kinase CK2 with IC_{50} values ranging within 0.65 μmol – 20 μmol .



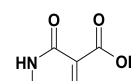
1
 IC_{50} 0.65 μM



2
 IC_{50} 1.0 μM



3
 IC_{50} 1.5 μM



4
 IC_{50} 6.8 μM

Derivatives of benzo[*h*]-quinolin-3-carboxylic acids (1–4) displayed high activity towards CK2. Compound 2 – amino-benzo[*h*]quinoline-3-carboxylic acid (1) inhibit kinase CK2 with an IC_{50} equal to 0.65 μmol .

[1] A.R. Syniugin *et al.*, *Ukrainica Bioorganica Acta*, 2012, 1, 151–160.

Expedient synthesis of 3-(cyclo)alkylpiperidines – building blocks for lead-oriented synthesis

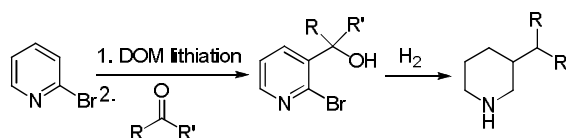
A.I. Subota¹, O.O. Grygorenko², D.M. Volochnyuk¹, S.V. Ryabukhin²

*¹Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,
02660 Kyiv, Murmanska str., 5,
E-mail: andrii.subota@gmail.com;*

*²National Taras Shevchenko University of Kyiv,
01033 Kyiv, Volodimirska str., 64.*

Challenge of the so-called lead-oriented synthesis (LOS) which had emerged in medicinal chemistry called for revision of synthetic methods available for generation of compound libraries for drug discovery. In this approach, potential lead compounds as well as building blocks for their construction are subject to a set of rigorous criteria, including, among others, limited molecular weight, high fraction of sp^3 atoms and limited conformational flexibility. Most synthetic approaches to introduction of substituents into sp^3 -enriched conformationally restricted cores rely on carbon–heteroatom bond formation; unlike their sp^2 - sp^2 and sp^2 - sp^3 counterparts, sp^3 - sp^3 C–C couplings are less common.

In this paper, we use the idea of formal “ sp^3 - sp^3 through sp^2 - sp^3 coupling” to introduce (cyclo)alkyl substituents at the C-3 atom of the piperidine ring. The idea is implemented through a two-step reaction sequence: directed *ortho*-metallation of a pyridine derivative followed by addition of a carbonyl compound, and catalytic hydrogenation. This simple but efficient method allows for multigram preparation of 3-(cyclo)alkylpiperidines which are valuable building blocks for drug discovery programs.



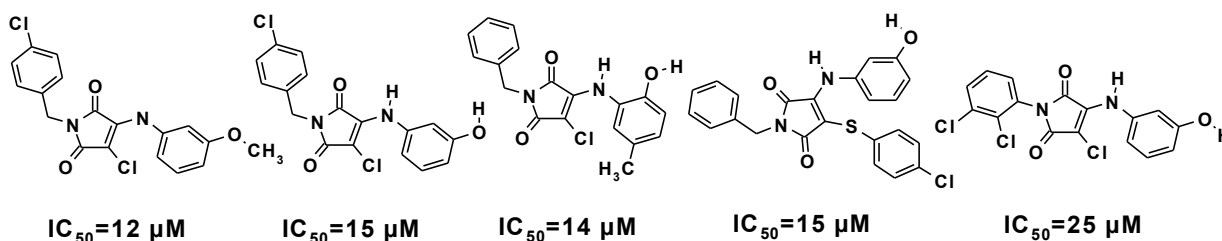
Synthesis of the series of 4-phenylamino-2,5-dihydro-1H-2,5-pirolidione (maleimide) derivatives and investigation of their inhibitory activity toward protein kinase CK2

S.S. Tarnavskiy, O.V. Ostrynska, V.G. Bdzholo, Yarmoluk S.M.

*Department of Medicinal Chemistry, Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine,
150, Zabolotnogo Str., 03143 Kyiv, Ukraine,
e-mail: starn999@gmail.com*

The derivatives of maleimide belong to the promising compounds for development of novel anticancer drugs. Earlier, we had synthesized novel derivatives of 4-phenylamino-2,5-dihydro-1H-2,5-pirolidione that exhibited anti-cancer effect in 58 cell lines of 9 cancer types (GI_{50} values ranged within 0.01–0.40 μM) [1].

The aim of this paper was to determine possible mechanism of antitumor activity of maleimide derivatives. Based on the results of virtual screening we synthesized and tested 55 compounds for the ability to inhibit activity of protein kinase CK2, which is involved in the development of cancer. We investigated structure-activity relationships of the studied compounds towards CK2. Besides, it was revealed that five most active compounds (IC_{50} values ranged within 12–25 μM) demonstrated significant anti-tumor potential.



Therefore, the possible mechanism of antitumor activity for the studied maleimide derivatives may include inhibition of protein kinases.

