

*Национальная академия наук Украины  
Институт биоорганической химии и нефтехимии  
и  
Национальный университет “Львовская политехника”*

# **КАТАЛИЗ И НЕФТЕХИМИЯ**

Основан в декабре 1994 г.

Рекомендован к печати и распространению через сеть Интернет  
ученым советом ИБОНХ НАН Украины от 23.11.17, протокол № 11

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

*Заместители главного редактора*  
З.Г. Пих, Л.Н. Шкарапута

*Ответственный секретарь*  
Л.А. Тищенко

*Редакционная коллегия:*  
Е.И. Багрий, М.Н. Братичак, В.В. Брей, М.А. Гликин,  
В.А. Зажигалов, С.Р. Мельник, С.Н. Орлик,  
Л.К. Патриляк, Г.С. Поп, Ю.И. Пятницкий, В.В. Реутский,  
В.И. Скорохода, В.Л. Старчевский, О.Н. Цветков

Свидетельство о государственной регистрации серия КВ № 20065-9865 ПР

**Сборник зарегистрирован как научное профессиональное издание**  
(приказ Министерства образования и науки Украины от 15.04.2014 № 455 – химические науки,  
приказ Министерства образования и науки Украины от 26.05.2014 № 642 – технические науки),  
в котором могут публиковаться результаты диссертационных работ  
на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук

*Адрес редакции*  
Украина, 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 50  
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
*Телефон* (044) 559.11.95; *Факс* (044) 559-98-00  
*E-mail:* kataliz@bpci.kiev.ua  
*http://kataliz.org.ua*

## Життєвий і творчий шлях

В.П. Кухаря

(1942 – 2017)

Валерій Павлович Кухар – видатний хімік, доктор хімічних наук, професор, академік Національної академії наук України, заслужений діяч науки і техніки України, лауреат премії ім. А.І. Кіпріанова НАН України, відзнаки UNEP “Глобал-500”, Державної премії України в галузі науки і техніки, премії Сан-Валентино (Всесвітня федерація науковців), Міжнародної Арбузовської премії в галузі фосфорорганічної хімії, Кавалер ордена “За заслуги” III та II ступенів. Нагороджений Почесною грамотою КМ України.

Валерій Павлович Кухар – автор майже 700 наукових праць, опублікованих у вітчизняних і міжнародних виданнях, в тому числі 9 монографій, 108 авторських свідоцтв і патентів на винаходи, засновник і керівник наукової школи, з якої вийшли 30 кандидатів і 2 доктори хімічних наук, що гідно продовжують справу свого вчителя.

В.П. Кухар народився 26 січня 1942 р. у Києві. Після звільнення міста від окупантів родина переїхала до Миколаєва, де минуло дитинство і шкільна юність Валерія Павловича. Від самого початку навчання він відзначався надзвичайною допитливістю, працелюбством і нестримним бажанням “докопуватись” до суті речей і явищ. Як пізніше згадувала його мама Валентина Сергіївна, вона ніяковіла на батьківських зборах, коли сина лише хвалили і вважали зразковим учнем.

У 1958 р. Валерій Павлович закінчив із золотою медаллю Миколаївську середню школу № 2 і вирішив здобути освіту інженера-хіміка в Дніпропетровському хіміко-технологічному інституті (ДХТІ). Золота медаль давала йому право стати студентом без складання вступних іспитів, але несподівано виникла “проблема” віку – випускнику школи виповнилось лише 16 років і 5 місяців, а для вступу до ВУЗу необхідно було мати не менш як 17 років.

На щастя, нестримне бажання абітурієнта вчитись і здоровий глузд членів приймальної комісії подолали цю бюрократичну перепону, юний Валерій став студентом-першокурсником факультету технології органічних речовин ДХТІ і з головою поринув у вир студентського життя.

Найяскравіше і найповніше охарактеризував Кухаря-студента його однокурсник В.В. Шевченко у своїх спогадах (інститутська газета ДХТІ “Держинець” № 24 від 21.06.1978 р.). “Наукові інтереси Валерія чітко проявились уже на другому курсі, коли він почав працювати у студентському науковому товаристві під керівництвом доцента Олени Олександрівни Абражанової. Цілеспрямованість, наполегливість і працелюбство, відмінне навчання і великий інтерес до хімії, який виходив далеко за межі навчальної програми – усі ці якості характеризують Кухаря-студента.

Його інтереси в ті роки не обмежувались лише навчанням і науковою роботою – для його життєрадісної вдачі цього було замало. Ми пам’ятаємо його блискучі відповіді на міському конкурсі “Клубу веселих і кмітливих”, без його гострих, дотепних і веселих малюнків просто не можна було уявити інститутську сатиричну стінгазету “Крапива”.

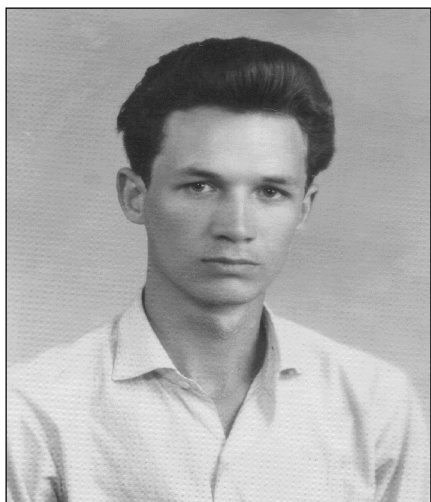
Чудове знання джазової музики та історії джазу виділяли Валерія серед численних прихильників модного в ті роки захоплення.

Валерій не стояв осторонь і від спорту. Він неодноразово захищав честь ДХТІ у змаганнях із веслування, виступав за факультет на турнірах із настільного тенісу”.

У 1963 р. студент В.П. Кухар захистив на “відмінно” дипломну роботу “Оксими 2-заміщених циклогексанону”, отримав диплом з відзнакою і рекомендацію вченої ради ДХТІ для вступу до аспірантури.

З 1963 до 1966 р. Валерій Павлович навчався в аспірантурі Інституту органічної хімії. Його науковим





*Валерій Кухар – аспірант  
1-го року навчання*

керівником був академік О.В. Кірсанов, а “мікрошефом” – кандидат хімічних наук В.І. Шевченко. Завдяки глибоким знанням і непересічній експериментальній майстерності аспірант за три роки виконав весь запланований обсяг досліджень і в 1967 р. успішно захистив кандидатську дисертацію на тему “Фосфорилування нітрилів двохосновних карбонових кислот”.

Протягом 1966–1968 рр. обіймав посади старшого інженера і молодшого наукового співробітника відділу фосфорорганічних сполук (ФОС), керував роботою групи дослідників, а в 1969 р. був обраний і затверджений на посаді старшого наукового співробітника відділу ФОС.

Тематична група, очолювана молодим, енергійним керівником, чисельно виросла і в 1970 р. була переведена до відділу хімії елементоорганічних ізоціанатів.

Тематика досліджень молодого колективу істотно розширилась: крім трихлорфосфазополіхлоралканів досліджували способи отримання і хімічні властивості галоїдопохідних поліціановуглеводнів, трихлорметил-амінів, які фактично є N-заміщеними дихлорметанімінхлориду,  $\alpha$ -галоїдалкіламінів та низку інших сполук. Постійної

уваги потребували роботи аспірантів, якими керував Валерій Павлович. А ще була маса так званих “громадських доручень”, що відбирали час і сили.

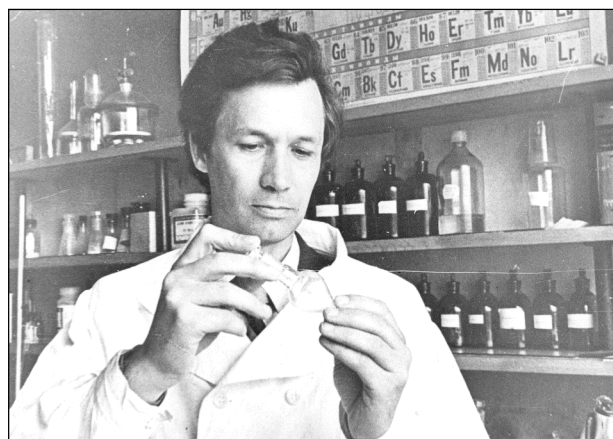
Незважаючи на величезне навантаження, Валерій Павлович наполегливо займався експериментальною роботою і всього за 6 років виконав надзвичайно цікаве дослідження, яке академік І.Л. Кнунянц назвав вишуканим. За результатами цього дослідження він блискуче захистив у 1974 р. докторську дисертацію на тему “Альфа-хлоралкіламіни та їх похідні”.

Із 1975 р. молодий учений очолив відділ хімії полігалогенорганічних сполук (ХПС) Інституту органічної хімії, в якому крім вивчення хімії хлоро-, бром- і фторопохідних органічних речовин різних класів група біологів здійснювала первинний скринінг нових речовин і відбирала найперспективніші сполуки для використання в рослинництві як регуляторів росту і розвитку рослин, а також інсектицидів для захисту від комах-шкідників. До цього періоду належать роботи із завершення державних випробувань препарату № 31 (N-оксиду диметилпіридину), названого пізніше Івіном на честь його творця Іващенко Ярослава Миколайовича.

Під керівництвом Валерія Павловича досліджували методи синтезу і хімічні перетворення полігалогенпіридинів, фторовмісних похідних адамантану та інших поліедранів. У цей період були синтезовані невідомі раніше представники гемінальних поліфосфонатів, які у спеціальній літературі отримали назву “фосфонати Кухаря”. Тривав пошук нових сполук із практично корисними властивостями (антипіренів, регуляторів росту рослин, гербіцидів, фунгіцидів тощо).

В.П. Кухар брав участь у роботі міжнародних і всесоюзних наукових конференцій, був членом кваліфікаційних вчених рад Інституту органічної хімії і Київського державного університету імені Тараса Шевченка (КДУ), членом вчених рад Інституту органічної хімії, всесоюзного об'єднання “Йодобром”, проблемної ради з хімії елементорганічних сполук АН УРСР, читав лекції студентам хімічного факультету КДУ.

Наукові досягнення Валерія Павловича, притаманні йому широта наукових інтересів, глибока ерудиція, вміння знаходити оригінальні напрями досліджень на стику різних наукових дисциплін, непересічний дар організатора були високо оцінені науковою громадськістю. В 1978 р. його обрали членом-кореспондентом АН УРСР за спеціальністю “органічна хімія” й академіком-секретарем Відділення хімії та хімічної технології АН УРСР, а в 1988 р. – першим віце-президентом АН УРСР.



Характерними рисами Кухаря-керівника були глибока повага до людей, вміння їх вислухати і зрозуміти, за потреби – готовність допомогти. У керованому ним науковому колективі завжди панувала піднесена атмосфера творчості, доброзичливості і взаємодопомоги. Валерій Павлович ніколи не видавав свої розпорядження в категоричній, імперативній формі, він висловлював їх як поради або навіть як прохання, але виконавці сприймали їх як накази, які не можна не виконати.

Відразу після Чорнобильської трагедії, що сталася 26 квітня 1986 р., вже 29 квітня Валерій Павлович разом з академіком В.І. Трефіловим увійшов до складу ініціативної групи, створеної академіками В.Г. Бар'яхтаром і І.М. Вишневським. За рекомендаціями цієї групи та за активної підтримки Київської держадміністрації були негайно розгорнуті діючі цілодобово дозиметричні пости контролю забруднення молока і молочних продуктів.

На базі ініціативної групи 3 травня була створена Оперативна комісія Президії АН УРСР, яку очолив академік В.І. Трефілов, а його заступниками були призначені В.П. Кухар і В.Г. Бар'яхтар. Ця Оперативна комісія, пізніше перейменована в Постійнодіючу, за визначенням члена-кореспондента АН УРСР Б.М. Малиновського стала "мозковим центром" і впродовж наступних років координувала спільну діяльність науковців, військових і членів Урядової комісії.

Валерій Павлович разом із науковцями очолюваного ним Відділення хімії та хімічної технології Академії наук УРСР оперативно й якісно організував надзвичайно складні роботи, пов'язані з очищенням питної води для мешканців Києва, пилопригнічення і закріплення курних територій у 30-кілометровій зоні, очищення стічних вод пунктів санітарної обробки (ПуСО) і кубових залишків дихлоретану (засіб для дезактивації техніки і спецодягу) від радіонуклідів. У результаті реалізації цих заходів істотно, на кілька порядків, зменшилось "вторинне" забруднення 30-кілометрової зони Чорнобильської АЕС і прилеглих територій.

Незважаючи на величезний обсяг науково-організаційної роботи у Відділенні хімії та хімічної технології АН УРСР, завантаження роботою у різних комісіях і комітетах, Валерій Павлович не припиняв наукову діяльність, керував дослідженнями відділу, стежив за новітніми досягненнями хімічної науки і тенденціями її розвитку. Наприкінці 1970–початку 1980-х років Валерій Павлович ініціював і обґрунтував необхідність створення в Академії наук УРСР наукового центру для проведення систематичних фунда-



*Валерій Кухар із співробітниками*

ментальних досліджень у галузі біоорганічної хімії – ключової дисципліни для вирішення багатьох завдань на межі хімії і біології. Цю пропозицію підтримала Президія академії наук і в 1983 р. було організовано Відділення біоорганічної хімії, керівництво яким покладено на академіка В.П. Кухаря.

За рекордно короткий термін у Відділенні біоорганічної хімії створили нові відділи і лабораторії, в яких розгорнули систематичні дослідження хімії природних низькомолекулярних біорегуляторів, їхніх елементоорганічних аналогів, механізмів дії цих речовин, пошук і вивчення хімічних моделей біологічних процесів.

У 1987 р. на виконання постанови Уряду про подальший розвиток нових напрямів біології та біотехнології на базі Відділення біоорганічної



*На Чорнобильській АЕС. В.П.Кухар – третій зліва*

хімії Інституту органічної хімії було створено Інститут біоорганічної хімії, в якому об'єднали зусилля науковці різних профілів (синтетики, фізико-хіміки, біологи, фізики, медики, комп'ютерники), що дало змогу розгорнути широкі систематичні дослідження, пов'язані з синтезом і вивченням властивостей нових фізіологічно активних речовин.

Через 2 роки постановою Президії АН УРСР до “юного” інституту було приєднано Відділення нафтохімії, що значно збільшило обсяг науково-організаційної й адміністративної роботи директора, який у той час обіймав посаду першого віце-президента АН УРСР. Багато сил і уваги потребував нагляд і контроль за будівництвом нового лабораторно-адміністративного корпусу Інституту. Та попри величезну завантаженість Валерій Павлович знаходив час для занять улюбленою справою – хімічною наукою. Він систематично стежив за науковими публікаціями, створив (у доінтернетну епоху!) величезну картотеку (понад 25 тис. карток) із рефератами публікацій, відстежував нові напрями досліджень, керував роботою Інституту, відділу тонкого органічного синтезу, аспірантів, вченої ради.

В.П. Кухарю були притаманні широта наукових інтересів, глибока ерудиція в хімії, біології, екології та інших суміжних галузях науки, в яких він був авторитетним експертом, але це не заважало йому прислухатись до думок і оцінок колег незалежно від їх наукового рангу. В колективах, які він очолював, завжди панувала доброзичлива й одночасно вимоглива атмосфера наукової творчості, заохочувалась ініціатива співробітників.

Величезний обсяг наукової, науково-організаційної та громадської роботи Валерія Павловича майже не залишав вільного часу, та все ж він знаходив можливості для спілкування з колегами, обговорення наукових, білянаукових і життєвих проблем, завжди був готовий підтримати співрозмовника теплим словом і допомогти мудрою порадою.

Валерій Павлович був всебічно обдарованою людиною, любив літературу, джазову музику, прекрасно малював, цінував гумор у всіх його проявах, але головною справою його життя була хімічна наука. Він мав непересічний таланти бачити її та суміжні галузі “з висоти” (*термін “погляд з висоти” запропонував А. Азімов*), охоплювати “науковим поглядом” величезний масив природничих і технічних знань, що давало змогу генерувати нові наукові ідеї не лише в галузі синтетичної органічної хімії та її “відгалужень”, а й у технологічних питаннях нафтопереробки і нафтохімії, практичному вирішенні екологічних проблем, пошуку альтернативних джерел енергоресурсів та хімічної сировини, розробці концептуальних засад сталого розвитку природно-ресурсного потенціалу країни. Праці В.П. Кухаря та його учнів зробили вагомий внесок у розвиток багатьох напрямів сучасної хімічної науки.

В.П. Кухар був членом численних урядових і міжнародних комісій, рад, комітетів, редколегій багатьох наукових журналів, у тому числі засновником і беззмінним головним редактором збірника “Катализ и нефтехимия”. *На жаль, цей номер Збірника виходить з друку без нашого Головного Редактора – Валерія Павловича Кухаря, який пішов у Вічність, залишивши по собі добру і світлу пам'ять. Його нам буде дуже не вистачати...*

Нижче наведено окремі здобутки В.П. Кухаря в головних напрямках його наукової діяльності.

**Хімія  $\alpha$ -галогідалкіламінів та їхніх похідних.** Хімія галогеноорганічних сполук – один із найстаріших розділів органічної хімії, а галогенопохідні – незамінні реагенти в органічному синтезі. На початку 1960-х років чітко визначились два напрями розвитку досліджень галогенопохідних: поглиблене вивчення хімії фторорганічних сполук – перспективних і цікавих в теоретичному й практичному аспекті, та дослідження хімії хлоро- і броморганічних сполук з підвищеною активністю атомів галогену (галогенфторидів, галогенамінів, галогенсульфідів). Багатообіцяючим об'єктом досліджень видавались  $\alpha$ -хлоралкіламіни, окремі представники яких з одним або двома атомами хлору вже використовували в органічному синтезі як ефективні аміноалкілувальні (реактив Манніха), або формілувальні (реактив Вільсмайера) засоби. Тригалогідметилдіалкіламіни до початку робіт Валерія Павловича залишались практично недослідженими.

В.П. Кухар розробив зручний метод синтезу трихлоро- і трибромометилдіалкіламінів хлоруванням (бромованням) діалкілтіокарбамоїлхлоридів або тетраалкілтіурамдисульфідів, дослідив їх будову. Було показано, що синтезовані тригалогідалкіламіни існують у формі імінієвих солей, ізомерних відповідним амінам. Цю особливість будови дослідник пояснив сильною поляризацією зв'язку C–Cl, унаслідок чого утворюється іонна пара  $[R_2N=CCl_2]^+Cl^-$ , що має обумовлювати високу реакційну здатність цих сполук

по відношенню до різноманітних нуклеофільних агентів. Справді, тригалоїдметилдіалкіламіни ефективно реагують з нуклеофілами – дегідратують амідні карбонових кислот до нітрилів, взаємодіють зі сполуками, що містять активовані метиленові і метильні групи, легко приєднуються до ненасичених сполук, реагують із триетилфосфітом по всіх трьох атомах хлору – один з небагатьох прикладів реакції Арбузова з трьома атомами галогену біля одного атома вуглецю.

Валерій Павлович показав, що трихлорфосфазо- $\alpha,\alpha$ -дихлоралкани – фосфорильовані похідні  $\alpha,\alpha$ -дихлоралкіламінів, на відміну від останніх не іонізовані, ковалентний зв'язок C–Cl істотно ослаблює реакційну здатність  $\alpha$ -вуглецевого атома по відношенню до нуклеофілів. Проте наявність двох реакційних центрів ( $\alpha$ -вуглецевий атом і атом фосфору) забезпечує доволі високу хімічну активність фосфазодихлоралканів, що було експериментально встановлено в реакціях Фріделя–Крафтса, при взаємодії з амідами карбонових кислот, аренсульфамідами, хлоридом амонію, C–N-кислотами. Продемонстровано синтетичні можливості трихлорфосфазодихлоралканів для отримання заміщених трихлорфосфазоетиленів та ізомерних їм 1,3-діаза-2-фосфоринів.

**Хімія галогенованих піридинів.** Галогеновмісні піридини та їхні похідні постійно цікавлять хіміків як речовини з практично корисними властивостями або вихідні сполуки для синтезу останніх. Так, серед хлорованих піридинів виявлено потужні гербіциди (тордон, дакстрон), крупнотоннажне виробництво яких організували провідні західні фірми, що створило підстави для пошуку серед похідних піридинів нових, невідомих раніше речовин, у тому числі й біологічно активних.

Валерій Павлович зі співробітниками оптимізував відомі й запропонував нові способи отримання, дослідив хімічні властивості полігалогенпіридинів та їхніх похідних – сполук із кількома реакційними центрами в молекулі, що забезпечило широкі можливості для синтезу нових речовин. Показано, що за дії на пентагалогенопіридини малооб'ємних нуклеофілів (гідросульфід калію, азиду натрію) заміщується атом галогену в положенні 4, а в разі пентабромпіридину атака об'ємнішого нуклеофіла (*трет*-бутилату калію) спрямована в положення 2. Вперше був синтезований доволі реакційноздатний перхлорпіридилсульфенілхлорид за такою схемою: пентахлорпіридин  $\rightarrow$  4-меркаптотетрахлорпіридин  $\rightarrow$  тетрахлорпіридилсульфенілхлорид.

Встановлено, що в результаті лужного гідролізу згаданого сульфенілхлориду утворюються перхлоровані меркапто- й оксипіридини, а в результаті кислотного гідролізу – *біс*-(тетрахлорпіридил)дисульфід і *біс*-(тетрахлорпіридил)сульфонсульфід. Досліджені реакції тетрахлоро- і тетрабромосульфенілхлоридів з амінами, реагентами Гриньяра, триетилфосфітом, показано, що реакція Арбузова для тетрахлоропохідного відбувається аномально – її продуктом є тетрахлорпіридилетилсульфід, а тетрабромопіридилсульфенілхлорид реагує з триетилфосфітом за класичною схемою з утворенням діетилтетрабромопіридилфосфонату.

Взаємодія тетрахлорпіридилсульфенілхлориду з олефінами, що мають кінцевий подвійний зв'язок, відбувається з утворенням двох продуктів приєднання: за правилом Марковникова і проти цього правила. В реакції з етиленом утворюється з кількісним виходом тетрахлорпіридил(2-хлоретил)сульфід, який у жорстких умовах окислюється до відповідного сульфону, а після елімінування хлороводню перетворюється на тетрахлорпіридилвінілсульфон.

Показано, що згаданий вінілсульфон в еквімолярних співвідношеннях легко взаємодіє з аліфатичними й ароматичними амінами, фенолом, спиртами, пентахлоротіофенолом, меркаптотетрахлорпіридином з утворенням продуктів приєднання за місцем подвійного зв'язку, а надлишок аліфатичних амінів або алкілмеркаптанів обумовлює “витіснення” сульфонільної групи та утворення алкіламіно- чи алкілтіотетрахлорпіридинів.

Синтезовані сполуки, що містять поліхлоропіридиновий фрагмент, випробувані як пестициди. Доволі високу фунгіцидну активність виявив тетрахлорпіридилсульфенілхлорид, що згодом підтвердили американські й англійські дослідники. Фунгіцидні та бактерицидні властивості поєднані у тетрахлорпіридилалкілсульфоксидів – їх ефективність перевищувала еталонні активності тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД), цінебу, пентахлорофенолу.

Бромовмісні похідні піридину (пентабромопіридин, бутиламід тетрабромопіридил-сульфоїкислоти) в концентраціях 100 мг/л мали рістстимулюючі властивості.

**Хімія галогенопохідних адамантану.** У 1970-ті роки В.П. Кухар зі співробітниками досліджував хімічні властивості поліедричних вуглеводнів, зокрема адамантану. Своєрідна структура молекул адаман-

тану обумовлює специфічні властивості його похідних – підвищену ліпофільність, що важливо для транспорту й локалізації в організмі у разі фізіологічної дії, як, наприклад, у противірусного препарату ремантадину чи антипаркінсонічного засобу мідантану. Підвищена термостійкість заміщених адамантанів відкрила нові перспективи для створення полімерів, здатних витримувати високі температури. Тому синтез похідних адамантану виявився перспективним щодо отримання нових речовин із практично корисними властивостями, а найдоступнішими вихідними речовинами для їх одержання могли бути галогенопохідні адамантану.

Найцікавішим і найвагомішим досягненням у цій галузі стало застосування специфічних електрофільних середовищ для введення атомів галогену в адамантанове ядро. Показано, що при взаємодії карбонільних і карбоксильних похідних адамантану з чотирифтористою сіркою у фтористому водні фторуються не лише наявні функціональні групи, а й заміщуються на фтор атоми водню у вузлових положеннях молекули. Знайдено новий спосіб синтезу трифторометилпохідних під дією чотирифтористої сірки, фтористого водню і мурашиної кислоти на деякі функціоналізовані адамантани.

Встановлено, що в процесі реакцій поліфторадамантанів з трибромистим бором атоми фтору у вузлових положеннях легко обмінюються на атоми бромю. Здійснити такий же обмін фтору в трифторметильних групах вдалося лише в присутності каталізатора.

Дуже сприятливим електрофільним середовищем для реакцій адамантану та його похідних із нуклеофілами виявився рідкий бром, що було продемонстровано на прикладі прямого амінування адамантанового ядра в м'яких умовах і без каталізатора за зручною препаративною схемою “one pot синтезу”. Експериментально доведено, що функціоналізація адамантану в рідкому бромі відбувається не як послідовний процес його бромовання у вузлових положеннях молекули з наступним сольволизом утвореного 1-бромадамантану, а як безпосередня взаємодія відповідного нуклеофільного реагента з вузловим положенням молекули адамантану.

Показано, що на відміну від інших галогенозаміщених вуглеводнів 1-бромпохідні адамантану утворюють з молекулярним бромом досить стійкі комплекси, стабільність яких обумовлена значною стійкістю 1-адамантил-катіону, внаслідок чого істотно активуються нуклеофільні реакції за  $\alpha$ -вуглецевим атомом 1-бромадамантану.

Деякі бромпохідні, зокрема 1,3-диметил-5,7-дибромадамантан, були застосовані як проміжні продукти для одержання диметиладамантандикарбонових кислот і диметилдиметоксіадамантанів, які використовували як “кислотні” або “спиртові” компоненти в синтезі адамантановмісних естерів – потенційних присадок до високотемпературних мастильних матеріалів.

**Регулятори росту рослин.** У 1970-х роках співробітники відділу, очолюваного В.П. Кухарем, завершували державні випробування рістактивуючого препарату “Івін”, названого на честь Ярослава Миколайовича Іващенко, який першим виявив його біологічну активність. Івін (N-оксид 2,6-диметилпіридину) став одним із перших синтетичних препаратів, який подібно до ендогенних фітогормонів у надзвичайно низьких концентраціях стимулював ріст і розвиток рослин. Державні випробування івіну підтвердили, що лише за передпосівної обробки насіння вдається збільшити врожай овочевих культур на 15–20 %. Додаткове обприскування вегетуючих рослин посилює стимулюючий ефект.

На той час стало зрозумілим, що екстенсивний шлях підвищення продуктивності рослинництва себе вичерпав, і аграрії почали дедалі більше цікавитись стимуляторами росту рослин як потужним і низькозатратним резервом збільшення врожайності основних сільськогосподарських культур – зернових, технічних, кормових, овочевих. З урахуванням зазначеної тенденції група синтетиків під керівництвом Валерія Павловича почала систематичні дослідження методів одержання, вивчення властивостей і способів застосування нових стимуляторів росту рослин.

Івін легко утворював солі з різними кислотами та іншими протонодонорами. Було встановлено, що солі івіну не лише не втрачають рістстимулюючих властивостей, а й залежно від будови аніона протонодонора виявляють певну “спеціалізацію”, тобто дають найліпший результат на тих чи інших культурах. Так були створені нові синтетичні рістрегулятори: потейтін (для картоплі), капанін (для солодкого перцю), івін-П (для помідорів).

Досліджений науковцями препарат природного походження “Емістим-С” (екологічний мікоризний стимулятор), одержаний із культуральної рідини, в якій культивують симбіотичні гриби-епіфіти з коренів цілющих рослин, сам виявив унікальні рістактивуючі властивості і став одним із компонентів цілої

низки нових комплексних препаратів. До їх складу крім емістиму-С вводили синтетичні аналоги фітогормонів, мікроелементи, інші речовини, які внаслідок синергізму дії забезпечували як загальностимулюючий ефект, так і підвищену результативність на певних культурах. Керуючись таким підходом, науковці розробили високоефективні регулятори росту агростимулін, бетастимулін, зеастимулін, люцис, чаркор та ін.

Загалом у відділі В.П. Кухаря, а потім в лабораторії і відділі хімічної регуляції росту і розвитку рослин, очолюваних канд. хім. наук С.П. Пономаренком, за два десятки років було розроблено, випробувано, зареєстровано і внесено до Переліку препаратів, дозволених для використання в Україні, понад десять оригінальних рістстимуляторів та розроблено технології їх ефективного застосування. Це яскравий приклад вагомого внеску науки у виробництво продуктів харчування.

**Біоорганічна хімія низькомолекулярних фізіологічно активних речовин.** В останній чверті ХХ ст. одним із пріоритетних напрямів науково-технічного прогресу стала біоорганічна хімія, яка на цей час вже продемонструвала принципово нові можливості керування біологічними процесами, тому з'явилися підстави очікувати, що використання наукових і науково-технічних результатів біоорганічних досліджень істотно впливатиме на низку найважливіших галузей народного господарства – медицину, ветеринарію, рослинництво, тваринництво тощо.

Різноманітність об'єктів біоорганічної хімії, нові біологічно активні речовини різних типів і специфіка їх дії в біологічних системах обумовили різноманітність конкретних напрямів досліджень і високий ступінь спеціалізації наукових установ. Станом на середину 1980-х років діючі в СРСР інститути біоорганічної хімії мали чітко визначені об'єкти досліджень: у Мінську займалися хімією стероїдів, у Новосибірську – синтезом олігонуклеотидів і хімією ДНК-дуплексів, у Владивостоці вивчали біологічно активні речовини з морських організмів, у Ташкенті – токсини плазунів і павуків.

Ураховавши такий розподіл наукових інтересів, В.П. Кухар сформулював і обґрунтував основні наукові напрями досліджень Відділення біоорганічної хімії (1983) та Інституту біоорганічної хімії АН УРСР (1987), пов'язані з хімією низькомолекулярних фізіологічно активних речовин, у тому числі таких, що містять елементоорганічні фрагменти, і з хімічним моделюванням біологічних процесів.

Науковці очолюваного Валерієм Павловичем колективу в стислі терміни синтезували низку аргініновмісних олігопептидів – субстратів та інгібіторів тромбіну, вивчили природу субстратної специфічності тромбіну, встановили його основні відмінності від інших серинових протеаз. Одержані результати створили основу для розробки нових методів клінічної діагностики тромбіну.

Розпочався широкий пошук нових біологічно активних речовин серед похідних піридину й піримідину, були синтезовані сполуки, здатні впливати на функціонування кальцієвих каналів, і перспективні як терапевтичні засоби лікування серцевих захворювань.

Успішна розробка методів синтезу аномальних нуклеозидів, виконана спільно з ученими з Інституту мікробіології та вірусології НАН України, відзначена Державною премією України в галузі науки і техніки.

Виконано цикл досліджень ферментативних процесів, що відбуваються за участю ліпоксигеназ, у тому числі 5-ліпоксигеназний метаболізм арахідонової кислоти, результатом якого є утворення лейкотриєнів. Запропоновано нові методи синтезу лейкотриєнів і способи фармакологічної корекції їх біосинтезу.

Проаналізовано біологічні властивості великого масиву речовин стосовно їх впливу на основні сигнальні системи живої клітини. Сформульовано гіпотезу про біорегуляторні стереотипи дії фізіологічно активних сполук на рівні біологічних мембран. Одержані наукові результати узагальнені в монографії "Химия биорегуляторных процессов" за редакцією В.П. Кухаря і О.І. Луйка (Київ: Наукова думка, 1991. – 368 с.).

Надзвичайно плідним напрямом досліджень, очолюваних Валерієм Павловичем, стала хімія елементоорганічних аналогів природних сполук, насамперед амінокислот. У науковій доповіді під час вручення Міжнародної Арбузовської премії в галузі фосфорорганічної хімії (2013) В.П. Кухар скромно зазначив: *«Я запропонував своїм співробітникам "зануритися" в сферу незвичних амінокислот – фторо- і фосфоровмісних міметиків природних амінокислот, які були б цікаві для біохімії і фармакології. Незважаючи на роки, які минули, цей напрям зберіг свою актуальність до цього часу»*.

Перші результати "занурення" – дослідження способів синтезу і властивостей фторовмісних амінокислот, фосфорних аналогів амінокарбонових кислот, фосфонопептидів – були опубліковані ще наприкінці



1980-х років. Далі цей напрям інтенсивно розвивався за безпосередньої участі Валерія Павловича, який був постійно діючим генератром наукових ідей, нових підходів, методів, пропозицій стосовно створення і застосування нових синтонів. Під його керівництвом здійснений цілеспрямований синтез низки потенційно біологічно активних сполук. Розроблено кілька унікальних підходів до синтезу низькомолекулярних біорегуляторів із використанням доступних синтонів – невеликих молекул з високою й селективною реакційною здатністю, що містять різноманітні функціональні групи.

**Хімія фосфорорганічних сполук.** Особливе місце в широкому колі наукових уподобань Валерія Павловича посіла хімія органічних сполук фосфору. Інтерес до цієї галузі знань молодому вченому прищепив його науковий керівник академік О.В. Кірсанов – засновник школи фосфорорганічної хімії в Україні, та В.І. Шевченко – провідний спеціаліст відділу хімії фосфорорганічних сполук (ФОС) Інституту органічної хімії АН УРСР. Ще у своїй докторській дисертації “Альфа-хлоралкіламіни та їх похідні” (1974) В.П. Кухар детально дослідив методи одержання, будову і хімічні властивості трихлорфосфазополіхлоралканів як потенційних синтонів для створення нових ФОС.

Одним із найцікавіших та найрезультативніших напрямів дослідницької роботи Валерія Павловича упродовж багатьох років була хімія фосфонових кислот і фосфонатів – фосфорорганічних сполук, молекули яких містять групи  $C-PO(OR)_2$ , де  $R - H, Alk, Ar$ . Виходячи з трихлоралкіламінів, він вперше синтезував невідомі раніше гемінальні фосфонати, що містять три фосфонатні групи біля зв’язуючого атома вуглецю – сполуки, відомі в науковій літературі як фосфонати Кухаря.

Серед фосфонатів різної будови було виявлено речовини з практично корисними властивостями – дефоліанти, ретарданти, інсектициди, а з останньої чверті ХХ ст. почалось інтенсивне вивчення біохімічних процесів з участю фосфонових кислот та їхніх естерів. Сполуки цього класу розглядали як наріжний камінь для розробки загальної стратегії створення інгібіторів фосфорилування протеїнів. Завданням був синтез міметиків природних фосфатів, що містять зв’язок  $C-P$ , стійкий до гідролізу.

Практична важливість цієї проблеми полягала в тому, що процеси фосфорилування й дефосфорилування причетні до виникнення патологічних змін у живих організмах, які призводять до тяжких захворювань. Крім того, фосфонати розглядали як перспективні субстрати для створення антивірусних препаратів, що згодом було підтверджено розробкою низки лікарських засобів, ефективних у терапії ВІЛ-інфекції та гепатиту В.

Під керівництвом В.П. Кухаря за відносно короткий час були розроблені методи синтезу, вивчені властивості широкого кола пептидоміметиків, в тому числі таких, що містять фосфонатну групу, а також виконаний великий обсяг досліджень хімії амінофосфонової кислот і амінофосфонатів. Ці сполуки протягом останніх десятиліть особливо цікавлять хіміків, біологів, фармакологів, оскільки вони є біоізостерними аналогами природних амінокислот. У зв’язку з цим амінофосфонати застосовують у біохімічних і біомедичних дослідженнях як аналоги природних біорегуляторів, а окремі представники сполук цього класу успішно використовують у практичній медицині та сільському господарстві.

Перспектива широкого застосування амінофосфонатів потребувала розробки нових методів їх синтезу, а з огляду на те, що значна частина цих сполук є оптично активними, то й пошуку ефективних способів розділення рацематів та стереоселективних методів одержання.

Отже, наприкінці 1980-х років В.П. Кухар зі співробітниками запропонував новий метод синтезу фосфорного аналога гомопроліну – сполуки, яка відіграє важливу роль у конформаційних змінах молекул олігопептидів і білків, що істотно впливає на їх біологічні функції. Розроблено також метод синтезу рацемічних адамантиловмісних амінофосфонатів, заснований на каталітичному відновленні оксимів  $\alpha$ -кетифосфонатів.

На основі триметилсилільних естерів  $H$ -фосфонатів одержані естери амінофосфонової кислот, що відкрило шлях до синтезу фосфорних аналогів олігопептидів (у тому числі гісторфіну) – сполук, що є перспективними міметиками ендогенних нейропептидів, які відіграють важливу роль у формуванні мотивації, емоцій, реакцій на стрес і біль.

У 2000 р. Валерій Павлович у співпраці з професором Г. Хадсоном (H.R. Hudson) у книзі “Aminophosphonic acid and Aminophosphonates. Chemistry and biological Activity” узагальнив досягнення в цій галузі, забезпечивши надійну наукову платформу для подальших досліджень, у тому числі для розробки нових стратегій синтезу біологічно активних сполук.

Надзвичайно плідним підходом до створення нових біоактивних речовин виявилось введення в одну молекулу атомів фосфору і фтору, що дало змогу синтезувати сполуки з різноманітними властивостями. В опублікованій у 2007 р. статті “Phosphorus and Fluorine – The Union for Bioregulators” В.П. Кухар і В.Д. Романенко показали високу ефективність “P–F–союзу” в дослідженні тонких особливостей структури деяких ензимів та механізмів їхньої дії. Результати великого циклу дослідницьких робіт В.П. Кухаря та його співробітників, присвячені хімії й біології фторованих органофосфатів, фосфонатів, амінофосфонатів, висвітлені в численних публікаціях у міжнародних наукових журналах.

Серед досягнень цього періоду – дизайн і розробка нових синтетичних підходів до одержання раніше тяжкодоступних фосфонатів і бісфосфонатів на базі тетраазамакроциклів (цикламів і цикленів). Вивчення біологічної активності цих та інших сполук у відділі професора А.І. Вовка показало, що вони є ефективними інгібіторами протеїнтирозинфосфатаз, відповідальних за перебіг біохімічних процесів, причетних до виникнення деяких патологій.

Остання за часом публікація Валерія Павловича “Фосфонатні аналоги нуклеозидполіфосфатів” декларувала початок нового циклу досліджень, присвячених розробці методів синтезу метиленмодифікованих бісфосфатних фрагментів нуклеотидів. Ці дослідження передбачали подальший розвиток біоізомерної концепції стосовно нових типів елементозаміщених фосфонатів, але раптово були перервані. ...

**Хімія фторованих амінокислот.** Інтерес дослідників до хімії фторорганічних сполук від початку 1960-х років був обумовлений багатьма чинниками теоретичного і практичного характеру. Хіміків, які займалися створенням нових біологічно активних речовин, особливо приваблювала здатність атома фтору, введеного в молекулу органічної речовини, цілеспрямовано змінювати фізико-хімічні властивості останньої, а у випадку природних біологічно активних сполук введення атома фтору досить часто значно посилювало їх біологічну активність. Отже, вивчення хімії модифікованих фтором органічних сполук було і залишається актуальним.

Із 1983 р. під керівництвом В.П. Кухаря та за його безпосередньої участі було цілеспрямовано синтезовано цілу низку потенційно біоактивних фторовмісних речовин – похідних арахідонової кислоти, простагландинів, амінів, спиртів, оксикислот. Та найбільший обсяг досліджень протягом останніх 30 років був присвячений хімії фторовмісних амінокислот, а отримані наукові результати опубліковано більш як у 100 статтях у високорейтингових міжнародних журналах.

Синтетиків, біологів, фармакологів найбільше цікавили хіральні, оптично активні амінокислоти, тому зусилля керованого Валерієм Павловичем колективу було спрямовано на пошук ефективних методів одержання оптично чистих сполук і цей пошук дав вагомий результат.

Зокрема, надзвичайно плідним виявився новий синтетичний підхід – використання сульфоксидів і N-сульфінілімінів як хіральних допоміжних реагентів для асиметричного синтезу фторованих  $\alpha$ - і  $\beta$ -амінокислот, амінів, аміноспиртів. Іміни із фторованими замісниками виявилися ефективними субстратами для реакцій приєднання карбаніонів хіральних сульфоксидів, унаслідок яких утворюються відповідні  $\beta$ -сульфініламіни з хорошими виходами й високою діастереоселективністю. Наступна процедура відновлення і десульфуризації цих продуктів забезпечує одержання енантімерно чистих фторалкіламінів, фторованих гідроксіамінів і  $\alpha$ -трифторметил- $\alpha$ -амінокислот.

Відновлювальне амінування фторованих карбонільних сполук, відкрите раніше у відділі, було застосовано для одержання  $\alpha$ - і  $\beta$ -амінокислот з відповідних кетокислот. У випадку використання хірального  $\alpha$ -фенілетиламіну як відновлювача вдалось синтезувати фторовані аміни і  $\beta$ -амінокислоти високої енантіомерної чистоти (80–95 %).

Суттєвим внеском В.П. Кухаря та його школи в хімію фторованих  $\alpha$ -амінокислот є результати детального дослідження реакцій фторованих карбонільних сполук із похідними ізоціаноцтової кислоти і хірального Ni(II)-комплексу гліцину. Доведено, що за допомогою цієї реакції можна синтезувати різноманітні хіральні фторовані амінокислоти з оптичним виходом до 99 %.

При вивченні реакції метилізоціанацетату з фторованими бензальдегідами виявлено аномальне обернення стереохімічного результату залежно від кількості атомів фтору в молекулі альдегіду, тобто в окремих випадках утворювалися неочікувані структури, що не відповідали загальним правилам стереохімії.

За використання хірального Ni(II)-комплексу гліцину в реакціях алкілування фторзаміщеними бензи-

лгалогенідами, були одержано оптично активні фенілаланіни, що містили у фенільному кільці від одного до п'яти атомів фтору, а також трифторометильну групу. Приєднання такого комплексу до трифторометилакрилатів є зручним методом синтезу оптично активних похідних  $\beta$ -трифторметилглутамінової кислоти і трифторметил похідних піроглутамінової кислоти.

В.П. Кухар разом із колегами вперше використав іміни перфторованих альдегідів у реакціях “азаальдольного” типу й отримав діамінокислоти з перфторалкільними залишками.

Детально досліджено особливості перебігу реакцій низки доступних фторованих вихідних сполук –  $\beta$ -алкоксивініл(поліфторалкіл)кетонів із триметилсилілціанідом, етилізоціаноацетатом, N-бензоїлгліцином та одержано нові поліфтороалкіловмісні амінокислоти, такі як: 5-трифторометилпролін (аналог проліну/піроглутамату), 5-поліфлуорометилорнітин, 2-поліфлуоралкіловмісні  $\gamma$ -аміномасляні кислоти.

Крім детального вивчення фізико-хімічних властивостей і просторової будови синтезованих сполук, здійснено первинне біологічне дослідження окремих їх представників або похідних. Монофтораланін виявився досить ефективним антибактеріальним агентом в умовах *in vitro*. Трифторметиловмісні амінокислоти були використані в синтезі аналогів талідоміду, які досліджували як можливий засіб лікування окремих категорій онкохворих. Олігопептиди із залишками ди- і трифтораланіну досліджували як потенційні інгібітори тромбіну, але якихось особливих результатів не отримали.

Розпочато дослідження фторованих аналогів  $\gamma$ -аміномасляної кислоти (ГАМК), яка є головним гальмівним нейромедіатором центральної нервової системи і широко застосовується в медичній практиці під назвою “аміналон”. Крім очікуваних нейротропних властивостей поліфторалкілпохідних ГАМК їх протестовано як потенційні модулятори імунної реактивності. Встановлено, що їх дія залежно від дози, особливостей використаного антигену і способу імунізації піддослідних мишей може істотно змінюватись у широкому діапазоні – від імуносупресії до імуностимуляції.

Результати власних досліджень і опубліковані літературні дані Валерій Павлович узагальнив у кількох оглядових статтях і монографії “Fluorine-containing amino acids: synthesis and properties” V.P. Kukhar, V.A. Soloshonok. J. Wiley & Sons Ltd. 1995.

**Екологічні дослідження. Проблеми сталого розвитку.** Починаючи з 1983 р. В.П. Кухар очолював Національний комітет з програми ЮНЕСКО “Людина і біосфера”, а з 2010 р. був науковим керівником Цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища і здійснював науково-методичне керівництво й координацію досліджень, спрямованих на розвиток наукових основ раціонального використання і збереження природно-ресурсного потенціалу навколишнього середовища та поліпшення його якісного стану. Вагомим здобутком роботи Національного комітету є створення національної мережі біосферних резервів ЮНЕСКО на території України.