[1] *Tarnavskiy S.S. et al., Ukrainica Bioorganica Acta, 1, 51–56 (2010).*

Liquid materials obtaining from some agriculture waste

*T.V. Tkachenko, D.S. Kamenskyh, V.O. Yevdokymenko,
V.I. Kashkovskiy, D.A. Matviychuk, V.V. Vakhrin*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, Kiyv
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

Lignocellulosic biomass is mainly composed of three bio-polymers: cellulose, hemicellulose and lignin together with small amounts of other components. Thus, one of the most important goals of lignocellulosic biomass refining is to fractionate lignocellulose into its three major components: cellulose, hemicelluloses and lignin. As we reported earlier we chose steam explosion (SE) as the pretreatment method. The common goal of this method is to reduce the biomass in size and to open its physical structure. Further processing of the pretreated biomass is aimed to separate lignin from the carbohydrates and to carry out hydrolysis of the cellulose/hemicellulose fraction to C_5 – C_6 sugars. Subsequently the aim of our work was to separate agriculture waste into three bio-polymers: cellulose, hemicellulose and lignin.

Corn cobs, switch grass and rice husk were our objects. Hemicellulose fraction was removed by SE. A green one-step catalytic process of separation of microcrystalline cellulose (MCC) from lignin in the medium “acetic acid–hydrogen peroxide–water–sulfuric acid” was employed. The yield of cellulosic product was estimated by weighing. The structural characteristics of cellulosic products were studied by XRD, IR and scanning electron microscope (SEM) methods. As calculated from the X-ray data, the crystallinity of the cellulose samples obtained from corn cobs (0,77), switch grass (0,74) without pretreatment and (0,78) and (0,81) after SE are close to the crystallinity of industrial MCC Avicel PH 102 (0,64) and MCC from cotton linter (0,80).

Peculiarities of formation of acid-base nanocatalysts on the ground of heteropolyacid and lysine

D.V. Molodyi, L.V. Golovko

*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Catalytic Synthesis*

New acid-base heterogeneous nanocatalysts based on lysine and phosphomolybdic and phosphotungstic heteropoly acids (HPA) were synthesized in their pure form and as part of nanoporous silicate hybrid composites. Method of small angle X-ray diffraction study revealed that pore size of the original silicate skeleton was 12.5 nm, and that of $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ was 13.6 nm. In the case of $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$, the polydisperse pore structure with an average radius of about 16 nm was identified by Guinier approach. Keggin structure in the spectrum of pure heteropoly acids was affirmed by FTIR spectroscopy. Interaction of lysine with the HPA and deformation of Keggin anions in the structure of acid-base nanocatalysts and in structure of hybrid nanocomposites was confirmed. Dendritic structure of nanocatalyst based on lysine and phosphomolybdic heteropoly acid was established by transmission electron microscopy.

Study impact of derivatives of N-sulfonyl substituted oxazoles and oxazole pyrimidine on acceleration of growth and development of pumpkin, soybean, wheat and flax

A.I. Shtompel, V.A. Tsygankova, Ya.V. Andrushevich,
A.V. Mirolubov, V.S. Brovarets, V.A. Tsygankova

*Group of screening of synthetic compounds of Department for Chemistry
of Bioactive Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds,
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine*

The biological activity of low-molecular heterocyclic compound derivatives of N-sulfonyl substituted oxazoles and oxazole pyrimidine according to their influence on acceleration of growth and development of soybean, wheat and flax crops, and according to specific bioassays for phytohormonal cytokinin activity on the isolated cotyledons of pumpkin was studied. The plant seeds were moistened during 2 days with aqueous solutions of chemical compounds at concentrations of $10^{-8}M$ – $10^{-9}M$. After this, the germinated seeds were cultivated in cuvettes with perlite in an aqueous medium during 2–3 weeks. Test for impact of chemical compounds on growth and development of wheat (*Triticum aestivum* L.) of *Zimoyarka* cultivar showed high auxin-cytokinin stimulating effect of these compounds at concentration of $10^{-9}M$. It was found that biometric indexes of 2-week old seedlings grown on media with the chemical compounds were averagely higher than analogical indexes of the control plants (grown in distilled water) and averagely higher than the indexes of plants grown on media containing NAA and IAA: by 32–64 % – according to germination of seeds, by 8–20 % – according to length of seedlings, by 15–57 % – according to total length of roots and by 20–85 % – according to total number of roots. Besides, high auxin-cytokinin stimulating effect of these chemical compounds was demonstrated at concentration $10^{-9}M$ for biometric indexes of 2-week old seedlings of soybean (*Glycine max* L.) of *Valuta* cultivar which averagely exceeded the indexes of both control plants and plants grown on media that contained IAA and NAA: by 8–18 % – according to germination of seeds, by 7–21 % – according to length of seedlings, by 21–95 % – according to total length of roots and by 2.2–7.7 times – according to total number of roots. The results for auxin-cytokinin stimulating effect of the above mentioned compounds at concentration of $10^{-8}M$ on growth and development of the flax (*Linum usitatissimum* L.) of *Svitanok* cultivar were obtained. It was found that biometric indexes of 3-week old flax seedlings grown on media that contained the chemical compounds were averagely higher than similar indexes of control plants: by 28 % – according to length of the seedlings and by 88–192 % – according to total length of roots, and were averagely higher than plants grown on media that contained IAA and NAA: by 9 % – according to seedlings length and by 14–39 % – according to total length of roots. Testing of chemical compounds according to

specific bioassay for cytokinin activity on the isolated cotyledons of muscat pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch. et Poir.) of *Gilea* cultivar showed the expressive cytokinin-like stimulating effect of the tested compounds at concentration of 10^{-9} M on growth and development of the isolated cotyledons of pumpkin. The compound derivative of N-sulfonyl substituted oxazoles which contained tolyl substituent in the second position of oxazole displayed the highest activity. Its activity according to increasing growth of cotyledons biomass during 2 weeks exceeded that of the natural cytokinin – kinetin – by 131 % and the indexes of control cotyledons grown on the distilled water – by 154 %. At the same time, activity of compound which contained phenyl substituent in the second position of oxazole was lower and according to increasing growth of biomass exceeded the control cotyledons grown on the distilled water by 123 %. The obtained data indicate that it is possible to use the selected low molecular weight heterocyclic compounds at very low concentrations only at the stage of plant seed germination (unlike natural phytohormones and their synthetic analogues), as a new domestic eco-friendly and human-friendly stimulants of growth for pumpkin, soybean, wheat and flax plants in the agricultural practice.

UDC 544.77:622

© 2016

Modern technology solution treatment of municipal wastewater with nutrients removal

V.O. Yevdokymenko, V.I. Kashkovskiy, D.S. Kamenskyh, O.M. Yevdokymenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

Existing and the most applicable methods of sediments processing are not in possession of integration, to wit the solving of problem has the incomplete nature of process. Deposition is the accumulation of ash and it has negative influence upon the ecology. Thermal treatment does not require the utilization of ash residue. The volumes of organo-mineral fertilisers and organic soils obtaining are incomparable with the volumes of accumulated sediments. Furthermore the deposition demands enormousness squares that you can use in other way and more useful. In many cases the absence of effective technology of sediments treatment is mean the permanent expansion of sludge bank area with the upsurge in ecological safety. The most popular methods of thermal treatment of sediments have also a number of imperfections.

The aim of our work is the accomplishment of complex approaches which are intended for solving the problem of ecological safety treatment with municipal and manufacturing sediments by creating a flexible technological scheme of complex recycling (aggregate technology) of municipal and manufacturing sediments with the production of marketable products.

We have developed a complex non-waste arrangement of sediments including all lines. Line of thermal recycling of sediments at fast heating conditions. Advantages: High temperature generation for 15–20 seconds. The absence of dangerous pollutant in the gas. Absence of a liquid phase. The resulting products: high-energy gas, carbonaceous (carbon-bearing) ash residue, ash residue. The use of standard equipment in aggregated with optional.

До 60-річчя професора В.С. Броварця



4 січня 2016 р. виповнилося 60 років Володимиру Сергійовичу Броварцю – відомому вченому в області органічної та біоорганічної хімії.

Броварець Володимир Сергійович – доктор хімічних наук, професор, заступник директора з наукової роботи, завідувач відділу хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ) НАН України.

Володимир Сергійович Броварець народився 4 січня 1956 р. в селі Мрин Носівського р-ну Чернігівської обл. У 1973 р. закінчив місцеву школу, а в 1978 р. – хімічний факультет Чернівецького університету і здобув фах хіміка, викладача хімії. З 1978 по 1980 р. викладав хімію у ПТУ № 13 в м. Шостка (Сумська обл., Україна). У 1980 р. вступив до аспірантури при Інституті органічної хімії (ІОХ) АН УРСР, яку успішно закінчив у 1983 р. З 1983 по 1994 р. працював інженером, потім науковим співробітником ІОХ НАН України. 1986 р. захистив кандидатську дисертацію. 1994 р. – старший науковий співробітник Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії

(ІБОНХ) НАН України. У 1999 р. здобув вчений ступінь доктора хімічних наук, 2010 р. йому було присвоєно звання професора. У цьому ж році він очолив відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ ІБОНХ НАН України, з 2012 р. працює заступником директора з наукової роботи ІБОНХ НАН України.

Сфера наукових інтересів В.С. Броварця – хімія гетероциклічних сполук, розробка нових методів органічного синтезу азотистих гетероциклів, вивчення зв'язку між будовою та біоактивністю органічних сполук.

В.С. Броварець є автором і співавтором 369 наукових публікацій (із них 152 опубліковано за останні 5 років), серед яких 3 монографії: “Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов” (1992), “Синтезы азотистых гетероциклов на основе α -галогеналкиламидов” (2010), “Химия и биологическая активность азолов” (2014), 18 оглядових статей та 7 винаходів.