Важливими напрямками діяльності Національного комітету і його керівника було пропагування ідей і принципів програми “Людина і біосфера” та розробка обґрунтованих рекомендацій для владних структур. Численні наукові статті Валерія Павловича, опубліковані в таких виданнях як “Вісник НАН України”, “Сучасні проблеми токсикології”, “Наука та інновації”, “Біотехнологія”, “Екологія і природокористування” та в кількох монографіях, були присвячені загальним питанням екології, науковим основам взаємодії людини і природи, поводженню з відходами, моделям сталого виробництва і споживання, проблемам екотехнології та оптимізації технологій виробництва і природокористування, екобіотехнології, біоенергетиці, іншим проблемам, пов'язаним із парадигмою сталого розвитку взагалі та з перспективами сталого розвитку України.

Валерій Павлович, як авторитетний вчений і визнаний експерт, активно працював у численних міжнародних організаціях: асоціації “Україна – Римський клуб”, раді експертів Європейського банку реконструкції та розвитку, наглядовій раді Міжнародного центру з хімічної безпеки (Польща), наглядовій раді Міжнародного центру Етторе Майорана (Італія) та ін. У жовтні 2014 р. В.П. Кухар в рамках міжнародного проекту “Мережа університетів та інститутів, об'єднаних проблемою подвійного використання хімічних матеріалів” організував і провів у Києві Регіональний семінар представників країн Центральної Азії, Південно-Східної Європи, Кавказу, Молдови та України, на якому обговорювались екологічні й безпекові аспекти проблеми.

Крім особистої участі в ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС у 1986–1988 рр. впродовж майже 30 років під керівництвом Валерія Павловича проводились дослідження міграції радіонуклідів та їх фіксація в орному шарі ґрунту, виділення нуклідів із підземних вод об'єкта “Укриття” і ґрунтових вод проммайда-ника, процесів фітодезактивації забруднених територій.

В очолюваному В.П. Кухарем Інституті було створено низку розробок і технологічних рішень, спря-мованих на поліпшення екологічного стану довкілля, які не мають аналогів в Україні:

- розроблено та впроваджено на каналізаційно-очисних спорудах Канева технологію очищення промислово-побутових стічних вод із використанням психрофільних реакторів;
- розроблено та випробувано на Бортницькій станції аерації технологію зневоднення осадів стічних вод (мулів), що дає змогу істотно поліпшити глибину очищення стоків, підготувати зневоднені мули як сировину для наступної біотехнологічної переробки;
- створено низку екологічно чистих мастильних матеріалів на основі рослинних олій, які на відміну від традиційних мастил із нафти здатні до швидкої біодеградації;
- розроблено технологію глибокого очищення токсичних фільтраційних вод звалищ твердих побу-тових відходів та знешкодження висококонцентрованих осадів процесів очищення таких фільтраційних вод;
- розроблено спосіб глибокого знесірчення моторних палив, що може зменшити токсичність відпра-цьованих моторних газів.

Широке впровадження цих розробок здатне істотно поліпшити екологічну ситуацію в Україні. Проте найкращі, найефективніші розробки неспроможні в глобальному масштабі запобігти пришвидченому розвитку очікуваної екологічної катастрофи, яка є побічним наслідком технічної революції, що розпоча-лась у ХХ ст. як результат стрімкого прогресу науки і технології. До такого висновку Валерій Павлович дійшов на основі детального аналізу численних наукових публікацій авторитетних екологів різних країн. Результати аналізу та власні міркування й пропозиції він оприлюднив у оглядових статтях, наприклад “Biomass – Renewable Feedstock for Organic Chemicals” (Kemija u industriji, 2009, vol. 58, N 2).

Основна ідея, обґрунтована Валерієм Павловичем – заміна сировинної бази хімічної промисловості, перехід від технологій переробки нафти і газу до процесів переробки біомаси – відновлюваної рослинної сировини. Автор пропагував можливості використання біомаси у виробництві базових органічних хімі-катів і головні технологічні напрями їх переробки. Завдяки успіхам хімічної технології та біотехнології вже нині є можливості для поступової заміни до 50– 70 % нафтогазової сировини на біомасу, що не ли-ше створить базу для сталого розвитку хімічної промисловості органічних матеріалів, а й стане потуж-ним чинником для зменшення екологічних проблем, пов'язаних із забрудненням води, повітря, ґрунтів, деградацією синтетичних продуктів, утилізацією в процесі фотосинтезу надмірної кількості вуглекисло-го газу атмосфери, зменшенням “парникового ефекту”.

Прикладом реального втілення пропагованих В.П. Кухарем ідей “зеленої хімії” є розробка в Інституті технології одержання пального для дизельних двигунів (“біодизеля”) на основі відновлюваної сировини – рослинних олій та етанолу, а також “біобензину”, що містить до 85 % етанолу, отриманого з цукро-чи крохмалевмісної сировини біотехнологічним методом.

***Важко переоцінити вклад Валерія Павловича, який він зробив у розвиток хімії, ліквідацію нас-лідків аварії на ЧАЕС, роботу урядових установ.***

***І хоча ця надзвичайно світла людина, яскрава особистість, видатний учений віднині не з нами, він продовжує жити в справах створеного ним Інституту, в серцях людей, що мали щастя пра-цювати і спілкуватися з ним.***

*Учні, колеги, колектив Інституту*

## Синтез органосульфанив – поліфункціональних додатків до мастильних матеріалів

Ю.С. Бодачівський, Г.С. Поп

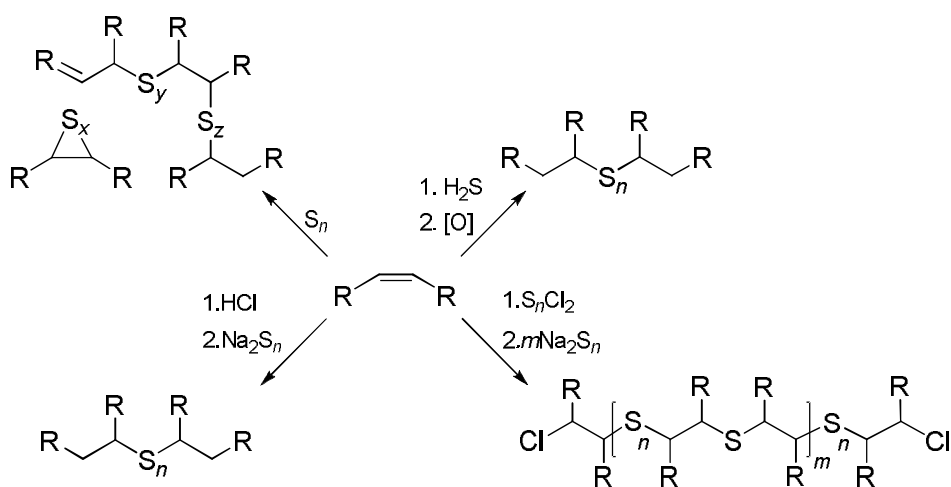
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел/факс: (044) 559-60-59

Узагальнено дані науково-технічної і патентної літератури із синтезу органосульфанив сульфидуванням алкенів, алкілфенолів, саліцилатів, синтетичних спиртів і кислот, їхніх естерів елементним сульфуром, сірководнем та дитіодихлоридом. Увагу сконцентровано на використанні відновлюваних джерел та їхніх різноманітних композицій, органосульфани з яких надають мастильним матеріалам поліфункціональних, зокрема, антикорозійних, протіокиснювальних, антизадирих і протизношувальних властивостей за одночасного підвищення токсико-екологічної безпеки навколишнього середовища.

Органічні сульфани (ОС) загальної формули  $R-nS-R$  – це ковалентні сполуки, що містять у своїй структурі сульфанові ( $n = 1$ ) чи полісульфанові угруповання ( $n \geq 2$ ), які надають органічним речовинам специфічних властивостей і зумовлюють їх різноманітне багатопільове застосування [1, 2]. Насамперед це компоненти мастильних матеріалів (ММ), полімерних виробів, високоміцних, і хімічно стійких цементів, а також ліганди каталізаторів органічного синтезу і наноконізати для оптичних приладів [1–5]. Останнім часом підвищену увагу приділяють дослідженню біосинтезу ОС у клітинах, зокрема в редокс-сигнальних системах при вивченні їх цитотоксичності та протиракової активності [6–10]. З огляду на світову тенденцію виробництва і застосування сульфанив першочерговою метою синтезу ОС залишається виготовлення високоякісних мастильних додатків до олів, пластичних масил, мастильно-охолодних технічних засобів (МОТЗ) [11–13]. У зв'язку з цим головну увагу в подальшому зосереджено на ОС переважно для цієї галузі.

Основною реакцією синтезу ОС є сульфидування, що полягає у хімічній взаємодії елементного сульфуру чи сульфуровмісних реагентів з ненасиченими вуглеводнями. Історично першими ОС були гумові вироби, які отримували вулканізацією каучуку сульфуром. На початку ХХ ст. було виявлено, що фактиси – продукти сульфидування рослинних олів, мають високі змащувальні властивості. Саме з цього часу сульфани почали широко застосовувати у рідинах для металообробки [11].

З розвитком промисловості й необхідності забезпечення її технікою для роботи в умовах високих швидкостей і навантажень зростають також вимоги до ММ. Це зумовлює постійний пошук як нової сировини, так і методів її сульфидування. Нині, окрім сульфидування органічних сполук елементним сульфуром, застосовують методи їх обробки сірководнем під тиском та/або за мінусової температури, сульфохлорування дитіодихлоридом чи хлорування з наступним дехлоруванням сульфідом натрію [1, 11], як це зображено на схемі 1:



де R – органіл;  $n = x + y + z$ ;  $m$  – ціле число; [O] – окисник

Схема 1.

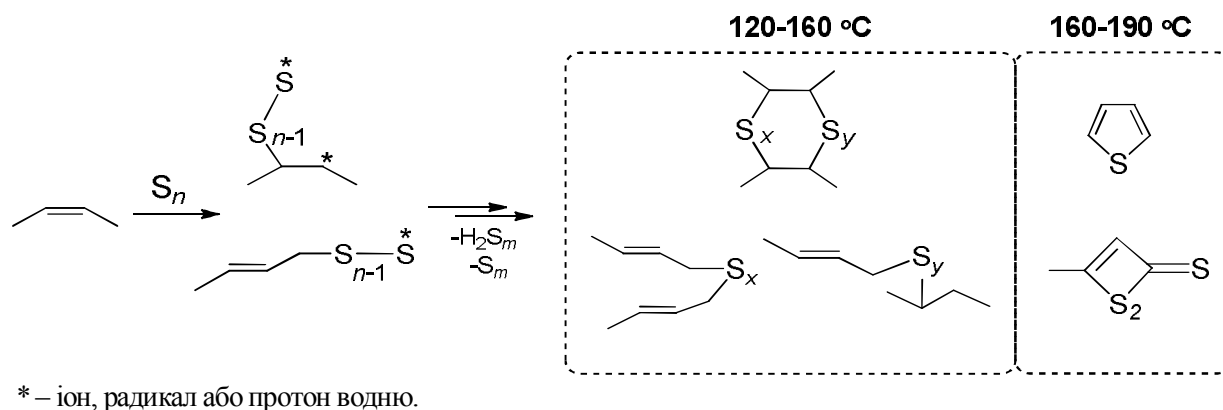


Схема 2.

Останнім часом значно розширилась сировинна база разом з оліями і тваринними жирами широко використовують різноманітні алкени, терпени, синтетичні жирні кислоти, їхні естери та ароматичні вуглеводні [11–13]. Запропоновані методи відрізняються як за хімізмом перебігу реакцій та умовами проведення процесу, так і за будовою й характеристиками кінцевих продуктів. У контексті фізико-хімічних особливостей й практичних переваг або недоліків означених загальних методів синтезу ОС коротко проаналізуємо кожне з них у поєднанні з функціональними властивостями ОС, як додатків до ММ.

#### Осульфування алкенів елементним сульфуром

Сульфуровання елементним сульфуром є економічно й технологічно найбільш вигідніший спосіб, який полягає у безпосередній взаємодії сульфуру з ненасиченими центрами органічних сполук. Зазвичай такий процес проводять за температури 120–220 °С, триває він від 2–5 хв до десятків годин, що, в основному, залежить від походження алкenu, його фізико-хімічних властивостей та наявності активаторів [14]. Хоча сульфуровання без активаторів є найпершим і найпоширенішим способом, хімізм цієї реакції й досі залишається дискусійним. У ранніх роботах дослідники вважали, що реакція відбувається за вільнорадикальним механізмом через гомоліз кільця сульфуру й утворення активних частинок, які в подальшому взаємодіють за місцем подвійних зв'язків [15]. Наступні інтерпретації перебігу реакції, особливо за участю активаторів, ґрунтувались на полярній природі процесу. Наприклад, автори праць [16, 17] вважали, що перебіг ланцюгового процесу зумовлений гетеролізом полісульфідів, початково утворених приєднанням іонів  $-S_n-S^+$  за місцем подвійних зв'язків, з ініціюванням ланцюгової реакції перенесення катіонів  $H^+$  або гідрид-іонів  $H^-$  та наступним обривом ланцюга аніонами  $-S_n-S^-$ . Такі уявлення базувалися на кінетичній моделі, описаній у праці [18], де в доповнення постульовано відсутність впливу ініціаторів, інгібіторів або сповільнювачів радикальних процесів на сульфуровання. На нашу думку, такі міркування хибні, оскільки добре відомо, що і сульфур, і полісульфани дезактивують ініціатори полімеризації, особливо в разі органічних пероксидів [19,

20]. Водночас, апробовані інгібітори та сповільнювачі (гідрохінон, бензохінон, *трет*-бутанол, піридин, діоксан) зумовлюють обрив ланцюгів, у яких утворюються пероксидні чи вуглеводневі радикали, тому складно оцінити їх вплив на специфічну структуру та електронну будову активних частинок сульфуру [21]. З цим узгоджуються результати праці [22], згідно з якими радикальні процеси пришвидшуються за додаткового введення сульфуру, особливо за високих температур. Попри розбіжності в розумінні механізмів сульфуровання в зазначених працях немає чіткого підтвердження хімічного складу продуктів реакції.

Узагальнивши наявні літературні дані дійдемо висновку [11, 23–25], що перебіг реакції супроводжується переважно приєднанням сульфуру за місцем подвійних зв'язків та заміщенням алільних атомів водню з утворенням сульфуровмісних лінійних і гетероциклічних сполук відповідно до схеми 2.

За температури 120–160 °С відбувається здебільшого міжмолекулярна взаємодія [11, 14], за 160–190 °С – внутрішньомолекулярна циклізація. Очевидно, утворення спряжених систем і відповідно хромофорних сульфопохідних і є відповідальним за потемніння продуктів синтезу. Доведено також, що із підвищенням концентрації сульфуру відбувається зшивання вуглеводневих ланцюгів з утворенням дизаміщених алкенів, а за масової частки сульфуру понад 20 % відносно субстрату – тризаміщених похідних алкенів [26]. Дослідженням фазових перетворень за низьких температур продемонстровано, що концентровані сульфати – це невпорядковані полімолекулярні сполуки, ступінь зшивання яких зростає із збільшенням концентрації зв'язаного сульфуру [24–26].

Як впливає зі схеми 2, в процесі синтезу утворюються сірководень ( $m = 1$ ) або гідрополісульфани ( $m \geq 2$ ). Проте, утворені *in situ* газоподібні продукти не виділяються із системи, а приєднуються за місцем подвійних зв'язків зі формуванням насичених похідних, які в подальшому взаємодіють з частинками сульфуру [27]. В доповнення до основних продуктів після завершення процесу, особливо у випадку зв'язків реагентів, чи за введення великої кількості сульфуру в реакційну суміш, певна частина  $nS$  знаходиться в молекулярному

## Властивості сульфидованих олій та жирів

Олія чи жир	Масова частка S, %	В'язкість (100 °C), мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Розчинність у мінеральній оліві	Корозія міді за ASTM D 130, бали	Властивості олив	
					FL, Н (ASTM D 3233)	WP, Н (ASTM D 2783)
Соняшникова	11	Фактис	Не розчинна	–	–	–
Ріпакова	12	Фактис	Не розчинна	–	–	–
Ляна	12	191	Диспергується	2a	5560	–
Соєва	12	867	Диспергується	2a	5560	–
Жожоба	11	135	Розчинна	2a	10008	2550
Спермацетовий	11	260	Розчинна	2a	–	–
Свинячий	10	92	Розчинна	2a	6672	2256

## Примітки:

Корозійні, антизадирні та протизношувальні властивості визначали за масової частки додатків 5 %.

FL (*fail load*) – навантаження, за якого випробовування припиняється через можливість поломки вузла тертя (валок між двома V-подібними затискачами) або неможливі підтримки режиму тестування. WP (*weld point*) – найменше навантаження, за якого відбувається зварювання контактних пар на ЧКМТ (відповідає P<sub>3</sub> за ГОСТ 9490).

стані або, як інколи трактується в технічній літературі, у формі активного сульфуру. Останнє, вочевидь, зумовлене виникненням ефекту клітки на стадії синтезу і руйнуванням полісульфанових ланцюгів з утворенням під час зберігання та експлуатації молекулярного сульфуру [19].

Незважаючи на неоднозначність перебігу процесу сульфурування елементним сульфуром, саме цей метод промислово значимий. Практично кожна з передових компаній, що виробляє додатки до ММ, запатентувала схожі технології, які різняться лише походженням вихідних реагентів та умовами перебігу процесу. Серед перших з них були сульфуровані олії та тваринні жири, розроблені в Rhein Chemie Rheinau GmbH і вдосконалені американськими компаніями Continental Oil Company (нині Conoco Inc.), Sun Oil Company (в наш час Sunoco Inc.), Swift & Company, Pure Oil Company, Standard Oil Company, International Lubricants Inc., Lubrizol Corporation та ін. [11–13].

Спочатку використовували олії, виділені з ріпаку, арахісу, льону, кукурудзи, гірчиці, соняшнику чи сої без попереднього очищення [28]. Проте сульфурування таких олій супроводжувалось утворенням нерозчинних у вуглеводнях солідоподібних речовин з неприємним запахом, незадовільною термоокиснювальною стабільністю і хімічним складом, що змінював і викликав корозію міді в процесі зберігання. Ці вади вочевидь зумовлені як вмістом фосфоліпідів, так і лабільною структурою тригліцеридів та високим вмістом поліненасичених вищих жирних кислот (ВЖК). Для усунення недоліків, притаманних сульфурованим оліям, в подальшому для цього почали використовувати ліпіди з підвищеною концентрацією мононенасичених і насичених жирних кислот, такі як свинячий жир, продукти його гідрогенізації та спермацетовий жир кашалотів, що складається з естерів ВЖК з високомолекулярними спиртами (віск) і невеликим вмістом тригліцеридів [30–32]. Такі ОС добре суміщаються з більшістю відомих олив і мають підвищені трибологі-

чні характеристики в порівнянні з аналогами на основі олій (таблиця) [29, 33]. Це дало змогу розширити використання ОС не лише в МОТЗ, а й в трансмісійних олівах і пластичних мастилах.

У 1971 р., після введення мораторію на добування і використання китового жиру, ключові зміни на світовому ринку ММ стимулювали пошук альтернативної сировини для виробництва протизадирних додатків та способів підвищення їх якості. На першому етапі вирішення цього завдання скористалися методом композиційного підбору сульфурованої суміші тригліцеридів олій і жирів з алкільними естерами ВЖК. Наприклад, змішуванням 80–95 % попередньо сульфурованого свинячого жиру з 5–20 % алкілестеру олеїнової кислоти вдалося отримати оліворозчинний аналог сульфурованого китового жиру з масовою часткою сульфуру 5–20 % [34]. Та попри розчинність у олівах і добрі триботехнічні характеристики ця суміш спричинювала підвищену корозію міді – 3b-4c за ASTM D 130.

Інший підхід базувався на сульфуруванні олій типу жожоба або *Limnanthes alba*, які разом з ацилгліцеридами, містили високу частку восків [35–37]. У цьому разі, поліпшення корозійної стійкості та антиокиснювальних властивостей досягли введенням у систему, після чи на стадії синтезу, відповідних присадок, зокрема продуктів взаємодії фосфітів з восками або тригліцеридами, отриманими за схемою 3.

Встановлено, що введенням у базову оливу 2 % сульфурованої композиції ліпідів з масовими частками сульфуру 10 % і 0,5 % фосфонатів вдається підвищити FL до 16792 Н, а діаметр сліду зношування (*d<sub>s</sub>*) зменшити до 0,52 мм за одночасного запобігання корозії міді.

Дослідники компанії “Lubrizol Corporation” [38] запропонували підвищувати трибологічні характеристики сульфуровмісних додатків використанням селекційно вирощеної ріпакової олії з високим вмістом олеїнової кислоти та інших ненасичених ВЖК, а антиокиснювальні властивості олив – додатковим уведенням у компо-

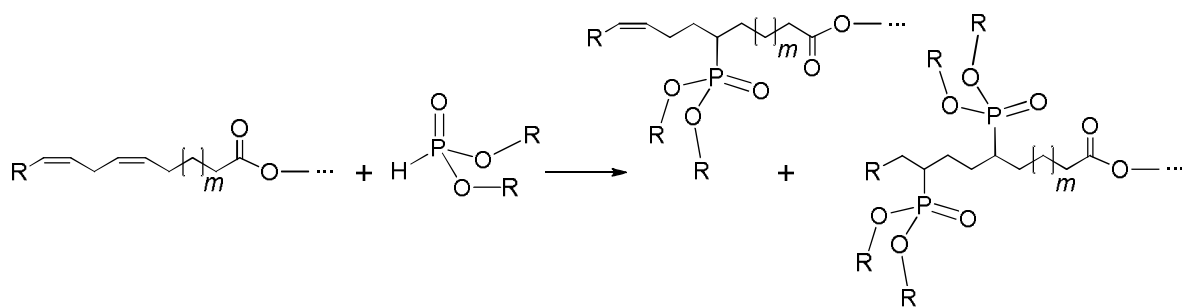


Схема 3.

зицію різноманітних алкілфенолів, їхніх етерів і вторинних ароматичних амінів типу дифеніламіну, діалкілфеніламіну. Для розробленого пакета додатків як базову оливу використовували ті самі високоолеїнові сорти олій або їх біосинтетичні аналоги, що важливо в контексті виключення нафтопродуктів з виробництва ММ.

Цікавий та ефективний розв'язок з підбору сировини запропонували автори патенту [39], в якому описано спосіб приготування сульфурованих сумішей естерів поліолів із ВЖК, їхніми естерами та  $\alpha$ -олефінами. Естери поліолів отримували лужнокаталітичним алкохолізом високоолеїнової (понад 80 %) соняшникової олії чи інших тригліцердів із високим вмістом насичених і мононенасичених ВЖК відповідно до схеми 4.

Після змішування естерів із додатковими компонентами (ВЖК,  $\alpha$ -олефіни) суміш піддавали сульфурванню за поступового нагрівання до 110–210 °С і постійного продування нітрогеном. У результаті наступного фільтрування крізь діатоміт отримували додатки з масовою часткою сульфуру близько 10 %. Такі сполуки за додаткового уведення функціональних додатків застосовують у моторних оливах.

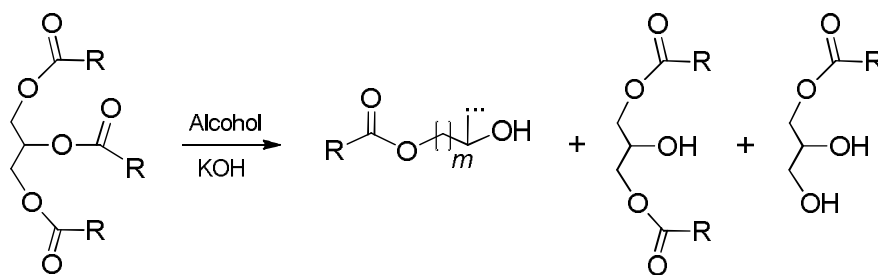
Компанія "Ferto Corporation" розробила метод синтезу естерів на основі полікарбонових кислот [40]. Для цього використовували естери ізодеканолу з димеризованими чи полімеризованими олеїновою й ліноленою кислотами у суміші з мономерами естерів ВЖК чи естерів діолів. Продукти сульфурвання з масовою часткою сульфуру 2,2–5,5 підвищували FL мастильних олів з 5560 Н до 6672–7784 Н. Важливо, що такі додатки забезпечували і високі антиокиснювальні властивості.

Останніми десятиліттями дослідження з синтезу

ОС на основі олій проводяться і в Україні. Так у працях [41, 42] сульфуровані олії синтезовано за використання дифенілтіосечовини та дитіодиморфоліну. Однак задекларований каталітичний вплив цих сполук викликає сумніви, оскільки за температури проведення процесу (180–200 °С), зазначені речовини розкладаються. Наприклад, дитіоморфолін – з виділенням чадного газу, оксидів сульфуру та нітрогену. Тобто, вони виконують функцію не каталізаторів, а ймовірно активаторів сульфурвання і в подальшому, можливо, інгібіторів корозії. Для поліпшення трибологічних властивостей ММ ці автори рекомендують вводити до композиції з сульфурованими оліями відомі поліфункціональні додатки – трифенілфосфін і бензотриазол. Виявлено, що останні сполуки за певного співвідношення чинять синергічний вплив і підвищують протишумовальні властивості систем, особливо за низьких концентрацій сульфуру 1–2 %.

У працях [43–45] описано спосіб отримання сульфанів з поліпшеними властивостями шляхом попереднього метанолізу ріпакової олії й наступного сульфурвання естерів за температури 130–180 °С в присутності активаторів. Сульфурований метафрол із масовою часткою хімічно зв'язаного сульфуру 5–50 % справді виявляє поліпшені триботехнічні характеристики. Проте ці сполуки не можуть слугувати мастильними оливами, як вважають автори праць [43, 44], бо жодні нормативні документи не допускають використання ММ з таким високим вмістом сульфуру.

За методом [43], суміш метилових естерів із меленим сульфуром нагрівають у три етапи: до 160–165 °С, потім повільно впродовж 30–45 хв. до 175–180 °С і витримки за цих умов ще 30–45 хв. У наведених мето-



Alcohol – етиленгліколь, пропіленгліколь, триметиленгліколь, пентиленгліколь, гліцерин, пентаеритрит

Схема 4.



диках сульфидування завершується за температури 180 °С і супроводжується виділенням сірководню в навколишнє середовище.

Нам із співавторами праць [46] вдалося істотно вдосконалити процес трансформації олій. Заміна високотоксичного й екологічно шкідливого метанолу на біоетанол забезпечила токсико-екологічну безпечність синтезованих речовин, а оптимізація способу поліпшила технологічні параметри в цілому. Зокрема, температуру переестерифікації олій знижено на 40–50 °С, а тривалість у 10–15 разів за відсутності операцій кондиціонування естерів. Виключення на стадії сульфидування високотемпературної (175–180 °С) ланки дало змогу перебіг побічних реакцій, суттєво зменшити, як і в патенті [47], виділення сірководню, та отримати ОС з майже кількісними виходом. При цьому виділені ОС не спричинювали корозії міді і зберігали стабільність упродовж тривалого зберігання. Однак, як з'ясувалося, за трибологічними характеристиками вони дещо поступаються аналогам з олій.

Як і для широковідомих процесів вулканізації каучуків та гумо-технічних сумішей [48] пряме сульфування з використанням активаторів приводить до неоднозначних результатів [26, 49, 50]. Наприклад, оксид цинку й бутилксантогенат цинку (БК-Zn) не тільки не пришвидшують, а й відчутно гальмують сульфування, тоді як гуанідин та полігексаметилгуанідин, хоча й опосередковано через продукти амідування, активують перебіг процесу [49].

Оптимальним активатором виявився дибутилдитіокарбамат цинку (ДБД-Zn), який забезпечує високі виходи (понад 95 %) і задовільну якість продуктів за пом'якшених умов перебігу реакції сульфування естерів [26, 49]. Зазначимо, що вже за масової частки сульфуру 10 % синтезовані ОС відповідають продукту Dailube GS-550 фірми DIC, розробленого на основі синтетичних ВЖК нафтохімічного походження [51], хоча висока ефективність активатора зберігається і дає змогу довести вміст сульфуру понад 30 %. Та найважливішим у процесі порівняльних досліджень властивостей ММ, отриманих із використанням синтезованих ОС [26, 50, 52], виявилися висока стійкість до окиснення (120 °С, 10 год) та добрі захисні властивості щодо чорних і кольорових металів. Останнє, ймовірно, зумовлено розкладанням активаторів БК-Zn, ДБД-Zn з утворенням у складі ММ ксантогенатових або дитіокарбамінових кислот-інгібіторів, та/або є наслідком безпосереднього захисту міді їхніми солями, частково розчиненими в ОС [52].

Виявлений антикорозійний вплив пояснює і деякі закономірності погіршення трибологічних властивостей сульфанив, синтезованих за наявності активаторів. Якщо сульфуровмісний етиловий естер ріпакової олії, внаслідок активної взаємодії сульфуру з поверхнею металу виявляє потужну трибохімічну активність [26, 49, 52], то часткова сорбція і слабка вандерваальсова взаємодія сульфуровмісних амідів гуанідину й ксанто-

генатових або дитіокарбамінових кислот – продуктів розкладання БК-Zn і ДБД-Zn – екранує поверхню, ослаблює взаємодію сульфанив з металом і відповідно трибологічну функцію. Неординарним і вельми цікавим експериментальним фактом виявилось й те, що ОС, отримані за наявності оксиду цинку – індиферентного активатора реакції сульфування, поліпшують як антикорозійні, так і антизадирні властивості.

Вищі антиокиснювальні й трибологічні властивості порівняно з базовим мастилом або мастилом із сульфуrowаними естерами досягнуті також в результаті синтезу олеохімічних сульфанив послідовною вулканізацією алкілових естерів ВЖК ріпакової олії перексидом бензоїлу (ПБ) та елементним сульфуром [53]. Більше того, їхні антизадирні властивості не поступаються якості сульфуrowаної ріпакової олії і навіть перевершують її за високих концентрацій пероксиду бензоїлу. При цьому, якщо з подовженням алкільного ланцюга спирту від метилового до бутилового виходить естерів зменшуються, то зі збільшенням концентрації ПБ для всіх естерів – метилових, етилових, пропілових, бутилових – вони підвищуються і вже за масової частки ПБ понад 5 % досягають кількісних величин. Водночас, за високої концентрації ПБ збільшується тривалість конверсії сульфуру, що напевно спричинено підвищенням в'язкості вулканізованих естерів.

У синтезі ОС апробовані й інші численні природні речовини, наприклад, терпени, що здебільшого містяться у хвойних породах [54–57]. Нині ці сполуки практично не використовуються, оскільки вони потребують ретельного і дорогого кондиціонування для запобігання корозії міді, а для забезпечення необхідних трибологічних властивостей концентрація сульфуру в них має бути на рівні 20–40 %, тоді як за використання олій чи естерів для цього достатньо 10–15 % сульфуру. Так, у патенті [54] ступінь сульфидування соснової олії,  $\alpha$ - чи  $\beta$ -піненів,  $\alpha$ -оцимену, борнілену, лимонену та інших терпенів доводять до 25–50 %, після чого очищають ОС розчинами сульфиду натрію, хлороводновою кислотою і хлоридом натрію. В праці [55] видалення активного сульфуру із суміші сульфуrowаних терпенів або дипентену також завершували водними розчинами сульфідів металів із наступним промиванням хлороводновою кислотою. У патенті [56] запобігти корозії розроблених ММ без додаткових стадій очищення за одночасного пришвидшення реакції вдалося додаванням активаторів реакції – сульфідів, галогенідів фосфору і сульфуру чи їхньої суміші.

За іншим цікавим методом [57], ефективні додатки синтезовано на основі олігомеру  $\alpha$ -пінену з молекулярною масою 350 г/моль. Для цього перед сульфуrowанням полімеризували  $\alpha$ -пінену з використанням алюмосилікатного каталізатора, насиченого фосфорною кислотою, або хлоридом алюмінію (III) як додатковим активатором. Сульфуrowанням полімеризованого терпену за температури 170–210 °С впродовж 10 год із наступним продуванням інертним газом отримано

продукти з масовою часткою сульфуру 10–40 %. Випробовуванням олив з синтезованими додатками на ЧКМТ за ГОСТ 9490 встановлено, що з підвищенням концентрації додатків із 10 і 20 % сульфуру навантаження зварювання зростає, а діаметр сліду зношування зменшується. Натомість для продуктів з вмістом сульфуру 30 і 40 % як  $P_z$ , так і  $d_z$  збільшувались. Більше того, за масової частки додатку 9 % для продукту з 40 %-им вмістом сульфуру, досягти зварювання взагалі не вдалося. Це засвідчує загальну закономірність суттєвого поліпшення антизадирих властивостей зі збільшенням частки сульфуру та деякого погіршення протизношувальних характеристик. У цьому контексті, поза сумнівом наявна пряма залежність між властивостями сульфанив та їхньою хімічною будовою, зокрема кількістю і природою зв'язку сульфуру. Опосередковано про це можна б судити за реологічними й захисними властивостями цих продуктів, проте в праці [57] відомості відсутні.

Незважаючи на високі трибологічні й поліпшені екологічні характеристики сульфурованих біосинтетичних матеріалів, безумовним гальмом на шляху їх використання залишається висока вартість порівнянно з продуктами нафтового походження. Крім того, як і у разі взаємодії дієстерів алкенілсукцинової кислоти з елементарним сульфуром за мольного співвідношення дієстер : сульфур = 1 : (4–8) і температури 200–260 °C [58] висока температура і зумовлене нею значне виділення сірководню, разом із необхідністю ретельного екстракційного й адсорбційного очищення кінцевого продукту з використанням вуглеводневих розчинників (гексан, бензен) і активованого вугілля зробили цей спосіб безперспективним.

Найширше у галузі ММ застосовують метод сульфурування алкенів. Співробітники компанії “Mobil Oil Corporation” опублікували серію патентів [59–61] із вдосконалення як складів, так і технології виробництва цього типу ОС. У патенті [59] описано спосіб прямого сульфурування ізобутену за мольного співвідношення ізобутан : сульфур = 1 : (1,8–2,1) і температури 140–180 °C за зниження тиску з 2,070–6,200 МПа до 0,520–0,690 МПа, що засвідчувало конверсію алкену. Після завершення синтезу продукт-сирець спямували в скруббер, продували нітрогеном і фільтрували через діатоміт. Масова частка сульфуру в кінцевому продукті становила 45–55 %. Трибологічні властивості цих продуктів у мінеральній оливі з повним пакетом додатків показали, що індекс задири  $I_z$  за ASTM D 2783 (швидкість обертання  $1770 \pm 60 \text{ хв}^{-1}$ , температура  $27 \pm 8 \text{ °C}$ ), становить 600,1 – 826,7 Н. При цьому корозія за шкалою ASTM D 130 відповідає – 1b.

У патенті [60] розробники розширили сировинну базу й запропонували використовувати алкени з двома і більше атомами вуглецю. Після сульфурування алкенів за температури 140–180 °C і тиску 5,171–5,516 МПа автори додатково ввели в базові оливи ангідрид алкенілсукцинової кислоти та поліалкеніламіни й

отримали комплексний додаток, що забезпечував високі антикорозійні, антизадири, протизношувальні та антиокиснювальні властивості.

Автори патенту [61] запропонували технологію отримання сульфурованої суміші ізобутену і моноолеату гліцерину. Для цього ізобутен сульфурували за мольного співвідношення алкен : сульфур = 1 : 5, добавляли моноолеат гліцерину і витримували суміш за температури 100 °C та постійного продування нітрогеном упродовж 4 год. Отримана композиція з масовою часткою сульфуру 46,6–55,6 % істотно поліпшувала антифрикційні властивості базових олив як у контактних парах тертя сталь – сталь, так і сталь – бронза.

Нині для здешевлення виробництва сульфурованих додатків почали використовувати відходи нафтохімічних виробництв, які містять ненасичені сполуки. Зокрема, у працях [62, 63] описано технологію синтезу різноманітних ОС на основі піпериленової фракції – побічного продукту дегідрогенізації ізопрену в гумовому виробництві. Сульфурування як самої піпериленової фракції та її олігомеру (молярна маса 910 г/моль), так і продукту алкілування фенолу олігопіпериленом проводять в сталевому автоклаві у середовищі полярних та/або неполярних розчинників за мольного співвідношення  $>C=C< : S = 1 : (0,05–4,0)$ , температури 120–150 °C протягом 3–8 год. Найбільші виходи ОС на базі піпериленової фракції отримують за мольного співвідношення  $>C=C< : S = 1 : 2$  і використання як розчинника *n*-ксілолу (100 %), найменші – за  $>C=C< : S = 1 : 1$  і керосину (19,5 %). Натомість у випадку сульфурування алкілфенолу підвищені виходи досягнуто за мольного співвідношення 1,0 : 0,5 у суміші диметилформамід/*n*-ксілол (96 %), а найменші – за  $>C=C< : S = 1 : 1,5$  в диметилформаміді.

Авторами праць [64, 65] досліджували сольобілізацію барвників у ізookтані, які виявили, що ОС понижують критичну концентрацію міцелоутворення імідів сукцинової кислоти і посилюють колоїдне розчинення полярних компонентів. Цим продемонстровано міцелярну природу сульфурованих додатків, що дало змогу, з одного боку, віднести їх до класу неіонних оліворозчинних поверхнево-активних речовин (ПАР), а з іншого – довести, що ОС крім поліпшення трибологічних властивостей ММ позитивно впливають на мийно-диспергуювальні характеристики олив.

Заслуговує на увагу синтез ОС на основі  $\alpha$ -олефінів  $C_{20}–C_{26}$  [64], які на відміну від низькомолекулярних аналогів, мають обмежене застосування, хоча перспективні щодо доступності. Крім того, сульфурують ці олефіни за атмосферного тиску, температури 150–155 °C і постійного перемішування упродовж 4,5 год, а за наявності діалкілдитіофосфату цинку (II), що активує процес, – усього за 1,5 год. В обох випадках через високу концентрацію активного сульфуру синтезовані ОС після ретельного промивання водним розчином сульфідру натрію й дистильованою водою та наступного зневоднення в оливах SAE GL 80W-90 та API GL-4

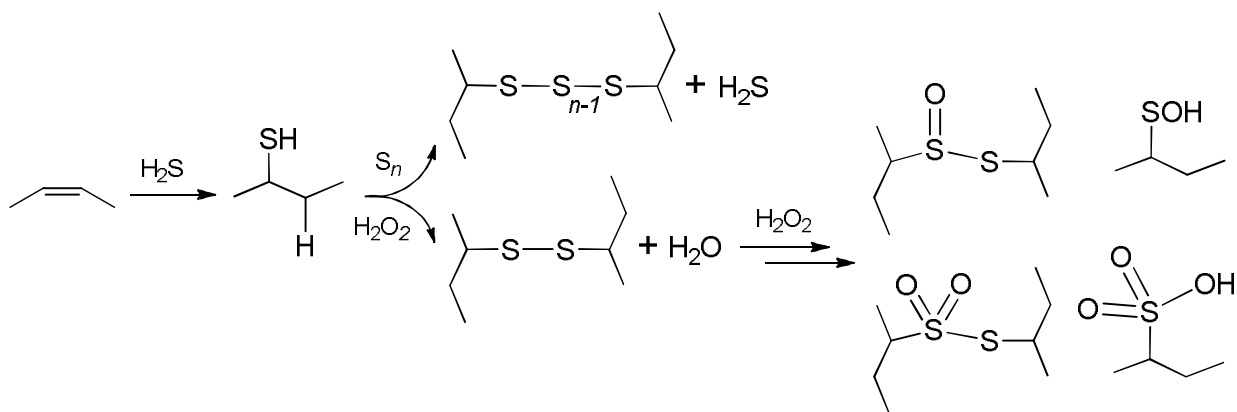


Схема 5.

(ТМ 4-12) виявляють високі трибологічні характеристики і не поступаються відомим комерційним продуктам.

### Сірководневе сульфурвання

Сульфурвання ненасичених вуглеводнів сірководнем – вискоєфективний метод отримання трибододатків найвищої якості: відсутність темного забарвлення, повна розчинність в оливах, висока концентрація активного сульфуру, виключенням необхідності кондиціонування ОС і додаткового введення антикорозійних додатків. Втім сульфурвання сірководнем є токсикологічно й екологічно небезпечним виробництвом, що потребує значних фінансових витрат на придбання обладнання для роботи під високим тиском, дуже низьких і високих температур, безпеки транспортування і зберігання токсичного сірководню [11, 64].

Хімізм сульфурвання сірководнем дещо простіший, ніж елементним сульфуром і полягає у приєднанні H<sub>2</sub>S за місцем ненасичених зв'язків, утворенні тіолів та їх подальшому окисненні до полісульфанів за схемою 5.

Реакція може йти як за правилом Марковникова (електрофільне приєднання), так і проти нього (радикальне приєднання), що здебільшого визначається способом пришвидшення процесу. Меркаптани окиснюються елементним сульфуром або пероксидом водню. Перший спосіб є більш поширений, бо сульфур, як правило, вносять на початку синтезу, що забезпечує проведення процесу в одну стадію й підвищення масової частки сульфуру в ОС. Натомість окиснення пероксидом водню потребує ретельного промивання й наступного висушування продукту. Водночас за жорстких умов сульфани (див. схему 5) можуть окиснюватися до сульфоксидів, сульфонів, сульфенових і сульфонових кислот та інших кисневмісних похідних, що призводить до зниження виходу основного продукту [65].

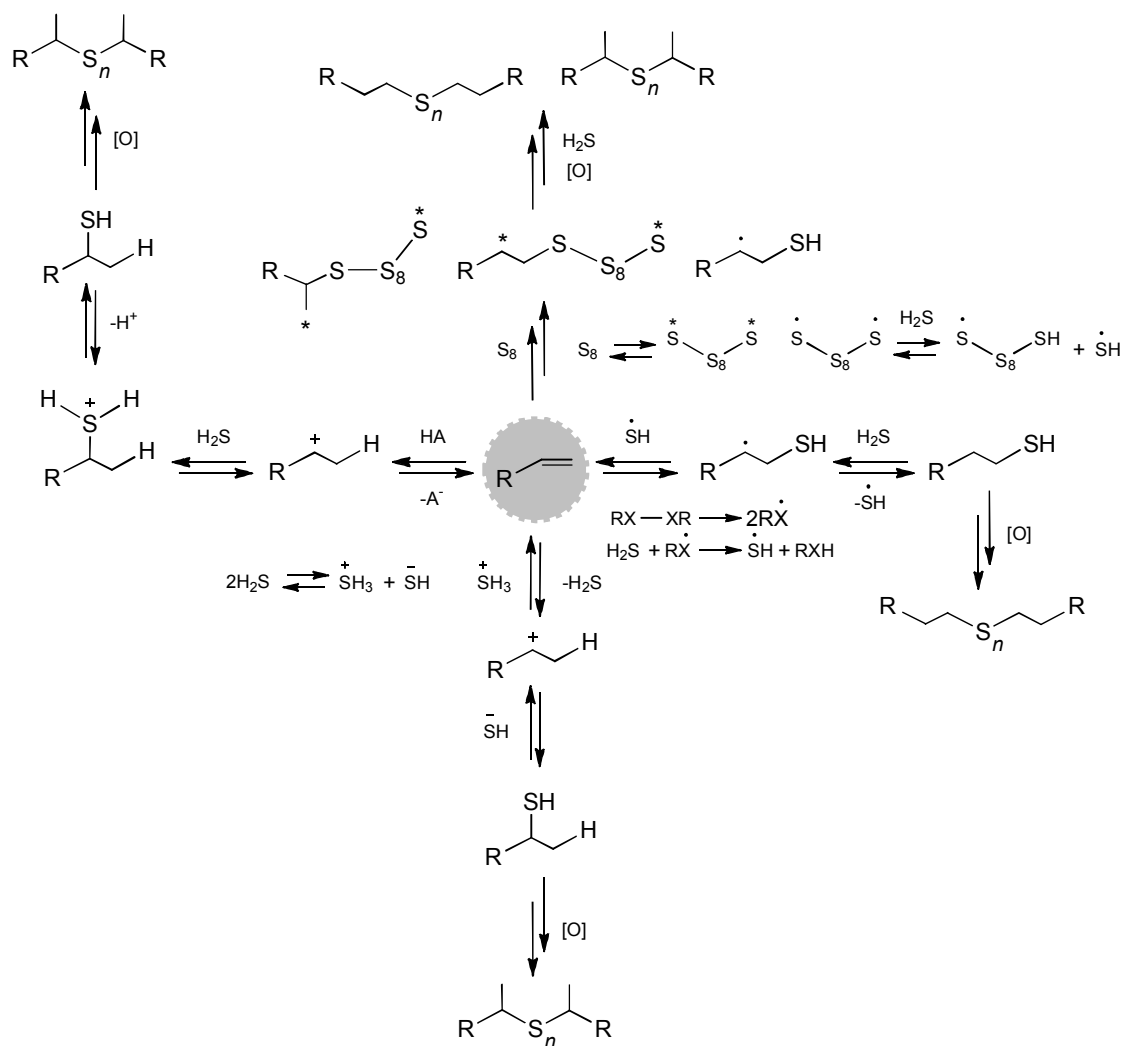
Приєднання сірководню за місцем π-зв'язків C=C добре вивчено й описано у класичних працях [66, 67] за використання ініціаторів радикальних процесів або кислотних каталізаторів. Зрозуміло, що перші зумовлюють радикальне, а кислоти – електрофільне приєднання. У свою чергу, механізм реакцій впливає на умови їх перебігу. Якщо для перебігу вільнорадикальних

процесів потрібне значне нагрівання чи опромінення для гомолізу ініціатора, то в разі кислотних каталізаторів необхідно задавати помірні чи навіть мінусові температури, а в надкритичних умовах сірководень може реагувати за місцем подвійних зв'язків як у вигляді іонів SH<sub>3</sub><sup>+</sup>, SH<sup>-</sup>, так і в молекулярному стані H<sub>n</sub>S (n > 2) [68, 69] відповідно до схеми 6.