Результати фундаментальних досліджень Володимира Сергійовича пов'язані з новими підходами до синтезу реагентів для гетероциклізації. На їх основі отримано похідні 5-аміно-, 5-меркапто-1,3-азолів, що містять різноманітні фармакофорні групи в положеннях 2 і 4 оксазольного, тіазольного чи імідазольного фрагментів. В.С. Броварець виявив, що ці структури є унікальними вихідними сполуками для створення нових типів потенційних біорегуляторів, в яких оксазольне кільце зберігається або трансформується в інші гетероциклічні системи.

В.С. Броварець запропонував нові методи синтезу похідних конденсованих гетероциклічних систем, що містять фармакофорні азольні й азинові фрагменти. Серед синтезованих гетероциклічних сполук виявлено ефективні бактерициди, фунгіциди, інсектициди, анальгетики, гепатопротектори, антибластичні та противірусні препарати.

Професор В.С. Броварець запровадив “реагентний” метод гетероциклізації, що ґрунтується на використанні молекул з набором необхідних замісників і функціональних груп, які мають низку синтетичних переваг при введенні фармакофорних фрагментів у певні положення гетероциклічних систем. Для отримання функціональнозаміщених азагетероциклів за цим методом можна використовувати доступні поліцентрові реагенти, зокрема хлоровмісні енаміди, гетерокумулені, азадієни, імідоїлхлориди, ненасичені азлакони та ін. За запропонованим Володимиром Сергійовичем методом було синтезовано чимало нових функціоналізованих азолів, азолаозинів, азолаозолів, 7-, 8- і 9-членних гетероциклічних систем, які іншими методами добути складно або неможливо.

В.С. Броварець успішно проводить дослідження, пов'язані з новою стратегією синтезу фосфорильованих пептидоміметиків на основі похідних 5-аміно-2-аміноалкіл-1,3-оксазол-4-іл-фосфонові кислоти. В результаті було розроблено препаративні методи синтезу нових сульфоніламінованих похідних урацилу й цитозину, які є структурними аналогами ациклогуклеозидів (ефективних інгібіторів зворотної транскриптази вірусу набутого імунodefіциту людини) та ацикловіру (унікального препарату для лікування герпесних інфекцій) і тому є перспективними для подальших біомедичних досліджень.

Під керівництвом професора В.С. Броварця та за його безпосередньої участі виконано низку науково-дослідних робіт за відомчими й конкурсними темами НАН України та проектами Державного фонду фундаментальних досліджень. Значна частина досліджень успішно розвивається у співпраці з інститутами Національної академії наук України (ІОХ, Інститут молекулярної біології та генетики), вищими навчальними закладами (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького, Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, Ужгородський національний університет, Національний університет “Львівська політехніка”) та міжнародними науковими центрами (Інститут хімічної технології (Прага), Національний Інститут раку (США), Національний інститут алергії та інфекційних захворювань (США)).

Науково-організаційна і науково-педагогічна робота В.С. Броварця пов'язана з виконанням обов'язків члена вченої ради та голови біоорганічної секції вченої ради Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Він є членом двох спеціалізованих вчених рад із захисту кандидатських і докторських дисертацій. Під його керівництвом захищено 14 кандидатських дисертацій, на сьогодні завершується підготовка двох дисертаційних робіт. Його відділ – справжня кузня кадрів хіміків-синтетиків. Учні професора В.С. Броварця працюють у вузах України, а також розвивають хімічну науку в США, Японії, Франції.

Результати роботи Володимира Сергійовича високо оцінені науковцями, відзначені численними нагородами, представлялись на багатьох конференціях і симпозіумах у США, Латвії, Польщі.

Редколегія збірника “Каталіз і нефтехімія”, колеги та учні щиро вітають Володимира Сергійовича з ювілеєм, зичать йому міцного здоров'я, натхнення, подальших наукових звершень.

До 75-річчя професора Л.М. Шкарапути

11 травня 2016 р. виповнилось 75 років Леоніду Миколайовичу Шкарапуті – відомому науковцю в галузі хімічної технології, розробнику наукових засад виробництва першого зареєстрованого українського синтетичного засобу захисту рослин Сульфокарбатиону-К; Теобонудитіомікоциду – одного з двох за всю історію України вітчизняних антимікотиків; екструдованого композиційного покриття ІБОНХ, що наноситься за енергозберігаючою технологією.

Л.М. Шкарапута народився у м. Челябінськ. У 1968 р. закінчив з відзнакою Київський політехнічний інститут, 1974 р. став кандидатом (КП), 1991 р. – доктором технічних наук (МХТИ ім. Д.И. Менделєєва), 1994 р. – професором. Пройшов шлях від аспіранта до заступника директора з наукової роботи Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

Наукова діяльність Л.М. Шкарапути пов'язана з хімічною технологією як науковим підґрунтям раціонального промислового виробництва. На основі розвинених ним підходів кількісно описано закономірності алкілювання фенолу α -олефінами на катіонітах, сформульовано критерій реалізації квазіізотермічних теплових режимів, оптимізовано й запропоновано алгоритми розрахунку стаціонарних і нестаціонарних режимів гетерогенного каталітичного процесу алкілювання, що дало змогу створити й освоїти виробництво алкілсаліцилатних присадок до моторних мастил (Дослідний завод ВНДПКнафтохім, 300 т/рік; Новокуйбишевський НПК, 10 000 т/рік).

Характерною ознакою наукової творчості ювіляра є прагнення докладно з'ясувати, кількісно описати конкретні об'єкти дослідження і не лише спрямувати отримані результати на вирішення нагальних практичних завдань, а й узагальнити, поширити їх на інші об'єкти. Так, у ході розробки фунгіциду Сульфокарбатион-К ним було створено загальні засади оптимізації процесів дитіокарбамінування, а в результаті дослідження хлоргідринування 3-тіолен-1,1-діоксиду було доведено, що електрофільне приєднання хлору до олефінів у воді може проходити як за асоціативним так і за дисоціативним механізми, створено наукові засади процесів хлоргідринування ненасичених сполук. Л.М. Шкарапутою детально досліджено процеси сульфатування й метоксилування хлоропохідних 3-тіолен-1,1-діоксиду.

Л.М. Шкарапута – виконавець і керівник низки реалізованих масштабних проєктів. Його дослідження дозволили в багатьох випадках вийти на якісно нові результати, всебічно обґрунтувати доцільність вибору технологічних і конструктивних параметрів, створити сучасні виробництва ефективних інгібіторів корозії нафтопромислового обладнання і в'язучих для дорожнього будівництва (Дрогобицький НПЗ, 20 000 т/рік), високоякісних композиційних в'язучих для дорожнього будівництва і брикетування вугілля для коксохімії (Кременчуцький НПЗ, 200 000 т/рік), субстанції та мазі оригінального антимікотика Теобонудитіомікоциду (ДП "Експериментальний завод медичних препаратів ІБОНХ НАН України", 8 000 туб), високоєфективного фунгіциду Сульфокарбатиону-К (20 т). Як відомо, після невдалої спроби дискредитації Сульфокарбатиону-К потужні фірми "Санкіо Ко Лтд" та "Сумітомо Корпорейшн" визнали, що Сульфокарбатион-К не поступається одному з найкращих японських протруйників насіння Тачигарену, вибачились і сплатили Інституту кілька десятків тисяч доларів США. Це безумовне свідчення високого рівня творчого доробку професора Шкарапути Л.М. В активі Леоніда Миколайовича – наукові засади виробництва лікарських засобів для лікування хворих на СНІД, високоєфективних антикорозійних покриттів. Економічний ефект від реалізації розробок Л.М. Шкарапути вимірюється десятками мільйонів доларів США. Він є ліквідатором наслідків аварії на ЧАЕС, автором пропозицій, що дали змогу істотно вплинути на стан пилопригнічення в районі аварії; його робота відзначена грамотами.

Визнанням плідності наукових розробок Леоніда Миколайовича є укладені міжнародні контракти, які вже принесли державі близько 200 тис. дол. США інвестицій. Професор Шкарапута Л.М. автор понад 200 наукових праць, серед яких близько 50 винаходів і три монографії.

Леонід Миколайович – засновник і керівник відділу хіміко-технологічних досліджень, член вчених рад ІБОНХ НАН України і УкрНДІП "МАСМА", заступник голови нафтохімічної секції, заступник головного редактора збірника "Каталіз і нефтехімія", член спеціалізованих вчених рад ІБОНХ НАН України та Національного університету "Львівська політехніка", академік Української нафтогазової академії. Підготував п'ять кандидатів наук, один з його учнів став лауреатом Державної премії Росії.

За вагомий особистий внесок у розвиток хімічної науки, розробку і впровадження у виробництво новітніх хімічних технологій професор Шкарапута Л.М. нагороджений Почесною грамотою Кабінету Міністрів України, у 2003 р. визнаний "Винахідником року НАН України".

Колектив ІБОНХ НАН України, редакція збірника "Каталіз і нефтехімія", колеги, друзі вітають Леоніда Миколайовича зі славним ювілеєм і зичать йому міцного здоров'я, щастя, добробуту, невичерпної енергії, нових творчих злетів!



Світлої пам'яті професора Юрія Лукича Іщука

24 жовтня 2016 р. пішов з життя видатний науковець-нафтохімік, засновник сучасної вітчизняної наукової школи з хімії, реології та технології пластичних мастил Юрій Лукич Іщук.

Доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, академік Української нафтогазової академії, академік Російської академії природничих наук Ю.Л. Іщук народився 26 січня 1930 р. в с. Журавники Горохівського району Волинської області. У 1949 р. закінчив із срібною медаллю Радехівську середню школу, а в 1954 р. – з відзнакою Львівський політехнічний інститут, набувши спеціальність “інженер-технолог з переробки нафти та газу”. З 1954 по 1962 рр. працював на Бердянському дослідному нафтооливовому заводі (зараз – ВАТ “АЗМОЛ”), послідовно обіймаючи посади оператора, начальника цеху, головного технолога та заступника головного інженера заводу. За його участю завод перетворився на потужне підприємство. З 1966 по 2005 рр. Юрій Лукич працював заступником директора з наукової роботи УкрНДІНП “МАСМА”, в подальшому обіймав посаду головного наукового співробітника ВАТ “АЗМОЛ”.