На нашу думку, ще одним шляхом пришвидшення приєднання сірководню є метод, в якому ключову роль відіграє елементний сульфур. За високих температур, тиску та участі активатора відбувається термоліз октасульфуру з формуванням активних частинок, які, власне, і сприяють приєднанню. Однак у такому варіанті відсутня регіоселективність, що свідчить про змішаний механізм перебігу реакцій.

У перших працях присвячених сульфурванню сірководнем, особливу увагу приділяли радикальному приєднанню з використанням типових ініціаторів, утворенням меркаптанів і сульфатів [70]. Зокрема, для сульфурвання 1-алкенів, кополімерів бутадієну і стиролу використовували органічні пероксиди й гідропероксиди у суміші з металами з нульовим ступенем окиснення. За використання сталевий стружки як промотора, температури 65–315 °C і тиску 3,45–13,80 МПа найвища конверсія алкенів становила 80 %.

Вільнорадикальне приєднання сірководню до олій та різноманітних естерів кислот за участю азосполук та ультрафіолетового (УФ) опромінення досліджено в праці [71]. Реакцію проводили за температури 25 °C у середовищі бензолу, насиченого сірководнем, із використанням ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу) та ртутної лампи як джерела УФ-випромінювання. Спосіб вільнорадикального приєднання хоча й не виправдав себе через тривалість процесу (до 74 год), все ж дав змогу виявити низку закономірностей стосовно реакційної здатності ліпідів. Встановлено, що метилові естери жирних кислот олій перетворюються на ОС значно швидше за тригліцериди олій і залежно від природи ацильного залишку вишиковуються у такий реакційний ряд: метил олеат ≥ метил лінолеат ≥ метил ліноленат >> метил 9,11-транс, транс-октадекадієноат > метил β-олеостеарат, тобто швидкість приєднання сірководню зменшується з підви-



A – аніон; \* – іон або радикал  
Схема 6.

щенням кількості подвійних зв'язків, особливо з появою спряження.

Серед прикладів із використанням кислот Льюїса можна відмітити взаємодію тетрапропену з H<sub>2</sub>S за участю VF<sub>3</sub>. Описаний у монографії [11] двохетапний процес полягає у приєднанні сірководню за температури –20 °С та подальшій взаємодії з сульфуром із формуванням *трет-біс*(додецил)трисульфану.

Іншим прикладом каталітичної дії кислот є приєднання H<sub>2</sub>S до різноманітних алкенів і поліалкенів за

наявності триметилсульфонової кислоти [72]. Процес проводять у діапазоні температур – від –10 до 70 °С, тиску 0,1–1,0 МПа і за масової частки каталізатора 0,05–10 % маси алкену. Особливістю цього методу є можливість перетворення меркаптанів не тільки на ОС, а й на оксидетильовані тіоли та алкіл-β-гідроксисульфоксида за схемою 7.

Останні виявилися ефективними ПАР-біоцидами, які, з одного боку, за концентрації 0,5–1,0 % забезпечують наднизький міжфазовий натяг на межі поділу

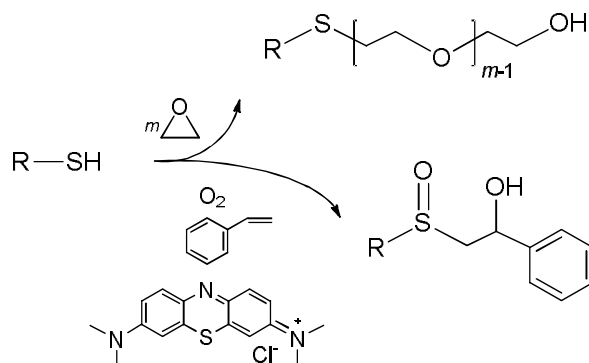


Схема 7.

мінеральна олива екстракційного очищення – вода, а з іншого – інгібують розвиток мікроорганізмів. Синтезовані сполуки рекомендовані для використання в масляних оливах та як добавки комплексної дії.

Величезну роботу з розробки і впровадження методів сірководневого сульфурювання провели дослідники компанії “Lubrizol Corporation” [73–76]. У патенті [73] вони запропонували спосіб отримання ОС взаємодією різноманітних алкенів (ізобутен, пропен, їх димери чи олігомери, специфічні похідні зі гідроксильними, аміновими, амідновими, сульфоніловими, сульфініловими, сульфонатними, нітро, фосфатними та іншими групами) із сірководнем та елементарним сульфуром за наявності каталізаторів. Встановлено, що за надкритичних умов, мольного співвідношення алкен : сульфур : сірководень – 1 : 0,1 : 1,5, температури 125–180 °С, наявності *n*-толуолсульфонової кислоти, діалкілфосфодігіонової кислоти, декасульфідтетрафосфору або гідроксиду натрію, оксиду кальцію, сульфідіду натрію, аміаку чи амінів, отримують ОС із масовою часткою сульфуру залежно від вихідного алкену 13–53 %. На основі синтезованих продуктів розроблено цілий спектр мастильних композицій, першочергово для використання у трансмісійних та індустріальних оливах для змащування картера.

У патентах [74, 75] наведено не лише технологію приготування сульфурованих алкенів, а й спосіб утилізації залишкового сірководню після синтезу й комплексного використання всіх утворених продуктів як пакета додатків до мастильних оливах. Для цього сульфурований дізобутилен чи інший алкен із масовою часткою сульфуру 40 %, отриманий сульфурюванням сірководнем під тиском за наявності елементарного сульфуру, комбінують із триорганіламінами й заміщеними похідними сукцинової кислоти. Третинні аміни утворюють солі із залишковим сірководнем, а дикарбоксильні кислоти забезпечують їх розчинність у мастильних системах і запобігають утворенню активного сульфуру й появи неприємного запаху. Встановлено, що розроблені композиції добре суміщаються з відомими мінеральними, синтетичними, біологічними й біосинтетичними оливами, їх можна використовувати в ММ різного призначення.

Інша технологія виробництва ОС компанії “Lubrizol Corporation” полягає у сірководневому сульфурюванні сумішей  $\alpha$ -олефінів та естерів ВЖК у надкритичних умовах [76]. У роботі апробовано значну вибірку реагентів, зокрема 1-алкени ( $C_6$ – $C_{30}$ ), тригліцериди олій (лляної, кукурудзяної, макової, сафлорової, ріпакової, олій пшеничних зародків) і жирів (свинячий, яловичий, жир з кісток тварин), естери ВЖК із моноатомними ( $C_1$ – $C_{40}$ ) та поліатомними спиртами (етиленгліколь, поліетиленгліколь, пропіленгліколь, сорбіт, маніт та ін.). Для пришвидшення процесу дослідники використовували активатори сульфурної вулканізації – аміни, дитіокарбамати, оксиди перехідних металів, а для створення надкритичних умов – подавали інертний газ,

наприклад нітроген. Сульфурювання проводили у спеціальному реакторі високого тиску за мольного співвідношення алкен (естер): S – 1 : (1–5), масової частки активатора 0,1–2,0 %, температури 80–250 °С упродовж 0,5–20 год. У результаті отримано продукти з масовою часткою сульфуру в межах 8–15 %. Додавання їх до мінеральних оливах у концентрації 1 % забезпечувало захист міді від корозії на рівні 1а за шкалою ASTM D 130. Встановлено також, що сульфуровані композиції естерів з алкенами добре суміщаються з традиційними компонентами ММ, завдяки тому їх застосовують як у моторних і трансмісійних оливах, так і в пластичних мастилах та МОТЗ.

Серед сучасних промислових способів – сірководневе сульфурювання алкенів, олій, жирів, ВЖК та їхніх естерів із використанням цеолітних каталізаторів типу X, Y, L чи модерніту з розміром пор 0,5–0,8 нм [77]. Цеоліти, які вводять у систему в масовій частці 5–50 %, виключають потребу створення надкритичних умов і знижують тиск до 0,5–2,0 МПа. Наприклад, для сульфурювання дізобутилену за мольного співвідношення алкен : сірководень : сульфур – 3 : 2,4 : 4,8 і температури 88 °С упродовж 11 год максимальний тиск у системі не перевищував 1,75 МПа. За цих умов утворювався продукт із масовою часткою сульфуру 37 %. Згідно з висновком авторів, процес можна проводити як у реакторах періодичної дії типу ідеального змішування, так і в проточних реакторах безперервної дії. Передбачається, що останній варіант дасть змогу істотно підвищити економічність процесу, особливо в разі повного відновлення твердого каталізатора.

#### **Сульфурювання дитіодихлоридом і дехлорування**

Одним з ефективних методів синтезу полісульфанів та їх хлоровмісних похідних є сульфурювання ненасичених та ароматичних вуглеводнів дитіодихлоридом. Незаперечними його перевагами є зменшення енергетичних витрат для забезпечення високих температур і тиску та відсутність потреби в дорогих каталізаторах та / або активаторах, що істотно підвищує економічні показники виробництва ОС. Проте через утворення значної кількості токсичних побічних продуктів і стічних вод на стадії дехлорування й подальшого очищення продукту та жорсткі екологічні вимоги щодо обмеження вмісту хлору в ММ до 30 мас. часток подібні виробництва у країнах ЄС і США довелося закрити. Наразі таким методом ОС виробляють лише на території Росії та в деяких країнах третього світу [11].

Хімізм процесу сульфурювання дитіодихлоридом і хімічна будова продуктів реакції залежать від хімічної природи вихідних вуглеводнів. При використанні алкенів сульфохлорування відбувається за місцем подвійних зв'язків, а в разі аренів має місце електрофільне заміщення водню в ароматичному кільці. Дослідженням кінетики реакції сульфохлорування алкенів у різних середовищах встановлено, що зі збільшенням діелектричної проникності розчинника швидкість процесу зростає [78], тобто найімовірніше реакція сульфо-

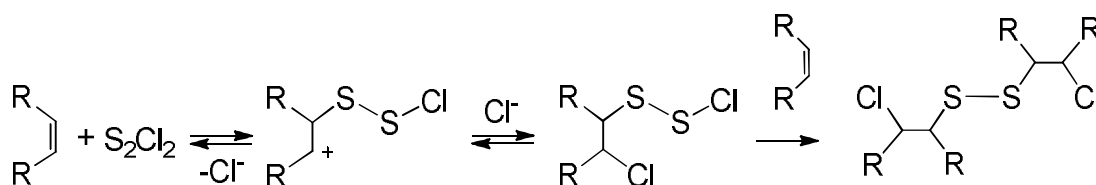


Схема 8.

хлорування здійснюється за полярним механізмом відповідно до схеми 8.

Натомість взаємодія дихлориду дисульфуру з аренами відбувається за класичною схемою електрофільного заміщення водню ароматичного кільця з проміжним формуванням  $\pi$ - та  $\sigma$ -комплексів [79] за схемою 9.

На початку виробництва сульфурованих алкенів обмежувалися стадією сульфохлорування без дехлорування продуктів [80]. Пізніше їх очищали промиванням водними розчинами мінеральних солей та основ, а вуглеводні, що не прореагували, відділяли азеотропною перегонкою. Отримані продукти з масовою часткою сульфуру і хлору в межах 5–6 % забезпечували високі трибологічні показники мастильних олив. Зокрема, олива АУ із масовою часткою такого додатку 5 % має  $P_3 = 4913$  Н,  $P_K = 696$  Н.

Більш поширені методи отримання сульфурованих додатків з аренів, що зумовлено низькими температурами проведення синтезу і кондиціонування продуктів простим продуванням азоту чи нагріванням у вакуумі для видалення хлороводню. Автори праці [81] встановили, що такий процес можна реалізувати у безперервному режимі сульфурування алкілфенолів з отриманням ОС з масовою часткою сульфуру 12,81 % за температури 70 °С і швидкості подачі сировини 0,33 год<sup>-1</sup>. У праці [82] детально проаналізовано склад цих продуктів і виявлено, що крім дисульфанив утворюються моно- і трисульфани та елементний сульфур. Методами хроматомас-спектроскопії й полярографії доведено, що після проведення синтезу в середовищі гептану за температури 20–25 °С на другу годину реакції суміш містила, мас. частка, %: вільний алкілфенол – 2,0; моносульфан – 61,9; дисульфани – 24,7; трисульфани – 8,6; елементний сульфур – 2,8. Це можна пояснити як перетворенням самого дисульфурдихлориду, так і диспропорціонуванням продуктів

реакції. Не виключено, що склад продукту істотно змінюється на стадії видалення хлороводню за високої температури або навіть під час аналізу суміші.

Крім безпосереднього застосування діалкіларилсульфанів у ММ їх використовують як сировину для виробництва інших функціональних додатків, насамперед для синтезу діалкіларилдитіофосфатів металів і солей діалкіларилполісульфанів за схемою 10.

Такі додатки проявляють протизношувальні, антиокиснювальні, антикорозійні, мийно-диспергувальні та депресорні властивості й досі широко використовуються у моторних оливах та інших ММ [11–13, 83].

Згодом, зваживши на необхідність зменшення вмісту галогенів у ММ, після стадії сульфохлорування алкенів, наприклад  $\alpha$ -олефінів фракції  $C_7$ – $C_{14}$  [84], запровадили додатковий процес дехлорування діетаноламіном (ДЕА) за схемою 11.

Реакцію нуклеофільного заміщення проводили у водно-діоксановому розчині за температури кипіння, мольного співвідношення сульфохлорований продукт : ДЕА = 1 : (2–6) упродовж 1–10 год. Після завершення синтезу продукт виділяли з реакційної суміші екстракцією бенzenом із наступною азеотропною перегонкою для зневоднення продукту. В результаті було отримано 2,2'-*bic*(діетаноламін) діалкілдісульфани або 2,2'-*bic*(діетаноламін)дифенілдісульфани з виходом 80–90 %.

Автори праці [85] розробили технологічну схему, за якою на першій стадії проводять сульфохлорування аміленової фракції дітїодихлоридом за температури 20–25 °С упродовж 45–50 хв, на другій – дехлорування сульфідом натрію у середовищі ізопропанолу за температури кипіння розчинника упродовж 6–8 год. Після подальшого промивання й висушування продукту-сирцю отримано ОС з масовою часткою хімічно зв'язаного сульфуру 35,5 %.

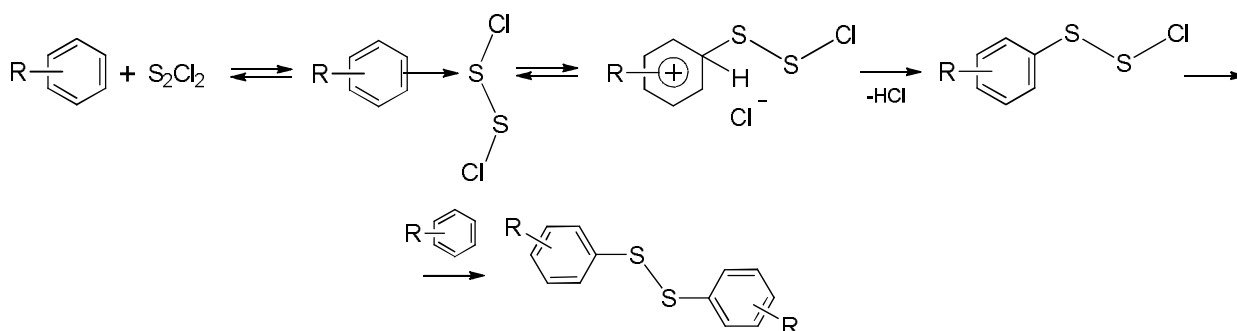


Схема 9.

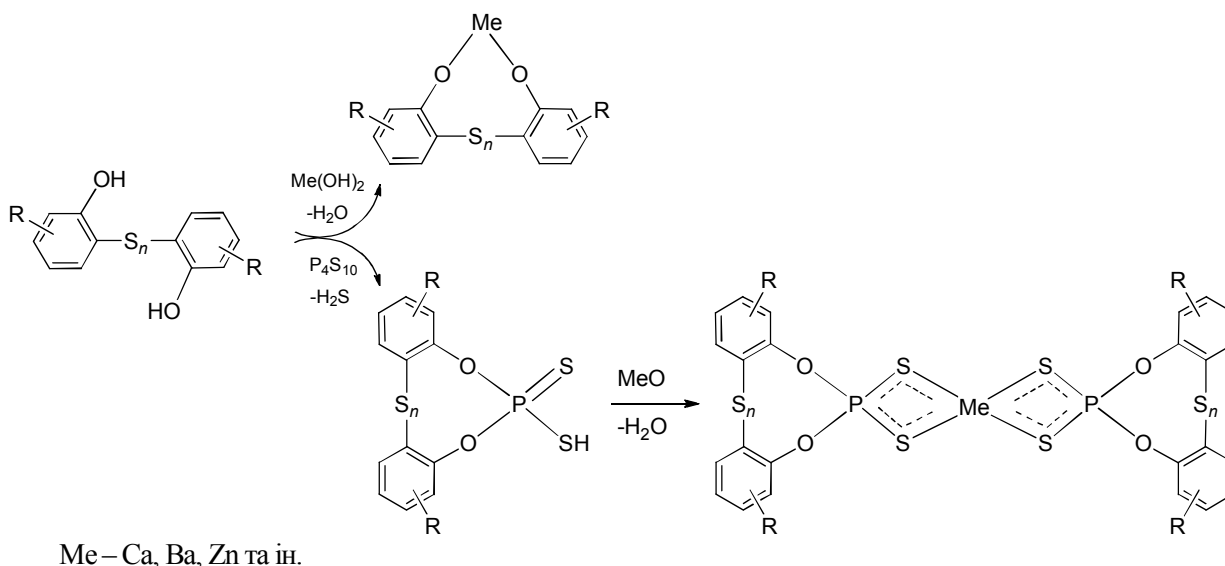


Схема 10.

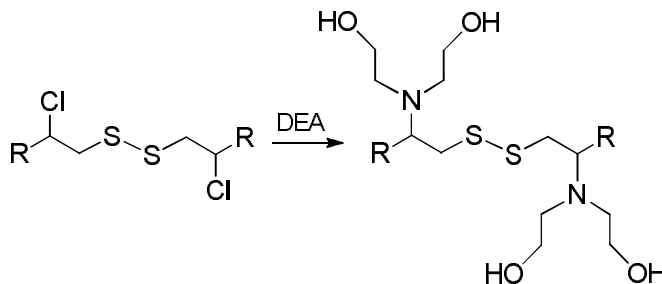


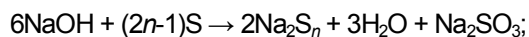
Схема 11.

Синтезовані ОС у композиції з антиокиснювальними, антипініними та депресорними додатками використано для виготовлення трансмісійної оливи. Встановлено, що така олива повністю задовольняє вимоги ТУ 0253-011-00148599, а за антизадирними характеристиками переверщує сульфурохлоровмісний аналог. Зокрема, для оливи з продуктом після дехлорування  $P_3 = 4665$  Н, а для оливи з хлоровмісним додатком – 4635 Н. Слід зазначити, що оливи з дехлорованим продуктом залишають дещо менший слід зношування, й отже, мають ліпші протизношувальні характеристики.

Дехлорування хлоровмісних сполук важливе і з боку утилізації токсичних відходів та захисту навколишнього природного середовища. Так, у праці [86] дехлорування 1-хлорбутану проводили елементарним сульфуром із додаванням етилендіаміну як активатора. В результаті отримано суміш дибутилдисульфанів і дибутилтрисульфанів із масовою часткою сульфуру 40–50 %, з яких 6–12 % припало на активний сульфур. Синтезовані ОС характеризуються вкрай високими трибологічними показниками: за концентрації в оливі І-12А 5 %  $P_3 = 5620$  Н,  $P_k = 1260$  Н. Втім, висока концентрація в продукті активного сульфуру зумовлює

сильну корозію міді (за шкалою ASTM D 130 – 4 бали).

Цікаву роботу виконала група дослідників [87] з отримання сульфуровмісних тіоколів з відходів виробництва епіхлоргідрину, що складаються переважно з 1,2,3-трихлоропропану (~75 %), дихлоропропанолу, 1,2-дихлоропропану та дихлоропропену. Дехлорували ці сполуки полісульфідами натрію в два етапи. На першому отримували полісульфіди натрію за схемами 12:



де  $n = 1-4$ .

Схема 12.

На другому етапі полісульфіди реагували з відходами виробництва епіхлоргідрину, утворювались полісульфани за схемою 13.

Синтезовані полімери є твердими сполуками, що забезпечує їх високу ефективність у разі використання в ММ для залізничної техніки та в інших вузлах тертя з жорсткими умовами експлуатації [87].

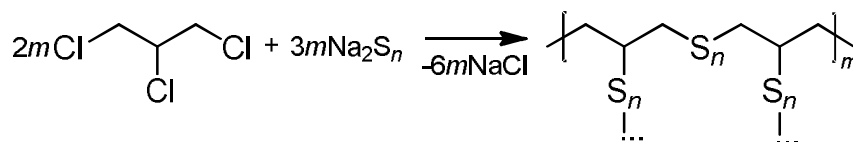


Схема 13.

### Висновки

Узагальнивши результати проведених досліджень, можна стверджувати, що синтез ОС має важливе значення для створення сучасних високоєфективних функціональних додатків і ММ для роботи в умовах високих швидкостей і навантажень. Водночас, новітні стандарти, експлуатаційні й екологічні вимоги до цих матеріалів, як і сучасні настанови з вдосконалення їх виробництва, потребують приведення цієї галузі у відповідність з принципами зеленої хімії та сталого розвитку [88]. З урахуванням загальносвітової тенденції заміни продуктів нафтохімії на речовини і матеріали з відновлювальних природних ресурсів, ми переконані, що галузь ММ повернеться до історичних витоків, врахує новітні досягнення і найближчим часом відновить технології отримання функціональних додатків сульфурованню біоліпідів та їхніх похідних. Наразі це усталений шлях, що дасть змогу виключити використання вибухонебезпечних і токсичних реагентів, складного апаратурного оснащення, утворення продуктів, що біологічно не розкладаються, забруднення навколишнього середовища неутілізованими відходами [50, 53, 89–92].

1. Steudel R., *Chem. Revs*, 2002, **102**, 3905–3945.
2. Steudel R., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, second ed., 2005, **8**, 1–34.
3. Liu J., Chen G., Xing J., Liao J., *Tetrahedron: Asymmetry*, 2011, **22**, 575–579.
4. Buonerba A., Della Monica F., De Nisi A. et al, 2015, **183**, 83–95.
5. Lim J., Cho Y., Kang E.-H. et al., *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 2485–2488.
6. Janssen-Heininger Y.M.W., Mossman B.T., Heintz N.H. et al., *Free Radic. Biol. and Med*, 2008, **45** (1), 1–17.
7. Toohey J.I., Cooper A.J.L., *Molecules*, 2014, **19**, 12789–12813.
8. Boyer N., Morrison K.C., Kim J. et al, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1646–1657.
9. Rys A.Z., Abu-Yousef I.A., Harpp D.N., *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 6670–6673.
10. Czepukoje B., Baltes A.-K., Cerella C. et al, *Food and Chem. Toxicol.*, 2014, **64**, 249–257.
11. Rudnick L. *Lubricant Additives: Chemistry and Application*, second ed./ New York, CRC Press, 2010.
12. Torbacke M., Rudolphi A.K., Kassfeldt E., *Lubricants: Introduction to Properties and Performance*, Wiley,

Chichester, 2014.

13. Mortier R.M., Fox M.F., Orszulik S.T., *Chemistry and Technology of Lubricants*, third ed., Dordrecht, Springer, 2010.

14. Bateman L., Moore C.G., *Organic Sulfur Compounds*, eds Kharasch N., New York, Pergamon Press, 1961, 210–228.

15. Farmer E.H., Shipley F.W., *J. Chem. Soc.*, 1947, **1**, 1519–1532.

16. Bateman L., Moore C.G., Porter M., *J. Chem. Soc.*, 1958, **1**, 2866–2879.

17. Bateman L., Glazebrook R.W., Moore C.G., *J. Chem. Soc.*, 1959, **1**, 257–266.

18. Ross G.W., *J. Chem. Soc.*, 1958, **1**, 2856–2866.

19. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S., *Handbook of Free Radical Initiators*, New Jersey, John Wiley and Sons Inc., 2003.

20. Pryor W.A., Bickley H.T., *J. Org. Chem.*, 1972, **37** (18), 2885–2893.

21. Plašienka D., Cifra P., Martoňák R., *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 154502–154510.

22. Bin S., Xiu-Jie M., Long-De G., et al, *J. of Fuel Chem. and Technol.*, 2010, **38** (6), 696–700.

23. Поп Г., Бодачівський Ю., *Матеріали VII Міжнарод. наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості"*, Львів, 2014, 230–234.

24. Bodachivskyi Yu.S., Pop G.S., *Каталіз і нефтехімія*, 2014, **23**, 27–35.

25. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., *Матеріали V Міжнарод.наук.-техн. конф. "Проблеми хімматології"*, Київ, 2014, 248–252.

26. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Головченко О.В., *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серія хімія*, 2016, **24** (2), 62–72.

27. Nieuwenhuizen P.J., Ehlers A.W., Haasnoot J.G. et al., *Amer. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 163–168.

28. Pat. US2113810, Lincoln B.H., Steiner W.L., Publ. 12.04.1938.

29. Kammann K.P., Phillips A.I., *JAOCs*, 1985, **62** (5), 917–923.

30. Pat. US2577636 (A), Sperry Elmen H., Publ. 04.12.1951.

31. Pat. US2824067 (A), Farbak John E., Gibson Paul, Publ. 18.02.1958.

32. Pat. US2855366 (A), Manteuffel Allan, Gilson William D., Publ. 07.10.1958.

33. Miwa T.K., Rothfus J.A., Dimitroff E., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1979, **56** (8), 765–770.

34. Pat. US3850825 (A), Vienna P.Us., Den Herder M.



- Us., Publ. 26.11.1974.
35. *Pat.* US4925581 (A), Erickson Frank L., Anderson Robert E., Landis Phillip S., Publ. 15.05.1990.
36. *Pat.* US5023312 (A), Erickson Frank L., Anderson Robert E., Landis Phillip S., Publ. 11.06.1991.
37. *Pat.* US4970010 (A), Erickson Frank L., Anderson Robert E., Landis Phillip S., Publ. 13.11.1990.
38. *Pat.* US5703022 (A), Floyd Robert L., Publ. 30.12.1997.
39. *Pat.* US4959168 (A), Schroeck Calvin W., Publ. 25.09.1990.
40. *Pat.* US4485044 (A), Kamman Jr., Karl P., Thompson Paul F., Publ. 27.11.1984.
41. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Мідак Л.Я. та ін., *Фізика і хімія тверд. тіла*, 2007, **8** (3), 641–650.
42. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Литвин Б.Л., *Фізика і хімія твер. тіла*, 2009, **10** (1), 189–192.
43. Пат. № 65753 України. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П., Опубл. 15.08.2005, Бюл. № 8.
44. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2006, (5), 194–200.
45. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., *Хім. пром-сть України*, 2008, (3), 9–18.
46. Пат. № 106566 України, Г.С. Поп, Ю.С. Бодачівський, Л.Ю. Бодачівська, В.П. Кухар та ін., ІБОНХ НАН України. Опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17.
47. *Pat.* US4053427 (A), Hotten Bruce W., Publ. 11.10.1977.
48. Гофман В., *Вулканизация и вулканизирующие агенты*, Москва, Химия, 1968.
49. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Рогальський С.П., *Каталіз і нефтехімія*, 2015, (24), 41–46.
50. Bodachivskiy Iu., Pop G., *Inte. Conf. on Organic Synthesis*, BOS 2016 (Balticum Organicum Syntheticum), Riga, тези доп., Latvia, 2016, 47.
51. <http://www.dicglobal.com/eu/en/products/additive/sulfur>. Sulfur Petroleum Extreme Pressure Additives.
52. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., *Матеріали наук. конф. „Біологічні ресурси і новітні біотехнології виробництва біопалив”*, Київ, 2014, 55–58.
53. Bodachivskiy I., Pop G. et al., *Chem. and Chem. Techn.*, 2017, **11** (3), 73–76.
54. *Pat.* US2537297 (A), Alexander John J., Publ. 09.01.1951.
55. *Pat.* US2910462 (A), Sabol Albert R., Publ. 27.10.1959.
56. *Pat.* US2721862 (A), Brennan Elmer W., Publ. 10.25.1955.
57. Lindel M., Kozhekin A.V., Panidi I.S., Trofimov V.A., *Chem. and Techn. Fuels and Oils*, 1997, **33** (2), 75–79.
58. *Pat.* US3136748 (A), Miller Richard., Latourette Harold K., Jr. Ernest J. Rich, 09.06.1964.
59. *Pat.* EP0201197 (A1), Adis Frank William, Ashjian Henry, Cardis Angeline Baird, Horodysky Andrew Gene, Publ. 12.12.1986.
60. *Pat.* US4654156 (A), Horodysky Andrew G., Law Derek A., Publ. 31.03.1987.
61. *Pat.* US5205948 (A), Cardis Angeline B., Publ. 27.04.1993.
62. Biglova R.Z., Galimzyanova A. U., Dokichev V.A. et al., *Theo. Found. Chem. Eng.*, 2006, **40** (5), 535–541.
63. Biglova R.Z., R.F. Talipov, A.U. Galimzyanova, *Rus. J. Appl. Chem.*, 2008, **81** (3), 443–447.
64. Martin N. Hughes, Miguel N. Centelles, Kevin P. Moore, *Free Radic. Biol. and Med.*, 2009, **47**, 1346–1353.
65. Conte Mauro Lo Carroll, *The Chemistry of Thiol Oxidation and Detection in Oxidative Stress and Redox Regulation*, ed. Ursula Jakob, Dana Reichmann, Springer, 2013, 1–42.
66. Karasch N., *Organic Sulfur Compounds*, New York, Pergamon Press, 1961.
67. Knochel P., Gary A. Molander, *Comprehensive Organic Synthesis*, second ed., 2015, 251–282.
68. Rousseau R., Boero M., Bernasconi M. et al., *Physical Review Letters*, 2000, **85** (6), 1254–1257.
69. Defang Duan, Xiaoli Huang, Fubo Tian, Da Li, Hongyu Yu, Yunxian Liu, Yanbin Ma, Bingbing Liu, Tian Cui, *Physical Review B.*, 2015, **91** (18), 180502–(1–5).
70. *Pat.* US3045053 (A), Ford Fred A., Publ. 17.07.1962.
71. Schwab A.W., Gast L.E., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1970, **47** (10), 371–373.
72. *Pat.* TW347384 (B), Colin Dennis Campbell, Damien Thurber Cole, Harold Reymond Taylor III, Publ. 11.12.1998.
73. *Pat.* US4119549 (A), Davis, Kirk Emerson, Publ. 10.10.1978.
74. *Pat.* US4615818 (A), Dibiasse, Stephen A., Vinci James N., Publ. 07.10.1986.
75. *Pat.* US690767 (A), George H. Peterson, Publ. 07.01.1902.
76. *Pat.* EP0656414 (A2), Sowerby Roger L., Publ. 07.06.1995.
77. *Pat.* US2002016268 (A1), Devaux Jean-Francols, Publ. 07.02.2002.
78. Wisniak J., *The Chemistry and Technology of Jojoba Oil*, Champaign, The American Oil Chemists Society, 1987.
79. Olah G.A., *Acc. Chem. Res*, 1971, **4** (7), 240–248.
80. Veretenova T.N., Balin A. I., Lebedev E. V., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1974, **10** (11), 856–858.
81. Parfenova V.A., Isagulyants V. I., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1974, **10** (1), 9–11.
82. Monin S.V., Levin A.Ya., Kogan L.O., Lipshtein A. R., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1986, **22** (5), 239–241.
83. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
84. Balin A.I., Veretenova T.N., Tarasevich V.B., *Chem. and Techn. Fuels and Oils*, 1980, **16** (5), 306–308.
85. Popov Yu., Uskach Y., Ledenyov S. et al, *Chem. and Techn. Fuels and Oils*, 2014, **50** (3), 202–206.

86. Utkin V.A., Serov V. A., *Chem. and Technol. Fuels and Oils*, 1980, **16** (2), 93–95.

87. Russavskaya N.V., Silinskaya Ya.N. et al., *Rus. J. App. Chem.*, 2002, **75** (2), 261–264.

88. Anastas P.T., Warner J.C., Oxford: Oxford University Press, 2000.

89. Pop G., Bilokopytov Yu., Bodachivskyu Yu. et al., *8th Int. green energy conf., National Aviation University*, Kyiv, 2013, 307–309.

90. Поп Г.С., Бодачивський Ю.С., *Тези доп. XXIII Укр. конф. з орг. хімії, присвяч. 95-річчю НАН України*, Чернівці, 2013, Д-37.

91. Bodachivskyi I.S., *Proc. of the XXX scientific conf. on bioorganic chemistry and petrochemistry of the IBCP NAS of Ukraine*, Kyiv, 2015, 96.

92. Бодачивський Ю.С., Поп Г.С., Донець О.Є., *Матеріали доповідей V Всеукр. з'їзду екологів з міжнар. участю*, Вінниця, 2015, 192.

Received to the editor 08.08.2017

## Синтез органосульфано́в – полифункциональных добавок к смазочным материалам

Ю.С. Бодачевский, Г.С. Поп

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; Тел./Факс: (044) 559-60-59*

Обобщены сведения научно-технической и патентной литературы по синтезу органосульфано́в сульфидированием алкенов, алкилфенолов, салицилатов, синтетических спиртов и кислот, их эстеров и ароматических углеводородов элементарным серой, сероводородом и дитиодихлоридом. Внимание сконцентрировано на использовании воспроизводимых источников и их разнообразных композиций, органосульфано́в из которых придают смазочным материалам полифункциональные, в частности, антикоррозионные, антиокислительные, противозадирные и противоизносные свойства при одновременном повышении токсико-экологической безопасности окружающей среды.

## Synthesis of organosulfanes – multigrade lubricant additives

Iu.S. Bodachivskyi, G.S. Pop

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59*

The review summarizes scientific and patent literature on the synthesis of organic sulfanes via sulphidation of alkenes, alkylphenols, salicylates, synthetic alcohols and acids, their esters and aromatic hydrocarbons by elemental sulfur, hydrogen sulfide and dithiodichloride. The paper focuses on the use of reproducible sources and their various compositions, organosulfanes of which impart polyfunctional properties to the lubricants, in particular, anticorrosion, antioxidant, extreme pressure and antiwear properties while increasing the environmental toxicological and ecological safety.

## Мікроімпульсна ізомеризація лінійного гексану на нікельвмісних пентасилах

Л.К. Патриляк, М.М. Крилова, А.В. Яковенко

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

У мікроімпульсній ізомеризації лінійного гексану досліджено пентасили з масовими частками нікелю 1,5, 2,0 і 3,5 %. Виявлено екстремальний характер залежностей вмісту продуктів ізомеризації від температури, пов'язаний з активізацією реакції крекінгу за підвищення температури реакції. Запропоновано шляхи утворення метану – основного продукту крекінгу на нікельвмісних каталізаторах.

У процесі первинної переробки сирової нафти одержують значну кількість низькооктанових бензинів, які неможливо використовувати як паливо в сучасних двигунах внутрішнього згорання. Одним зі способів поліпшення якості прямогонних бензинів є ізомеризація легкої бензинової фракції (початок кипіння – 70 °С), що містить переважно лінійний пентан і лінійний гексан, для одержання ізомеризату з октановими числами на рівні 80–90 пунктів [1, 2].

На сьогодні у промисловості використовують здебільшого два типи каталізаторів: хлорований платиновмісний оксид алюмінію (процес “Пенекс”) та платиновмісний цеолітний каталізатор на основі деалюмінованого синтетичного морденіту (процес “Хайзомер”). Обидва каталізатори є біфункціональними, оскільки містять кислотні активні центри та гідруюче-дегідруючий елемент – платину. Заміна дорогої платини на доступніший метал значною мірою здешевила б каталізатор. Нікель як d-елемент у періодичній системі Д.І. Менделєєва знаходиться в одній групі з паладієм і платиною й відповідно виявляє здатність до гідрування. Однак на сьогодні каталізатори з нікелем як гідруюче-дегідруючим металом є мало дослідженими стосовно ізомеризації лінійних алканів.

Використання мікроімпульсного методу для оцінювання активності цеолітних каталізаторів добре зарекомендувало себе при дослідженні як цеолітних каталізаторів крекінгу [3, 4], так і ізомеризації [5]. Ці методичні підходи дали змогу запропонувати низку механізмів реакцій: крекінгу кумолу на фожазитах, ізомеризації гексану на паладійвмісних цеолітах. Отримані дані добре корелюють із результатами випробувань у проточних системах.

Метою цієї роботи було оцінювання особливостей перебігу ізомеризації лінійного гексану в мікроімпульсному режимі на пентасилах із малим вмістом нікелю як потенційним заміником дорогої платини чи паладію.

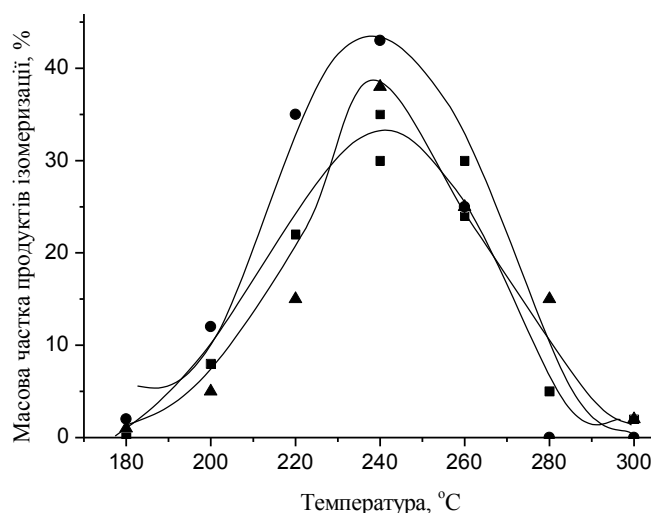
На основі цеоліту типу пентасилу (цеоліт ЦВМ ви-

робництва АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, РФ, ТУ 38.102168-85,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 41$ ) отримано водневу форму триразовим обміном іонів натрію на катіони амонію з подальшим термічним розкладанням останніх за 550 °С. На водневу форму НЦВМ наносили нікель масовою часткою 1,5; 2,0 та 3,5 % просочуванням водним розчином нітрату нікелю й наступним випарюванням. Нікель відновлювали до металічного стану в середовищі водню за 380 °С протягом 6 год.

Зразки протестовано в ізомеризації *n*-гексану [5] із використанням установки на основі хроматографа “Цвет-104” з полуменево-іонізаційним детектором, дообладнаного мікрореактором, вмонтованим на місці випаровувача. Газом-носієм слугував водень. Лінійний гексан дозували імпульсно за допомогою мікрошприца (1 мкл) через полісиліконову мембрану у верхній частині реактора. Продукти та неперетворений гексан виморожували у сталевому вловлювачі, розміщеному на виході з реактора, та охолоджуваному рідким азотом. Після витримки протягом 10 хв зібрані продукти із застосуванням температурного удару (портативна піч, 200 °С) переводили на аналіз у капілярну колонку (завдовжки 50 м, внутрішнім діаметром 0,25 мм) зі скваланом як нерухома фаза. Реакцію проводили за температури 180–300 °С. Основними продуктами перетворення були ізомери нормального гексану – 2-метилпентан (2-МП) і 3-метилпентан (3-МП), а також продукти крекінгу  $\text{C}_1$ – $\text{C}_5$ , серед яких переважав метан.

Залежність вмісту продуктів ізомеризації від температури реакції ілюструє рисунок. Для всіх трьох зразків криві мають екстремальний характер, чого не спостерігали раніше на паладій-вмісних цеолітах [5, 6] у цьому температурному діапазоні, що, очевидно, пов'язано з різкою інтенсифікацією після досягнення певної температури процесу крекінгу, який починає домінувати над ізомеризацією.

Найвищу активність у поєднанні із селективністю мав зразок, що містив 2 % нікелю (таблиця). За температур 220 і 240 °С він виявляв селективність за ізоме-



Вміст розгалужених алканів в продуктах перетворення на нікельвмісних пентасилах (● – 2%NiHЦВМ, ■ – 3,5%NiHЦВМ, ▲ – 1,5% NiHЦВМ)

рами 100 і 82 % при 35 і 53 % конверсії лінійного гексану. Деяко гірші результати за цих же температур отримано для зразка з вмістом нікелю 1,5 % – селективність 90 і 75 % за конверсії 29 і 40 %. Зразки із вмістом нікелю 3,5 і 10 % (останній досліджено раніше [6]) ще більше поступались за селективністю ізомеризації при 220–240 °C.

На паладійвмісному пентасилі раніше в мікроімпульсному режимі було отримано високі селективності за відносно невисокої активності за температур до 280 °C [6]. Фактично за 280 °C крекінг лише починав виявлятися, тобто нікельвмісні зразки починають працювати за нижчих температур і демонструють більше утворення ізомерів гексану вже за 200–220 °C. Вищий вміст нікелю знижує оптимальні температури перебігу процесу: для 1,5–2,0 % нікелю – 240 °C, для 10 % – 230 °C. Не виключено, що це пов'язано з підсиленням нікелем кислотності бренстедових кислотних центрів, однак це має й побічну дію: одночасно за нижчих температур інтенсифікується також і крекінг, який переважає ізомеризацію вже з 260 °C, тоді як на паладійвмісному зразку кількість продуктів крекінгу за 260 °C ще дуже низька (близько 5 %), а за 280 °C зростає всього до 12 %.

Отже, серед особливостей перебігу ізомеризації лінійного гексану на нікельвмісних цеолітах на відміну від паладійвмісних зразків слід виділити, по-перше, початок процесу за нижчих температур, по-друге, екстремальність залежностей вмісту ізомерів від температури, а також сильнішу інтенсифікацію крекінгу внаслідок можливого посилення нікелем кислотності каталізатора.

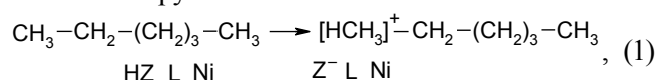
Оцінимо адекватність запропонованого раніше для паладійвмісних цеолітів механізму реакції ізомеризації для випадку нікельвмісних цеолітів [5, 6]. Згідно з ним,

### Мікроімпульсне тестування каталізаторів на основі пентасилу в ізомеризації *n*-гексану

Температура, °C	Конверсія, %	Селективність процесу за ізомерами, %
<b>1,5 % NiHЦВМ</b>		
180	–	–
200	8	100
220	29	90
240	40	75
260	80	37
280	90	5
300	92	2
<b>2 % Ni HЦВМ</b>		
180	2	100
200	12	100
220	35	100
240	53	82
260	80	31
280	85	0
300	–	–
<b>3,5 % NiHЦВМ</b>		
180	1	100
200	5	100
220	16	94
240	40	76
260	65	30
280	70	14
300	90	2
<b>10 % NiHЦВМ [6]</b>		
180	5	100
200	15	100
220	35	86
230	45	78
240	60	58
260	80	12,5
280	100	0
<b>PdHЦВМ [6]</b>		
180	0	100
200	3	100
220	5	100
240	12	100
260	19	95
280	25	88

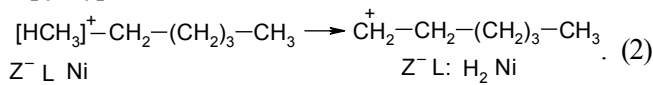
для реалізації ізомеризації необхідні активні центри, що поєднують в собі кислотні центри Бренстеда та Льюїса, а також гідруюче-дегідруючі центри.

Як і в разі паладійвмісних цеолітів першою стадією буде активація молекули гексану протонуванням за метильною групою:

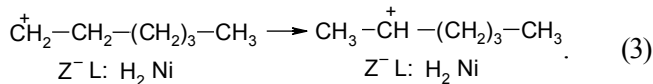


де HZ, L – бренстедовий та льюїсовий кислотні центри відповідно.

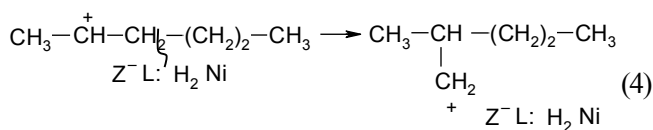
Далі льюїсовий кислотний центр у поєднанні з гідруюче-дегідруючим центром (Pd або Ni) елімінує два атоми водню від пересиченої пентакоординованої структури:



За порівняно слабких кислотних центрів каталізатора протон на карбокатионі стадії (1) може переміщуватись лише на другий С-атом [7]:

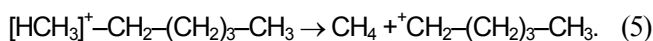


Утворений вторинний карбокатион може ізомеризуватись через попередній β-розпад [8, 9] до прекурсора 2-МП:

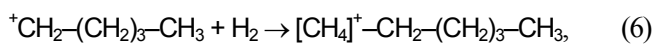


За наявності сильніших кислотних центрів можливе зміщення заряду і на третій атом вуглецю, подальші перетворення якого призведуть до виникнення прекурсора 3-МП. Наведені схеми цілком відбивають утворення основних продуктів ізомеризації гексану на нікельвмісних пентасилах – 2-МП і 3-МП. Однак при цьому утворюється значна кількість і продуктів крекінгу, серед яких домінує метан, чого не спостерігали на паладійвмісних цеолітах.

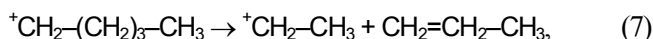
Виділення ж метану можливе в результаті безпосереднього розпаду первинного некласичного карбокатиона стадії (1) за α-правилом:



Класичний карбокатион  $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$  у середовищі водню далі гідрується до некласичного



і розпадається з відщепленням метану та утворенням некласичного  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  і т.д. Цим і може бути спричинена значна кількість метану в газах крекінгу, тоді як за відсутності нікелю гідрування карбокатиона  $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$  не відбувалося б, а класичний карбокатион міг розпастися лише за β-правилом:



тобто в продуктах крекінгу були б належним чином представлені вуглеводні  $\text{C}_2$  і  $\text{C}_3$  як це відбувається за крекінгу *n*-гексану на кислотних цеолітах. Отже, якщо

бренстедові кислотні центри є відносно слабкими, то вони уможливають елімінування водню льюїсовим кислотним центром та гідруюче-дегідруючому металом (нікелем чи паладієм), що веде до подальшого утворення продуктів ізомеризації. Якщо ж бренстедові кислотні центри сильніші, то відбувається безпосередній α-розпад (стадія 5) без елімінування водню з утворенням метану як продукту крекінгу.

Отже, масова частка нікелю 2 % найліпше забезпечує необхідну силу кислотності бренстедових центрів каталізатора й потрібну кількість гідруюче-дегідруючих центрів. Водночас вміст металу 3,5 та особливо 10 % відчутно активізують процес крекінгу і падіння селективності за ізомерами гексану.

Таким чином, запропонований раніше механізм ізомеризації *n*-гексану на паладійвмісних цеолітах є адекватним і на нікельвмісних цеолітах, однак нікель на відміну від паладію істотно посилює кислотність бренстедових центрів, наслідком чого, по-перше, є зміщення процесу ізомеризації в бік нижчих температур і, по-друге, посилення крекінгу за нижчих температур.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф74/117-2017 Державного фонду фундаментальних досліджень.

1. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
2. Yasakova E.A., Sirdikova A.V., Achmetov A.F., *Oil and Gas Business*, 2010, **1**, 3–18.
3. Patrylak L., *Adsorption Sci. and Technol.*, 2000, **18** (5), 399–408.
4. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., Патриляк К.І. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 9–12.
5. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (4), 255–259.
6. Патриляк Л.К., *Дис. докт. хім. наук*, Київ, 2006.
7. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41**, 417–429.
8. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2–4), 129–135.
9. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172–178.

Надійшла до редакції 19.10.2017

## Микроимпульсная изомеризация линейного гексана на никельсодержащих пентасилах

*Л.К. Патрляк, М.Н. Крылова, А.В. Яковенко*

*Институт биоорганической химии и нефтохимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, тел.: (044) 559-70-93*

В микроимпульсной изомеризации линейного гексана исследованы пентасилы с содержанием никеля 1,5, 2,0 и 3,5 % мас. Найден экстремальный характер зависимостей содержания продуктов изомеризации от температуры, связанный с активацией реакции крекинга при увеличении температуры реакции. Предложены пути образования метана – основного продукта крекинга на никельсодержащих катализаторах.

## Micropulse isomerization of linear hexane over nickel-containing pentasiles

*L.K. Patrylak, M.M. Krylova, A.V. Yakovenko*

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

In micropulse isomerization of linear hexane pentasiles with a nickel content of 1.5, 2.0 and 3.5 wt. % have been studied. The extreme nature of the dependences of the isomerization products on temperature is found, which is associated with the activation of the cracking reaction with increasing reaction temperature. The ways of methane formation – the main product of cracking over nickel-containing catalysts – are proposed.

## Деактивація каталізаторів на основі цеоліту X з активною і модифікованою гексафторсилікатом амонію поверхнею у метилуванні толуолу

О.П. Пертко, Ю.Г. Волошина, С.В. Коновалов, Л.К. Патріляк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50, тел.: (044) 559-70-93*

Досліджено метилування толуолу в бічний ланцюг на цеолітних каталізаторах з активною і модифікованою гексафторсилікатом амонію зовнішньою поверхнею. Знайдено, що модифікування знижує зовнішньо-поверхневе коксоутворення, чим сприяє стабільнішій роботі каталізатора і веде до збереження його селективності за цільовими продуктами. Деактивовані зразки охарактеризовані за допомогою низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту, і методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу оцінено коксоутворення на них. Встановлено визначальну роль коксу “вуглеводневої” природи у деактивації каталізаторів цієї реакції.

Реакція алкілування толуолу метанолом до стиrolу, беззаперечно, становить як практичний, так і значний теоретичний інтерес. Цікавими є різні аспекти цієї реакції – розподіл продуктів, маршрути їх утворення, природа і будова активного центра, характеристики кислотності й основності каталізаторів, способи підвищення їх активності та селективності тощо. Не є виключенням і стабільність роботи каталізаторів в цій реакції, а значить, вивчення механізмів їх деактивації.

Деактивація каталізаторів, що працюють у тих чи інших реакціях, є широко розповсюдженим предметом досліджень, оскільки це дає змогу знайти шляхи підвищення їх ефективності. Найпоширенішими каталізаторами процесів нафтохімії та нафтопереробки виступають каталізатори на основі мікропористих матеріалів, для яких проблема деактивації стоїть дуже гостро з огляду на те, що до деактивації самих активних центрів додається зменшення всієї активної поверхні за рахунок відкладання на ній прекурсорів коксу. Найбільш дослідженими були і залишаються на сьогодні кислотні каталізатори [1–4]. Натомість, деактивація основних, зокрема, цеолітних каталізаторів досліджується мало. На них не слід чекати коксоутворення, оскільки воно відбувається внаслідок карбоній-іонних реакцій, проте зниження каталітичної активності таких каталізаторів може відбуватись, наприклад, через полімеризацію або отруєння основних центрів через адсорбцію діоксиду вуглецю і води [5, 6]. В алкілуванні толуолу метанолом на катіонних формах цеоліту FAU “коксом” можуть виступати бідентатно зв’язані з поверхнею цеоліту форміати. Вони утворюються під час цієї реакції, наприклад, на імпрегнованому гідроксидом цезію зразку цеоліту Y вже починаючи з 200 °C, є стабільними навіть при високих температурах і приводять до швидкої деактивації каталізатора [7]. Автори

роботи [8] за допомогою ІЧ-спектроскопії спостерігали також утворення на цеоліті X аліфатичного коксу, коли в сировині не було CO<sub>2</sub>, і карбонатних сполук та ароматики у присутності CO<sub>2</sub>. Характер карбонатних сполук і кількість ароматичного коксу різнилися для зразків з різними лужними компенсуючими катіонами; знайдено також, що карбонатні сполуки і форміати асоційовані з тими самими лужними катіонами. Загалом же, питанням деактивації основних каталізаторів метилування толуолу присвячено зовсім мало робіт, тож чіткого розуміння природи сполук, що скорочують час роботи каталізаторів у цій реакції, немає.

Метою даної роботи було з’ясування внеску коксу вуглеводневого походження у деактивацію основних каталізаторів метилування толуолу в бічний ланцюг. Для цього за об’єкти дослідження обрано цеолітні каталізатори з активною і модифікованою ізоморфним заміщенням алюмінію на кремній зовнішньою поверхнею, які не містять кислотних центрів Бренстеда. Останнє є важливим фактором, оскільки такі центри можуть суттєво спотворити картину. На наш погляд, оскільки утворення коксу в обмеженому просторі цеолітних мікропор є утрудненим, слід чекати більшої кількості коксу на каталізаторі з активною поверхнею, якщо найбільший внесок в деактивацію каталізатора дає масивніший “вуглеводневий” кокс. І навпаки, у випадку отруєння активних центрів згаданими вище форміатами результат деактивації зовнішньої поверхні, в силу її незначного внеску в загальну площу поверхні каталізатора, не повинен сильно вплинути на кількість утворених коксових сполук.

Каталізатори синтезували на основі порошкоподібного цеоліту NaX (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2,3) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85 з одержанням цезієвої форми цеоліту із нанесеним

Параметри пористої структури каталізаторів за низькотемпературною ( $T = -196\text{ }^\circ\text{C}$ ) адсорбцією / десорбцією азоту

Зразок	$S^{\text{BET}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S^t$ , м <sup>2</sup> /г	$S^{\text{t}_{\text{micro}}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V^{\text{t}_{\text{micro}}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$ , %	$R^{\text{DFT}}$ , нм	$R$ , нм
CsX/Cs	383	7,9	375	0,17	0,14	82	2,64	0,90
CsX <sup>m</sup> /Cs	305	20,8	284	0,19	0,12	61	1,83	1,22
CsX/Cs-coke	106	15,8	90	0,12	0,036	31	0,64	2,16
CsX <sup>m</sup> /Cs-coke	128	26,9	101	0,10	0,041	41	0,64	1,55

цезієм (CsX/Cs). Для каталізатора з дезактивованою зовнішньою поверхнею (CsX<sup>m</sup>/Cs) цеолітну основу (фр. 0,5–1 мм) модифікували ізоморфним заміщенням каркасного алюмінію на кремній у 0,1 М водному розчині гексафторсилікату амонію [9] (молярне співвідношення до каркасного алюмінію 1 : 10, 85 °С, 2 год) з безперервним перемішуванням. За комплексонометричним титруванням фільтратів з трилоном Б із цеоліту вилучено Al 0,26 ммоль/г. Протони, які могли б виникнути в цеоліті під час dealюмінівання, нейтралізували 0,2 М розчином КОН (Т : Р 1 : 10) за кімнатної температури 1 год.

Вихідну і модифіковану основи піддавали дворазовому іонному обміну з 1 М розчину CsNO<sub>3</sub> (Т : Р 1 : 10, 85 °С, 3 год) і просочували за вологосмісттю розчином нітрату цезію у кількості в перерахунку на метал, еквівалентній 10 % іонообмінної ємності.

Зразки дезактивували у тривалому (19,2 год, 425 °С) алкілуванні толуолу метанолом за проточних умов (просторова швидкість подачі реакційної суміші з мольним співвідношенням толуолу до метанолу 2 становила 1 год<sup>-1</sup>) з відбором 4-х послідовних рідких проб, які аналізували хроматографічно на газовому хроматографі Agilent 7890A в режимі розділення потоку (співвідношення 150 : 1) з використанням полуменевоіонізаційного детектора і кварцової капілярної колонки DB-PETRO (128-1056) довжиною 50 м, внутрішнім діаметром 0,200 мм, товщиною нанесеної фази 0,50 мкм. Закоксовані каталізатори (CsX/Cs-coke та CsX<sup>m</sup>/Cs-coke відповідно) вивантажували з реактора у герметичну тару для подальшого дослідження в лабораторній установці на базі серійного хроматографа “Цвет 102” методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) [10] при 600 °С. На дезактивований каталізатор (0,1 г, фр. 0,063–0,1 мм) подавали мікродози кисню (0,5 см<sup>3</sup>), продукти горіння CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O уловлювали й аналізували хроматографічно (носії на колонці – “Полісорб”, детектор – за теплопровідністю). Подачу імпульсів кисню продовжували до досягнення “проскоку” O<sub>2</sub> за шар каталізатора, що вказувало на повне випалення коксу з досліджуваного зразка.

Зразки каталізаторів, як до проведення реакції, так і дезактивовані у 19,2-годинній роботі, досліджували методом низькотемпературної ( $T = -196\text{ }^\circ\text{C}$ ) адсорбції / десорбції азоту. Ізотерми вимірювали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome® Autosorb NOVA-2200e

після вакуумування зразків за температури 180 °С 20 год. За ізотермами за допомогою програмного забезпечення ASiQwin<sup>TM</sup> розраховано такі параметри пористої структури каталізаторів (таблиця): питому площу поверхні  $S^{\text{BET}}$  – за допомогою багатоточкового методу BET [11]; питому площу поверхні  $S^t$ , поверхню мікропор ( $S^{\text{t}_{\text{micro}}} = S^{\text{BET}} - S^t$ ) і об’єм мікропор ( $V^{\text{t}_{\text{micro}}}$ ) – t-методом [12], який застосовується у випадку, коли в зразку є мезо- і макропори разом із мікропорами; сумарний об’єм пор ( $V_{\Sigma}$ ) – за об’ємом адсорбованого азоту при  $P/P_0 > 0,991$ ; розподіл пор за розмірами ( $R^{\text{DFT}}$ ) – методом DFT [13]; середній розмір пор ( $R$ ) – із припущення про їх циліндричну форму за формулою  $R = 2V_{\Sigma}/S^{\text{BET}}$ .

Аналіз продуктів перетворення толуолу і метанолу на досліджених каталізаторах показав суттєві відмінності в особливостях їх дезактивації. Так, протягом перших 4,8 год роботи CsX/Cs конвертує суттєво більше толуолу порівняно з CsX<sup>m</sup>/Cs – 12,23 % мол. проти 7,24 % мол. (рис. 1, а). Однак в ході подальшої роботи зразок CsX/Cs поступово втрачає активність і конверсія толуолу на ньому знижується до 7,44 % мол., тоді як на зразку CsX<sup>m</sup>/Cs вона, навпаки, дещо зростає і надалі зберігається майже незмінною (8,40–8,68 % мол.) до кінця досліду. При цьому усереднений за весь час досліду показник конверсії на CsX/Cs залишається вищим порівняно з таким на CsX<sup>m</sup>/Cs – 10,43 та 8,19 % мол. відповідно. Наведені величини конверсії розраховано на весь поданий толуол, який міститься в реакційній суміші у подвійному порівняно зі стехіометричним співвідношенням надлишку.

Сумарний вихід цільових продуктів (стиролу й етилбензолу) в ході дезактивації на зразку CsX/Cs знижується у ~2,5 рази, тоді як на зразку CsX<sup>m</sup>/Cs – залишається відносно стабільним, дещо зростаючи після перших 4,8 год роботи (рис. 1, б), внаслідок чого на модифікованому каталізаторі наприкінці роботи спостерігається більш ніж у півтора рази вищий вихід цільових продуктів, ніж на вихідному.

Стирол і етилбензол є єдиними рідкими ароматичними продуктами на обох каталізаторах, не рахуючи слідових кількостей бензолу (до 0,5 % мол.) і ксилолів, які виникли в кількості 0,15 % мол. в останній пробі каталізатору лише на зразку CsX/Cs, що свідчить про сприяння застосованої процедури модифікування каркасу збереженню селективності каталізатора в процесі роботи. Відсутність ксилолів в продуктах перетворення



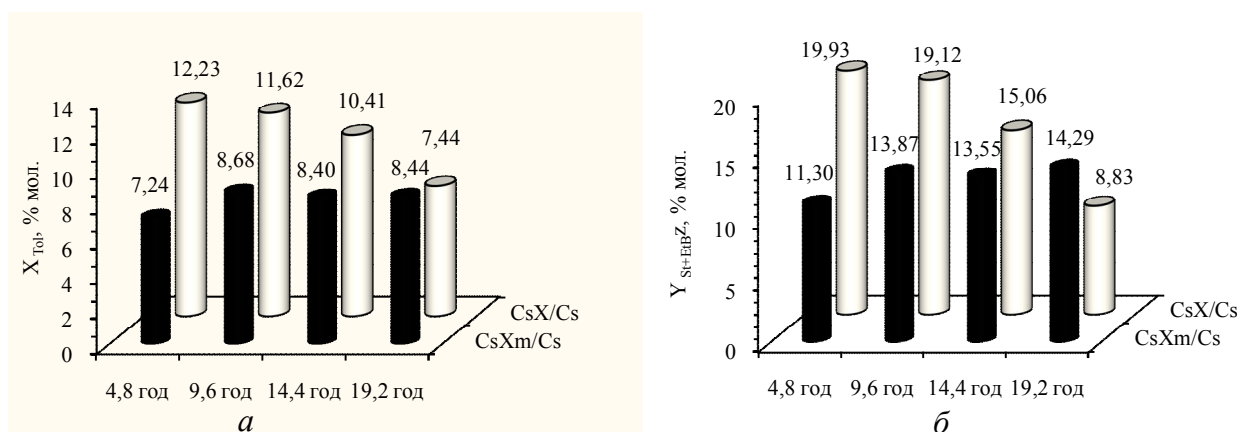


Рис. 1. Конверсія толуолу  $X_{\text{Tot}}$  (а) і сумарний вихід стиролу й етилбензолу  $Y_{\text{St+EtBz}}$  у розрахунку на поданий метанол (б) в алкілюванні толуолу метанолом на каталізаторах CsX/Cs та CsX<sup>m</sup>/Cs

ня опосередковано вказує на відсутність на обох зразках кислотних центрів Бренстеда, які є набагато активнішими в алкілюванні толуолу в кільце, ніж льюїсові кислотно-основні центри в алкілюванні толуолу в бічний ланцюг (температури реакцій 210 °C [14] і 425 °C [15] відповідно). Ароматичні сполуки C<sub>8</sub><sup>+</sup> фіксували у слідових кількостях.

Зниження конверсії толуолу на зразку CsX/Cs за весь час дослідів становить 1,64 раза (рис. 1, а), тоді як сумарний вихід рідкої ароматики зменшується значно більше – у 2,26 раза (рис. 1, б). Найочевиднішим поясненням даного факту є інтенсивне нецільове перетворення вихідного толуолу чи продуктів алкілювання до коксових сполук, які відкладаються на поверхні каталізатора та призводять до його поступової дезактивації. Діаметрально протилежна картина спостерігається для зразка CsX<sup>m</sup>/Cs. Протягом дослідів конверсія толуолу на ньому зростає в 1,17 раза, а вихід цільової ароматики дещо відчутніше – в 1,27 раза.

Такі особливості каталітичних перетворень на досліджуваних зразках можуть свідчити про значно менш інтенсивне коксоутворення на CsX<sup>m</sup>/Cs. Причини настільки відмінного перебігу дезактивації зразків з немодифікованою та модифікованою поверхнею, на нашу думку, можуть бути зумовлені відмінностями у характері формування коксу, зокрема, у різному співвідношенні інтенсивностей зовнішньоповерхневого та внутрішньопористого коксоутворення. Відзначимо, що термін “дезактивація” для зразка CsX<sup>m</sup>/Cs нами вживається суто умовно, адже дезактивації каталізатора як такої ми не спостерігали – його каталітичні властивості в ході реакції, навпаки, дещо покращувалися.

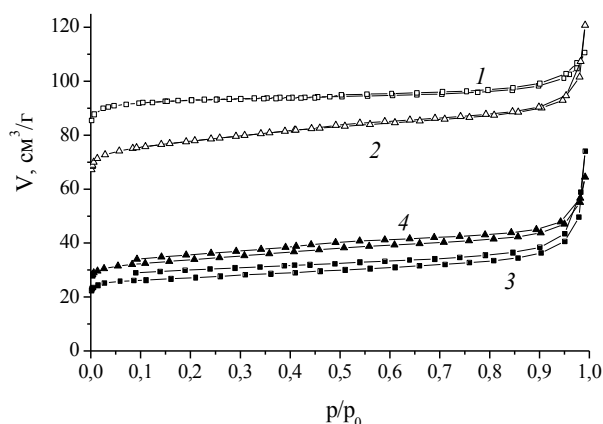
Аналіз адсорбційних даних (рис. 2, таблиця) показує, що пориста структура обох каталізаторів складається переважно з мікропор. Внаслідок закоксування питома поверхня S<sup>BET</sup> як немодифікованого, так і модифікованого зразка суттєво знижується. Для обох каталізаторів це відбувається виключно за рахунок мікропор – спостерігається зменшення величин площі

їх поверхні, об’єму і частки в загальному об’ємі пор.

Площа питомої поверхні без урахування мікропор S<sup>t</sup> при цьому, навпаки, дещо зростає. Поява вузького гістерезису на ізотермах закоксованих зразків свідчить про те, що зростання S<sup>t</sup> відбувається за рахунок розвинення мезопористості під дією коксу.

Зменшення поверхні мікропор і зростання поверхні мезопор є більш вираженим для немодифікованого зразка CsX/Cs. На це вказує і характер зміни величини середнього розміру пор. Зміна параметрів пористої структури каталізаторів після дезактивації зумовлена як безпосереднім заповненням коксом цеолітичних мікропор, так і відкладанням його на зовнішній поверхні мікрочисталів з блокуванням входів до мікропор, що в обох випадках перешкоджає проникненню в них молекул азоту. Водночас, нарощування коксу на зовнішній поверхні в просторі між цеолітичними мікрочисталами у найбільш вузьких ділянках, на нашу думку, може сприяти розвитку мезопористості зразків за рахунок своєрідного часткового “зрощування” коксовими відкладеннями сусідніх мікрочисталів цеоліту.

Таким чином, особливості змін структурно-адсорбційних характеристик каталізаторів внаслідок закоксування, як і каталітичні дані, вказують на вищу інтенсивність зовнішньоповерхневого коксоутворення на зразку CsX/Cs порівняно з CsX<sup>m</sup>/Cs. Таке трактування виглядає цілком правомірним, оскільки поверхня зразка CsX<sup>m</sup>/Cs зазнала дезактивації в результаті обробки (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. За інформацією з літературних джерел, даний деалюмінуючий агент забезпечує більшою чи меншою мірою селективне ізоморфне заміщення саме зовнішньоповерхневих атомів алюмінію на атоми кремнію [16, 17]. Очевидно, що вилучення алюмінію з зовнішньої поверхні цеолітичних мікрочисталів має наслідком часткову чи повну втрату нею каталітичної активності в перетвореннях сировинних компонентів, а отже і утворенні небажаних коксових сполук, які дезактивують каталізатор.



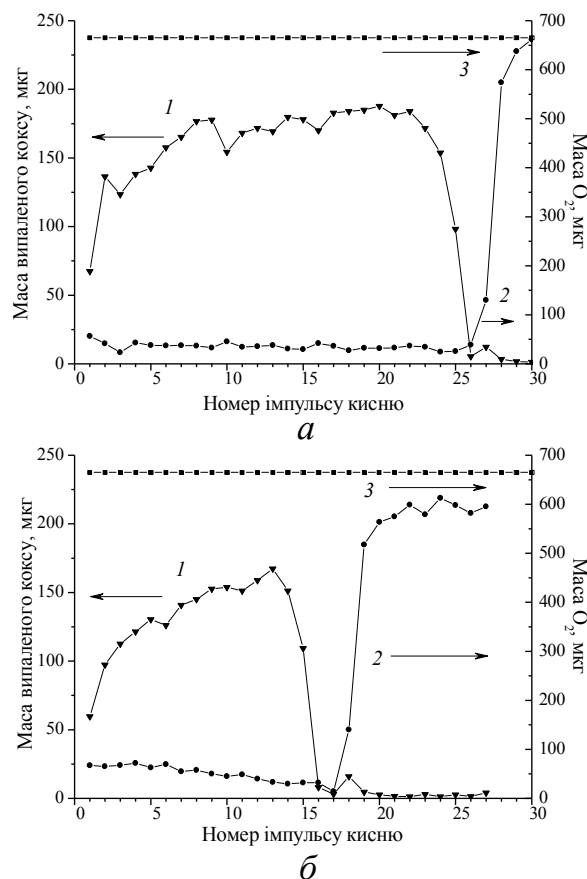
**Рис. 2.** Ізотерми низькотемпературної ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) адсорбції/десорбції азоту на зразках CsX/Cs (1), CsX<sup>m</sup>/Cs (2), CsX/Cs-coke (3) і CsX<sup>m</sup>/Cs-coke (4)

Про кількісний розподіл коксу в межах цеолітної структури дозволяють судити експериментальні результати, одержані методом ДПМК (рис. 3).

Звісно, навряд чи можна говорити, що випалення коксу із каталізаторів кожним наступним імпульсом  $\text{O}_2$  є строго послідовним в міру доступності окремих елементів цеолітної структури. Ймовірніше, за час контакту з шаром дезактивованого зразка деяка частина кисню встигає дифундувати і вглиб цеолітних порожнин, взаємодіючи на шляху як прямої, так і зворотної дифузії із локалізованим в них коксом. Дійсно, з адсорбційних даних випливає, що значна частина внутрішнього об'єму цеолітних мікропор зразків CsX/Cs-coke і CsX<sup>m</sup>/Cs-coke залишається доступною для молекул  $\text{N}_2$ . Зважаючи на близькість кінетичних діаметрів молекул  $\text{O}_2$  та  $\text{N}_2$  ( $3,46\text{ \AA}$  та  $3,64\text{ \AA}$  відповідно [18]), можна впевнено стверджувати, що цей об'єм має бути доступним і для кисню вже на початковому етапі дискретно-послідовного окиснення коксу на дезактивованих зразках. В літературі також можна знайти свідчення про здатність молекул кисню дифундувати всередину заповнених коксом мікрокристалів, зокрема у великі порожнини цеоліту HY [19].

Проте, не викликає сумніву, що фактор доступності окремих елементів цеолітної структури залишатиметься ключовим, і в першу чергу його дії піддаватимуться коксові відкладення на зовнішній поверхні мікрокристалів цеоліту чи розташовані в безпосередній близькості до неї. Тому залежності, наведені на рис. 3, на нашу думку, правомірно розглядати як такі, що відбивають послідовність горіння коксу в структурі дезактивованих зразків, а отже дають змогу розмежувати кокс на зовнішній поверхні мікрокристалів і в глибині мікропор.

Зміна маси випаленого коксу та маси непрореагованого кисню з числом поданих імпульсів повинна була би відбуватися строго антибатно, даючи у сумі за-



**Рис. 3.** Динаміка зміни маси випаленого коксу (1), маси непрореагованого (2) та поданого (3)  $\text{O}_2$  з числом поданих імпульсів кисню для зразків CsX/Cs-coke (а) і CsX<sup>m</sup>/Cs-coke (б)

гальну масу поданого кисню. Але на практиці (рис. 3) поруч з варіюванням маси випаленого коксу (криві 1) в широких межах фіксується фактично стабільна у часі дуже мала кількість непрореагованого  $\text{O}_2$  (криві 2), яка зростає лише після зниження інтенсивності випалення коксових відкладень практично до нуля. Це зниження інтенсивності випалення коксу випереджає збільшення маси непрореагованого кисню, причому для обох каталізаторів наявні імпульси (26–27 для зразка CsX/Cs-coke та 16–18 для зразка CsX<sup>m</sup>/Cs-coke), для яких зафіксовані близькі до нуля значення як одного, так і другого параметра.

“Проскоку” доз кисню за шар каталізатора досягнуто тільки на зразку CsX/Cs-coke під кінець досліду; у випадку ж каталізатора CsX<sup>m</sup>/Cs-coke навіть після випалення основної маси коксу кількість непрореагованого  $\text{O}_2$  тільки починає наблизитися до рівня поданого (криві 3). Оскільки повне окиснення коксу до  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  відбувається через утворення оксигенатних похідних, а швидкість окиснення залежить не від кількості коксових молекул, а лише від їх доступності для кисню [19], така картина для каталізатора з модифікованою

поверхнею, в якому частка мікропор знижена внаслідок модифікування (таблиця), виглядає досить логічно. Проте, розбаланс за киснем змушує припустити існування на досліджених катализаторах досить стабільного недоокисненого коксу, який міцно утримується зразком навіть при 600 °C (прийнята у цьому дослідженні температура досліду). Надане пояснення добре узгоджується зі спостереженнями нами раніше фактом, коли нетривале випадкове підвищення температури від 500 °C (температура тогочасного досліду) до 600 °C спровокувало інтенсивне виділення CO<sub>2</sub> зі зразка після наступної подачі імпульсу кисню, слід вважати, внаслідок подальшого горіння згаданих вище оксигенатних інтермедіатів.

Як би там не було, для обох досліджуваних катализаторів результати ДПМК засвідчують випалення помітних кількостей коксу, водночас криві випалювання мають характерні структурні особливості (рис. 3). Маса випаленого на зразку CsX/Cs-coke коксу (4029 мкг) виявилась вдвічі більшою, ніж на зразку CsX<sup>m</sup>/Cs-coke (2027 мкг). Зважаючи на все вищезазначене, абсолютні значення цих величин не варто розглядати як цілком достовірні, однак вони повністю підтверджують значно вищу інтенсивність коксоутворення на зразку з немодифікованою поверхнею. Характерні початкові ділянки кривих випалення, що даються імпульсами 1–10 для зразка CsX/Cs-coke та імпульсами 1–6 для зразка CsX<sup>m</sup>/Cs-coke, можна розглядати як такі, що відбивають горіння коксу на зовнішній поверхні цеолітичних мікрокристалів. Розрахована за цими ділянками маса зовнішньоповерхневого коксу є набагато нижчою для зразка з дезактивованою поверхнею – 647 мкг проти 1440 мкг для зразка CsX/Cs-coke. Куполоподібність аналізованих ділянок ми пояснюємо поступовим розростанням фронту горіння зовнішньоповерхневого коксу з подальшим зниженням інтенсивності випалення, коли горіння переходить до коксу на входах у великі порожнини фожазиту. Наступні ділянки кривих випалення характеризують, на нашу думку, поступове поширення процесу горіння на простір великих порожнин, де також спостерігаються окремі куполоподібні інтервали горіння. Навряд чи можна розглядати межі таких інтервалів як такі, що відбивають чітко виокремлений етап горіння коксу в дрібніших структурних елементах фожазиту. Скоріше, це вказує на нерівномірність розподілу коксу вже у внутрішньопористому просторі цеоліту. Незначний стрибок інтенсивності випалення, що припадає на імпульс 27 для CsX/Cs-coke та імпульс 18 для CsX<sup>m</sup>/Cs-coke можна віднести на рахунок допалення частки найменш стійких оксигенатних утворень.

Загалом, результати ДПМК узгоджуються з адсорбційними і каталітичними даними. Їх аналіз підтверджує більш інтенсивне як загальне, так і зовнішньоповерхнє відкладання коксу на зразку CsX/Cs під час

його роботи, що не виключає, однак, безпосереднього отруєння активних центрів продуктами перетворення метанолу. Можна припустити, що останнє може навіть сприяти формуванню “вуглеводневого” коксу.

Сукупність одержаних даних свідчить на користь активної участі ароматики в дезактивації цеолітичних катализаторів алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг і дає підстави зробити загальний висновок про визначальну роль в цьому процесі саме коксу, утвореного за участі молекул толуолу і/або ароматичних продуктів перетворення.

1. Liu Ye., Zou Ya., Jiang H., Gao H., Chen R., *Chin. J. Chem. Eng.*, 2017, **25** (9), 1195–1201.
2. Jun Yo., Lee S., Lee K., Choi M., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **245**, 16–23.
3. Cordero-Lanzac T., Aguayo A.T., Gayubo A.G., Castaño P., Bilbao J., *Chem. Eng. J.*, 2018, **331**, 818–830.
4. Park H., Yun Ya.S., Kim T.Yo., Lee K. R., Baek J., Yi J., *Appl. Catal., B*, 2015, **176–177**, 1–10.
5. Barthomeuf D., *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1996, **38** (4), 521–612.
6. Davis R.J., *J. Catal.*, 2003, **216**, 396–405.
7. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **134**, 97–109.
8. King S.T., Garces J.M., *J. Catal.*, 1987, **104**, 59–70.
9. Волошина Ю.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2011, **19**, 92–100.
10. Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охрименко М.В., Патриляк Л.К., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2009, **45** (3), 185–189.
11. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60** (2), 309–319.
12. Lippens V.C., de Boer J.H., *J. Catal.*, 1965, **4** (3), 319–323.
13. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P.J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1986, **82** (10), 1763–1787.
14. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н., *Нефтехимия*, 1991, **31** (1), 54–65.
15. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н., Гутыря В.С., Ильин В.Г., Неймарк И.Е., *Докл. АН СССР*, 1967, **173** (1), 132–134.
16. Cañizares P., Carrero A., *Appl. Catal., A*, 2003, **248** (1–2), 227–237.
17. Han S., Shihabi D.S., Chang C.D., *J. Catal.*, 2000, **186**, 375–378.
18. Брек Д. *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
19. Magnoux P., Guisnet M., *Appl. Catal.*, 1988, **38** (2), 341–352.

Надійшла до редакції 15.11.2017

## Деактивация катализаторов на основе цеолита X с активной и модифицированной гексафторсиликатом аммония поверхностью в метилировании толуола

*А.П. Пертко, Ю.Г. Волошина, С.В. Коновалов, Л.К. Патрыляк*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50, тел.: (044) 559-70-93*

Исследовано метилирование толуола в боковую цепь на цеолитных катализаторах с активной и модифицированной гексафторсиликатом аммония внешней поверхностью. Обнаружено, что модифицирование снижает коксообразование на внешней поверхности, что способствует более стабильной работе катализатора и ведет к сохранению его селективности по целевым продуктам. Деактивированные образцы охарактеризованы с помощью низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, и методом дискретно-последовательного микроокисления кокса оценено коксообразование на них. Установлена определяющая роль кокса “углеводородной” природы в деактивации катализаторов этой реакции.

## Deactivation of zeolite X based catalysts with active and ammonium hexafluorosilicate modified external surface in toluene methylation

*O.P. Pertko, Yu.G. Voloshyna, S.V. Kononov, L.K. Patrylak*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine,  
50, Kharkivs'ke shosse, 02160 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 559-70-93*

Side-chain methylation of toluene on zeolite catalysts with active and ammonium hexafluorosilicate modified external surface has been investigated. It has been found that modification reduces outer surface coking, which contributes to a more stable work of the catalyst, and leads to the preservation of its target products selectivity. The deactivated samples have been characterized by the low-temperature adsorption/desorption of nitrogen, and the formation of coke on them has been estimated by means of discrete-sequential microoxidation method. The leading role of “hydrocarbonic” coke in degradation of the catalysts in this reaction has been shown.

## Peculiarities of potassium butylate preparation as a catalyst for the transesterification process

*S.O. Zubenko, S.V. Konovalov, L.K. Patrylak, M.V. Okhrimenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine  
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel. / Fax: (044) 559-98-00; E-mail: lkp@ukrpost.net*

Potassium butylate was synthesized based on *n*-butyl alcohol and potassium hydroxide with the use of Dean-Stark method. A twofold role of *n*-butyl alcohol was shown in the process butylate obtaining both as a synthesis reagent and as a azeotrope-forming agent for removal of water from the reaction media. Its high activity as a catalyst for sunflower oil transesterification at ambient temperature was confirmed.

The solutions of alkali-metal hydroxides in alcohol are commonly used as catalysts for base catalyzed reactions. One of such processes is a widely spread transesterification for preparation of fatty acids alkyl esters, the so-called "biodiesel fuel".

The most commonly used alcohol for biodiesel production is methanol. It has a number of advantages in comparison with other alcohols. The first advantage is its price, which is relatively lower than prices for other alcohols. Another advantage of methanol is its specific acidity. Methanol acidity ( $pK_a=15.5$ ) is higher than acidity of water ( $pK_a=15.7$ ). Therefore, methanol can remove alkali metal ion from an aqueous solution with methylate formation in alkali-metal hydroxide/methanol solution [1]. Other alcohols lead to a lower production of alkoxide.

For example, transesterification of triglycerides with the methanol/alkali-metal hydroxide solution gives high yields even in the presence of 5 wt. % of water in the reaction media [2]. But in order to achieve successful transesterification with ethyl alcohol, it is necessary to use absolute alcohol [3]. This is, first of all, due to the fact, that acidity of water is higher as compared to acidity of ethanol ( $pK_a=15.9$ ) and potassium (sodium) ethylate is formed worse. As a result, the transesterification is catalyzed by a less active hydroxide. Therefore, to increase the reaction rate it is necessary to rise the temperature. The temperature rise leads to saponification of raw materials and, as a result, to reduction in the main products yield. The saponified components stabilize the system and prevent separation into ester and glycerol layers. Whereas the use of dehydrated reagents enables to reach fast separation of the products into ester and glycerol layers [4] as it occurs in methanol transesterification.

Use of alcohols with a longer carbon chain than that of methanol in transesterification of glycerides makes their saponification easier [5] and thereby lowers the main products yield. Thus, in our previous research work, it was shown that potassium hydroxide catalyzed transesterification of triglycerides with *n*-butanol led to decrease in yield of fatty acids butyl esters at high temperatures as compared

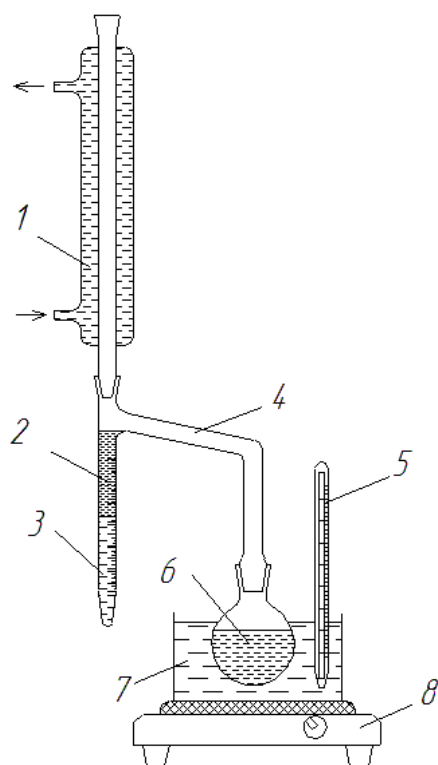
to their yields at room temperature [6]. And therefore, it is better to carry out the potassium hydroxide catalyzed transesterification with *n*-butanol at ambient or lower temperatures [7].

The paper [8] investigates the influence of water on the alkaline transesterification with *n*-butyl alcohol. It was shown that presence of insignificant water quantity can notably decrease the main products yield. Moreover, use of potassium hydroxide/alcohol solution cannot lead to a free self-separation of glycerol layer without butanol distillation [9]. To remove the whole amount of alcohol, it is necessary to heat the products media [10]. But butyl alcohol distillation with dissolved catalyst leads to products saponification. In order to prevent saponification, it is necessary to carry out catalyst neutralization by an acid. Use of additional acid makes the process more expensive and more environmentally hazardous. Therefore, there is a need to make transesterification of glycerides with all alcohols technologically easier. First of all, this includes transesterification with *n*-butyl alcohol. The problem of products separation in fatty acid butyl esters synthesis has been discussed in [9, 11–13].

Therefore, the main purpose of this paper was to synthesize potassium butylate as an active catalyst for low temperature transesterification process, which allowed to achieve high yields of the main products simultaneously with spontaneous products separation.

The following reagents were used in this study: *n*-butyl alcohol (chemical grade), *n*-butyl alcohol (technical grade), potassium hydroxide (reagent grade), and two samples of potassium hydroxide that had been stored longer than the shelf life period, for more than 10 years (reagent grade).

Having conducted a detailed analysis of water sources in the reaction of potassium butylate synthesis, we determined that potassium hydroxide of high purity contains up to 15 wt. % of water. Although presence of water in potassium hydroxide had not been regulated by domestic regulatory documents for this product [14], this parameter was specified in foreign documents published at a later time [15]. Besides, presence of 16 wt. % of water in KOH, de-



**Figure.** Scheme of laboratory water removal apparatus from KOH/butanol solution. 1 – water cooler, 2 – butanol layer, 3 – water layer, 4 – Dean-Stark trap, 5 – thermometer, 6 – KOH in butanol solution without water, 7 – oil bath, 8 – hotplate

terminated by Fisher's method, was shown in the research work [16]. Taking into account high hygroscopicity of KOH, storage of the mentioned reagent led to its quality deterioration, therefore the use of the reagent that had been stored for a long period of time led to reduction in yields of the transesterification products.

Therefore we had two sources of water – its formation in reaction of KOH with butanol and its initial content in the starting KOH. In order to level negative impact of water on the transesterification reaction, we tried to take advantage of specific features of butyl alcohol. To tackle the problem, we exploited property of *n*-butanol and higher alcohols to dissolve only sparingly in water and, like other alcohols, to form water-containing azeotrope with a lower boiling point than alcohol as it is, without water [17]. For example, *n*-butanol–water azeotrope with content of water in mixture 42.4 wt. % boiled at 93 °C, when *n*-butanol alone boiled at 117 °C [17]. This property is used as a basis for the industrial *n*-butanol dehydration process, which was implemented at the beginning of the last century [18]. Thus, the *n*-butanol dehydration process is much simpler than methanol dehydration, and especially ethanol dehydration.

The method for removal of water formed in the reaction medium of butanol and alkali, which used xylene as an additional component, had already been developed [19]. The question emerged, whether it was possible to remove water from KOH using water–butanol azeotrope. In our

research papers, we showed that alkali solutions dehydrated by distillation produced higher yields of the main products in the transesterification reaction and ensured formation of a system, in which products could be separated to ester and glycerin layers as a result of a spontaneous process [20–23].

A number of solutions of KOH in butanol were prepared. Alkali concentration in solutions was determined by titration with 0.1 N hydrochloric acid in the presence of 0.5 % phenolphthalein ethyl alcohol solution.

Titration of KOH showed 85.5 wt. % of KOH in the fresh sample (KOH sample (I)) and the rest was accepted as free water. The result of titration of the other stored samples showed that amounts of KOH equaled 78.2 wt. % (KOH sample (II)) and 76.8 wt. % (KOH sample (III)).

Azeotropic distillation of water from KOH (I) with benzene gave no result. Water was not isolated at all.

All samples of KOH for the synthesis had good solubility in *n*-butyl alcohol with a mild auto heating of the mixture, in contrast to the research work [24], wherein the authors emphasized on poor solubility of KOH in *n*-butyl alcohol and necessity to heat the mixture for dissolution of alkali.

To remove water from the KOH/butanol reaction mixture, we used Dean-Stark receiver (Figure).

In the previous experiment, 6.79 g of water in 180 g of butanol were dissolved. Further azeotropic distillation with Dean-Stark receiver separated 6.8 cm<sup>3</sup> as a lower layer, which corresponded to value of the added water. Butanol migrated to the upper layer. Hence, we can claim that volume of the lower layer correctly indicated the amount of separated water.

As we can see from the data in the Table, water separated from the reaction media exceeded the maximum possible amount of free water in KOH. The maximum amount of free water was calculated as the difference between the KOH sample weight and actual presence of KOH, calculated from KOH content in the KOH sample. Besides, according to the results of titration of the actually loaded KOH, almost its whole amount was transferred into the solution (98.0–99.9 %).

Potassium butylate synthesis was carried out in five different flasks: 1–3 in 250 cm<sup>3</sup> flasks, 4 and 5 in 500 cm<sup>3</sup> flasks with chemical grade *n*-butyl alcohol for sample KOH (I) and technical grade *n*-butyl alcohol for samples KOH (II) and KOH (III). During first two hours, water separation from the reaction medium was hardly observed. After that, a more active water separation began.

Interestingly, with the increase of oil bath temperature, water separation stopped as the heating medium temperature exceeded 165 °C, while the intensity of mixture boiling was still rising. Contrastingly, in butanol–water mixture, the intensity of water separation was escalating with the increase of temperature.