Роботи Ю.Л. Іщука були пов'язані з дослідженням зв'язку властивостей пластичних мастил з будовою мильних загусників, залежностей між дисперсністю, анізотричністю елементів структури мильних мастил та їх реологічними характеристиками. Вони створили підґрунтя широко визнаної вітчизняної наукової школи з проблем інженерної хімії пластичних мастил. Великий внесок ним зроблено в оптимізацію складу жирових компонентів для одержання мильних загусників, дослідження мастил з неорганічними загусниками. В активі Юрія Лукича, який продовжив і поширив кращі наукові здобутки академіків П. Ребіндера, Ф. Овчаренка, професорів В. Синіцина, В. Виноградова, Г. Фукса, – вирішення нагальних теоретичних проблем, завдань виробництва та застосування пластичних мастил світового рівня якості, численні працюючі підприємства в країнах СНД, Південної Америки та Південно-Східної Азії. Розробки професора Іщука Ю.Л. знайшли широке використання в багатьох галузях народного господарства. Це стосується передусім транспорту, сільськогосподарської та військової техніки. Важко переоцінити особистий внесок Юрія Лукича в створення та розбудову УкрНДІНП “МАСМА”. Завдячуючи блискучим організаторським здібностям, працездатності, сміливості, вмінню передбачати, Інститут став флагманом галузі, здобув міжнародне визнання. Загалом реалізація розробок Ю.Л. Іщука привела до якісно позитивних зрушень у нафтохімії, в оборонному комплексі, сільському господарстві та промисловості держави в цілому.

Ю.Л. Іщук автор понад 400 наукових праць, в тому числі 7 монографій, 99 патентів та авторських свідоцтв. Його монографії “Технологія пластичних смазок” (видана також і англійською мовою), “Rheological and Thermophysical Properties of Greases”, “Состав, структура и свойства пластичных смазок” здобули заслужене визнання, широко цитуються і по праву посіли почесне місце серед класичних робіт з питань хімії, реології та технології пластичних мастил.

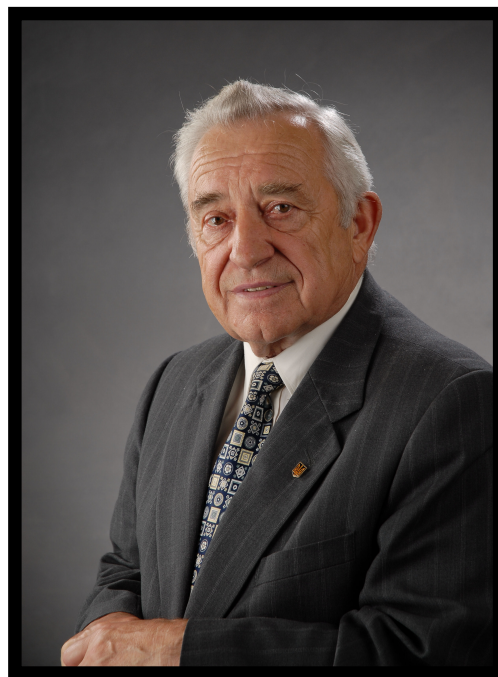
Юрій Лукич доклав багато зусиль до підготовки наукової зміни: ним підготовано 2 доктори і 18 кандидатів наук. Він був членом двох спеціалізованих рад із захисту докторських дисертацій, професором Національного університету “Львівська політехніка”, членом експертної ради ВАК України, членом редколегій трьох фахових журналів, Американського (NLGI) та Європейського (ELGI) інститутів мастильних матеріалів, гідно представляв Україну на численних наукових конференціях (США, Італія, Німеччина, Іспанія, Індія, Куба, Франція, Данія, Угорщина та ін. країн).

За багаторічну сумлінну працю Юрія Лукича було нагороджено орденами Трудового Червоного прапора, Жовтневої революції, “За заслуги”, багатьма медалями, почесними знаками, грамотами та дипломами.

Юрій Лукич був багатогранною особистістю, широко освіченою, надзвичайно працюючою людиною, справжнім патріотом України.

Колектив ІБОНХ НАН України, редакція збірника “Каталіз и нефтехімія”, колеги, учні, друзі сумують з приводу непоправної втрати і висловлюють щирі співчуття рідним і близьким Юрія Лукича.

Вічна пам'ять видатному вченому.



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 в двух экземплярах утвержденное в установленном порядке экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати.

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 указывается 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. Таблицы должны иметь название, каждая графа таблицы – подзаголовок, определяющий содержание графы.

8. Символы типа \sin , \max , \exp , \log , \lim , 0 (нуль), на-

звания 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:

Фамилия и инициалы автора(ов), *Название книги*, Место издания, Издательство, год.

Статьи в журнале, сборнике, книге:

1. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название журнала*, год, **том** (номер), страницы.

2. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название сборника*, год, (номер), страницы.

3. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название книги*, Место издания, Издательство, год, страницы.

4. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название сборника*, *Тезисы докладов*, Город, год, страницы.

Авторефераты диссертаций, диссертации:

Фамилия и инициалы автора, указатель, по какой специальности и на соискание какого *научного звания* защищается диссертация, Место издания, год публикации.

Патенты:

Вид и номер документа, Страна патентования, Индекс международной классификации изобретений, Инициалы и фамилия автора(ов), дата опубликования, номер бюллетеня, страница.

Электронные издания из Интернет:

Фамилия и инициалы автора(ов), *Название документа* (дата публикации), [WWW документ], URL – полный электронный адрес ресурса (дата просмотра документа).

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

Бодачевский Ю.С., Поп Г.С. Разработка и характеристика водных микроэмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей для металлообработки	1
Багрий Е.И., Патриляк Л.К. Нефтехимические аспекты проблемы активации и мягкой селективной функционализации насыщенных углеводородов (обзор)	5
Шаранда М.Е., Мылин А.Н., Левицкая С.И., Брей В.В. Конверсия щелочного раствора глицерина в лактат натрия на Cu/MgO-ZrO ₂ катализаторе в проточном режиме	18
Белокопытов Ю.В., Сергучов Ю.А., Чернобаев И.И., Спасская Е.А., Гаевская Т.А. Поиск оксидных каталитических систем для дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана	23
Сачук Е.В., Зажигалов В.А., Федоровская О.П., Кузнецова Л.С., Щербаков С.Н. Влияние механохимической активации композиций ZnO-CeO ₂ на их структурные характеристики и фотокаталитическую активность в процессе деградации сафранина Т	36
Небесный Р.В., Пух З.Г., Шпырка И.И., Завалий Е.В., Лукьянчук А.В., Шатан А.-Б.В. Исследование каталитических свойств оксидов вольфрама и ванадия в процессе получения акриловой кислоты методом альдольной конденсации	41
Волкова Л.К., Мерзликina М.А. Кинетика реакций циклоалканов и алканов в растворах ванадий(V) – серная кислота	45
Божко Е.А., Качковский А.Д., Шелудько Е.В., Полункин Е.В., Жила Р.С., Пильо С.Г., Кондратюк К.М. Металлокомплексы оснований Шиффа в качестве катализаторов обрыва цепей окисления. Кинетическое и квантово-химическое исследование	51
Мельничук А.В., Кримец Г.В., Молодой Д.В., Поважньий В.А., Головки Л.В. Термогравиметрические исследования нанопористых углеродных материалов, используемых в качестве эффективных носителей катализаторов	58
Поп Г.С., Бодачевский Ю.С., Сафронов О.И. Синтез и свойства алканоламидов высших жирных кислот высокоэрукового рапсового масла	62
Волошина Ю.Г., Пертко А.П., Яковенко А.В., Коновалов С.В., Патриляк Л.К. Селективация закоксованием <i>in situ</i> цеолита H-MFI как катализатора диспропорционирования толуола	69
Шкаранута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П. Двухслойные ленты для ремонта локальных повреждений защитных покрытий трубопроводов	74
Конюшенко В.П., Бортнишевский В.А., Корж Р.В. Синергические смеси оснований Манниха с их солями – эффективные ингибиторы коррозии нефтегазового оборудования	79
Манчук Н.М., Посадская О.В. Производство метил-трет-амилового эфира на основе фракции легкого бензина каталитического крекинга	85
Зубенко С.А., Патриляк Л.К., Яковенко А.В., Коновалов С.В. Перезтерификация подсолнечного масла бутанолом	90
XXXI научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (тезисы)	93
К 60-летию профессора В.С. Броварца	104
К 75-летию профессора Л.Н. Шкарануты	105
Светлой памяти профессора Юрия Лукича Ищука	106
Правила для авторов	107