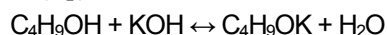
We assume that such difference can be explained by the shift of the reaction equilibrium to the side of the starting materials (hydroxide and alcohol) as a consequence of dis-

## Potassium butylate synthesis conditions

Reactor	Sample of KOH	Weight of KOH, g	Weight of free H <sub>2</sub> O in KOH, g	Separated water, cm <sup>3</sup>	Yield of KOBu, %	Content of eq. KOH, %	t, °C	Δτ, h	V <sub>av</sub> , cm <sup>3</sup> /h
1	(III)	20.08	4.66	5.4	15	8.72*	147–165	7.5	0.72
1	(II)	20.04	4.37	5.5	25	7.82	146–163	7.0	0.79
1	(III)	20.00	4.64	7.3	54	6.99*	153–156	7.5	0.97
1	(III)	20.05	4.65	7.6	60	7.48*	150–155	8.0	0.95
1	(II)	20.12	4.39	7.5	62	9.07	143–149	6.5	1.15
1	(II)	20.00	4.36	7.8	69	8.84	142–149	4.5	1.73
2	(III)	20.03	4.65	6.2	32	7.99*	153–156	7.5	0.83
2	(III)	20.08	4.66	6.5	37	7.63*	150–155	8.0	0.81
3	(II)	20.09	4.38	5.2	16	9.38	143–149	6.5	0.80
3	(II)	20.01	4.36	5.2	17	10.56	142–149	4.5	1.16
3	(II)	20.04	4.37	7.7	75	9.78	146–163	7.0	1.10
4	(II)	24.01	5.23	7.35	35	6.73	137–141	6.5	1.13
4	(I)	10.06	1.46	2.5	38	7.44	139–145	4.0	0.63
4	(II)	19.97	4.35	7.1	55	4.61	137–139	7.5	0.95
4	(II)	25.12	5.48	9.1	58	7.35	139–142	8.0	1.14
4	(II)	20.04	4.37	8.0	72	5.71	142–149	10.0	0.80
4	(II)	18.98	4.13	7.8	77	4.85	133–145	10.0	0.78
4	(I)	13.11	1.90	4.75	79	4.45	137–142	4.0	1.19
4	(I)	13.06	1.89	4.8	81	3.68	130–142	4.0	1.20
4	(I)	20.02	2.90	7.4	82	5.56	133–139	4.5	1.64
5	(II)	18.96	4.13	7.7	75	5.24	133–137	5.5	1.40

\* – samples with determined amount of alkali by titration

sociation of potassium butylate and thus water separation does not occur (eq.).



The most intensive water separation was observed when we maintained the minimal temperature, which ensured condensation in the Dean-Stark receiver (that was the least reflux ratio). This can be expressed as the highest possible average water separation speed (V<sub>av</sub>) at the minimal process temperature (see the table).

The fact that amount of water separated from the reaction media exceeded the maximum amount of free water in KOH indicates that reaction of potassium butylate formation occurred successfully (eq.), whereas the reaction of dibutyl ether formation from butyl alcohol in alkali media is hardly probable. Moreover, density of dibutyl ether is lower than that of *n*-butyl alcohol, and density of the obtained solutions was always higher than alcohol density.

Based on the amount of separated water, potassium butylate yields ranged between 15–82 %. All obtained catalyst solutions had a color from yellow to brown and demonstrated high catalytic activity in reaction of refined/unrefined sunflower oil transesterification with *n*-butyl alcohol at ambient temperature with yields of main products reaching 92–98 %, which was accompanied with a spontaneous separation of the glycerol layer.

Therefore, Dean-Stark method makes it possible to carry out synthesis of potassium butylate with the use of *n*-butyl alcohol as an azeotrope-forming agent, which at the same time is a reagent for triglyceride transesterification reaction. In this case, it is not necessary to use an additional

component for catalyst formation and to conduct further withdrawal of this component from the medium. Moreover, the possibility to utilize the non-conforming potassium hydroxide (which contains abnormal water quantity) into the catalytic solution and to achieve successful transesterification with a subsequent quick separation of the products.

The publication contains results of research that has been funded by grant of the President of Ukraine for competitive projects F70/113-2017 of the State Fund for Fundamental Research.

1. Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N. et al., *Biore-source Technol.*, 2001, **80**, 53–62.
2. Brunchwig C., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, **38** (2), 283–301.
3. Stamenković O.S., Velićković A.V., Veljković V.B., *Fuel*, 2011, **90**, 3141–3155.
4. Пат. 88409, Україна, С07С67/02, С07С67/03, С07С69/003, С10L1/02, С11С3/00, Л.К. Патриляк, В.П. Кухар, К.І. Патриляк та ін., опубл. 12.10.2009, Бюл. № 19.
5. Полюдек-Фабинин Р., Бейрих Т., *Органический анализ*, Ленинград, Химия, 1981, 144.
6. Zubenko S.O., *Катализ и нефтехимия*, 2014, (23), 99.
7. Зубенко С.О., Патриляк Л.К., *Там же*, 46–48.
8. Zubenko S.O., Patrylak L.K., *Катализ и нефтехимия*

мія, 2015, (24), 87–89.

9. Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J., *J. Clean Prod.*, 2017, **155** (1), 28–33.

10. *Pat.* 2006/0224006, USA, C11B13/00, C07C51/43, L.D. Clements, publ. 5.10.06.

11. Bouaid A., El boulifi N., Nahati K. et al., *Chem. Eng. J.*, 2014, **238**, 234–241.

12. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61** (10), 1638–1643.

13. Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M., Gapes J.R., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77** (3), 275–280.

14. *ГОСТ 24363-80. Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия*, Межгосударственный стандарт, Москва, ИПК издательство стандартов, 1980.

15. *ASTM E1456-08, Standard Specification for Caustic Potash; Solid (Potassium Hydroxide; Solid)*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

16. Kwiecien J., Hajek M., Skopal F., *Biores. Technol.*, 2010, **101**, 3121–3125.

17. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б., *Азеотропные смеси. Справочник*, Ленинград, “Химия”, 1971.

18. Сукневич И.Ф., *Химия и технология органических соединений жирного ряда*, Ленинград, ОНТИ-

Химтеорет, 1936.

19. А. с. 198316, СССР, С07С, В.Я. Воробьева, Л.Ш. Городецкий, В.И. Зейфман и др., опубл. 28.06.1967, Бюл. № 14.

20. *Пат. на корисну модель* 108271, Україна, С07С31/30, С10L1/19, С.О. Зубенко, М.В. Охріменко, Л.К. Патриляк та ін., опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13/2016.

21. *Пат. на корисну модель* 116423, Україна, С10L1/19, С07С41/16, С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко та ін., опубл. 25.05.2017, Бюл. № 10/2017.

22. *Заявка на патент України на винахід* № а201600404, С10L1/19, С11В3/12, С07С31/30, С.О. Зубенко, М.В. Охріменко, Л.К. Патриляк та ін., 18.01.2016.

23. Зубенко С.О., Патриляк Л.К., Яковенко А.В., Коновалов С.В., *Каталіз і нефтехімія*, 2016, (25), 90–92.

24. Sanli H., Canakci M., *Energy Fuels*, 2008, **22** (4), 2713–2719.

Received to the editor 19.10.2017

## Особливості одержання бутилату калію як каталізатора процесу переестерифікації

С.О. Зубенко, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко

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

Синтезовано бутилат калію на основі *n*-бутилового спирту та гідроксиду калію із використанням методу Діна-Старка. Показано двояку роль бутилового спирту в процесі одержання бутилату як реагента синтезу та як азеотроп-утворюючого агента для видалення води з реакційного середовища. Підтверджено його високу активність як каталізатора переестерифікації соняшникової олії при кімнатній температурі.

## Особенности получения бутилата калия как катализатора процесса переэтерификации

С.А. Зубенко, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтехімії НАН України, Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманская, 1, тел./факс: (044) 559-98-00; E-mail: lkp@ukrpost.net*

Синтезирован бутилат калия на основании *n*-бутилового спирта и гидроксида калия с использованием метода Дина-Старка. Показана двоякая роль бутилового спирта в процессе получения бутилата как реагента синтеза и как азеотроп-образующего агента для удаления воды из реакционной среды. Подтверждена его высокая активность как катализатора переэтерификации подсолнечного масла при комнатной температуре.



## Синтез глікозидів на сульфокатіоніті КУ-2.8

*Є.А. Бондаренко, М.Є. Шаранда, В.В. Брей*

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

Досліджено синтез глікозидів з застосуванням іонообмінної смоли КУ-2.8 як кислотного каталізатора. Показано, що глікозиди нижчих спиртів можуть бути одержані як в реакторі періодичної дії, так і в проточному реакторі за температур від 70 до 120 °С. Етил- та бутил-глікозиди можуть бути переетерифіковані октанолом на тому ж каталізаторі в проточному та стаціонарному реакторі. В проточному реакторі продуктивність за глікозидами на одиницю об'єму є значно вищою і продукт має менше забарвлення, ніж при застосуванні стаціонарного реактора.

Глікозиди на основі вуглеводів та алифатичних спиртів є цінними неіоногенними поверхнево-активними речовинами (ПАР), в котрих поєднана висока ефективність, нетоксичність і біологічне розкладання. Ці ПАР використовують також в харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості [1–3]. Класичний метод одержання глікозидів – метод Фішера ґрунтується на прямій взаємодії вуглеводів з великим надлишком спиртів при співвідношенні глюкоза : спирт = 1 : 10, моль : моль, у присутності 1 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (продукти Glucospon 600 і Milcoside 200) [4, 5]. Проте, цей спосіб застосовують лише для нижчих спиртів (C<sub>2-8</sub>), в яких розчинність глюкози є відносно високою. Для одержання глікозидів вищих спиртів запропоновано [7] двостадійний процес: спочатку одержують глікозиди нижчих спиртів, переважно *n*-бутанолу, які потім переетерифікують вищими спиртами. Суттєвою проблемою гомогенного каталізу є необхідність виділення і очистки глікозидів з реакційної суміші, зокрема нейтралізація сірчаної кислоти, наявність якої змушує застосовувати кислотостійке обладнання. Крім того, одержаний продукт має доволі інтенсивне забарвлення внаслідок протікання побічних реакцій, тому його освітлюють обробкою перекисом водню з кількох-кратною промивкою і вакуумним концентруванням [7]. Тому ціна на глікозиди є доволі високою ~ 2 \$/кг [5]. На сьогодні з економічних міркувань використовується глюкоза як найбільш дешевий і доступний вуглевод для одержання поверхнево-активних речовин. Пошук нових способів одержання глікозидів проводиться як в напрямку застосування більш дешевої целюлози [8], так і використання твердих каталізаторів замість мінеральних кислот [10–11].

Основною проблемою синтезу глікозидів є обмежена розчинність глюкози в спирті. В більшості робіт з синтезу глікозидів на твердих каталізаторах застосовували реактор змішування періодичної дії [12–14].

У цій роботі наведено результати по одержанню глікозиду *n*-октанолу в стаціонарному і проточному режимах з застосуванням сульфокатіоніту КУ-2.8. При цьому синтез октилглікозиду здійснювали як за двостадійним процесом, так і прямою взаємодією глюкози з октанолом в одну стадію.

### *Експериментальна частина*

В роботі було використано кристалічну глюкозу – моногідрат фірми “Qingdao Dongxiao Enterprise Co” (Китай), спирти – етанол, *n*-бутанол, *n*-октанол, циклогексанол кваліфікації “чда”.

Як твердий каталізатор застосовано іонообмінну смолу КУ-2.8 (“Азот”, Черкаси) з обмінною ємністю за кислотними центрами 4,18 мг-екв/г і розміром зерен 1–2 мм.

Для синтезу глікозидів застосовували кілька типів реакторів. Реактор змішування періодичної дії являв собою трьохгорлу колбу ємністю 100 мл, встановлену в силіконовій бані на магнітній мішалці. Проточний скляний реактор конструктивно виконаний як холодильник Лібіха з прямою внутрішньою трубкою об'ємом 4 мл, приєднаний до термостату з зовнішнім контуром. Подачу реагентів здійснювали за допомогою дозатора Orion M361. Третім типом застосованого реактора був апарат з рециркуляцією, конструктивно виконаний як апарат Сокслета з об'ємом насадки 100 мл.

Процес синтезу глікозидів в кожному типі реактора детально описано в наступному розділі. Виділення глікозидів з суміші по завершенні синтезу здійснювали шляхом вакуумної відгонки води і розчинника за тиску 50 мм. рт. ст. при поступовому підвищенні температури від 30 до 70 °С. Кубовий залишок розчиняли в октанолі і фільтрували. Далі здійснювали переетерифікацію бутилглікозиду та етилглікозиду, використовуючи октанол як реагент і як розчинник.

Продукти реакції аналізували за допомогою <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії, газової хроматографії та методів

Таблиця 1. Одержання глюкозидів в реакторі періодичної дії за температури 120 °С

Спирт	Мольне співвідношення спирту і глюкози	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози	Час, год	Конверсія глюкози, X, %	Селективність, моль %			Колір, мг J <sub>2</sub> / 100мл
					Піранозид	Фуранозид	Інші	
Бутанол	3 : 1	1 : 15	3	81	60	36	4	40
Бутанол	3 : 1	1 : 15	6	95	61	30	9	100
Октанол	3 : 1	1 : 11	3	90	60	32	8	130
Циклогексанол	3 : 1	1 : 13	3	30	49	44	7	30
Бутанол +ТСК*	10 : 1	–	4	100	64	30	6	200

\* – толуол сульфокислота (0,2 % від глюкози)

хімічного аналізу. Концентрацію глюкози визначали йодометричним методом [16]. Конверсію глюкози вираховували за різницею її початкової і кінцевої концентрації. Ступінь забарвлення оцінювали за йодною шкалою [17], порівнюючи продукт за кольором з набором розчинів йоду відомої концентрації.

Селективність за глюкозидами вираховували за <sup>13</sup>C ЯМР спектрами як інтенсивність сигналу С1 ацетального атома даного глюкозиду в області 110–98 м.ч. до суми інтенсивностей сигналів ацетальних і напівацетальних С1 атомів. У розрахунок, однак, не включався сигнал С1 атома глюкози при 98,3 м.ч.

#### Результати та обговорення

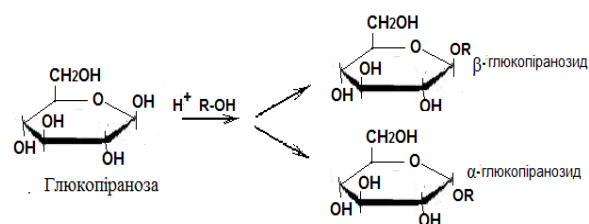
*Одностадійне одержання глюкозидів в реакторі періодичної дії*

Синтез ряду глюкозидів в реакторі періодичної дії при перемішуванні гетерогенної суміші безводна глюкоза – спирт – каталізатор було проведено за температури від 70 до 120 °С. Глюкозу-моногідрат попередньо зневоднювали при 120 °С в тому ж реакторі, приєднаному до вакуум-наосу. Далі, в реактор завантажували відповідний спирт і каталізатор КУ-2.8 (6 % мас. від глюкози). Вода, що утворювалась в процесі синтезу, видалялася з реактора у вигляді азеотропної суміші з відповідним спиртом. Важливим фактором є інтенсивність перемішування. У нашому випадку вона становила 600 об/хв. За інтенсивності перемішування нижче 500 об/хв. частинки глюкози злипаються в один агрегат внаслідок утворення води.

За достатнього перемішування глюкоза з часом повністю розчинялась. Відомо, що її розчинність зростає за присутності відповідного глюкозиду [12]. Проте, навіть через 180 хв. проведення реакції не спостерігалось повної конверсії глюкози (табл. 1). У подальшому розчин набував все більш інтенсивного забарвлення – до 100 мг J<sub>2</sub>/100мл. Спостерігалось також потемніння самої смоли. Проте, після 4 год роботи її обмінна ємність залишалася незмінною.

За <sup>13</sup>C ЯМР спектрами, основними продуктами реакції за участю *n*-бутанолу є β-бутилпіранозид (104,0; 78,7; 78,1; 73,8; 73,4; 64,0 м.ч.), α-бутилпіранозид (99,9;

76,3; 75,0; 74,7; 71,8; 62,8 м.ч.), β-бутилфуранозид (110,0; 82,6; 82,1; 77,2; 71,6; 65,0 м.ч.) та α-бутилфуранозид (103,4; 79,7; 78,7; 77,2; 77,0; 64,4 м.ч.) у мольному співвідношенні 7 : 6 : 5 : 3. Така інтерпретація <sup>13</sup>C ЯМР спектрів цілком узгоджується з інтерпретацією, наведеною в роботах [18, 19]. Утворення глюкозидів можна представити відомою схемою [1]:



Оскільки в розчині глюкози переважає більш стійка піранозна β-форма, то вона домінує і в одержаних глюкозидах. Конверсія глюкози зменшується в ряду спиртів бутанол – октанол – циклогексанол внаслідок зменшення розчинності глюкози в цих спиртах.

За літературними даними, продуктивність реактора в розрахунок на масу продукту за одиницю часу в одиниці об'єму становила, при використанні H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> як гомогенного каталізатора, від 0,08 г/(год·см<sup>3</sup>) [14] до 0,26 г/(год·см<sup>3</sup>) [6]. За даними роботи [5] при застосуванні сульфатованого кремнезему як каталізатора гетерогенного процесу продуктивність стаціонарного реактора становила лише 0,04 г/(год·см<sup>3</sup>). У нашому експерименті продуктивність за бутилглюкозидом і октилглюкозидом становила відповідно 0,09 та 0,15 г/(год·см<sup>3</sup>). Це значно нижче, ніж при застосуванні сірчаної кислоти. При застосуванні смоли КУ-2.8 мольне співвідношення кислотних центрів до глюкози становило 1 : 20, а при застосуванні толуолсульфокислоти (в порівняльному експерименті) – 1 : 483. За цих умов значення конверсії глюкози були близькими, однак при застосуванні КУ-2.8 продукт був значно світліший, ніж при застосуванні сульфокислоти (табл. 1).

Також застосування реактора змішування для твердих каталізаторів має суттєвий недолік – внаслідок перемішування відбувається поступове руйнування

Таблиця 2. Одержання глюкозидів в проточному реакторі за температури 100 °С і об'ємної швидкості подачі емульсії глюкози 1,5 год<sup>-1</sup>

Спирт	Мольне співвідношення спирту і глюкози	Масова концентрація водного розчину глюкози, %	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози, пропущеної за 1 год	Конверсія глюкози, X, %	Сумарна продуктивність за глюкозидами, г/(год·см <sup>3</sup> )	Колір, мг J <sub>2</sub> /100мл
Бутанол	20 : 1	70	1 : 0,2	55	0,06	30
Бутанол	15 : 1	90	1 : 0,2	12	0,02	10
Октанол	20 : 1	70	1 : 0,1	52	0,04	30
Октанол	15 : 1	90	1 : 0,1	5	<0,01	<5

зерен катализатора. Так, після 4 год роботи КУ-2.8 масова частка фракції зерен з розміром, меншим 1мм, зростає з 0 % до 15 %. Таким чином, застосування твердих кислотних катализаторів для одержання глюкозидів в реакторі періодичної дії з перемішуванням можна вважати недоцільним.

Руйнування катализатора можна уникнути при застосуванні проточного реактора з фіксованим шаром катализатора.

#### *Одержання глюкозидів в проточному реакторі*

Як вже відмічалось, основною проблемою синтезу глюкозидів є обмежена розчинність глюкози в спирті. Звідси виникає питання подачі достатньо високої концентрації глюкози до поверхні катализатора. Задля цього, в заповнений смолою КУ-2.8 проточний реактор подавали емульсію, утворену спиртом (бутанол або октанол) та водним висококонцентрованим (70–90 %) розчином глюкози при мольному співвідношенні спирт : розчин глюкози = 15 : 1 та 20 : 1. Об'ємна швидкість подачі такої реакційної суміші становила 1,5 год<sup>-1</sup>.

Результати по одержанню глюкозидів у проточному реакторі подано в табл. 2.

Як з'ясувалось, конверсія глюкози зменшується при зростанні її концентрації в розчині (табл. 2). Очевидно, на перший план виходить процес масоперенесення – зростання в'язкості розчину сповільнює дифузію реагентів до кислотних центрів поверхні. Оскільки мольне співвідношення спирт : глюкоза становило (15–20) : 1, продуктивність реактора була невисокою і не перевищувала 0,06 г/(год·см<sup>3</sup>). Підвищити співвідношення до 10 : 1 не вдалось, оскільки емульсія ставала вкрай нестійкою. При однакових умовах продуктивність за октилглюкозидом була значно нижчою, ніж за бутилглюкозидом, що вочевидь пов'язано з розчинністю глюкози в цих спиртах і спиртів в воді.

Для збільшення вмісту глюкози в реактор замість емульсії подавали тонкодисперсну суспензію глюкози, попередньо розмеленої в спирті при мольному співвідношенні спирт : глюкоза = 10 : 1. За температури 100 °С та об'ємної швидкості подачі V=1,5 год<sup>-1</sup> конверсія глюкози в початковий момент (15–20 хв.) сягає

100 %. Проте вода, що виділяється внаслідок реакції утворення глюкозиду, адсорбується на твердих частках глюкози та смоли. Це призводить до швидкого злипання шару катализатора і робить його абсолютно непроникним для потоку рідини, внаслідок чого процес припиняється. При підвищенні об'ємної швидкості до 10 год<sup>-1</sup> катализатор переходить з фіксованого стану в псевдозріджений. Оскільки він є нестійким, ми застосували додаткове перемішування спіральною мішалкою. Це дозволило подавати в реактор суспензію безводної глюкози і уникнути злипання зерен твердої фази. Продукт на виході був двофазною дуже стійкою емульсією – перша фаза збагачена бутанолом, друга – водним розчином залишкової глюкози. Бутилглюкозид був присутній в обох фазах. Така ж двофазна суміш утворювалась при заміні бутанолу на октанол. Залежність конверсії глюкози від температури наведено в табл. 3.

При підвищенні температури з 80 до 115 °С конверсія глюкози і продуктивність за глюкозидом зростає більш ніж в 2 рази. Проте навіть за температури в 115 °С конверсія глюкози не перевищила 51 %, що значно нижче у порівнянні з реактором перемішування періодичної дії (табл. 1). Завдяки високій об'ємній швидкості 10 год<sup>-1</sup>, продуктивність катализатора за глюкозидом сягала 0,65 г/(год·см<sup>3</sup>), що значно вище, ніж при використанні емульсії (табл.2). Як і у випадку з емульсією, продуктивність за октилглюкозидом значно нижча, ніж за бутилглюкозидом.

Таким чином, здійснення процесу в проточному реакторі з застосуванням твердого кислотного катализатора є можливим, але воно пов'язане з певними технічними труднощами.

#### *Одержання етилглюкозиду в реакторі з рециркуляцією спирту*

Для синтезу етилглюкозиду за умови фіксованого шару катализатора застосували наступну методику. В насадку апарату Сокслета насипали шар катализатора КУ-2.8 (24 г), а на нього – шар глюкози (12 г). Етанол (96 %) з колби-випарника потрапляв у зворотній холодильник і стікав в насадку на шар глюкози. В такий спосіб створювався насичений розчин глюкози. Роз-

Таблиця 3. Одержання глюкозидів в проточному реакторі з суспензії глюкози

Спирт	Мольне співвідношення спирту і глюкози	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози, пропущеної за 1 год	T, °C	V, год <sup>-1</sup>	Конверсія глюкози, X, %	Сумарна продуктивність за глюкозидами, г/(год·см <sup>3</sup> )	Колір, мг J <sub>2</sub> /100мл
Бутанол	10:1	1:0,7	80	10	20	0,26	<5
Бутанол	10:1	1:0,7	100	10	39	0,50	10
Бутанол	10:1	1:0,7	115	10	51	0,65	20
Октанол	10:1	1:0,4	115	10	48	0,47	20

чинність глюкози в 96 % етанолі становить 2,2 г/100 г, що є на порядок більше, ніж в абсолютному етанолі. Далі цей розчин стікав через шар каталізатора в колбу-випарник. На каталізаторі протікала реакція утворення етилглюкозиду, який накопичувався у випарнику. В випарнику також поступово накопичувалась утворена вода. При цьому температура кипіння суміші в колбі зростала від 78 до 85 °C. Нагрів і швидкість випаровування підбирали так, щоб в конденсатор потрапляла азеотропна водно-спиртова суміш. Температура в шарі каталізатора становила 73–75 °C. Зростання з часом концентрації етил глюкозиду в випарнику показано на рисунку.

З наведеного рисунку видно, що в випарник потрапляє і там накопичується деяка кількість глюкози. За <sup>13</sup>C ЯМР спектрами основними продуктами реакції є β-етилпіранозид (103,9 78,9 78,9 73,2 73,4 64,4 м.ч.), α-етилпіранозид (99,7 76,0 75,0 74,8 71,8 62,6 м.ч.), β-етилфуранозид (109,5 82,6 81,6 77,9 71,6 64,8 м.ч.) та α-етилфуранозид (102,7 79,0 78,9 77,6 77,2 64,5 м.ч.) в мольному співвідношенні 6 : 6 : 5 : 3, а також сліди діетилового етеру, що утворився з етанолу на кислих центрах смоли. Конверсія глюкози після 12 год проведення реакції становила 90 %. Продуктивність каталізатора за етилглюкозидом склала 0,04 г/(год·см<sup>3</sup>), що співрозмірно з продуктивністю в реакторі перемішування. По суті, застосований нами апарат Сокслета можна розглядати, як проточний реактор з рециркуляцією етанолу. Він поєднує в собі переваги як проточ-

ного реактора (відсутність руйнування зерен каталізатора, доволі світлий продукт – близько 10 одиниць по йодометричній шкалі), так і стаціонарного реактора (висока конверсія глюкози). Проте, його суттєвим недоліком є низька продуктивність за глюкозидом.

*Переетерифікація етил- та бутил - глюкозидів октанолом*

Переетерифікацію бутилглюкозиду і етилглюкозиду *n*-октанолом здійснювали як в реакторі періодичної дії, так і в проточному реакторі з використанням смоли КУ-2.8 як каталізатора. В першому випадку в реактор змішування завантажували розчин 5 г глюкозиду в 25 г октанолу, 0,9 г (3 % мас.) смоли КУ-2.8 і нагрівали при розрідженні 50 мм. рт. ст. протягом 3 год за температури 90 °C при перемішуванні.

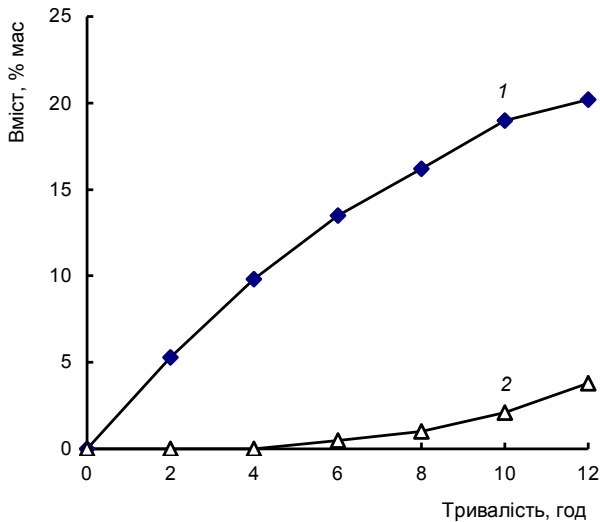
В другому випадку розчин 5 г глюкозиду в 25 г октанолу подавали в проточний реактор з фіксованим шаром каталізатора за температури 90 °C зі швидкістю 2 год<sup>-1</sup> та 6 год<sup>-1</sup>.

Ступінь перетворення етилглюкозиду та бутилглюкозиду в октилглюкозид визначали за зменшенням сигналів <sup>13</sup>C ЯМР відповідно етильного аглікону (58 і 18 м.ч.) та бутильного аглікону (70, 32, 20 і 14.5 м.ч.). Результати подано в табл. 4.

За співрозмірного часу контакту розчину з каталізатором конверсія глюкозидів у проточному реакторі є нижчою, а продуктивність – значно вищою, ніж в реакторі періодичної дії. Таким чином, при переетерифікації глюкозидів спостерігаються ті ж недоліки і пере-

Таблиця 4. Переетерифікація етилглюкозиду і бутилглюкозиду октанолом 90 °C, глюкозид:октанол=1:5<sub>мас</sub>

Тип реактора	Глюкозид	Об'ємна швидкість подачі розчину V, год <sup>-1</sup>	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози, пропущеної за 1 год	Конверсія глікозиду, %	Продуктивність, г/(год·см <sup>3</sup> )	Колір, мг J <sub>2</sub> /100мл
Реактор перемішування	етилглюкозид	–	1:15	96	0,07	10
	бутилглюкозид	–	1:13	89	0,06	10
Проточний реактор	етилглюкозид	2	–	80	0,35	20
	етилглюкозид	6	–	60	0,8	20



**Рисунок.** Зміна вмісту етилглюкозиду (1) та глюкози (2) в випарнику при синтезі в апараті Сокслета

ваги проточного і стаціонарного реакторів, які було нами зауважено при прямому синтезі глюкозидів.

#### Висновки

1. Глюкозиди етанолу та бутанолу можуть бути одержані з використанням іонообмінної смоли КУ-2.8 як в стаціонарному, так і в проточному реакторі за температур від 70 до 120 °С. Їх переестерифікація *n*-октанолом на тому ж каталізаторі приводить до октилглюкозиду.

2. Конверсія глюкози в реакторі періодичної дії сягає 95 %, а в проточному реакторі – 55 %. Ступінь переестерифікації етилглюкозиду в октилглюкозид в реакторі періодичної дії становить 96 %, а в проточному реакторі – 80 %.

3. В проточному реакторі спостерігається вища продуктивність за глюкозидами і продукт має менше забарвлення.

1. Танчук Ю.В., *Каталіз і нефтехімія*, 2008, **16**, 27–37.

2. De Nijs M.P., Maat L., Kieboom A.P., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1990, (109), 429–433.

3. Paninrarux C., Adachi S., Matsuno R. et al., *J. Molec. Catal. B.*, 1996, (1), 165–172.

4. Кочетков Н.К., Торгов И.В., Ботвиник М.М. *Хімія природних соединений*, Київ, Наука, 1960.

5. Karam A., De Oliveira Vigier K., Marinkovic S et al., *ACS Catal.*, 2017, (7), 2990–2997.

6. Ignatyev I., Van Doorslaer C., Mertens P. et al., *Holzforschung*, 2012, (66), 1–9.

7. Biermann M., Hill K., Wuest W. et al., *US Pat.* 5374716, 1994.

8. Ignatyev I., Mertens P., Doorslaer C. et al., *Green Chem.*, 2010, (12), 1790–1795.

9. Swatloski R., Spear S., Holbrey J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, (124), 4974–4975.

10. Villandier N., Corma A., *Chem. Commun.*, 2010, (46), 4408–4410.

11. Corma A., Iborra S., Miquel S. et al., *J. Catal.*, 1996, (161), 713–719.

12. Corma A., Iborra S., Miquel S. et al., *J. Catal.*, 1998, (180), 218–224.

13. Chung K., Lee S., Lee H. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, (233), 31–38.

14. Hill K., Biermann M., Rossmaier H. et al., *US Pat.* 5576425, 1996.

15. Mansfield R. *US Pat.* 3839318, 1974.

16. Марх А.Т., Кржевова Р.В. *Хіміко-технічний контроль консервного виробництва*, Москва, Пищепромиздат, 1962.

17. Карякина М.И. *Лабораторний практикум по технічному аналізу і контролю виробств лако-красочних матеріалів і покриттів*, 2-е изд., Москва, Хімія, 1989.

18. Straathof A.J.J., Romein J., van Rantwijk F. et al., *Starch/Starke*, 1987, (10), 362–368.

19. Ferrie V., Bertho J., Plusquellec D., *Carbohydrate Research*, 1998, (311), 25–35.

Надійшла до редакції 09.11.2017

## Синтез гликозидов на сульфокатионите КУ-2.8

*Е.А. Бондаренко, М.Е. Шаранда, В.В. Брей*

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

Исследован синтез гликозидов с применением ионообменной смолы КУ-2.8 в качестве кислотного катализатора. Показано, что гликозиды низших спиртов могут быть получены как в реакторе периодического действия, так и в проточном реакторе при температурах от 70 до 120 °С. Этил- и бутил- гликозиды могут быть переэтерифицированы октанолом на том же катализаторе в проточном и стационарном реакторе. В проточном реакторе производительность по гликозидам на единицу объема значительно выше и продукт имеет гораздо менее интенсивную окраску, чем при использовании стационарного реактора.

## Synthesis of glycosides over ion exchange resin KU-2.8

*E.A. Bondarenko, M.E. Sharanda, V.V. Brei*

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

Synthesis of glucosides using ion-exchange resin KU-2.8 as a catalyst was investigated. It has been shown that glucosides of lower alcohols can be obtained both in a batch reactor and in a continuous flow reactor at temperature ranges from 70 to 120 °C. Ethyl- and butyl-glucosides may be transesterified with octanol over the same catalyst both in flow and batch reactor. In a flow reactor the glucoside space-time yield is much higher and the product is significantly less colored.

## Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO<sub>2</sub> каталізаторі в проточному режимі

С.І. Левицька

Інститут сорбції та проблем ендекології НАН України  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,  
e-mail: s\_levytska@ukr.net

Досліджено ізомеризацію 10–40 % водних розчинів глюкози на змішаному MgO-ZrO<sub>2</sub> оксиді в стаціонарному та проточному режимах за температури 80–120 °С та атмосферного тиску. Встановлено, що MgO-ZrO<sub>2</sub> каталізатор забезпечує вихід фруктози до 35 %, причому максимальна селективність за фруктозою у 96 % досягається при 80 °С, а максимальна конверсія глюкози – 49 % при 120 °С. Показано можливість переробки концентрованих (40 %) розчинів глюкози в проточному режимі при 90 °С з продуктивністю каталізатора 0,47 ммоль фруктози / Г<sub>кат</sub> / год.

Фруктоза, яка в 1,5 рази солодша за сахарозу і в 2 рази за глюкозу, широко використовується в харчовій промисловості. Та фруктоза може бути не лише підсолоджувачем, а й вихідною сировиною для синтезу – 5-гідроксиметилфурфуролу [1–4], який є основою для одержання фурандикарбонової кислоти (потенційного замітника терефталевої кислоти), 5-етоксиметилфурфуролу (потенційного рідкого біопалива) [5, 6], левулінової, адипінової кислот, капролактаму, малеїнового ангідриду, 2,5-диметилфурану та ін.

Традиційно фруктозу одержують шляхом ферментативної ізомеризації глюкози [7–9]. Проте, цей процес [10] вимагає значних витрат за рахунок високої вартості глюкозоізомераз, її нетривалого активності, чутливості до температури і рН середовища, необхідності використання буферів та розчинів глюкози високої чистоти. Інгібіторами глюкозоізомераз є кисень, іони кальцію, міді, нікелю, цинку та ін. [10]. Цих недоліків позбавлений спосіб ізомеризації глюкози із застосуванням твердих каталізаторів, які характеризуються більш тривалим терміном використання, ширшим температурним інтервалом реакції та можливістю їх регенерації.

Як каталізатори цього процесу в останні роки досліджували молекулярні сита [2], цеоліти [3, 4, 11], гідроталькити [10–13], металосилкати [14] алюмінат натрію [15] та оксиди металів, зокрема титану і цирконію [16–18] (табл. 1). Слід зазначити, що відомі тверді каталізатори поки що істотно поступаються ферментам за селективністю процесу, тому пошук ефективних каталізаторів ізомеризації глюкози залишається актуальним.

В цьому повідомленні представлено результати досліджень ізомеризації глюкози у фруктозу на змішаному MgO-ZrO<sub>2</sub> оксиді в стаціонарному та проточному режимах.

### Експериментальна частина

Зразки змішаних оксидів MgO-ZrO<sub>2</sub>, які дали позна-

чені як xMg-Zr, де x відповідає атомному співвідношенню Mg : Zr, синтезовано методом співосадження розчинів Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Як осаджувач застосовували 13,6 М розчин гідроксиду амонію з метою виключення можливості вмісту в синтезованих зразках іонів лужних металів. Осад відповідних гідроксидів старили ≈20 год за температури 80 °С, відфільтрували, промивали дистильованою водою (до рН ≈ 7 фільтрату) і екструдували у вологому стані через отвір діаметром 2 мм. Потім висушували при 120 °С та кальцинували при 600 °С 2 години. За аналогічною методикою синтезували змішаний оксид MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із атомним співвідношенням Mg : Al = 7,5, позначений як 7,5 Mg-Al.

Зразок 3 Mg-Al одержаний прожарюванням (600 °С, 2 год) гідроталькиту синтезованого за методикою [19] у карбонатній формі – (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O).

Також протестовані індивідуальні оксиди MgO і ZrO<sub>2</sub>, синтезовані осаженням із розчинів відповідно Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та подальшою фінішною термообробкою при 600 °С (2 год).

Текстурні параметри досліджуваних каталізаторів визначено з ізотерм низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту (Quantachrome NovaWin-2).

Значення сили основних центрів (H<sub>L</sub>) синтезованих оксидів визначали за допомогою ряду індикаторів Гаммета (Aldrich) [20]. Для визначення сумарної концентрації основних центрів [В] використовували метод зворотнього титрування толуольного 0,05 н розчину 2,4-динітрофенолу (рK<sub>a</sub> = 4,0) 0,01н розчином КОН в присутності бромтимолового синього.

Використовували водні розчини глюкози (ч, Україна) концентрацією 10, 15, 20, 30 та 40 мас. %. Каталітичні експерименти проводили двома методами: в проточному режимі з нерухомим шаром каталізатора та в реакторах періодичної дії з перемішуванням. За температур 100–120 °С застосовували автоклави з тефлоно-

Таблиця 1. Ізомеризація глюкози на різних каталізаторах (літературні дані)

Каталізатор	Розчинник та концентрація глюкози	Вміст каталізатора	Умови реакції	Конверсія глюкози, %	Селективність за продуктами	Вихід фруктози, %	Посилання
[СТА]Si-MCM-50 [СТА]Si-MCM-48	H <sub>2</sub> O, 1 %	5 мас. %	100 °С, 2 год P = 20 bars He,	17 22	Фруктоза (80 %) + інші продукти	13,5 17,5	[2]
Sn-β цеоліти	H <sub>2</sub> O, 10 %	Sn/глюкоза = 1/50, моль	101–140 °С, 12–90хв	>50	Фруктоза (29–32 %) Глюкоза (45–46 %) Маноза(7–9 %)	29–32	[3]
Sn-β цеоліти	H <sub>2</sub> O, 10 %	25–100 %	120 °С, 2год	40–66	–	30–46	[4]
Li-, Na-, K-, Cs-, Ca-, Ba- обмінні А, Х та Y цеоліти	H <sub>2</sub> O, 10 %	20 %	Автоклав, 95 °С, 2 год, 700 rpm P = 8 bars N <sub>2</sub>	8–34	Фруктоза 42–86 %	–	[11]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = 2,5; 3)	H <sub>2</sub> O, 10 %	20 %	Автоклав, 95 °С, 2 год, 700 rpm P = 8 bars N <sub>2</sub>	30–42	Фруктоза 60–66 %	–	[11]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = 3)	Диметилформамід, 3 %	33 %	100 °С, 3 год,	39–44	Фруктоза 78–88 %	31–37 %	[10]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = 3)	Диметилформамід, 3 %	33 %	70–110 °С, 5 год	33–92	Фруктоза 30–89 %	18–34	[12]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = = 1,9–3,5)	H <sub>2</sub> O, 10 %	20 %	Автоклав, 110 °С, 1,5 год, 750 rpm P = 30 bars N <sub>2</sub>	9–30	Фруктоза 75–94 % Дигідроксиацетон 1–2 % Гліколевий альдегід 1–2 %	9–26	[13]
Ti-силікати (ETS- 10, ETS-4, AM-); Na-Y-силікат (AV- 1); Na-Ca-силікат (AV-2); Ca-силікат (TOB)	H <sub>2</sub> O, 5 %	40 %	Мікрореактор, 100 °С, 2 год, 600 rpm N <sub>2</sub>	27–51	Фруктоза 66–84 %	21–35	[14]
Na <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub>	DMSO+H <sub>2</sub> O; EG+H <sub>2</sub> O; DMSO+EG; 40 %	32 %	55 °С, 3 год	47–68	Фруктоза 33–72 % Маноза 7–9 %		[15]
TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, 10 %	100 %	Автоклав, 200 °С, 5 хв, P = 2,5 МПа Ar	20–80	Фруктоза 1,6 ангідроглюкоза 1–4 %* Гідроксиметилфур- фузол 4–22 %*	5–13	[16]
TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, 2 %	83 %	Автоклав, 120–150 °С, 2–8 год,	18–85	Фруктоза Гідроксиметилфур- фузол <30 %*, фурфузол <1 %*	< 12	[17]
TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> CaO-ZrO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, 2 %	100 %	Автоклав, 120–180 °С, 5–15хв, P = 1,3 МПа N <sub>2</sub>	30–63	Фруктоза <70 %	10–21	[18]

\* вихід



Таблиця 2. Структурні характеристики та основність синтезованих каталізаторів

Зразок	$S_{\text{штг}}$ , М <sup>2</sup> /Г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /Г	$r_{\text{сер}}$ , нм	$H$	$[B]$ , ммоль/Г
7,5Mg-Zr	70	0,25	7,3	$\leq +27,0$	$0,8 \pm 0,05$
4Mg-Zr	94	0,52	11,1	$\leq +17,2$	$1,3 \pm 0,05$
2,5Mg-Zr	116	0,44	7,6	$\leq +17,2$	$1,2 \pm 0,05$
1Mg-Zr	72	0,27	7,4	$\leq +15,0$	$0,7 \pm 0,05$
7,5Mg-Al	180	0,80	8,9	$\leq +17,2$	$1,1 \pm 0,05$
3Mg-Al	260	0,40	2,4	$\leq +17,2$	$0,9 \pm 0,05$
гідроталькіт	130	0,50	6,3	$\leq +17,2$	$0,55 \pm 0,05$
MgO	62	0,23	7,2	$\leq +15,0$	$1,9 \pm 0,05$
ZrO <sub>2</sub>	85	0,18	7,8	$\leq +7,2$	$0,45 \pm 0,05$

вими вкладишами (25 мл), швидкість обертання 60 об/хв. При 80–90 °С використовували термостатований (гліцерінова баня) скляний реактор з перемішуванням за допомогою магнітної мішалки. Після закінчення реакції продукт відділяли від каталізатора фільтруванням через паперовий фільтр.

У проточному режимі реакцію проводили за атмосферного тиску та температури 90–100 °С в термостатованому скляному реакторі з внутрішнім діаметром 8 мм. 1,0 см<sup>3</sup> каталізатора поміщали в ізотермічну зону реактора. Розчин глюкози подавали через скляний капіляр за допомогою шприцевого дозатора (Orion M361) з об'ємною швидкістю 0,3–2,0 год<sup>-1</sup>.

Продукти реакції ідентифікували методом <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Конверсію глюкози розраховували за різницею її концентрацій в розчинах до і після проведення реакції, які визначали йодометричним титруванням [21]. Даний метод дозволяє визначити кількість глюкози в присутності фруктози, оскільки йод в лужному розчині кількісно окислює альдоцукри, на відміну від кетоз, у відповідні одноосновні кислоти за рівнянням:



Вміст глюкози в пробі розраховували за формулою:

$$C = 0,009 [I(I_2) - I(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] / m_{\text{пр}},$$

де  $I(I_2)$  – об'єм 0,1 н. розчину йоду;  $I(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію;  $m_{\text{пр}}$  – маса проби.

Концентрацію фруктози в продуктах реакції визначали за допомогою фотометричного методу [22] (фотокolorиметр КФК-2-УХЛ.4.2), що базується на специфічній для кетоз реакції Селіванова. В пробірку з пришліфованим зворотнім повітряним холодильником поміщали 1 мл проби, додавали 1 мл 0,1 % розчину резорцину в 96 % етиловому спирті та 3 мл 30 % соля-

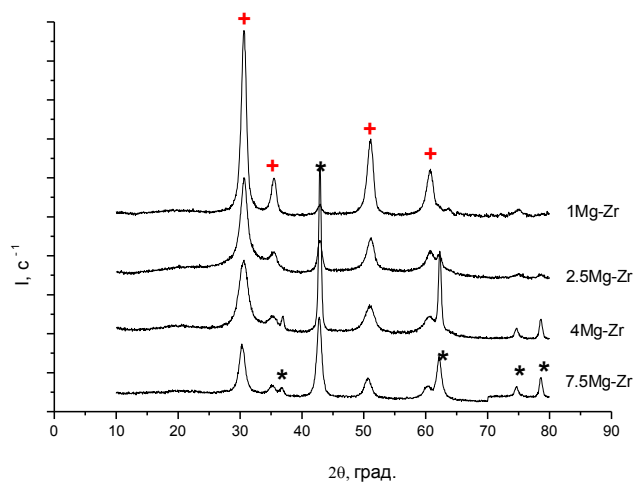


Рис. 1. Дифрактограми зразків MgO-ZrO<sub>2</sub> (+ – Mg<sub>2</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; \* – MgO)

ної кислоти і нагрівали на водяній бані при 80 °С 8 хв. Охолоджений розчин колориметрували при 490 нм. Екстинкцію вимірювали замінюючи пробу дистильованою водою. Аналогічну процедуру проводили для стандартного розчину фруктози. Масову концентрацію фруктози в досліджуваній пробі (мкг/мл) обчислювали за формулою:

$$C = QE_1 / E_2,$$

де  $E_1$  і  $E_2$  – екстинкція досліджуваного і стандартного розчинів відповідно;  $Q$  – коефіцієнт, який є концентрацією фруктози в стандартній пробі.