Зміст

Бодачівський Ю.С., Поп Г.С. Розроблення та характеристика водних мікроемульсійних мастильно-холодильних рідин для металообробки	1
Багрії Є.Г., Патриляк Л.К. Нафтохімічні аспекти проблеми активації та м'якої селективної функціоналізації насичених вуглеводнів.....	5
Шаранда М.Є., Милін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія лужного розчину гліцерину в лактат натрію на Cu/MgO-ZrO ₂ каталізаторі в проточному режимі.....	18
Білокопитов Ю.В., Сергучов Ю.А., Чернобаєв І.І., Спаська О.А., Гаєвська Т.А. Пошук оксидних каталітичних систем для дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану.....	23
Сачук О.В., Зажигалов В.О., Федоровська О.П., Кузнецова Л.С., Щербаков С.М. Вплив механохімічної активації композицій ZnO-CeO ₂ на їх структурні характеристики та фотокаталітичну активність в процесі деградації сафраніну Т.....	36
Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Завалій К.В., Лук'янчук А.В., Шатан А.-Б.В. Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації.....	41
Волкова Л.К., Мерзликіна М.А. Кінетика реакцій циклоalkanів та алканів у розчинах ванадій(V) – сірчана кислота	45
Божко О.О., Качковський О.Д., Шелудько Є.В., Подункін Є.В., Жила Р.С., Пільо С.Г., Кондратюк К.М. Металокомплекси основ Шиффа як каталізатори обриву ланцюгів окиснення. Кінетичне і квантово-хімічне дослідження	51
Мельничук О.В., Кримець Г.В., Молодий Д.В., Поважний В.А., Головка Л.В. Термогравіметричні дослідження нанопоруватих вуглецевих матеріалів, що використовуються в якості ефективних носіїв каталізаторів.....	58
Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Сафронов О.І. Синтез і властивості алканоламідів вищих жирних кислот високоерукової ріпакової олії	62
Волошина Ю.Г., Пертко О.П., Яковенко А.В., Коновалов С.В., Патриляк Л.К. Селективна закоксування <i>in situ</i> цеоліту H-MFI як каталізатора диспропорціонування толуолу.....	69
Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П. Двошарові стрічки для ремонту локальних ушкоджень захисних покриттів трубопроводів.....	74
Конюшенко В.П., Бортишевський В.А., Корж Р.В. Синергічні суміші основ Манніха з їх солями – ефективні інгібітори корозії нафтогазового устаткування.....	79
Манчук Н.М., Посадська О.В. Виробництво метил-трет-амілового етеру на основі фракції легкого бензину каталітичного крекінгу.....	85
Зубенко С.О., Патриляк Л.К., Яковенко А.В., Коновалов С.В. Переестерифікація соняшникової олії бутанолом.....	90
XXXI наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (тези).....	93
До 60-річчя професора В.С. Броварця	104
До 75-річчя професора Л.М. Шкаранути	105
Світлої пам'яті професора Юрія Лукича Іщука.....	106
Правила для авторів.....	107

Contents

Bodachivskiy I.S., Pop G.S. Designing and characterization of aqueous microemulsions for metalworking operations	1
Bagriy E.I., Patryliak L.K. Petrochemical aspects of activation and mild selective functionalization of saturated hydrocarbons	5
Sharanda M.Ye., Mylin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Conversion of glycerol alkaline solution to sodium lactate over Cu/MgO-ZrO ₂ catalyst in a flow mode.....	18
Bilokopytov Yu.V., Serhuchov Yu.A., Chernobayev I.I., Spaska O.A., Haievska T.A. Search of oxide catalyst systems for dehydrochlorination of 1,1,2-dichloroethane	23
Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., Fedorovska O.P., Kuznetsova L.S., Shcherbakov S.M. Mechanochemical activation influence of the ZnO/CeO ₂ compositions on their structural characteristics and photocatalytic activity in safranin T degradation process	36
Nebesnyi R., Pikh Z., Shpyrka I., Zavalii K., Lukiyanchuk A., Shatan A.-B. Investigation of the catalytic properties of tungsten and vanadium oxides in the process of acrylic acid obtaining by aldol condensation method.....	41
Volkova L.K., Merzlykina M.A. Kinetics of the reactions of cycloalkanes and alkanes in vanadium(V) – sulfuric acid solutions	45
Bozhko Ye.O., Kachkovsky O.D., Sheludko Ye.V., Polunkin Ye.V., Zhyla R.S., Piljo S.G., Kondratyuk K.M. Metal-complexes of Schiff bases as catalysts of oxidation chains termination. Kinetic and quantum-chemical investigation	51
Melnichuk A.V., Krimets G.V., Molodyi D.V., Povazhniy V.A., Golovko L.V. The thermogravimetric analysis of nanoporous carbon materials used as effective catalyst carrier	58
Pop G.S., Bodachivskiy I.S., Safronov O.I. Synthesis and properties of higher fatty acids alkanolamides of high-erucic rapeseed oil	62
Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Yakovenko A.V., Konovalov S.V., L.K. Patrylak Selectivation by coking <i>in situ</i> of H-MFI zeolite as a catalyst of toluene disproportionation.....	69
Shkaraputa L.N., Mitrokhina L.L., Morozova I.P. Double tape for repairing local damage protective coatings of pipelines	74
Konyushenko V.P., Bortyshevskiy V.A., Korzh R.V. Synergic mixtures of Mannich bases with their salts as efficient corrosion inhibitors for oil-and-gas equipment.....	79
Manchuk N.M., Posads'ka O.V. Production of <i>tert</i> -amyl methyl ether based on light catalytic cracked gasoline fraction.....	85
Zubenko S.O., Patrylak L.K., Yakovenko A.V., Konovalov S.V. The transesterification of sunflower oil with butanol.....	90
XXXI Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine (thesis)	93
<i>To the 60-th anniversary of professor V.S. Brovarets'</i>	104
<i>To the 75-th anniversary of professor L.M. Shkaraputa</i>	105
<i>Blessed memory of professor Ishchuk Yu.L.</i>	106
Regulations for authors	107