#### Результати досліджень та їх обговорення

В табл. 2 представлені текстурні характеристики, сила та концентрація основних центрів синтезованих каталізаторів. Низькотемпературні ізотерми адсорбції всіх зразків відповідають IV типу за класифікацією IUPAC, що притаманно мезопористим речовинам. Досліджувані зразки змішаних оксидів характеризуються сильними основними центрами ( $+15,0 \leq H \leq +27,0$ ) з концентрацією 0,55–1,3 ммоль/Г (табл. 2).

Дифрактограми синтезованих змішаних оксидів MgO-ZrO<sub>2</sub> показано на рис. 1. У всіх зразках присутні дві фази: MgO у формі периклазу (піки при  $2\theta = 36,9^\circ$ ;  $42,9^\circ$ ;  $62,2^\circ$ ;  $74,7^\circ$  та  $78,6^\circ$ ) і Mg<sub>2</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (піки при  $2\theta = 30,6^\circ$ ;  $35,1^\circ$ ;  $50,9^\circ$  та  $60,8^\circ$ ). Співвідношення цих фаз змінюється відповідно до співвідношення Mg-Zr, тобто найбільша кількість периклазу спостерігається в зразку 7,5 Mg-Zr, а фази Mg<sub>2</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>12</sub> – в 1 Mg-Zr.

На дифрактограмі синтезованого гідроталькіту (рис. 2) спостерігаються піки, характерні для його структури в карбонатній формі (при  $2\theta = 11,29^\circ$ ;  $22,91^\circ$ ;  $34,46^\circ$ ;  $38,83^\circ$ ;  $46,09^\circ$ ;  $60,38^\circ$  та  $61,71^\circ$ ). Термообробка при 600 °С призводить до руйнування структури гідроталькіту і утворення аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з кристалічною фазою MgO (рис. 2). Аналогічна дифрактограма спостерігається для зразка 7,5Mg-Al.

Оскільки здебільшого реакцію ізомеризації глюко-

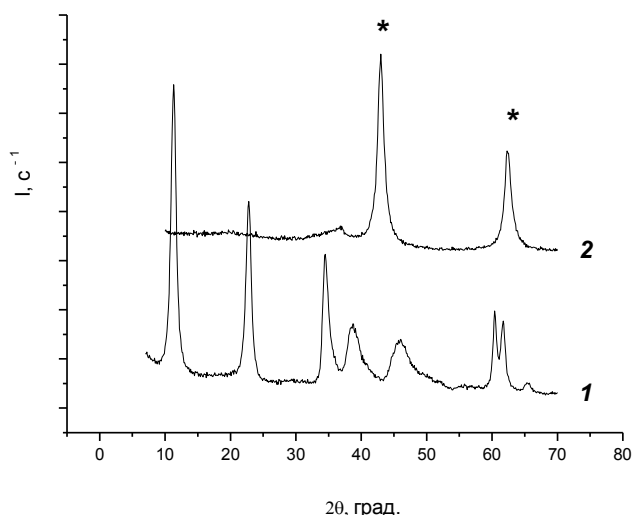
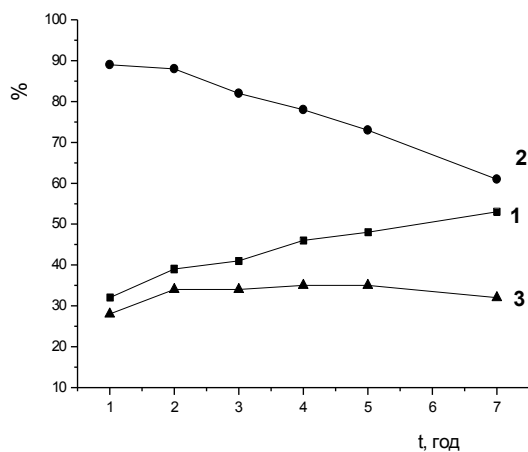


Рис. 2. Дифрактограми: 1 – гідроталькиту; 2 – 3Mg-Al (\* – MgO)

зи досліджували в автоклавних реакторах (табл. 1), тестування активності синтезованих оксидів також проведено з застосуванням автоклавів. Результати цих досліджень представлено в табл. 3.

Згідно результатів тестування, практично 100 % конверсія глюкози спостерігається при використанні індивідуального оксиду магнію. Однак при цьому утворюється темний продукт, який майже не містить фруктози. В його  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі фіксувались сигнали в області 174–184 м.ч., що може свідчити про утворення солей органічних кислот з іонами  $\text{Mg}^{2+}$ , оскільки в процесі реакції MgO значною мірою розчинявся. Тому оксид магнію не може бути використаний як катализатор досліджуваного процесу. При тестуванні індивідуального  $\text{ZrO}_2$  взагалі не спостерігалось перетворення глюкози в будь-які продукти. Найкращий результат з 35 % виходом фруктози показав 4Mg-Zr катализатор, який характеризується найбільшим середнім радіусом пор та найбільшою, за винятком MgO, концентрацією основних центрів (табл. 2). Конверсія глюкози була



а

Таблиця 3. Тестування катализаторів в реакції ізомеризації глюкози

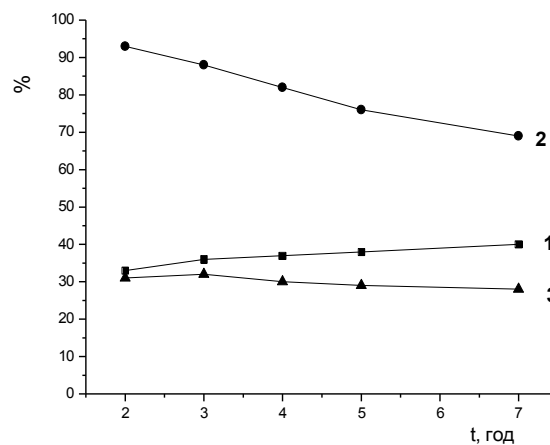
Катализатор	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %
7,5 Mg-Zr	49	69	34
<b>4 Mg-Zr</b>	<b>48</b>	<b>73</b>	<b>35</b>
2,5 Mg-Zr	38	78	29
1 Mg-Zr	29	79	23
7,5 Mg-Al	37	73	27
3 Mg-Al	38	74	28
гідроталькіт	21	82	17
MgO	100	<5	<5
ZrO <sub>2</sub>	0	–	–

(10 % водний розчин глюкози, 120 °C, 5 год, вміст катализатора відносно маси глюкози – 10 %)

дещо вищою на катализаторі 7,5Mg-Zr, однак селективність за фруктозою – нижчою. Тому подальші дослідження проводили на катализаторі 4Mg-Zr.

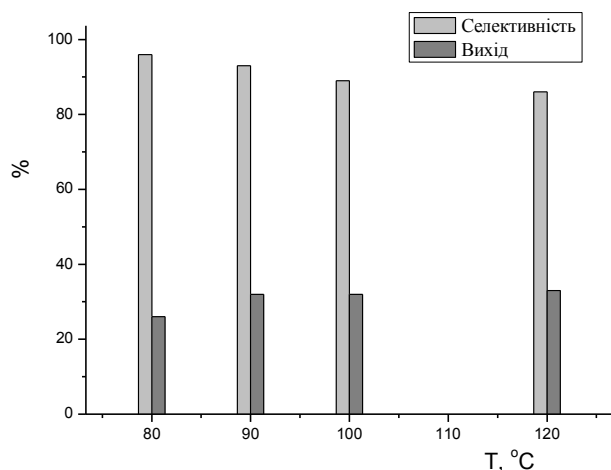
На рис. 3, 4 наведено результати конверсії глюкози, селективності за фруктозою та її виходу залежно від часу за різних температур реакції для 4Mg-Zr катализатора. При зниженні температури і тривалості реакції, конверсія глюкози знижується, однак збільшується селективність за фруктозою (рис. 3), а також зменшується забарвленість продукту. Тому ізомеризацію глюкози доцільно проводити при 90–100 °C близько 2 год, оскільки збільшення часу і температури в значній мірі зумовлює утворення побічних продуктів, а вихід фруктози практично не зростає. Додатковою перевагою проведення реакції при 90 °C є відсутність необхідності використання автоклавів, що спрощує технічне оснащення процесу.

Вивчення трансформації 10 % розчину глюкози на 4 Mg-Zr катализаторі в проточному реакторі за різних



б

Рис. 3. Конверсія глюкози (1), селективність за фруктозою (2) та її вихід (3) залежно від часу проведення реакції на катализаторі 4 Mg-Zr при 120 °C (а) та 90 °C (б) (10 % водний розчин глюкози, вміст катализатора відносно маси глюкози – 10 %)



**Рис. 4.** Селективність утворення фруктози та її вихід залежно від температури проведення реакції на 4 Mg-Zr каталізаторі (10 % водний розчин глюкози, вміст каталізатора відносно маси глюкози – 10 %, час реакції 2 год)

об'ємних швидкостей подачі реакційної суміші показало, що конверсія глюкози зростає з 6 до 38 % зі збільшенням часу контакту відповідно з 30 до 200 хв (табл. 4). Однак при зменшенні об'ємної швидкості до  $0,30 \text{ год}^{-1}$  зменшується селективність за фруктозою (табл. 4) і в підсумку її вихід (31 %) є практично таким же як і при 140 хв (30 %). Тому доцільним є час контакту на рівні 140 хв, що забезпечує максимальний вихід фруктози з меншою кількістю побічних продуктів. Ці дані узгоджуються з вищенаведеними результатами проведення процесу в автоклаві, де оптимальним був час реакції 2 год (рис. 3).

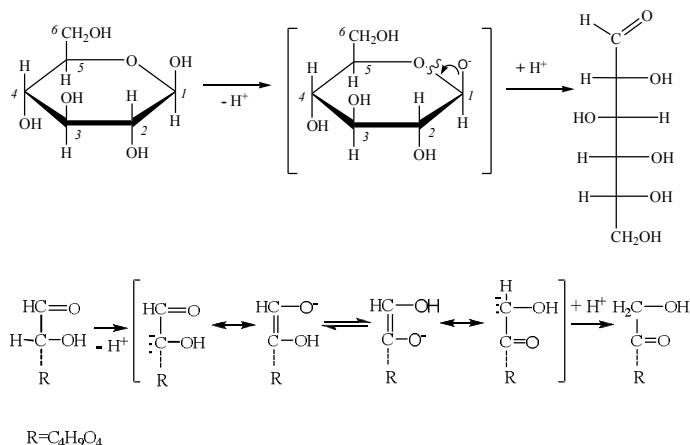
Результати вивчення впливу концентрації водного розчину глюкози на вихід фруктози представлено в табл. 5. При збільшенні концентрації від 10 до 40 %, конверсія глюкози і вихід фруктози зменшуються незначною мірою з 35 до 27 % та з 30 до 23 % відповідно. Це дає можливість використовувати більш концентровані розчини і одержувати більше цільового продукту за одиницю часу. Так при 40 % концентрації глюкози продуктивність 4 Mg-Zr каталізатора становить  $0,47 \text{ ммоль фруктози} / \Gamma_{\text{кат}} / \text{год}$ .

**Таблиця 4.** Перетворення 10 % водного розчину глюкози на 4 Mg-Zr залежно від об'ємної швидкості подачі реагентів (90 °C)

Об'ємна швидкість реакційної суміші, $\text{год}^{-1}$	Час контакту з каталізатором, хв	Навантаження на каталізатор, $\text{ммоль} / \Gamma_{\text{кат}} / \text{год}$	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %
2,15	30	2,25	6	88	5
0,85	70	0,89	21	87	18
0,65	90	0,68	28	86	24
<b>0,43</b>	<b>140</b>	<b>0,45</b>	<b>35</b>	<b>86</b>	<b>30</b>
0,30	200	0,31	38	83	31

Слід зазначити, що конверсія глюкози та селективність за фруктозою практично не змінювались протягом 20 год роботи даного каталізатора в проточному реакторі, що свідчить про його здатність забезпечувати каталітичну стабільність принаймні в межах цього часового проміжку.

Пояснення одержаних результатів базується на послідовних реакціях розкриття циклічної форми глюкози до лінійної та її ізомеризації через проміжну ендіольну форму до кето-фруктози за участю основних центрів ( $\text{O}^{2-}$ ) каталізатора за відомими механізмами [23]:



Відомо [24], що льюїсівські кислотні центри поверхні –  $\text{Zr}^{4+}$  сприяють стабілізації енольного інтермедіату. Можливо це є причиною каталітичної ефективності в досліджуваному процесі саме змішаних оксидів  $\text{MgO-ZrO}_2$ , тоді як  $\text{MgO}$ , що характеризується вищою концентрацією основних центрів, в більшій мірі каталізує реакції деконденсації і відповідно утворення побічних продуктів.

Лімітуючою стадією є саме ізомеризація альдоглюкози, оскільки швидкість дециклізації моносахаридів на декілька порядків менша за швидкість циклізації, а рівноважний вміст альдоглюкози в розчинах дуже незначний (0,02–0,08 %) [23].

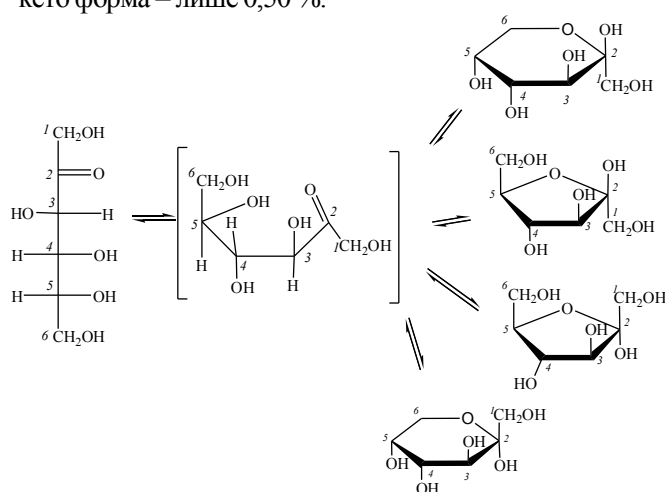
Утворена кето-форма фруктози практично одразу циклізується: У водних розчинах фруктоза перебуває переважно у формі  $\beta$ -фруктопіранози. За даними [25] при  $20^\circ\text{C}$  в 0,18 М розчині фруктози співвідношення тау-

Таблиця 5. Утворення фруктози на 4 Mg-Zr каталізаторі залежно від концентрації розчину глюкози

Концентрація розчину глюкози, %	Навантаження на каталізатор, ммоль/г <sub>кат</sub> /год	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %	Продуктивність за фруктозою, ммоль/г <sub>кат</sub> /год
10	0,45	35	86	30	0,14
20	0,94	34	85	29	0,27
30	1,46	30	84	24	0,35
40	2,04	27	84	23	0,47

90 °C, LHSV = 0,43 год<sup>-1</sup>

томерів складає: β-піраноза – 68,23 %, β-фураноза – 22,35 %, α- фураноза – 6,24 %, α-піраноза – 2,67 % і кето форма – лише 0,50 %.



Ізомеризація глюкози у фруктозу є оборотною реакцією. Рівноважний стан характеризується вмістом 48–52 % фруктози залежно від температури [26]. На практиці при ферментативній ізомеризації глюкози реакцію припиняють при досягненні концентрації фруктози 40–42 % [26]. Синтезований MgO-ZrO<sub>2</sub> каталізатор забезпечує 30 % вихід фруктози при 90 °C в проточному режимі, що може становити практичний інтерес.

Таким чином, показана можливість ізомеризації 10–40 % водних розчинів глюкози на MgO-ZrO<sub>2</sub> каталізаторі при 80–120 °C із виходом фруктози 30–35 %. При 90 °C в проточному режимі каталізатор стабільно працює 20 год з продуктивністю 0,47 ммоль фруктози/г<sub>кат</sub>/год, що дозволяє розглядати його як ефективний каталізатор досліджуваного процесу.

*ceedings of the National Academy of Sciences*, 2010 **107** (14), 6164–6168.

4. Liu M., Jia S., Li C. et al., *Chinese J. of Catal.*, 2014, **35**, 723–732.

5. Yang Y., Abu-Omar M. M., Hu C. *Appl. Energy*, 2012, **99**, 80–84.

6. Wang H., Deng T., Wang Y. et al., *Biores. Technol.*, 2013, **136**, 394–400.

7. Yu H., Guo Y., Wu D. et al., *J. of Mol. Catal. B: Enzymatic*, 2011, **72**, 73–76.

8. Hamilton B.K., Colton C.K., Cooney C.L. *Immobilized Enzymes in Food and Microbial Processes*, New York, Plenum Press, 1974, 85–131.

9. Di Cosimo R., McAuliffe J., Poulou A.J., Bohlmann G. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6437–6474.

10. Lee G., Jeong Y., Takagaki A., Jung J.C. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2014, **393**, 289–295.

11. Moreau C., Durand R., Roux A., Tichit D. *Appl. Catal. A: General*, 2000, **193**, 257–264.

12. Yu S., Kim E., Park S. et al., *Catal. Commun.*, 2012, **29**, 63–67.

13. Delidovich I., Palkovits R., *J. Catal.*, 2015, **327**, 1–9.

14. Lima S., Dias A.S., Lin Z. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2008, **339**, 21–27.

15. Despax S., Estrine B., Hoffmann N. et al., *Catal. Commun.*, 2013, **39**, 35–38.

16. Watanabe M., Aizawa Y., Iida T. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2005, **295**, 150–156.

17. Lanziano C.S., Rodriguez F., Sarita C. et al., *Chem. Engin. Transact.*, 2014, **37**, 589–594.

18. Kitajima H., Higashino Y., Matsuda S. et al., *Catal. Today*, 2016, **274**, 67–72.

19. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I. et al., *Chem. & Chemical Technol.*, 2012, **6** (1), 89–94.

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

21. Беликов В.Г., Вергейчик Е.Н., Годацкий В.Е., Лукьянчикова Г. И., *Лабораторные работы по фармацевтической химии: Учебное пособие для фарм. ин-тов и фарм. фак. мед. ин-тов*, Москва, Высшая школа, 1989.

1. Thombal R.S., Jadhav V.H. *Biofuel Res. J.*, 2014, **1** (3), 81–84.

2. Souza R. O.L., Fabiano D.P., Feche C. et al., *Catal. Today*, 2012, **195**, 114–119.

3. Moliner M., Roman-Leshkov Y., Davis M.E. *Pro-*

22. Резяпкин В.И., Слышенков В.С., Заводник И.Б. и др., *Лабораторный практикум по биохимии и биофизике*, Гродно, ГрГУ им. Я. Купалы, 2009.

23. Неницеску К.Д. *Органическая химия. Т. 2*. Москва, Изд-во иностранной литературы, 1963.

24. Osatiashtiani A., Lee A. F., Brown D. R. et al., *Catal. Sci. & Technol.*, 2014, **4**, 333–342.

25. Barclay T. Ginic-Markovic M. et al., *Carbohydrate Res.*, 2012, **347** (1), 136–141.

26. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ*, Ч. II., Санкт-Петербург, Профессинал, 2007.

Надійшла до редакції 26.10.2017

## Исследование изомеризации глюкозы во фруктозу на MgO-ZrO<sub>2</sub> катализаторе в проточном режиме

*С.И. Левицкая*

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

Исследован процесс изомеризации 10–40 % водных растворов глюкозы на смешанном MgO-ZrO<sub>2</sub> оксиде в стационарном и проточном режиме при температуре 80–120 °С и атмосферном давлении. Установлено, что MgO-ZrO<sub>2</sub> катализатор обеспечивает выход фруктозы до 35 %, причем максимальная селективность по фруктозе 96 % достигается при 80 °С, а максимальная конверсия глюкозы – 49 % при 120 °С. Показана возможность переработки концентрированных (40 %) растворов глюкозы в проточном режиме при 90 °С с продуктивностью катализатора 0,47 ммоль фруктозы / г<sub>кат</sub> / ч.

## Investigation of glucose isomerization into fructose on MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst in flow mode

*S.I. Levytska*

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

The process of isomerization of 10–40 % aqueous glucose solutions on mixed MgO-ZrO<sub>2</sub> oxides in batch and flow mode at 80–120 °С and atmospheric pressure was investigated. It was found that the MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst provides fructose yield up to 35 %, with a maximum fructose selectivity of 96 % achieved at 80 °С, and a maximum glucose conversion of 49 % at 120 °С. The possibility of processing of concentrated (40 %) glucose solutions in the flow mode at 90 °С with catalyst productivity of 0,47 mmol fructose / g<sub>cat</sub> / h was shown.

## Амидирование триацилглицеринов подсолнечного масла

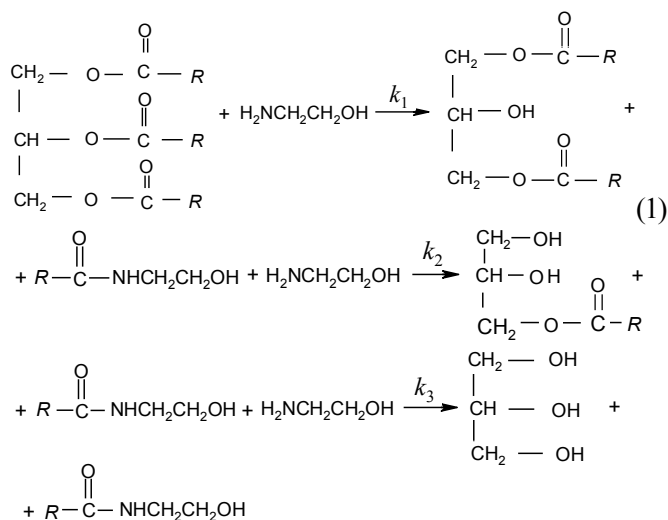
Л.Н. Шкаранута, Л.Л. Митрохина, И.П. Морозова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-66-47

Показана возможность количественного описания (с погрешностью менее 10 %) закономерностей расходования исходных веществ и получения алкилоламидов подсолнечного масла при условии равенства всех кинетических констант  $k_i$  константе скорости реакции триацилглицеринов с моноэтаноламином  $k_1$ . Для случая каталитического амидирования выявлена зависимость энергии активации от концентрации катализатора, предложены соотношения для расчета процесса и показано, что различие расчетных и экспериментальных значений выхода алкилоламидов не превышает 3–4 %.

Общеизвестна актуальность вытеснения нефтепродуктов за счет вовлечения в производство поверхностно-активных веществ (ПАВ), получаемых на базе возобновляемого сырья. Существует огромное количество работ, посвященных получению ПАВ с использованием растительных масел. Большинство публикаций связано с собственно синтезом, поиском путей получения, вовлечением новых источников сырья [1]. И это целиком оправдано, ведь главная цель синтетика – получение нового вещества, иногда даже “любой ценой”. К сожалению, явно недостаточное внимание уделяется разработке рациональных, экономически оправданных путей массового производства синтезированных веществ. Это приводит к тому, что в ряде случаев в промышленности тиражируют прописи лабораторных синтезов. Как правило, такой перенос оборачивается серьезными издержками. Только с помощью создания и исследования математических моделей, достоверно описывающих закономерности химического превращения, можно выявить пути рационального массового производства новых материалов, решить вопросы масштабирования, выбора аппаратного оборудования и оптимизации.

Представим взаимодействие триацилглицеринов (ТАГ) подсолнечного масла с моноэтаноламином (МЭА) последовательностью реакций (1):



Обозначим концентрацию ТАГ символом  $y(1)$ , МЭА –  $y(2)$ , диацилглицерина –  $y(3)$ , моноацилглицерина –  $y(4)$ , алкилоламида –  $y(5)$ , глицерина –  $y(6)$ .

Стехиометрическая матрица [2] системы реакций (1)

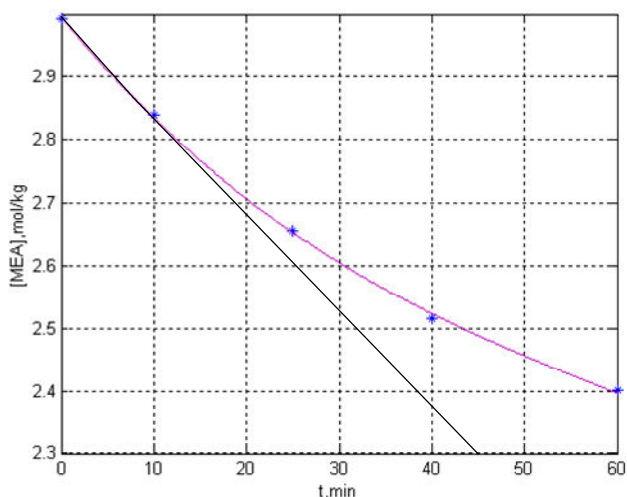
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccccc}
 y(1) & y(2) & y(3) & y(5) & y(4) & y(6) \\
 -1 & -1 & +1 & +1 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & -1 & +1 & +1 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & +1 & -1 & +1
 \end{array}
 \end{array}$$

свидетельствует, что для описания процесса достаточно идентификации лишь трех ингредиентов (например,  $y(1), y(2), y(3) - \Delta_{123} = [-1 -1 +1; 0 -1 -1; 0 -1 0] = 1 \neq 0$ ;  $y(1), y(2), y(4) - \Delta_{124} = [-1 -1 0; 0 -1 +1; 0 -1 -1] = -2 \neq 0$ ;  $y(1), y(2), y(6) - \Delta_{126} = [-1 -1 0; 0 -1 0; 0 -1 +1] = +1 \neq 0$ ). Однако это требует построения соответствующих инвариантов системы реакций (1). Представляется более рациональным рассматривать избыточную систему дифференциальных уравнений

$$\begin{array}{l}
 \frac{dy(1)}{dt} = -k_1 y(1)y(2) \\
 \frac{dy(2)}{dt} = -k_1 y(1)y(2) - k_2 y(3)y(2) - k_3 y(4)y(2) \\
 \frac{dy(3)}{dt} = k_1 y(1)y(2) - k_2 y(3)y(2) \\
 \frac{dy(4)}{dt} = k_2 y(3)y(2) - k_3 y(4)y(2) \\
 \frac{dy(5)}{dt} = k_1 y(1)y(2) + k_2 y(3)y(2) + k_3 y(4)y(2) \\
 \frac{dy(6)}{dt} = k_3 y(4)y(2)
 \end{array} \quad (2)$$

с начальными условиями: при  $\tau = 0$   $y(1) = y(1)_0$ ,  $y(2) = y(2)_0$ ,  $y(3) = y(4) = y(5) = y(6) = 0$ .

Общеизвестно, что константы скорости реакций системы (1) разнятся между собой. В работе [3] показано, что в зависимости от длины радикала константы находятся в соотношении 1 : 0,7 : 0,5 (подсолнечное масло) и 1 : 0,9 : 0,3 (триэаноилглицерин). Различие достоверное. Однако представляется актуальной оцен-



**Рис. 1.** Изменение концентрации моноэтаноламина при  $T=353\text{K}$  ( $m=100.22\% \cdot 20.07.17; 80\text{C}$   $m_{\text{MEA}}=22.39$   $m_{\text{NaOH}}=0.0$   $M=m+m_{\text{MEA}}+m_{\text{NaOH}}$   $\text{MEA}_0=100 \cdot m_{\text{MEA}}/M$   $\text{NaOH}_0= m_{\text{NaOH}}/M$   $t=[0 \ 10 \ 25 \ 40 \ 60 \ 90]$   $V=[13.6 \ 17.1 \ 16.6 \ 14.6 \ 14.2]$   $n=[0.479 \ 0.644 \ 0.66 \ 0.608 \ 0.646]$   $g=0.006101 \cdot V$   $P=100 \cdot g/n$   $\text{MEA}=[\text{MEA}_0 \ P]$   $C=10 \cdot \text{MEA}/61.01$   $d=m$   $\text{NaOH}/M$   $v=250 \cdot n \cdot d\% \text{NaOH}$   $dV=100 \cdot v/V$   $t1=[10 \ 25 \ 40 \ 60 \ 90]$   $\text{plot}(t,C, '*')$   $\text{grid on axis}[0 \ 60 \ 2.3 \ 3]$   $\text{xlabel}(t, 'min')$   $\text{ylabel}([\text{MEA}], \text{mol/kg}')$ )

ка погрешностей в определении концентраций ингредиентов при переходе от хорошо известной модели [3] к соотношениям, предполагающим равенство кинетических констант системы реакций (1),  $k_1 = k_2 = k_3 = k$ . В случае разумно-пренебрежимых отличий откроется возможность отказаться от трудоемких экспериментов по определению  $k_2$  и  $k_3$ , свести анализ системы реакций (1) к экспериментальному определению  $k$  и последующему численному моделированию.

Из системы уравнений (2) следует, что в начальный момент времени

$$k = - \frac{1}{y(1)_0 y(2)_0} \left. \frac{d(y_2)}{dt} \right|_0 \quad (3)$$

На рис. 1 приведена кривая изменения концентрации МЭА при  $y(1)_0 = 0,981$ ,  $y(2)_0 = 3$  моль/кг и температуре 353 К (\* – эксперимент). Найдено, что при 353 К начальная скорость расходования МЭА составляет  $d(y_2)/dt = 0,015$  моль/(кг·мин), а при 403 К –  $d(y_2)/dt = 0,0454$  моль/(кг·мин). Соответственно кинетические константы составили:  $k(353) = 0,0051$  кг/(моль·мин) и  $k(403) = 0,0154$  кг/(моль·мин).

Используя соотношение Аррениуса  $k = k_0 \times \exp(-E/RT)$  и решив систему уравнений

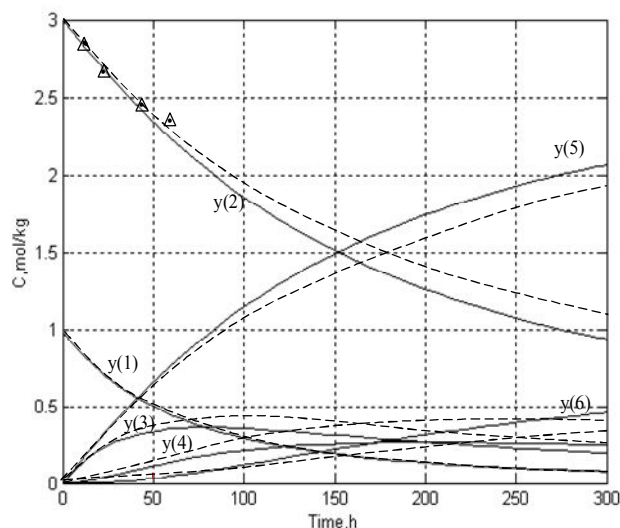
$$\ln 0,0051 = \ln k_0 - E/(8,3143 \cdot 353)$$

$$\ln 0,0454 = \ln k_0 - E/(8,3143 \cdot 403), \text{ получим,}$$

что  $k_0 = 17,29$  кг/(моль·мин);  $E = 23865$  Дж/моль;

$$k = 17,29 \exp(-23865/RT) \text{ кг/(моль·мин)}. \quad (4)$$

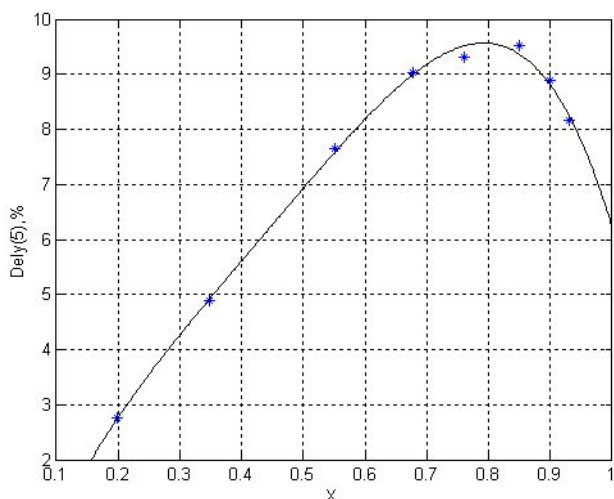
Решение системы уравнений (2) при  $T = 353\text{K}$ ,  $y(1)_0 = 0,981$  моль/кг,  $y(2)_0 = 3$  моль/кг и  $y(3)_0 = y(4)_0 = y(5)_0 =$



**Рис. 2.** Распределение концентраций ингредиентов в ходе амидирования (—  $k_1 = k_2 = k_3 = k$ ,  $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,7 : 0,5$ )

$= y(6)_0 = 0$  с использованием (в терминах MATLAB) М-файла:  $\text{function } dy = \text{mono65}(x,y); dy = \text{zeros}(6,1); dy(1) = -51e-4 \cdot y(1) \cdot y(2); dy(2) = -51e-4 \cdot y(1) \cdot y(2) - 51e-4 \cdot y(3) \cdot y(2) - 51e-4 \cdot y(4) \cdot y(2); dy(3) = +51e-4 \cdot y(1) \cdot y(2) - 51e-4 \cdot y(3) \cdot y(2); dy(4) = +51e-4 \cdot y(3) \cdot y(2) - 51e-4 \cdot y(4) \cdot y(2); dy(5) = +51e-4 \cdot y(1) \cdot y(2) + 51e-4 \cdot y(3) \cdot y(2) + 51e-4 \cdot y(4) \cdot y(2); dy(6) = +51e-4 \cdot y(4) \cdot y(2);$  и решателя:  $[x,y] = \text{ode45}(@\text{mono65}, [0 \ 30], [0.981 \ 3 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]); \text{plot}(x,y)$   $\text{grid on}$   $\text{xlabel}('Time, h')$   $\text{ylabel}('C, mol/kg')$  показало близость расчетных значений концентрации МЭА и экспериментально найденных при малых  $t$  (рис. 2). Там же (штриховые линии) представлено решение системы уравнений (2) при соблюдении пропорций, выявленных в работе [3],  $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,7 : 0,5$ , иначе вычисления велись при  $k_1 = 0,0051$ ;  $k_2 = 0,00375$ ;  $k_3 = 0,00255$  кг/(моль·мин). Из рис. 2 следует, что имеют место существенные различия в зависимостях концентраций промежуточных веществ, полученных при учете и игнорировании различий в значениях констант. В то же время обе модели дают близкие значения концентрации целевого продукта и исходных веществ. В ходе превращения более 90 % исходного ТАГ погрешность не превышает 10 % (рис. 3). Приняв во внимание подвижность состава подсолнечного масла, погрешности при идентификации ингредиентов, проведении экспериментов представляется оправданным использование посылки о равенстве констант скорости системы реакций (1) при оценке выхода целевого продукта в ходе амидирования ТАГ подсолнечного масла.

В качестве источника триацилглицеринов использовали масло подсолнечное, рафинированное дезодорированное марки П по ДСТУ 4492-2005. Массовая доля основного вещества в МЭА составляла 99,8 %. Титрование МЭА проводили 0,1N HCl в присутствии



**Рис. 3.** Зависимость относительной разности концентраций целевого продукта при учете и игнорировании равенства кинетических констант от степени превращения исходного триацилглицерина ( $X=[0.1985\ 0.3477\ 0.5509\ 0.677\ 0.76\ 0.85\ 0.9\ 0.93]$  Del=[2.75 4.88 7.64 9.03 9.31 9.51 8.88 8.16] plot(X,Del,'\*') grid on xlabel('X') ylabel('Dely(5),%'))

бромфенолового синего. С учетом угроз искажения результатов титрования МЭА за счет взаимодействия титранта с едким натром были взяты концентрации NaOH, составляющие 1–2 % начальной концентрации МЭА, т.е. даже нейтрализация HCl всей введенной щелочи практически не могла сказаться на точности титрования.

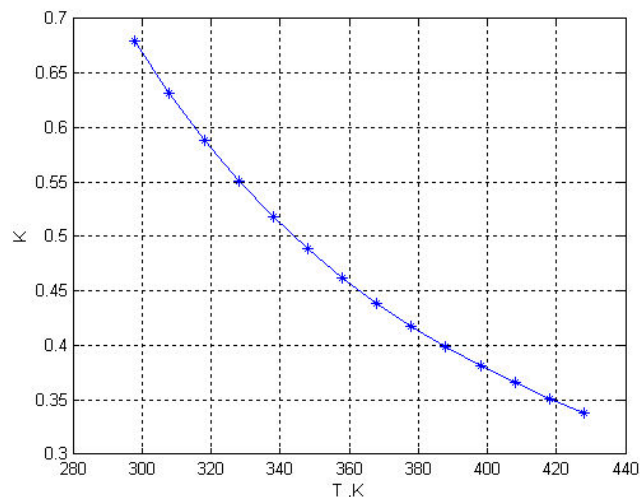
Приведенные на рис. 2 зависимости свидетельствуют, что достижение экономически оправданных превращений требует значительных затрат времени. Это хорошо согласуется с известной практикой применения катализаторов при получении алкилоламидов. В их числе и едкий натр. Очевидно, что в этом случае образуется алкоголят аминокспирта.



Алкоголят атакует связь O–COR триацилглицерина, что ведет к образованию алканоламида R–CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH и соответствующего диацилглицерина. В дальнейшем происходит атака катализатора на очередной фрагмент диацилглицерина с получением соответствующего моноглицерина. С целью выявления влияния катализатора на процесс амидирования экспериментально были найдены константы скорости при различных температурах и исходных массах NaOH.

Исходные данные и промежуточные результаты сведены в табл. 1.

Оценка влияния реакции (5) на ход амидирования триацилглицеринов подсолнечного масла может быть получена из сравнительного анализа взаимодействия этанола с едким натром [4]. В работе [5] приводится тепловой эффект реакции этанолиза  $\Delta h_p = -5,7$  кДж/моль,



**Рис. 4.** Зависимость константы равновесия реакции этанолиза от температуры

( $T=[298:10:433]$   $a=5.7 \cdot 1000/8.3143 \cdot (1/T-1/298)$   $K=0.68 \cdot \exp(a)$  plot(T,K,'\*') grid on xlabel('T,K') ylabel('K'))

а в статьях [6, 7] показано, что при 25 °С константа равновесия составляет  $K = 0,68$ .

Используя уравнение Вант-Гоффа [8]

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} \ln K = \frac{|\Delta h|}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2}$$

получили

$$K(T_2) = K(298) \exp \left[ \frac{5,7 \cdot 10^3}{8,3143} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]. \quad (6)$$

На рис. 4 приведена зависимость константы равновесия  $K$  от температуры. Например, при температуре  $T = 393\text{K}$  константа равновесия  $K = 0,38$ .

Это дало возможность оценить концентрацию этилата. Исходя из очевидного равенства  $K = [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}]^* \times [\text{H}_2\text{O}]^* / [\text{NaOH}]^* [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^*$  и данных табл. 1 ( $[\text{NaOH}]_0 = 0,041$  моль/кг,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = [\text{МЭА}]_0 = 3$  моль/кг), получили

$$0,38 = \frac{X^2}{(0,041 - X)(3 - X)}, \quad (7)$$

где  $X = [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}]^* = [\text{H}_2\text{O}]^* = [\text{NaOH}]_0 - [\text{NaOH}]^* = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 - [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^*$ , звездочкой (\*) обозначены равновесные концентрации ингредиентов.

Из приведенного на рис. 5 решения уравнения (7) следует, что при  $K = 0,38$  и  $[\text{NaOH}]_0 = 0,041$  моль/кг концентрация  $X = [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}]^* = 0,0396$  моль/л, т.е. более 96 % едкого натра пребывает в форме этилата. При  $[\text{NaOH}]_0 = 0,06$  моль/кг,  $X = 0,058$  моль/кг – более 95 %.



Таблица 1. Данные для расчета и рассчитанные значения констант скорости

Масса NaOH, г	Температура, К	Начальная концентрация NaOH, моль/кг	Начальная концентрация МЭА, моль/кг	Начальная концентрация триацилглицерина, моль/кг	Скорость расходования МЭА, моль/(кг·мин)	Константа скорости $k$ , кг/(моль·мин)
0	353	–	3,00	0,981	0,0150	0,0051
0	403	–	3,00	0,981	0,0454	0,0154
0,2	353	0,041	3,00	1,000	0,0500	0,0167
0,2	383	0,041	3,00	1,000	0,1000	0,0333
0,2	403	0,041	3,00	1,000	0,1200	0,0400
0,3	383	0,061	3,00	1,000	0,1660	0,0552
0,3	403	0,060	2,95	0,981	0,2110	0,0728

Таким образом, есть основания (в рассмотренном диапазоне [NaOH]) отождествлять его концентрацию с концентрацией катализатора.

Приняв, что введение в систему катализатора с концентрацией [NaOH] снижает энергию активации [9] на некоторую величину  $A$  и используя ранее найденное соотношение (4), можно оценить энергию активации катализируемой реакции.

$$\text{Так как } k(C, T) = k_0 \exp\left(-\frac{E-A}{RT}\right),$$

где:  $E$  – энергия активации реакции в случае отсутствия катализатора, Дж/моль,

$$\text{то } E(C) = E - A = -RT \ln[k(C, T) / k_0] \quad (8)$$

здесь  $E(C)$  – энергия активации реакции при наличии катализатора с концентрацией  $C$ , Дж/моль.

Используя экспериментально найденные кинетические константы при различных температурах и концентрациях реагентов и едкого натра (табл. 1), нашли, что зависимость энергии активации от начальной кон-

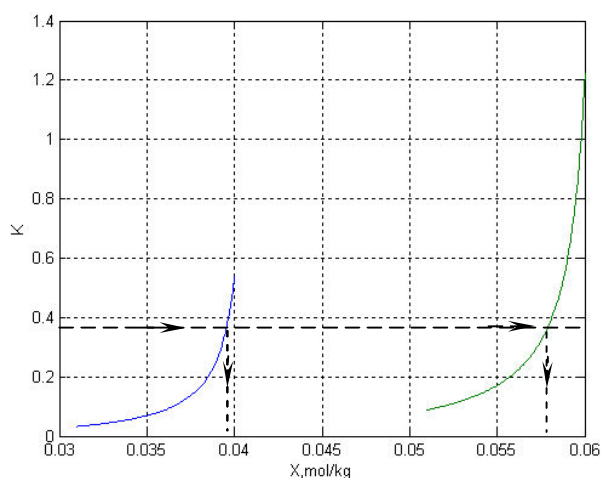
центрации NaOH линейна (табл. 2, рис. 6).

$$E = 24 - 88[\text{NaOH}], \text{ кДж/моль.} \quad (9)$$

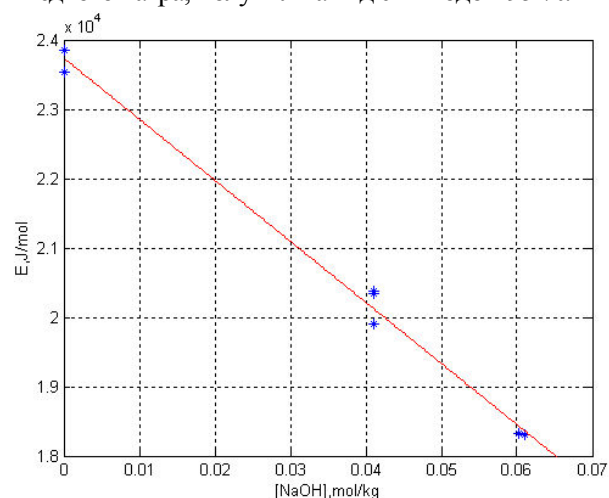
Таблица 2. Данные для расчета и рассчитанные энергии активации

T	$k$	[NaOH], моль/кг	$E \cdot 10^{-4}$ , Дж/моль
353	0,0051	0	2,3857
403	0,0154	0	2,3533
353	0,0167	0,0410	2,0376
383	0,0333	0,0410	1,9910
403	0,0400	0,0410	2,0335
383	0,0552	0,0610	1,8300
403	0,0728	0,0602	1,8329

В работе [10] приведены результаты амидирования ТАГ, входящих в состав подсолнечного масла: нагревая в течение 3 ч смесь 50 г (0,06 моль) подсолнечного масла с 11 мл (11,2 г, 0,18 моль) МЭА в присутствии 0,1 г едкого натра, получили амид с выходом 95 %.



**Рис. 5.** Зависимость константы равновесия от равновесной концентрации этилата натрия ( $x=[0.031:0.0001:0.04]$   $x1=[0.051:0.0001:0.06]$   $a=x.^2$ ;  $a1=x1.^2$ ;  $b=(0.041-x)$ ;  $b1=(0.061-x1)$   $c=(3-x)$ ;  $c1=(3-x1)$ ;  $d=a/b$ ;  $d1=a1/b1$ ;  $y=d/c$   $y1=d1/c1$   $\text{plot}(x,y,'-',x1,y1,'-')$   $\text{grid on}$   $\text{xlabel}('X,\text{mol/kg}')$   $\text{ylabel}('K')$ )



**Рис. 6.** Зависимость энергии активации реакции от начальной концентрации NaOH ( $T=[353\ 403\ 353\ 383\ 403\ 383\ 403]$   $k=[0.0051\ 0.0154\ 0.0167\ 0.0333\ 0.04\ 0.0552\ 0.0728]$   $[\text{NaOH}]=[0\ 0\ 0.041\ 0.041\ 0.041\ 0.061\ 0.0602]$   $E=8.3143 \cdot T \cdot \log(k/17.29)$   $\text{plot}([\text{NaOH}],E,'*')$   $\text{grid on}$   $\text{xlabel}('[\text{NaOH}],\text{mol/kg}')$   $\text{ylabel}('E,\text{J/mol}')$ )

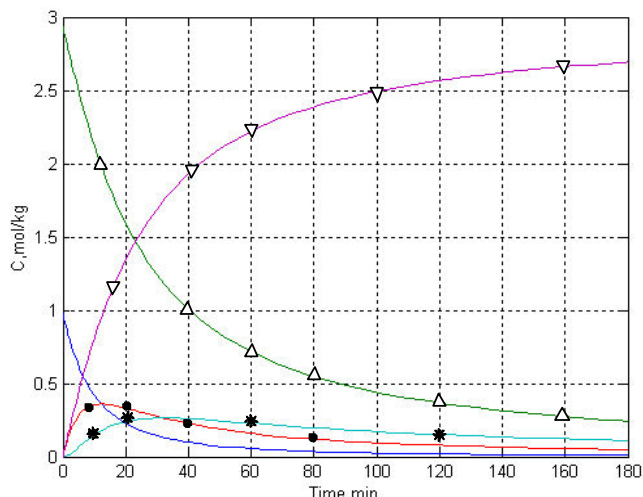


Рис. 7. Расчет концентраций при получении моноэтаноламидов подсолнечного масла (—  $y(1)$ ;  $\triangle$  –  $y(2)$ ;  $\bullet$  –  $y(3)$ ;  $*$  –  $y(4)$ ;  $\nabla$  –  $y(5)$ )

Эти результаты были использованы для проверки состоятельности предложенных нами соотношений. Мы исходили из того, что масса реакционной смеси составляет 61,3 г, начальная концентрация ТАГ  $0,06/61,3 = 0,979$  моль/кг; МЭА –  $0,18/61,3 = 2,936$  моль/кг;  $[NaOH]_0 = 0,1/(40 \cdot 61,3) = 0,04078$  моль/кг. Константу скорости с учетом введенного NaOH рассчитывали по соотношениям (4) и (8)

$$k(0,04078, 393) = 17,29 \cdot \exp\left[-\frac{24000 - 88 \cdot 40,78}{8,3143 \cdot 393}\right] = 0,0335 \text{ кг}/(\text{моль} \cdot \text{мин}).$$

Начальные условия для системы уравнений (2) имеют вид  $y(1)_0 = 0,979$ ;  $y(2)_0 = 2,936$ ;  $y(3)_0 = y(4)_0 = y(5)_0 = 0$ .

Решатель: `[x,y]=ode45(@mono63,[0 180],[0.979 2.936 0 0 0]); plot(x,y); grid on; xlabel('Time,min'); ylabel('C,mol/kg');` М-файл: `function dy=mono63(x,y); dy=zeros(5,1); dy(1) = -335e-4.*y(1).*y(2); dy(2)=-335e-4.*y(1).*y(2)-335e-4.*y(3).*y(2)-335e-4.*y(4).*y(2); dy(3) =+335e-4.*y(1).*y(2)-335e-4.*y(3).*y(2); dy(4)=+335e-4.*y(3).*y(2)-335e-4.*y(4).*y(2); dy(5)=+335e-4.*y(1).*y(2)+335e-4.*y(3).*y(2)+335e-4.*y(4).*y(2).`

Приведенные на рис. 7 результаты расчета свидетельствуют о корректности принятых исходных посылок для инженерных расчетов концентрации целевого продукта. Кривые хорошо качественно описывают превращения – в соответствии с системой реакций (1)

ТАГ  $y(1)$  монотонно расходуются, а концентрации ди- $y(3)$  и моноацилглицеринов  $y(4)$  возрастают до локального максимума, затем снижаются вследствие образования целевого продукта. Типичный пример последовательной реакции. И, наконец, расчетный выход целевого продукта на 180-й минуте составляет  $y(5)_{180} \cdot 100/y(2) = 2,693 \cdot 100/2,936 = 91,7\%$ , практически неогличим от полученного экспериментально в работе [16] – 95 % и хорошо согласуется с ранее сделанной оценкой погрешности определения концентрации МЭА (рис. 3).

Полагаем оправданным использование предложенного подхода при описании каталитических и некаталитических процессов получения алкилоламов различных растительных масел.

1. Ланге К.Р., *Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, применение*, Ленинград – Санкт-Петербург, Профессия, 2004.
2. Арис Р. *Анализ процессов в химических реакторах*, Ленинград, Химия, 1967.
3. Матвеева Т.В., 05.18.06 – технология жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів, *Автореф. дис. ... канд. техн. наук, Технологія отримання моноацилглицеринів амідуюванням соняшникової олії*, Харків, 2005.
4. Турова Н.Я., Новоселова А.В., *Успехи химии*, 1965, **34** (3), 385–434.
5. NIST Chemistry WebBook, [webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry).
6. Caldin E.F., Long G., *J. Chem. Soc.*, 1954, 3737.
7. Murto J., *Suomen Kem.*, 1962, **35** (9), B157.
8. Киреев В.А., *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*, Москва, Химия, 1970.
9. Денисов Е.Т., *Кинетика гомогенных химических реакций*, Москва, Высш. школа, 1978.
10. Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С., *Вестник ВГУ, Сер.: химия, биология, фармация*, 2013, (2), 39–41.

Поступила в редакцию 03.11.2017

## Амідування триацилгліцеринів соняшникової олії

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

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-66-47*

Показана можливість кількісного опису (з похибкою менш 10 %) закономірностей витрат вихідних речовин і отримання алкілоламідів соняшникової олії за умови рівності всіх кінетичних констант  $k_i$  константі швидкості реакції триацилгліцеринів з моноетаноламіном  $k_1$ . Для випадку каталітичного амідування виявлена залежність енергії активації від концентрації каталізатора, запропоновані співвідношення для розрахунку процесу і показано, що відмінність розрахункових і експериментальних значень виходу алкілоламідів не перевищує 3–4 %.

## Amidation of triacylglycerines of sunflower oil

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

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
50, Kharkivske shosse, 02160 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-66-47*

The authors have demonstrated a possibility of quantitative description (with 10 % accuracy) of the starting material consumption patterns and synthesis of alkilolamides of the sunflower oil in the case where all kinetic constants  $k_i$  are equal to the constant of the reaction rate of triacylglycerols with monoethanolamine  $k_1$ . For the case of catalytic amidation, the dependency of activation energy on the catalyst concentration has been determined and ratio for the process calculations have been proposed, specifically concluding that the delta between the expected values and experimental results for the alkilolamides yield does not exceed 3–4 %.

## Технологія мазі Теобону-дитіомікоциду з Гентаміцину сульфатом

Л.М. Шкаранута, Л.О. Тищенко, Л.А. Шевченко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел.: 559-66-47

Розроблено алгоритм розрахунку розподілу за розміром часточок субстанції Теобону-дитіомікоциду і Гентаміцину сульфату, визначено їх ефективні діаметри, досліджено процес розшарування суміші діючих речовин з основою. Розроблено наукові засади виробництва, сформульовано умови раціонального одержання мазі Теобону-дитіомікоциду з Гентаміцину сульфатом.

У результаті комплексу токсикологічних досліджень, доклінічних випробувань, екстемпорального застосування в клінічних умовах було встановлено високу активність композиції Теобону-дитіомікоциду (ТД) з Гентаміцину сульфатом (ГС) при лікуванні ускладнених дерматозів [1, 2]. На часі пошук шляхів промислового виробництва мазі високоефективного вітчизняного препарату [2, 3].

Визначальними характеристиками процесу виробництва мазі слід вважати густину основи, субстанцій ТД і ГС, динамічну в'язкість основи, розподіл часточок діючих речовин за розмірами, ефективні розміри часточок, швидкість їх осадження за різних гідродинамічних умов. Зазначені характеристики є підґрунтям для знаходження умов запобігання розшаруванню суспензії, оцінювання раціонального ступеня подрібнення вихідних часточок, розрахунку окружної швидкості реакційної суміші при гомогенізації і подальшому визначенні умов для досягнення наперед заданої концентрації інгредієнтів, розподілу часточок по висоті апарата, оцінювання потужності на перемішування інгредієнтів. На жаль, лише деякі фізико-хімічні характеристики, насамперед реологічні властивості основи, що визначені при розробці технології мазі ТД [4], можуть бути безпосередньо використані при розробці технології одержання композиції ТД з ГС.

Для визначення розподілу за розміром часточок вихідних субстанцій ТД і ГС було застосовано седиментаційний аналіз [6]. При дослідженні використовували субстанції Теобону-дитіомікоциду (сТД) (вміст N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію > 99 %) та Гентаміцину сульфату (містить понад 590 МО/ІУ гентаміцину в 1 мг в перерахунку на безводну речовину).

Відсутність точок перегину кривої зміни об'єму осаду в ході седиментації в етанолі, збільшення його об'єму в часі засвідчує, що седиментуюча сТД переважно є агрегатно стійкою, і для визначення розміру часточок, їх розподілу виправдана апроксимація вихідних даних виразом

$$P = A[1 - \exp(-bt)]. \quad (1)$$

Як перше наближення  $A$  можна розглядати масу осаду ( $P$ ), що відповідає її стабілізації в часі ( $t$ ). Нескладні перетворення ( $P/A = 1 - \exp(-bt)$ ;  $1 - P/A = \exp(-bt)$ ;  $-\ln(1 - P/A) = bt$ ;  $Y = bt$ ) дають можливість лінеаризування виразу (1) і визначення сталої  $b$  як коефіцієнта нахилу лінії, що відповідає залежності  $Y = bt$ . З огляду на загрозу одержання нескінченності ( $1 - P/A = 0$ ) при визначенні  $b$  слід збільшити  $A \cong p_n$  на 2–5 %. В термінах MATLAB процедура має вигляд:  $t = [t_1, t_2, \dots, t_n]$ ;  $p = [p_1, p_2, \dots, p_n]$ ;  $P = A*(1 - \exp(-b.*t))$ ;  $a = A + 0,05$ ;  $Y = -\log(1 - p./a)$ ;  $\text{plot}(t, p, '!', t, P, t, Y, '!', \text{grid on}, \text{xlabel}('t, s'), \text{ylabel}('p, P, \text{mg}'))$ . Послідовно використовуючи опції Tools, Basic Fitting, linear, show equation, просто оцінити коректність лінеаризації та визначити сталу  $b$ . Подальша корекція констант  $A$  і  $b$  в ході зіставлення отриманої залежності  $P = f_1(t)$  з експериментальними даними  $P = f_2(t)$  дає змогу адекватно описати процес седиментації.

При осадженні часточок сТД, згідно із законом Стокса, справедливе співвідношення (етанол – ньютонівська рідина)

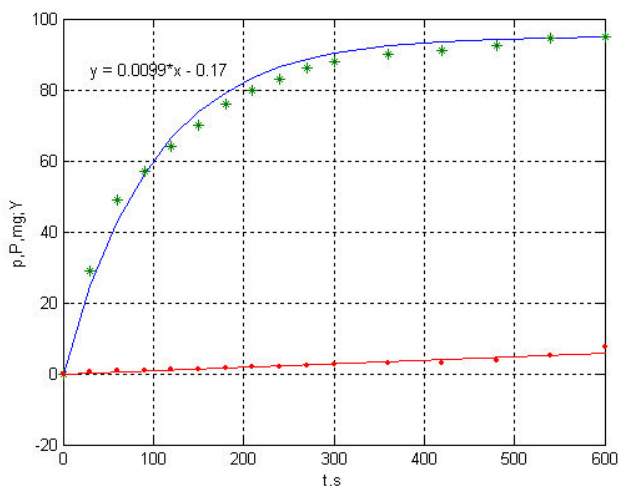
$$r_{\text{сТД}} = \sqrt{9\eta L / 2gt(\rho_{\text{сТД}} - \rho_e)} = K_{\text{сТД}} t^{-1/2} \quad (2)$$

де  $r_{\text{сТД}}$  – радіус часточки субстанції ТД, м;  $\eta$  – динамічна в'язкість етанолу,  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Па·с;  $L$  – шлях, пройдений часточкою сТД, 0,21 м;  $\rho_{\text{сТД}}$  – щільність часточки сТД, 1640 кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_e$  – щільність етанолу, 800 кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – прискорення вільного падіння, 9,81 м/с<sup>2</sup>;  $t$  – час осадження, с

$$K_{\text{сТД}} = \sqrt{9 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,21 / 2 \cdot 9,81 \cdot (1640 - 800)} = 371 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot (\text{с})^{1/2}.$$

Як відомо, поточна маса накопиченого осаду в момент  $t_i$  (седиментаційна крива) описується рівнянням Сведберга–Одена  $P(t_i) = q_i + t_i (dP(i)/dt)$ .

Зазвичай величину  $q_i$  знаходять графічно як відрізок, що відсікається дотичною до седиментаційної кривої. Спираючись на апроксимацію (1) та рівняння (2), нескладно знайти аналітичний вираз для визначення  $q = P - t dP/dt$  і побудувати інтегральну криву розподілу часточок за радіусами  $Q = (q/A) \cdot 100$  %.

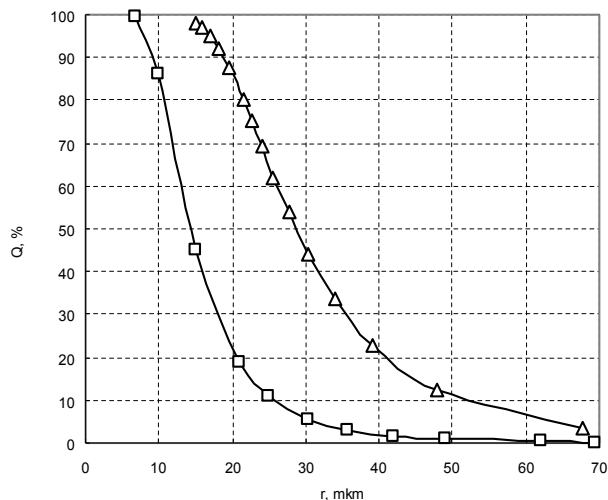


**Рис. 1.** Розподіл маси осаду субстанції Теобону-дитіомікоциду ( $t=[0\ 30\ 60\ 90\ 120\ 150\ 180\ 210\ 240\ 270\ 300\ 360\ 420\ 480\ 540\ 600]$ ;  $p=[0\ 29\ 49\ 57\ 64\ 70\ 76\ 80\ 83\ 86\ 88\ 90\ 91\ 92.5\ 94.5\ 95]$ ;  $P=95*(1-\exp(-0.01*t))$ ;  $a=95+0.05$ ;  $Y=\log(1-p/a)$ ;  $\text{plot}(t,P,t,p, '*t,Y,')$  grid on xlabel('t,s'); ylabel('p,P,mg;Y'))

У термінах MATLAB алгоритм визначення масової частки часточок (у відсотках), радіуси яких знаходяться в діапазоні  $r_i-r_{i+1}$ , має вигляд  $t = [t_1, t_2, \dots, t_n]$ ;  $p = [p_1, p_2, \dots, p_n]$ ;  $P = A*(1-\exp(-b*t))$ ;  $pP = A*b*\exp(-b*t)$ ;  $r = 371*\sqrt{1./t}$ ;  $q = P - pP$ ;  $Q = 100*q/A$  plot (r, Q) grid on xlabel('r, mkm'); ylabel('Q, %').

Одержання диференціальної кривої розподілу часточок зводиться до визначення відношень відносних мас фракцій  $\Delta Q$  до їх розміру  $\Delta r$ . Знайшовши при відомому  $t = [t_1, t_2, \dots, t_n]$  за формулою (2) значення  $r = [r_1, r_2, \dots, r_n]$ , просто побудувати вектор  $r_1 = r(1:n-1)$ , який включає елементи  $r$  від 1 до  $n-1$ , і вектор  $r_2 = r(2:n)$ , що включає елементи з другого до останнього. Різниця  $r_2$  і  $r_1$  визначить  $\Delta r$ . Аналогічно нескладно побудувати залежності  $Q_1 = Q(1:n-1)$ ,  $Q_2 = Q(2:n)$  і  $\Delta Q = Q_2 - Q_1$ . У термінах MATLAB матимемо:  $t = [t_1, t_2, \dots, t_n]$ ;  $r = 371*\sqrt{1./t}$ ;  $r1 = r(1:n-1)$ ;  $r2 = r(2:n)$ ;  $dr = r2 - r1$ ;  $P = A*(1-\exp(-b.*t))$ ;  $pP = A*b*\exp(-b.*t)$ ;  $q = P - pP$ ;  $Q = 100*q./A$ ;  $Q1 = Q(1:n-1)$ ;  $Q2 = Q(2:n)$ ;  $dQ = Q2 - Q1$ ;  $F = -dQ./dr$ ; plot (r2, F) grid on xlabel('r, mkm'); ylabel('F, %/mkm').

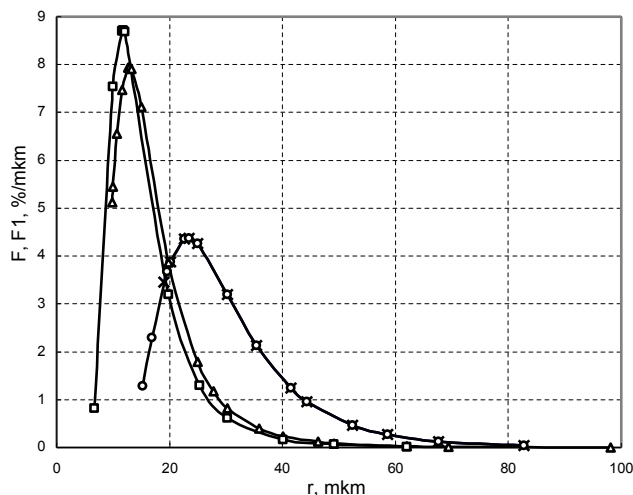
З урахуванням викладеного було досліджено фракційний склад двох разків (1 і 2) сТД. На рис. 1 наведено розподіл мас зразка 1 в часі, на рис. 2 – інтегральну криву розподілу за розміром часточок субстанції ТД ( $t=[0\ 30\ 60\ 90\ 120\ 150\ 180\ 210\ 240\ 270\ 300\ 360\ 420\ 480\ 540\ 600]$ );  $p=[0\ 29\ 49\ 57\ 64\ 70\ 76\ 80\ 83\ 86\ 88\ 90\ 91\ 92.5\ 94.5\ 95]$ ];  $P=95*(1-\exp(-0.01*t))$ ];  $\text{approx} P=0.95*\exp(-0.01*t)$ ];  $\text{proisvo } r=371*\sqrt{1./t}$ ];  $q=P-pP$ ];  $Q=q./0.95$ ];  $\text{integral fun plot}(r,Q)$  grid on xlabel('r,mkm'); ylabel('Q,%')]. На рис. 3 наведено диференціальну криву розподілу за розмірами двох зразків сТД ( $t=[0.1:10:600]$ ];  $\text{сТД } 19.01.16\ 600\text{s}$ ];  $\text{опыт } 2$ ];  $r=371*\sqrt{1./t}$ ];  $\text{мкм } r1=r(1:41)$ ];  $r2=r(2:42)$ ];  $dr=r2-r1$ ];  $r11=r(1:59)$ ];  $r21=r(2:60)$ ];  $dr2=r21-r11$ ];  $P=89*(1-\exp(-0.01*t))$ ];  $pP=0.89*\exp(-0.01*t)$ ];  $P1=95*(1-\exp(-0.01*t))$ ];



**Рис. 2.** Інтегральні криві розподілу часточок субстанції Теобону-дитіомікоциду ( $\Delta$ ) та Гентаміцину сульфату ( $\square$ ) за розмірами

$pP1=0.95*\exp(-0.01*t)$ ;  $q=P-pP$ ];  $Q=q./0.89$ ];  $Q1=Q(1:41)$ ];  $Q2=Q(2:42)$ ];  $dQ=Q2-Q1$ ];  $F=-dQ./dr$ ];  $q1=P1-pP1$ ];  $Qa=q1./0.95$ ];  $Q11=Qa(1:59)$ ];  $Q21=Qa(2:60)$ ];  $dQa=Q21-Q11$ ];  $F1=-dQa./dr2$ ]; plot (r2,F,'>',r21,F1,'\*',r21,F1,r2,F) grid on xlabel('r,mkm'); ylabel('F,%/mkm')]. Практично повна ідентичність диференціальних кривих засвідчує відсутність промахів при визначенні характеристик розподілу часточок.

Проведено седиментаційний аналіз двох зразків Гентаміцину сульфату. Визначено його щільність –  $\rho_{ГС} = 1000 \text{ кг/м}^3$ , уточнено коефіцієнт в виразі (2),  $K_{ГС} = 760 \cdot 10^{-6} \text{ м}\cdot\text{с}^{1/2}$ . Одержано інтегральні ( $t=[0\ 30\ 12800]$ );  $\% Q$  GS-2 21.01.16;  $r=760.25*\sqrt{1./t}$ ];  $\text{мкм } P=59*(1-\exp(-0.0006*t))$ ];  $pP=0.0354*\exp(-0.0006*t)$ ];  $q=P-pP$ ];  $Q=q./0.59$ ]; plot(r,Q) grid on xlabel('r,mkm');



**Рис. 3.** Диференціальні криві розподілу часочок субстанції Теобону-дитіомікоциду ( $\times$  – зразок 1,  $\circ$  – зразок 2) та Гентаміцину сульфату ( $\Delta$  – зразок 1,  $\square$  – зразок 2)

Таблиця 1. Дані для визначення ефективного радіуса часточок субстанції Теобону-дитіомікоциду

Фракція, мкм	20–29	30–39	40–49
Q, мг	87,4–42,6	42,6–20,5	20,5–10,6
m <sub>i</sub> , мг	44,8	22,1	9,9
r <sub>i</sub>	25	35	45
x <sub>i</sub>	0,58	0,29	0,13

ylabel('Q,%')) й диференціальні (t=[0.1:30:6000]; r=760.25\*sqrt(1./t); r1=r(1:199); r2=r(2:200); dr=r2-r1; t=[0.1:30: 12800]; r=760.25\*sqrt(1./t); r11=r(1:426); r21=r(2:end); dr2=r21-r11; P=63\*(1-exp(-0.00072\*t)); pP=0.04536\*exp(-0.00072\*t); P1=59\*(1-exp(-0.0006\*t)); pP1=0.0354\*exp(-0.0006\*t); q=P-pP.\*(t); Q=q./0.63; Q1=Q(1:199); Q2=Q(2:200); dQ=Q2-Q1; F=-dQ./dr; q1=P1-pP1.\*(t); Qa=q1./0.59; Q11=Qa(1:426); Q21=Qa(2:end); dQa=Q21-Q11; F1=-dQa./dr2; plot(r2,F, r21,F1) grid on xlabel('r,mkm'); ylabel('F,F1,%/mkm')) криві розподілу часточок ГС за розміром (рис. 2, 3).

З урахуванням інтегральної кривої розподілу часточок сТД було оцінено ефективний радіус r<sub>е сТД</sub> полідисперсної суміші [7]:

$$r_{e\text{сТД}} = \left( \sum_i^n x_i / r_i \right)^{-1}$$

де n – число фракцій; x<sub>i</sub> – масова частка i-тої фракції; r<sub>i</sub> – середній радіус i-ої фракції.

З означення Q = f(r) випливає, що маса i-ої фракції може бути обчислена за співвідношенням m<sub>i</sub> = (Q<sub>i</sub> – Q<sub>i+1</sub>)/0,95. У табл. 1 наведено дані, одержані з інтегральної кривої розподілу часточок сТД за розмірами (рис. 2).

$$r_{e\text{сТД}} = (0,58/25 + 0,29/35 + 0,13/45)^{-1} = 29,1 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Аналогічно аналізом інтегральної кривої розподілу часточок ГС (рис. 2, табл. 2) визначено

$$r_{e\text{ГС}} = (0,77/15 + 0,19/25 + 0,04/35)^{-1} = 16,6 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Значення, близькі до розрахованих розмірів часточок сТД і ГС, були отримані за допомогою мікроскопа Neophot 2 (Carl Zeiss об'єктив, окуляр 25x, трансфокатор 8x).

Досвід виготовлення мазі ТД показав важливість урахування загрози розшарування суспензії. Так, свого часу в лабораторних умовах було виготовлено ~ 300 г 5 %-ної мазі ТД і розфасовано по баночках. Рівень мазі становив 25–30 мм. У результаті перевірки вмісту в мазі ТД через кілька годин виявлено, що верхні шари практично вільні від Теобону-дитіомікоциду, а концентрація діючої речовини в нижніх шарах становить 7–8 %. Очевидно, що це питання актуальне і для виробництва комбінованого препарату ТД з ГС.

Найбільша загроза розшарування існує при фасуванні за відсутності перемішування. Приймавши, що щільність часточок незмінна, густина основи ρ<sub>0</sub> в діапазоні температур 45–70 °С змінюється на 2–3 % і ста-

Таблиця 2. Дані для визначення ефективного радіуса часточок Гентаміцину сульфату

Фракція, мкм	10–19	20–29	30–39
Q, мг	49,4–12,4	12,4–3,3	3,3–1,2
m <sub>i</sub> , мг	37,0	9,1	2,1
r <sub>i</sub>	15	25	35
x <sub>i</sub>	0,77	0,19	0,04

новить 830 кг/м<sup>3</sup>, було досліджено залежність критерію Архімеда Ar = d<sup>3</sup>(ρ – ρ<sub>0</sub>)ρ<sub>0</sub>g/μ<sub>0</sub><sup>2</sup> від температури (μ<sub>0</sub> = 1,453 · 10<sup>-11</sup> exp(6948,44/T) [4]).

Максимальні (при 70 °С) значення критерію Ar – 14,9 · 10<sup>-3</sup> і 0,609 · 10<sup>-3</sup> для сТД і ГС відповідно. Значення критерію Рейнольдса (Re = Ar/18) – 0,828 · 10<sup>-3</sup> і 0,034 · 10<sup>-3</sup>. Режим осадження – ламінарний (Ar < 0,3; Re < 0,2 [7]).

Виходячи з відомого виразу для розрахунку швидкості осадження часточок при ламінарному режимі [7] W = d<sup>2</sup>(ρ – ρ<sub>0</sub>)g/18μ<sub>0</sub>, визначено залежності швидкостей осадження часточок сТД та ГС. Як впливає з рис. 4, часточки сТД і ГС потрібно подрібнювати, оскільки навіть за температури 45 °С за час фасування (3 год) вони пройдуть відповідно L<sub>сТД</sub> = 340 мм, L<sub>ГС</sub> = 25 мм. Суспензія розшарується. В першу чергу необхідно подрібнювати часточки сТД. Згідно із залежністю L'<sub>сТД</sub> = L<sub>сТД</sub>(d<sub>1</sub>/d<sub>сТД</sub>)<sup>2</sup> = 340(10 · 10<sup>-6</sup>/58,2 · 10<sup>-6</sup>)<sup>2</sup>, зменшення розміру часточок до ~10 мкм за температури фасування 45–50 °С і відсутності перемішування сприятиме скороченню шляху їх осадження до 14 мм – відстань, яку можна розглядати як цілком прийнятну.

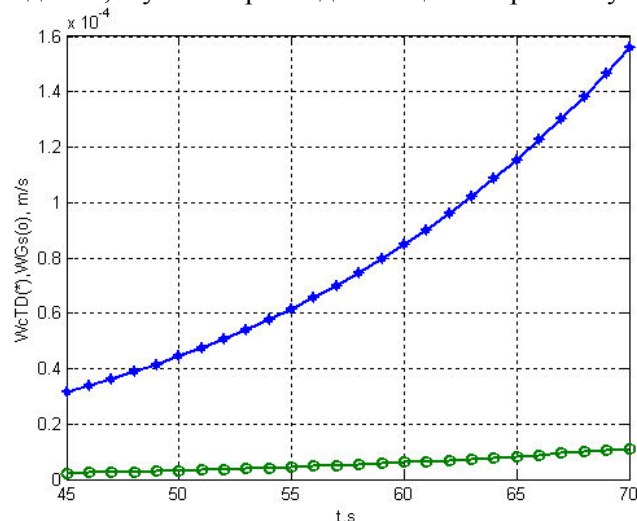
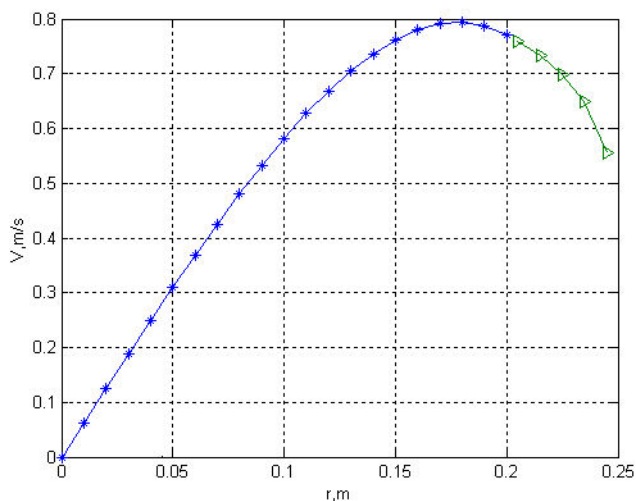


Рис. 4. Залежність швидкості осадження часточок субстанції Теобону-дитіомікоциду (\*) і Гентаміцину сульфату (O) (dcTD=58.2e-6; dGs=33.2e-6; rcTD=1600; rGs=1000; ro=830; g=9.81; t=45:70 mu=(1.453e-11)\*exp(6948.44/(273+t)) WcTD=(58.2e-6^2)\*770/18\* g/mu WGs=(33.2e-6^2)\*170/18\*(g/mu) plot(t,WcTD,\*-',t,WGs,o-') grid on xlabel('t,s'); ylabel('WcTD(\*), WGs(o), m/s'))



**Рис. 5.** Окружна швидкість реакційної суміші при перемішуванні (\* –  $0 \leq r \leq d_m/2$ ;  $\triangle$  –  $d_m/2 \leq r \leq D/2$ ) ( $r=0:0.01:0.205$ ;  $d_m=0.41$ ;  $V=2\pi r \cdot \psi_1 \cdot (-0.19 \cdot (2 \cdot r/0.41)^3 - 0.22 \cdot (2 \cdot r/0.41)^2 + 1)$ ;  $r1=0.205:0.01:0.25$ ;  $V1=0.76 \cdot ((0.5 - 2 \cdot r1)/0.09)^{0.1429}$ ;  $\text{plot}(r,V,'*-',r1,V1,'>-')$ ;  $\text{grid on}$  xlabel('r,m') ylabel('V,m/s'))

Серйозні проблеми можуть виникнути і на стадії завантаження вихідних компонентів. Слід особливо підкреслити неприпустимість одночасного завантаження нерозплавленої основи і діючих речовин комбінованого лікарського засобу з наступним багатогодинним, практично безконтрольним (складно встановити момент переходу вазеліну в рідину) плавленням основи при 50–60 °С. За період плавлення вазеліну цілком ймовірно розшарування вихідної суміші, усунення якого потребує значних часу та енергії. Так, гомогенізація реакційної суміші, тверда фаза якої випала в осад, в умовах ДП “ЕЗМП ІБОНХ НАН України” сягала 5–10 год. Було розроблено процедуру [5] запобігання розшаруванню суспензії.

На прикладі обладнання ДП “ЕЗМП ІБОНХ НАН України” проаналізовано гідродинамічну обстановку в ході виготовлення мазі ТД з ГС. З урахуванням результатів обстеження реактора-змішувача [4] і рекомендацій [8], визначено, що для рамної мішалки коефіцієнт опору становить  $\xi_m = 1,28$ ; діаметр апарата  $D = 0,50$  м; діаметр мішалки  $d_m = 0,41$  м;  $\Gamma_D = D/d_m = 1,22$ ; висота заповнення  $H = 0,24$  м;  $Z_m = 1$ ; частота обертання мішалки  $n = 1$  с<sup>-1</sup>. Проаналізовано фізичні властивості реакційної суміші як двофазного середовища. При цьому наявністю ГС нехтували – його вміст складає 0,001 маси мазі (в 50 разів менший за вміст сГД). Для розрахунку об’ємної долі дисперсної фази  $\phi = V_\phi / (V_\phi + V_c)$ , де  $V_\phi$  і  $V_c$  – відповідно об’єми дисперсної фази і дисперсійного середовища, виходили з того, що в 0,1 кг мазі міститься  $5 \cdot 10^{-3}$  кг сГД і вона займає об’єм  $V_\phi = 5 \cdot 10^{-3} / 1600 = 3,12 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Відповідно маса дисперсійного середовища дорівнює  $95 \cdot 10^{-3}$  кг сГД і  $V_c = 95 \cdot 10^{-3} / 830 = 1,14 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>. Остаточо знайшли, що  $\phi = 3,12 \cdot 10^{-6} / (3,12 \cdot 10^{-6} + 1,14 \cdot 10^{-4}) = 0,0267$ . Динаміч-

ну в’язкість та щільність суміші обчислювали відповідно за виразами  $\mu_1 = \mu(1 + 2,5\phi) = \mu(1 + 2,5 \cdot 0,0267)$  та  $\rho_1 = \phi\rho_0 + (1-\phi)\rho_0 = 850$ . З урахуванням того, що  $\mu_1 = 1,07\mu$ ,  $\rho_1 = 1,024\rho_0$ , а параметри основи залежно від партії вазеліну можуть змінюватись на 20–30 %, було прийнято, що щільність середовища при 60 °С  $\rho_0 = 830$  кг/м<sup>3</sup>; динамічна в’язкість при 60 °С  $\mu = 0,0168$  Па·с; об’єм реакційної маси  $V = 0,0388$  м<sup>3</sup>.

Відомо [8], що окружна швидкість реакційної суміші визначається за співвідношеннями

$$V = 2\pi r \left[ \psi_1 \left( \frac{2r}{d_m} \right)^3 + \psi_2 \left( \frac{2r}{d_m} \right)^2 + 1 \right] \quad \text{при } 0 \leq r \leq d_m/2; \quad (3)$$

$$V = \pi n d_m (\psi_1 + \psi_2 + 1) \left( \frac{D - 2r}{D - d_m} \right)^{1/7} \quad \text{при } d_m/2 \leq r \leq D/2,$$

у даному разі  $r$  – поточне значення радіуса мішалки.

Коефіцієнт  $\psi_1$  є складною функцією низки параметрів і визначальним для розв’язання системи рівнянь (3). Користуючись рекомендаціями [8], було знайдено  $\phi = 8N/D + 1 = 8 \cdot 0,24 / 0,5 + 1 = 4,84$ ; число Рейнольдса  $Re_{cl} = n d_m^2 \rho / \mu = 1 \cdot 0,41^2 \cdot 830 / 0,0168 = 8305$ ; параметр гідралічного опору  $E = \phi / (\xi_m \cdot Z_m \cdot Re_{cl}^{0,25}) = 4,84 / (1,28 \cdot 1 \cdot 8305^{0,25}) = 0,4$ , звідки знайшли  $\psi_1 = -0,122$ ,  $U_1 = 0,45$ ,  $U_2 = 1,27$  і  $\psi_2 = -U_1 - U_2 \cdot \psi_1 = -0,45 - 1,27(-0,122) = -0,295$ .

Отже, система рівнянь (3) набула вигляду

$$V = 2\pi r \left[ -0,122 \left( \frac{2r}{0,41} \right)^3 - 0,295 \left( \frac{2r}{0,41} \right)^2 + 1 \right],$$

при  $0 \leq r \leq 0,205$ ;

$$V = \pi \cdot 1 \cdot 0,41 (-0,122 - 0,295 + 1) \left( \frac{0,5 - 2r}{0,5 - 0,41} \right)^{1/7},$$

при  $0,205 \leq r \leq 0,41$ .

Залежність окружної швидкості реакційної суміші наведено на рис. 5. Відомий спосіб [9] визначення середньої швидкості потоку за виразом

$$V_{\text{ср}} = 4,35 n d_m \sqrt{Z_m \xi_m / (\Gamma_D^2 \phi)} = 4,35 \cdot 1 \cdot 0,41 \sqrt{1 \cdot 1,28 / (1,22^2 \cdot 3,24)} = 0,92 \text{ м/с}$$

дав результат, що якісно збігався з оцінкою середньої швидкості, яка згідно з рис. 5,  $\sim 0,7$  м/с.

За рекомендаціями [8] було визначено параметр  $B = f(\psi_1) = 10,8$  і розраховано глибину воронки  $h_b = B n^2 d_m^2 / 2g = 10,8 \cdot 1^2 \cdot 0,41^2 / (2 \cdot 9,81) = 0,092$  м.

Відомо [9], що при турбулентному перемішуванні можна визначити дві концентричні зони, характеристиками перенесення речовин є циркуляційна витрата  $q$  та коефіцієнти турбулентного перенесення  $D_1$  та  $D_2$ .

Визначено простір швидкостей  $m = 1 + \psi_1 + \psi_2 = 1 - 0,122 - 0,295 = 0,583$ ; циркуляційну витрату  $q = 0,033 n d_m^2 = 0,033 \cdot 1 \cdot 0,41^2 = 0,00227$ ; відносний радіус межі зон  $r_m = 0,83$ ; параметри  $j = 1,57 n d_m^2 = 1,57 \cdot 1 \cdot 0,41^2 = 0,264$ ;  $E_1 = 0,36$ ,  $E_2 = 0,012$  і коефіцієн-

ти турбулентного перенесення в центральній  $D_1 = jE_1 = 0,095$  і периферійній  $D_2 = jE_2 = 0,0032$  зонах, проаналізовано розподіл часточок по висоті реакційного апарата:

$$\Delta X = (X_{\max} - X_{\min})/X_{\text{cp}} = 1 - \exp(-Pe).$$

Значення критерію  $Pe$  визначали за умов осадження часточок при перемішуванні. Для часточок субстанції ТД

$$W_{\text{ч}} = 1,15 \sqrt{d_e (\rho - \rho_0) g / \rho_0} =$$

$$= 1,15 \sqrt{58,2 \cdot 10^{-6} (1600 - 830) 9,81 / 830} = 0,0265 ;$$

$$Pe = W_{\text{ч}} H / D_2 = 0,0265 \cdot 0,24 / 0,00283 = 2,25; \Delta X = 1 - \exp(-2,25) = 0,9.$$

Для часточок Гентаміцину сульфату знайшли  $W_{\text{ч}} = 0,0094$ ;  $Pe = 0,705$ ;  $\Delta X = 0,505$ .

Згідно з отриманими результатами, перемішування вихідної суміші рамною мішалкою може призводити до істотного розподілу часточок по висоті змішувача і не є раціональним при виготовленні мазі ТД з ГС.

Проаналізовано процес змішування з використанням відкритої турбінної мішалки, що має діаметр  $d_m^T = 0,125$  м і обертається зі швидкістю  $n^T = 30$  1/с. Аналогічно викладеному вище визначили

$$\varphi^T = 4,84; Re_{\text{ш}}^T = 30 \cdot 0,125^2 \cdot 830 / 0,0168 = 23158;$$

$$E^T = 4,84 / (8,4 \cdot 1 \cdot 23158^{0,25}) = 0,0467;$$

$$\psi_1^T = -0,1; \psi_2^T = -0,375; m = 1 - 0,1 - 0,375 = 0,525;$$

швидкість потоку  $q^T = K_2 n (d_m^T)^3 \exp(6,9m) = 0,013 \cdot 30 \cdot 0,125^3 \exp(6,9 \cdot 0,525) = 0,00285$ ; відносний радіус розмежування зон  $r_m = 0,81$ ; параметри  $E_1^T = 0,35$ ;  $j^T = 1,57 \cdot 30 \cdot 0,125^2 = 0,736$ ;  $E_2^T = 0,2$ ; коефіцієнти турбулентного перенесення  $D_1^T = j^T \cdot E_1^T = 0,258$  та  $D_2 = j^T \cdot E_2^T = 0,147$ .

За отриманими даними визначили ступінь неоднорідності розподілу часточок ТД

$$Pe^T = W_{\text{ч}} H / D_2 = 0,0265 \cdot 0,24 / 0,147 = 0,0433$$

$$\Delta X^T = 1 - \exp(-Pe^T) = 1 - \exp(-0,0433) = 0,0424$$

та ГС

$$Pe^T = 0,0094 \cdot 0,24 / 0,147 = 0,0153$$

$$\Delta X^T = 1 - \exp(-Pe^T) = 1 - \exp(-0,0153) = 0,0152.$$

Таким чином, використання турбінної мішалки забезпечує високу однорідність суспензії. Визначено витрату потужності на перемішування турбінною мішалкою. Керуючись рекомендаціями [9], знайшли коефіцієнт  $k_1 = f(\psi_1^T)$ , число  $K_N = 2$  і  $N = k_N \cdot \rho \cdot (n^T)^3 \cdot (d_m^T)^5 = 2 \cdot 830 \cdot 30^3 \cdot 0,125^5 = 1,337$  кВт.

З урахуванням того, що ГС практично не змінює теплофізичних характеристик суміші ТД з вазеліном, в якості математичних моделей стаціонарних та нестационарних режимів реактора-змішувача, засад автоматичного керування ним можна використовувати раніше запропоновані нами вирази [4].

Проведені дослідження свідчать, що навіть за відсутності сучасного вискоефективного обладнання комбіновану мазь ТД з ГС може виробляти з використанням реактора з турбінною мішалкою, роторно-пульсаційного апарата і тубонаповнювача УРО62К. Зазначене має безумовну актуальність з огляду на скрутний економічний стан України, відкриває перспективу виробництва комплексної мазі ТД з ГС навіть на підприємствах із ненайсучаснішим обладнанням. Безумовно, зазвичай виправдане використання вископродуктивного обладнання (наприклад, гомогенізатора "Master Plant", тубонаповнювача PL50TP або Unipac 20100).

1. Омельчук С.Т., Шкарапута Л.М., Пельо І.М., Тищенко Л.О., Степаненко В.І., Цехмістер Я.В., Шевченко Л.А., Благая А.В., *Довкілля та здоров'я*, 2015, (2), 67–72.

2. Степаненко В.І., Шкарапута Л.М., Наумова Л.О., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А., Цехмістер Я.В., Кухар В.П., Голіков В.А., *Пат. України на корисну модель № 117961*. Заявл. 24.02.2017; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13.

3. Степаненко В.І., Шкарапута Л.М., Наумова Л.О., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А., Цехмістер Я.В., Кухар В.П., Голіков В.А., *Укр. журн. дерматології, венерології, косметології*, 2017, (2 (65)), 65–69.

4. Шкарапута Л.Н., Тищенко Л.А., Шевченко Л.А., Манойло А.М., *Каталіз і нефтехімія*, 2014, (23), 55–62.

5. Шкарапута Л.М., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А., Кухар В.П., *Пат. України № 108310*. Заявл. 02.12.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7.

6. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А., *Коллоидная химия*, Москва, Высш. шк., 2004.

7. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А., *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии*, Ленинград, Химия, 1987.

8. Руководящий технический материал. Аппараты с перемешивающими устройствами вертикальные. Метод расчета РТМ 26-01-90-76.

9. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М., *Перемешивание в жидких средах. Физические основы и инженерные методы расчета*, Ленинград, Химия, 1984.

Надійшла до редакції 03.11.2017



## Технология мази Теобона-дитиомикоцида с Гентамицина сульфатом

*Л.Н. Шкарапута, Л.А. Тищенко, Л.А. Шевченко*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев-94, вул. Мурманская, 1; тел.: 559-66-47*

Разработан алгоритм расчета распределения по размеру частиц субстанции Теобона-дитиомикоцида и Гентамицина сульфата, определены их эффективные диаметры, исследован процесс расслоения смеси действующих веществ с основой. Разработаны научные основы производства, сформулированы условия рационального получения мази Теобона-дитиомикоцида с Гентамицина сульфатом.

## The technology of Teobon-dithiomycocid ointment with Gentamicin sulfate

*L.M. Shkaraputa, L.O. Tyshchenko, L.A. Shevchenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel.: (044) 559-66-47*

The algorithm for calculating the particle size distribution of Teobon-dithiomycocide substance and Gentamicin sulfate has been developed, their effective diameters have been determined, the process of layering of mixture of the active substance with the base has been investigated. The scientific bases for production have been developed, the conditions for rational preparation of Teobon-dithiomycocide ointment with Gentamicin sulfate have been formulated.

## Скринінгова оцінка методом дериватографії вмісту нанорозмірних сферичних карбонових кластерів в продуктах високочастотного електророзрядного синтезу з газової сировини

Я.О. Березницький, В.С. Пилявський, Є.В. Полункін, Є.В. Шелудько

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська 1; тел.:(044) 559-71-81

Методом електророзрядного високочастотного синтезу напрацьована партія карбонових нанокластерів. Проведено фракціонування сфероїдальних багатошарових наноматеріалів екстракцією розчинниками. Методами ІЧ-спектроскопії, атомно-силової мікроскопії та дериватографії проаналізовано виділену фракцію наноматеріалу та встановлено, що вміст нанорозмірної фракції (5–30 нм) карбонових кластерів в продукті синтезу складає близько 40 %; взаємодія фракціонованого карбонового наноматеріалу з киснем повітря відбувається раніш, ніж аналогічна взаємодія синтезованого сумішевого порошку; обґрунтовано, що наявність карбонових нанокластерів в моторних паливах не призводить до відкладень цього матеріалу на деталях двигунів.

Синтез нових форм карбонових наноматеріалів та дослідження можливостей застосування їх у різних галузях науки і техніки є актуальним напрямком роботи багатьох наукових колективів світу [1–5].

Процеси отримання будь-яких ультрадисперсних матеріалів пов'язані з великими матеріальними витратами. Тому винятковий інтерес мають ті напрямки використання нанорозмірних матеріалів, в яких для досягнення значимих результатів (макроефектів) достатньо мінімальних доз нанокластерів.

Дослідження можливостей керування процесами окиснення полярних та неполярних компонентів рідких моторних палив молекулярним киснем за допомогою введення в рідину мінімальних доз (менше 0,01 % мас.) нанорозмірних частинок проводили з використанням синтезованих у відділі карбонових наночастинок сфероїдальної багатошарової будови.

Для ретельних лабораторних, а також коректних стендових і моторних досліджень впливу карбонових багатосферичних нанокластерів на експлуатаційні властивості моторних рідких палив було синтезовано в ідентичних умовах збільшену партію таких наноматеріалів (у кількості 0,2 кг). Ця кількість продукту достатня для поліпшення експлуатаційних характеристик більше ніж 100 т бензину або дизельного палива.

Наноматеріал у вигляді багатошарових сфероїдальних карбонових кластерів – оніонів (CNOs) було напрацьовано нами високочастотним розрядно-імпульсним синтезом на створеній установці (фото та принципова схема наведені на рис. 1) з використанням електродів з вольфраму та карбону.

Електророзрядний синтез карбонових нанокластерів проводили в середовищі пропан-бутану при атмо-

ферному або незначно підвищеному тиску в такому діапазоні параметрів: імпульсна напруга на виході генератора 6–10 кВ; частота слідування імпульсів вихідної напруги від 1 до 100 кГц.

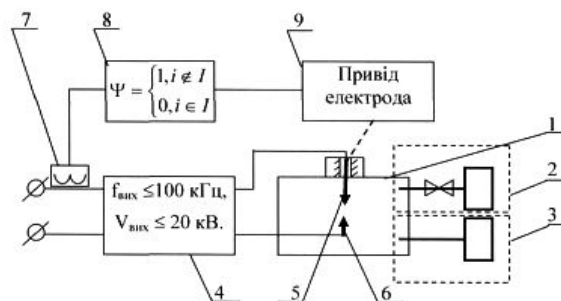
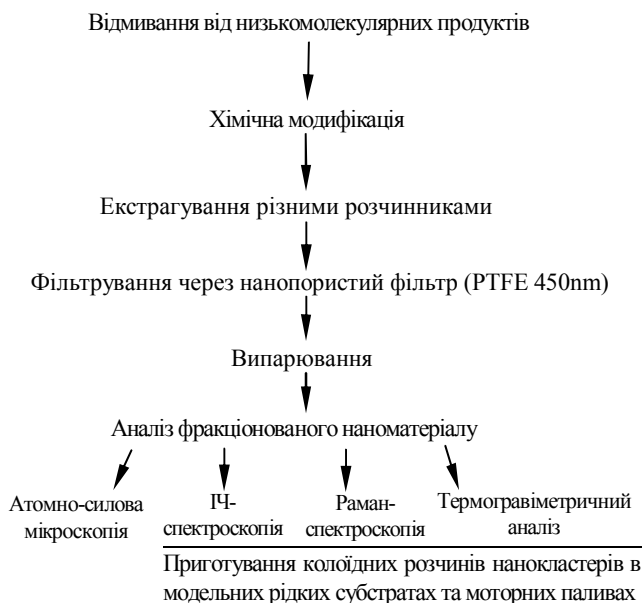


Рис. 1. Загальний вигляд та принципова схема установки для високочастотного електророзрядного синтезу нанокарбонових матеріалів з газової сировини: 1 – реактор; 2, 3 – системи підведення реагентів (вуглеводневих газів); 4 – високочастотне джерело змінного струму високої частоти; 5 і 6 – електроди; 7 і 8 – прилади для регулювання напруги та частоти струму; 9 – привід зближення електродів

### Стадії виділення наноіонів з продукту синтезу та підготовки зразків для аналізу і використання в складі палив



**Рис. 2.** Стадії виділення карбонових нанокластерів для аналізу та досліджень їхнього впливу на експлуатаційні властивості моторних палив

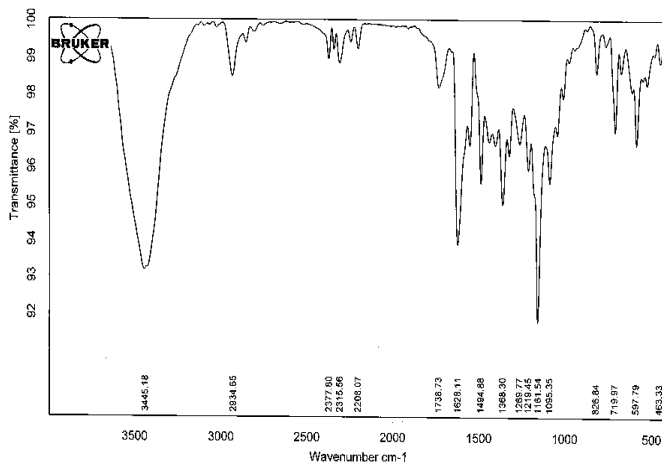
В результаті синтезу було отримано порошок вуглецьвмісного матеріалу чорного кольору (сажа). Вихід цього продукту складав 50 % від маси газової сировини. Продуктивність створеної установки досягала 8 грамів продукту за годину.

Виділення та фракціонування за розмірами наночастинок сфероїдальних карбонових кластерів проводили шляхом екстрагування їх з отриманого продукту різними розчинниками (етанол, толуол, N-метилпірролідон, хлорбензол та ін.).

Загальна схема виділення цільового наноматеріалу – карбонових іонів з твердої вуглецевої суміші, яка є продуктом електродугового синтезу з газової сировини, наведена на рис. 2.

Хімічну модифікацію поверхні отриманих вуглецевих нанокластерів (бромовання) проводили при кімнатній температурі (20 °C) в надлишку рідкого броду. Після цього відганяли залишковий бром, осад розчиняли в етанолі та відфільтрували. За результатами хімічного аналізу вміст броду в синтезованому продукті становив від 24,5 до 55 % мас. в залежності від умов синтезу.

Фторовані вуглецеві нанокластери було отримано нами вперше високочастотним газоразрядним методом з використанням у якості вихідної сировини фреона (тетрафторетан  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ ). Утворення хімічного зв'язку фтору з вуглецевим скелетом нанокластерів було підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії за наявністю характеристичної інтенсивної смуги поглинання при  $1160 \text{ cm}^{-1}$ , яка характерна для валентних ко-

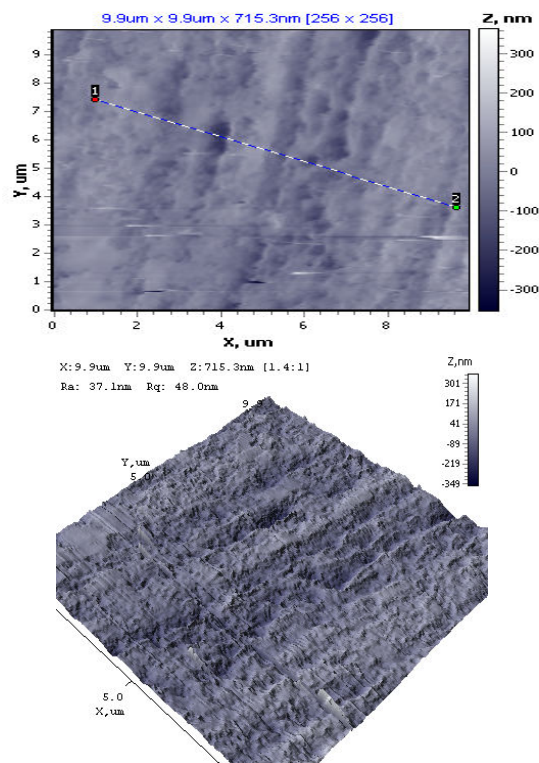


**Рис. 3.** ІЧ-спектр зразку фторованих сфероїдальних карбонових іонів

ливань зв'язку C–F (рис. 3) [6, 7].

Розміри та топографію окремих наночастинок, а також особливості асоціації їх у великі агрегати вивчали методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) на NT-206.

Зображення поверхні вуглецевих структур після випаровування їх із спиртових суспензій були отримані у статичному режимі при швидкості сканування 10 мкм/с у площині X–Y. Результати атомно-силової мікроскопії порошку сумішевого вуглецевого продукту синтезу та виділеної з нього нанорозмірної фракції карбонових кластерів наведено на рис. 4, 5.



**Рис. 4.** АСМ-зображення плівки на поверхні скла, яка утворюється з суспензії сумішевого вуглецевого порошку продукту синтезу

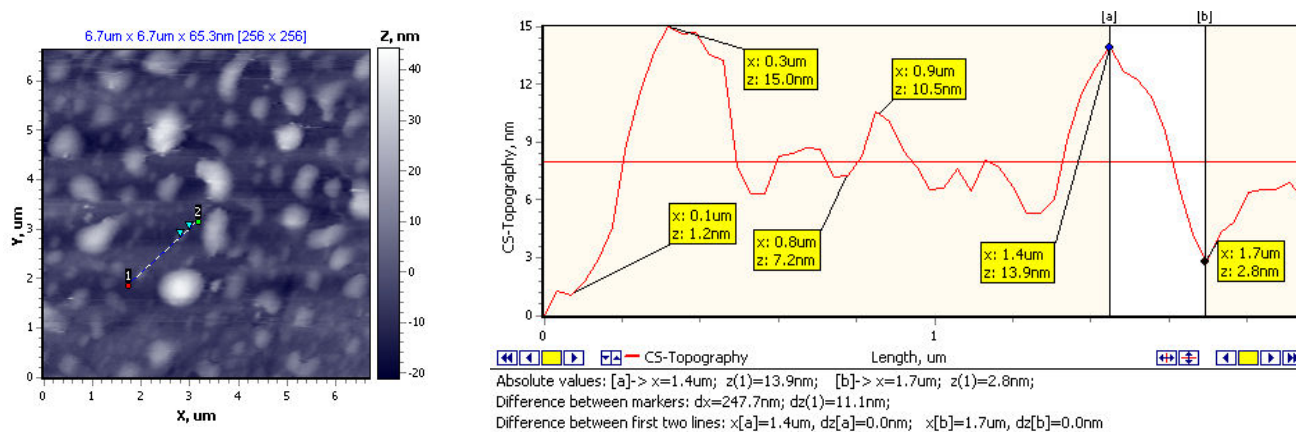


Рис. 5. Топографія та розміри фракціонованих нанокластерів, отриманих методом екстракції етанолом з сумішевого вуглецевого продукту синтезу

Згідно цих результатів при випаровуванні суспензії продукту синтезу на склі спостерігається суцільна плівка, а при випаровуванні екстракту фракціонованого наноматеріалу – окремі наночастинки розмірами від декількох до десятків нанометрів (в переважній більшості 5–30 нм).

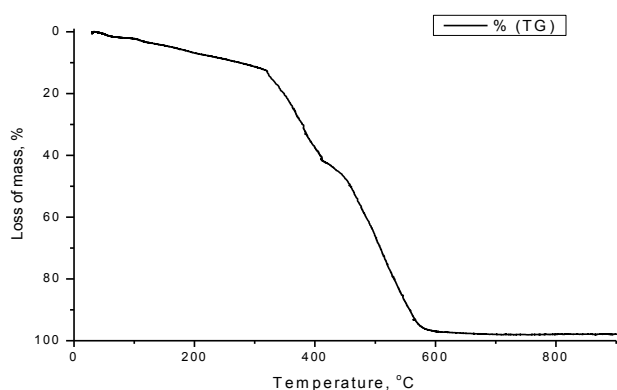
Диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ДТГ) аналізи різних сумішевих сполук є досить простими та відомими методами для скринінгової ідентифікації компонентів складних сумішевих матеріалів, зокрема, мінералів гірських порід, а також визначення складу полімінеральних природних сумішей та їх мономінеральних фракцій [8].

З метою визначення перспективності використання цих методів для експресної оцінки вмісту нанорозмірних сфероїдальних карбонівих кластерів в отриманій нами суміші матеріалу синтезу (сажі) та якості процесу фракціонування (виділення цільового продукту з синтезованого порошку) на даному етапі виконання проекту було проведено порівняльні ДТА та ДТГ аналізи порошків вихідного продукту синтезу (сажі) та екстрагованих з нього розчинниками дрібнодисперсних фракцій.

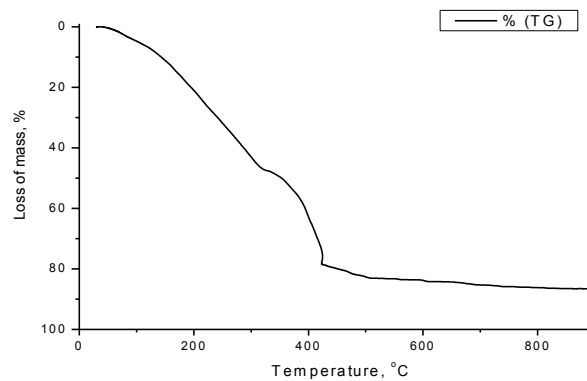
Нагрів зразків проводили на комп'ютерному дериватографі (фірма "МОН", Угорщина) до 1000 °C в атмосфері повітря. Режим нагріву був лінійний зі швидкістю 10 °C за хвилину. Маса зразків складала 50 мг, нагрів проводили у відкритих корундових тиглях циліндричної форми для вільного доступу повітря. У якості еталонного зразка використовували оксид алюмінію. В процесі нагріву фіксували зміну маси зразків (крива ТГ), швидкість зміни маси (крива ДТГ), температури (крива Т), швидкість зміни температури (крива ДТА) в залежності від часу нагріву.

На рис. 5, 6 наведено результати термічних аналізів для зразків: А – синтезованого бромованого карбонівого матеріалу (сажі) і Б – екстрагованої з цього сумішевого порошку етанолом фракції наночастинок (середній розмір яких згідно результатів атомно-силової мікроскопії знаходився в діапазоні від 5 до 30 нм).

Згідно даних (рис. 6) для сумішевого продукту синтезу (крива А), спочатку зі збільшенням температури в діапазоні 20–350 °C спостерігається повільна незначна втрата маси вихідного порошку (до 10 % від початкової маси). Потім в діапазоні температур 350–420 °C

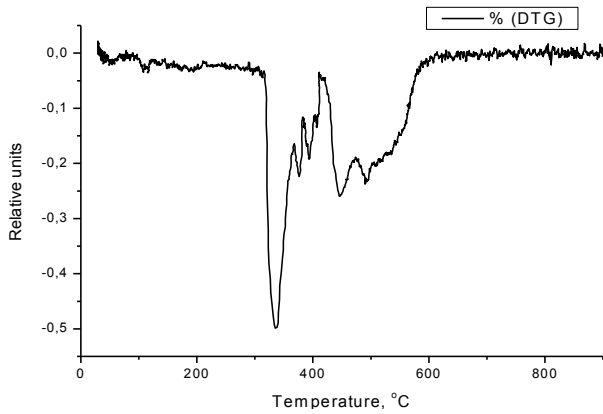


А – сумішевий продукт синтезу (сажа)

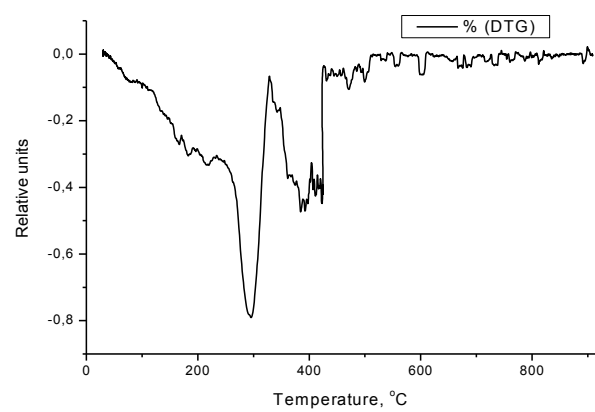


Б – екстрагована етанолом фракція нанокарбонівого матеріалу (оніони)

Рис. 6. Зменшення маси зразків при нагріванні в атмосфері повітря: А – вихідного продукту синтезу, Б – екстрагованої фракції наночастинок



А – сумішевий продукт синтезу (сажа)



Б – екстрагована фракція нанокарбонового матеріалу

Рис. 7. Швидкості зміни маси зразків в залежності від часу нагріву

відбувається більш стрімке зменшення маси зразка (втрата маси досягає 40 %). Друге суттєве падіння маси зразка має місце в температурному інтервалі 450–600 °С. В кінці цього діапазону температур втрата маси досягає 95 % внаслідок окиснення порошку киснем повітря з утворенням газоподібних речовин та випаровуванням їх з тигля.

При нагріванні наночастинок карбонових кластерів екстрагованих етанолом (рис. 6, крива Б) втрата маси відбувається більш інтенсивно та рівномірно в діапазоні температур 20–420 °С і вже при температурі 420 °С досягає 80 % від початкової маси. При подальшому нагріванні в діапазоні температур 420–900 °С маса зразка практично не змінюється, при цьому маса залишку порошку складає близько 20 % від вихідної маси.

Відмінності процесів термоокиснення киснем повітря сумішевого продукту синтезу і відібраної за допомогою екстрагування розчинниками нанорозмірної фракції ще більш помітно на кривих ДТГ та ДТА аналізів (рис. 7, 8).

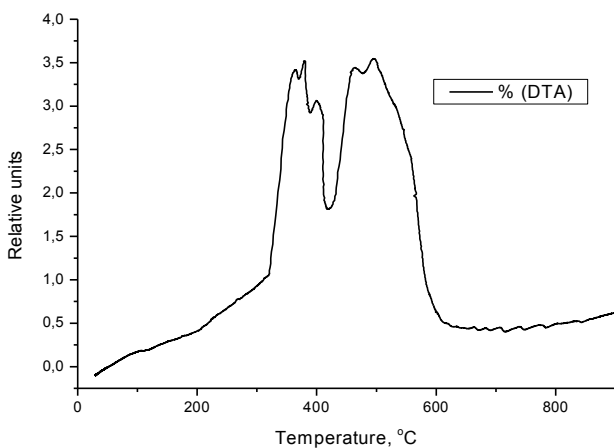
Максимальна швидкість втрати маси на кривій ДТГ для зразка А (сумішевий продукт синтезу) спостеріга-

ється при температурі близько 350 °С, а при подальшому підвищенні температури в діапазоні температур 450–600 °С було зафіксовано другий дуже розтягнутий пік на цій кривій.

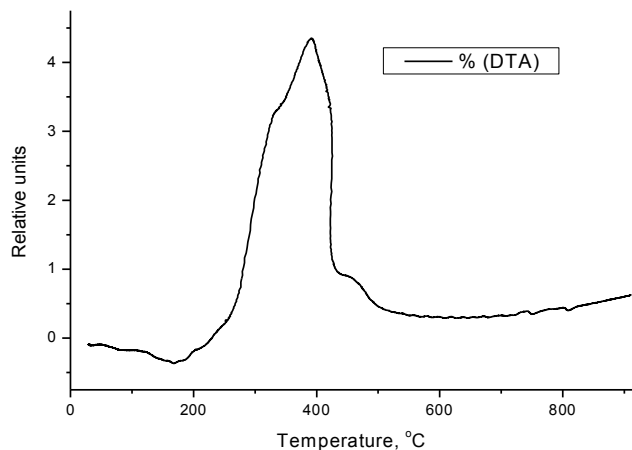
Для зразка Б (наноматеріал, який виділено з сумішевого продукту) екстремальне значення швидкості втрати маси при нагріванні знайдено при менших температурах (близько 300 °С). Другий пік на цій залежності має значно вужчі розміри та, відповідно, спостерігається при менших температурах (350–450 °С).

Взаємодія вуглецю з молекулами кисню відбувається переважно на поверхні порошоків досліджених зразків вуглецевих матеріалів. На процес взаємодії кисню повітря з вуглецем на поверхнях сумішевого порошку та нанорозмірних кластерів впливає нестаціонарність характеру міжфазного теплообміну, внаслідок чого температура на поверхні різних за розмірами частинок (контактуючих з газовою фазою) відрізняється від середньої температури газового середовища [9].

Встановлені нами значні відмінності в термоокисненні киснем повітря сумішевого продукту синтезу та нанорозмірної фракції цього матеріалу обумовлено, на



А – сумішевий продукт синтезу (сажа)



Б – екстрагована фракція наночастинок

Рис. 8. Швидкості зміни температури зразків в залежності від часу нагріву

нашу думку, як дифузійними обмеженнями (блокуванням доступу кисню до внутрішніх шарів), так і затримкою (гальмуванням) нагріву внутрішніх об'ємів в більш масивних зернах сумішевого матеріалу в порівнянні з нагрівом менших за розмірами наночастинок карбонових кластерів. В останніх інтенсивна взаємодія починається раніш (при менших значеннях середньої температури об'ємної газової фази в тиглях).

Найбільш яскраво відмінність процесів термоокиснення киснем повітря сумішевого вуглецевого матеріалу (зразок А) та виділеної з нього нанорозмірної фракції карбонових сфероїдальних кластерів (зразок Б) помітно на кривих ДТА (швидкості зміни температури зразків з часом нагріву), які наведено на рис. 8. На цих залежностях для сумішевого продукту (крива А) спостерігається два окремих розтягнутих екзотермічних піки з наявністю на кожному з крил декількох максимумів. При цьому екстремальне значення першого піку знаходиться при температурі 350 °С, а, відповідно, другого – при 500 °С.

Для фракціонованого наноматеріалу (зразок Б) на аналогічній залежності спостерігається тільки один виразний екзотермічний пік в діапазоні температур 350–450 °С з екстремальним значенням при 400 °С.

На підставі аналізу результатів проведених досліджень та встановлених нами відмінностей процесів термоокиснення сумішевого вуглецевого продукту синтезу і виділеної з нього нанорозмірної фракції карбонових сфероїдальних кластерів можна зробити такі висновки:

- вміст фракції нанокарбонових кластерів в продукті синтезу складає близько 40 %;
- взаємодія карбонового наноматеріалу з киснем відбувається за нижчих температур ніж аналогічна взаємодія основної маси синтезованого порошку сумішевого матеріалу;
- додавання карбонового наноматеріалу в моторні палива не може призвести до збільшення відкладень на деталях двигунів або на каталізаторах допалювання сучасних автомобілів оскільки такі доданки згоряють при температурі, що нижча за робочу температуру газоповітряної суміші в камері згоряння двигунів.

### Висновки

1. Отримані нами дані дозволяють визнати методи дериватографії придатними для скринінгової оцінки вмісту нанорозмірних оніонів в сумішевому продукті високочастотного електророзрядного синтезу нанокарбонових матеріалів з газової сировини та для експрес-аналізу якості виділення цільового продукту з синтезованої суміші.

2. Результати цих досліджень дозволяють рекомендувати карбонові багатосфероїдальні нанокластери для використання без негативних наслідків в якості присадок для поліпшення експлуатаційних властивостей рідких моторних палив (бензинів, дизельного, реактивного та ракетного палив тощо).

1. Zhou J., Shen Z., Hou S., *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 3237–3241.
2. Delgado J.L., Herranz M.A., Marti N.J., *Mater. Chem.*, 2008, (18), 1417–1426.
3. McDonough J.K., Gogotsi Yu., *Carbon Onions: Synth. and Electrochem. Appl. // Interface*, 2013, **2** (3), 61–67.
4. Wepasnick K.A., Smith B.A., Bitter J.L. et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 1003–1014.
5. Zhang Ch., Li J., Liu E. et al., *Carbon*, 2012, **50** (10), 3513–3521.
6. Беллами Л., *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Москва, ИЛ, 1963.
7. Кросс А., *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию*, Москва, ИЛ, 1961.
8. Маркосян С.М., Маркосян С.М., Анциферова С.А., Тимошенко Л.И., *Современные проблемы науки и образования*, 2014, (3), 32–45.
9. Авдеев К. А., Фролов Ф. С., Фролов С. М., *Химическая физика*, 2006, **25** (11), 17–24.

Надійшла до редакції 17.11.2017

## Скрининговая оценка методом дериватографии содержания наноразмерных сферических карбоновых кластеров в продуктах высокочастотного электроразрядного синтеза из газового сырья

*Я.А. Березницкий, В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Е.В. Шелудько*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская 1; тел.: (044) 559-71-81*

Методом электроразрядного высокочастотного синтеза наработана партия углеродных нанокластеров. Проведено фракционирование сфероидальных многослойных наноматериалов экстракцией растворителями. Методами ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и дериватографии проанализирована выделенная фракция наноматериала и установлено, что содержание наноразмерной фракции (5–30 нм) углеродных кластеров в продукте синтеза составляет около 40 %; взаимодействие фракционированного карбонового наноматериала с кислородом воздуха происходит раньше, чем аналогичное взаимодействие синтезированного смесового порошка; обосновано, что наличие карбоновых нанокластеров в моторных топливах не приводит к отложениям этого материала на деталях двигателей.

## Screening evaluation by the method of derivatization of the content of nanosized spherical carbon clusters in products of high-frequency electrodischarge synthesis from gas raw materials

*Ya.O. Bereznitsky, V.S. Pylyavsky, Ye.V. Polunkin, Ye.V. Sheludko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel.: (044) -559-71-81*

The method of electrodischarge high-frequency synthesis produced a batch of carbon nanoclusters. The fractionation of spheroidal multilayer nanomaterials by solvent extraction was carried out. With the help of IR spectroscopy, atomic force microscopy and derivatization, the isolated fraction of nanomaterial was analyzed and it was determined that the content of nanosized fraction (5–30 nm) of carbon clusters in the synthesis product is about 40%; the interaction of the fractionated carbon nanomaterial with oxygen in the air occurs earlier than the analogous interaction of the synthesized blend powder; It is substantiated that the presence of carbon nanoclusters in motor fuels does not lead to deposits of this material on engine parts.

## Очищення транспортних палив від сірковмісних сполук каталітично-адсорбційним методом (повідомлення 1)

*В.І. Кашиковський<sup>1</sup>, В.П. Кисельов<sup>1</sup>, Ю.В. Безуглий<sup>1</sup>,  
М.І. Вихрестюк<sup>2</sup>, В.В. Трачевський<sup>3</sup>, А.К. Мельник<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 559-70-60;

<sup>2</sup>Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості (УкрНДІНП "МАСМА"),  
Україна, 03142 Київ, просп. Академіка Палладіна, 46;

<sup>3</sup>Технічний центр НАН України,  
Україна, 04070 Київ, вул. Покровська, 13; тел. (044) 422-95-62;

<sup>4</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13

Досліджено знесірчення модельних розчинів метилбензотіофенів у гексані та реального дизельного палива за допомогою окисно-адсорбційної системи монтморилоніт К-10 – гідрат нітрату заліза (III). Визначено умови приготування та застосування цього адсорбенту-каталізатора, які уможливають глибоке (до вмісту залишкової сірки  $\leq 0,5$  ppm) очищення модельних сумішей. Встановлено, що запропонований метод знесірчення не погіршує основних характеристик дизельного палива.

Важливим показником, що характеризує як нафту-сирець, так і продукти її переробки, є вміст сірки. Через виснаження світових запасів нафти частка сірчистих і високосірчистих нафт у загальному їх видобутку зростає. Сірка є одним із найпоширеніших у вуглеводневій сировині гетероелементів, її вміст може змінюватись у широкому діапазоні: від сотих часточок до 10 % і вище [1, 2].

Спалювані щорічно нафтопродукти містять близько 40 млн. т сірки, що еквівалентно утворенню приблизно 80 млн. т діоксиду сірки або 120 млн. т сірчаної кислоти [3]. Наслідком цього є вкрай негативний вплив на стан екосистеми "кислотних дощів". Окрім того, знижуються експлуатаційні властивості транспортних палив, стимулюється корозія, зменшується активність каталізаторів знешкодження шкідливих автомобільних викидів (оксидів азоту, проміжних сполук окиснення вуглеводнів). У зв'язку із зазначеним низка розвинених країн з метою запобігання катастрофічним наслідкам і глобального поліпшення сучасної екологічної ситуації розробляє заходи щодо зниження вмісту сірки в транспортних паливах (від 300–500 до 15 ppm для дизельних палив і до 30 ppm для бензинів).

Крім перелічених проблем щодо якості транспортних палив зростає потреба у виробництві палив з низьким та ультранизьким вмістом сірки для використання в паливних елементах ( $< 10$  ppm для оксидних і  $< 1$  ppm для протонно-обмінних мембранних).

У природній сировині домінують такі сірковмісні сполуки як меркаптани ( $RSH$ ), сульфіді ( $RSR'$ ), дису-

льфіді ( $RSSR'$ ), циклічні сульфіді ( $C_nH_{2n}S$ ), всього ідентифіковано понад 250 сірковмісних сполук. На сьогодні для вирішення проблеми знесірчення запропоновано багато методів і технологічних рішень. Найпоширеніший у нафтопереробній промисловості метод каталітичної гідродесульфуризації (HDS) з використанням кобальт- або нікель-молібденових каталізаторів ( $Co-Mo/Al_2O_3$ ,  $Ni-Mo/Al_2O_3$ ) за досить жорстких умов (температура 320–380 °C, тиск 3–7 МПа). Значну увагу приділяють удосконаленню цього процесу внаслідок збільшення активності означених каталізаторів шляхом оптимізації параметрів процесу HDS або шляхом конструктивних змін зони реакції. За методом HDS, що ґрунтується на селективному гідрогенолізі C–S зв'язків, процес відбувається з утворенням сірководню і відповідного вуглеводню. Швидкість гідрогенолізу збільшується в ряду меркаптани  $>$  дисульфіді  $>$  сульфіді  $\approx$  тіофани  $>$  тіофени. Особливо малоефективний метод HDS щодо видалення функціоналізованих тіофенів – алкілбензо- і алкілдибензотіофенів. Крім того, процес HDS супроводжується реакціями гідрокрекінгу, гідрогенолізу олефінів, дегідрування нафтенів і дегідродіциклізацією парафінових вуглеводнів, які інтенсифікуються при створенні жорсткіших умов для підвищення ступеня знесірчення. Це, в свою чергу, спричинює зміни складу вуглеводневого палива, погіршення його характеристичних параметрів (октанових або цетанових чисел). Якщо легкі нафтові фракції (бензино-лігроїнові) містять переважно низькомолекулярні сполуки сірки, які



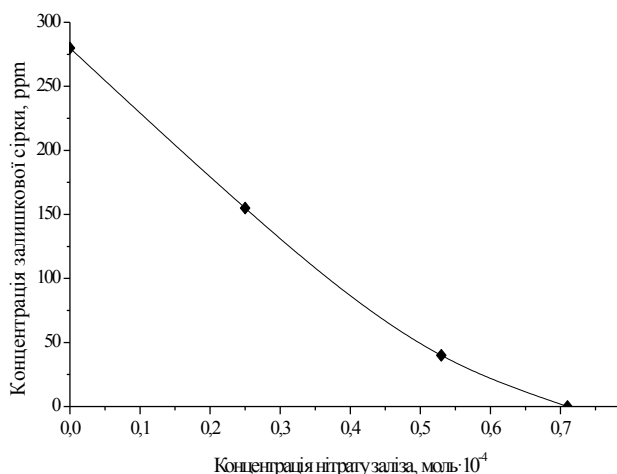


Рис. 1. Залежність концентрації залишкової сірки від концентрації нітрату заліза

практично повністю видаляються гідроочищенням, то керосинові, дизельні фракції або вакуумний газойль містять в основному циклічні й поліциклічні моно- та поліалкіловмісні сірчисті сполуки, глибоко видалити які складно.

Серед інших методів знесірчення, які інтенсивно розвиваються останнім часом, слід виділити методи біодесульфуризації, екстракції мінеральними й органічними кислотами, окиснення, десульфуризації іонними рідинами, адсорбційні та ін. [4–6].

Кожен із описаних підходів, які внаслідок зростаючих вимог до якості транспортних палив продовжують удосконалюватись і розвиватись, має свої переваги і недоліки. Разом з тим об'єднує більшість із відомих рішень їх ефективність лише при видаленні меркаптанів, тіоєфірів і дисульфідів, але вони малоефективні при очищенні від тіофенів, бензотіофенів, дибензотіофенів, інших тіофенів з конденсованими циклами і різних похідних цих сполук.

У будь-якому випадку розроблений метод має бути високоселективним, доступним, маловитратним, здатним забезпечувати високу ефективність десульфуризації за мінімальної зміни якості кінцевого продукту – транспортного палива. Тому пошук підходів до вирішення проблеми знесірчення транспортних палив є важливим і актуальним завданням, а роботи ведуться не лише в напрямі розробки принципово нових рішень, але й удосконалення технології HDS (наприклад, запропоновано катализатор процесу HDS – Nebula фірми “Akzo Nobel Catalysts”, який на 15–20 % активніший за традиційні Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори [7]).

Окремо слід виділити методи, які включають окиснювальну десульфуризацію з наступною адсорбцією продуктів цього процесу, екстрактивне вилучення сірки та деякі інші підходи [8–21]. Як правило, роль окисника виконує пероксид водню чи пероксидні органічні сполуки, а адсорбентом слугують цеоліти, оксиди алюмінію, кремнію та ін. Згідно з отриманими резуль-

татами, ефективність окисної десульфуризації палива істотно підвищується, коли процес окиснення супроводжує твердофазна адсорбція продуктів окиснення. На жаль, ці методи теж ефективні, як правило, лише для видалення меркаптанів, тіоєфірів та дисульфідів, але практично непридатні для очищення висококипячих гомологів тіофенів, особливо бензотіофенів, дибензотіофенів та їхніх алкілпохідних. Окиснення сірковмісних сполук описано в доступних джерелах як процес отримання сульфонів або сульфоксидів, які потім вилучають різними способами, тому розробка високо-ефективних і низьковитратних методів знесірчення, які практично не змінюють склад і експлуатаційні властивості вуглеводневих палив, триває.

Кардинально відрізняється за кінцевим результатом метод знесірчення, в якому запропоновано систему, що вміщує монтморилоніт марки K-10 (далі K-10) і гідрат нітрату заліза (III) (далі нітрат заліза); її ефективне функціонування забезпечується при контакті з вуглеводневою композицією протягом часу, достатнього для окиснення й селективної адсорбції сірковмісних сполук і відокремлення відпрацьованого адсорбенту, насиченого відповідними сполуками сірки, від очищеного палива. Метод, основною ідеєю якого є припущення, що процес знесірчення відбувається через окиснення за атомом сірки з наступною адсорбцією продуктів окиснення монтморилонітом K-10, відпрацьовано на модельних сумішах: розчин 2-метилбензотіофен (2-МБТ) і 4,6-диметилдибензотіофен (4,6-ДМБТ) різної концентрації в гексані [21], однак конкретних експериментальних підтверджень не наведено.

Простота оснащення цього методу й непересічність отриманих результатів обумовили актуальність проведення систематичних досліджень із залученням розчинів 4-метилдибензотіофену (далі 4-МДБТ) та 4,6-диметилдибензотіофену (далі 4,6-ДМДБТ) із сертифікатами Aldrich CAS 7372-88-5, 1207-12-1, що є типовими представниками алкілованих бензотіофенів із конденсованими циклами, в гексані. Вихідні розчини готували заздалегідь із таким розрахунком, щоб у 5 мл містились кількості 4-МДБТ й (або) 4,6-ДМДБТ, еквівалентні 215 чи 450 ppm (разом 665 ppm) сірки відповідно.

Як адсорбент-катализатор використано специфічно модифікований монтморилоніт K-10 від Aldrich Chemical Co. (США), який безпосередньо перед дослідом активували методом механічної обробки (наприклад, перетирання). В разі застосування як модифікатора нітрату заліза орієнтиром було базове співвідношення нітрату заліза : K-10 : *n*-гексан = 0,04 г : 0,2 г : 5 мл, яке за даними авторів роботи [21] визначене як оптимальне. Справді, повне вилучення сірки з модельного розчину 4,6-ДМДБТ у гексані мало місце за вмісту нітрату заліза в каталітично активній суміші на рівні 0,04 г або 0,71 · 10<sup>-4</sup> моль (рис. 1).

Досліди проведено за одночасної й разової подачі в реакційний об'єм модельного розчину за постійного

Таблиця 1. Вплив умов проведення дослідів на ступінь знесірчення

Но- мер до- сліду	Спосіб змішування К-10 з нітратом заліза	Сірковмісна суміш	Умови перемішування рідкої і твердої фаз	Вміст сірки, ppm	
				вихідний	кінцевий
1	Одновременна подача в реакційну зону	4-МДБТ в гексані	Магнітна мішалка зі скляним якорем	261	< 0,5
2	Те саме	Те саме	Магнітна мішалка з тефлоновим якорем	261	45
3	—“—	—“—	Струшування	261	261
4	Ретельне перетирання	—“—	Магнітна мішалка зі скляним якорем	261	< 0,5
5	Те саме	—“—	Магнітна мішалка з тефлоновим якорем	261	< 0,5
6	—“—	—“—	Струшування	261	21
7	Просочування водним розчином	—“—	Магнітна мішалка зі скляним якорем	261	< 0,5
8	Те саме	—“—	Струшування	261	21

перемішування визначених наважок солі й адсорбенту протягом 3 год. Ефективність процесу десульфуризації оцінювали методом рентгено-флуоресцентного аналізу за вмістом залишкової сірки в очищеному паливі.

Ступінь десульфуризації визначали як частку видаленої сірки від вихідної кількості сірки, введеної в гексан (модельний розчин), або наявної в реальному дизельному паливі. Результати знесірчення вважали вірогідними, якщо відхилення залишкового вмісту сірки в очищеному паливі від середнього його значення в серіях, що склалися з 10 ідентичних зразків, не перевищували  $\pm 5\%$ . Як з'ясувалося, умови диспергування твердої фази в гексані також впливають на перебіг ініційованих процесів (табл. 1).

У разі введення К-10 і нітрату заліза, наприклад, у контакт із гексановим розчином 4-МДБТ заданий рівень знесірчення (від 261 до  $< 0,5$  ppm) досягається лише за використання магнітної мішалки з твердим скляним якорем, тобто за досить жорсткого механічного впливу на систему (дослід 1). Використання магнітної мішалки з тефлоновим покриттям (дослід 2) менш ефективне, в розчині залишаються сполуки зі значним вмістом сірки – 45 ppm. Якщо система нітрат заліза – К-10 контактує з розчином в умовах струшування, очищення взагалі не відбувається (дослід 3). Однак, якщо попереднє змішування супроводжується ретельним перетиранням двох компонентів, то глибоке знесірчення відбувається навіть у режимі струшування (дослід 6) і сірка практично повністю вилучається з модельного розчину вже після 2 год гетерофазного контакту (рис. 2).

Оскільки єдиним змінним чинником серед задіяних у досліді є механічний вплив на систему різної інтенсивності, то цілком очевидно, що каталітичних властивостей система набуває саме після механічного активування, причому ефект визначається ступенем акти-

вування. Зазначимо, що виявленій та застосованій у роботі [21] реакційній здатності композиції щодо десульфуризації теж передувало ретельне механічне перемішування суміші солі металу з адсорбентом. Механічне активування застосовували й автори роботи [22]: суміш адсорбенту й солі металу спочатку пресували за тиску до 100 атм, отриману таблетку подрібнювали й досліджували певну фракцію.

На сьогодні немає переконливих підстав для формулювання однозначного критерію щодо ефективності стадії механічного активування, як, наприклад, змішування монтморилоніту і нітрату заліза розтиранням. Однак результати, отримані при досліджуванні зразків, виготовлених нанесенням нітрату заліза на К-10 з водного розчину (досліди 7 і 8), засвідчують, що механізми виявлення активності зразків, отриманих розтиранням або нанесенням нітрату заліза з водного розчину з наступним перемішуванням сформованої системи за допомогою мішалки або струшуванням, однакові. Спираючись на отримані результати, можна

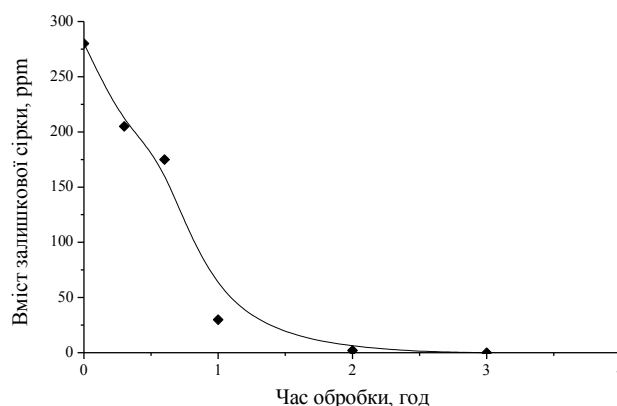


Рис. 2. Вплив часу контакту робочої суміші з К-10 на ступінь знесірчення модельної суміші гексан-4,6-ДМДБТ

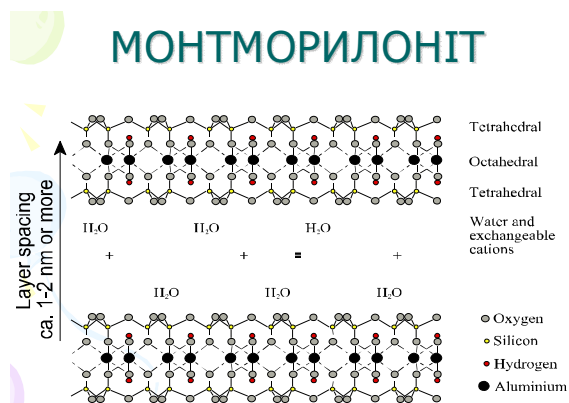


Рис. 3. Схематичне зображення структурної комірки монтморилоніту

констатувати: в обох випадках відбувається активування поверхні монтморилоніту, яке визначає перебіг процесу і ступінь очищення відповідної сировини від сірки. Ми запропонували два багаторазово перевірені підходи, які істотно розширюють можливість адаптації обраного методу до реальних об'єктів. Перший підхід передбачав попередню підготовку системи К-10 – нітрат заліза (аналогічно [19] – ретельним механічним перетиранням обох складових). Суть другого підходу полягала в нанесенні на поверхню К-10 розрахованої кількості нітрату заліза з водного або органічного розчину. Результати дослідів 4 і 7 (табл. 1) підтвердили ідентичність механізмів прояву активності зразків, хоча чинники її формування різнилися за природою.

Для визначення природи ініційованої активності системи монтморилоніт К-10 – нітрат заліза розглянуто особливості структури монтморилоніту. Як видно з рис. 3, між двома шарами поєднаних силікатних груп знаходиться шар октаедрично координованих атомів алюмінію і сукупні структурні фрагменти розділені шаром молекул води разом із гідратованими катіонами магнію, заліза, цинку, міді, хрому чи ін.

Для монтморилоніту характерні також варіанти ізоморфізму типу  $Mg^{2+} = Fe^{2+}$ ;  $Mg^{2+} = (Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+})$ ;  $Al^{3+} = (Fe^{3+}, Cr^{3+})$  унаслідок іонного обміну, що відбувається доволі легко і навіть за м'яких умов приводить до часткового деалюмінівання з еквівалентним заміщенням на інші катіони в октаедричному шарі.

ЕПР-спектр вихідного монтморилоніту К-10, зареєстрований спектрометром ELEXSYS E580 фірми BRUKER, є суперпозицією сигналів, характерних для іонів  $Fe^{3+}$  за різного кисневмісного координаційного оточення (рис. 4, а).

Механічне диспергування спричинює перерозподіл форм заліза зі зростанням домінування гексакоординованої форми. Аналогічний спектр мають свіжорозтерта суміш К-10 – нітрат заліза, а також зразки, відібрані після перебування активованої суміші в реакційній зоні каталітично ініційованого перетворення. Домінує ця форма заліза й у разі підвищення температури попереднього прожарювання К-10 від 150 до 450 °С. Узагаль-

нення отриманих даних дозволяє зробити вкрай важливий висновок: механічний вплив активує монтморилоніт К-10, процес супроводжується формуванням центрів переважно гексакоординованого заліза (III) (рис. 4, б).

Узагальнюючи, за даними спектроскопічних досліджень можна констатувати таке:

– ЕПР-спектр вихідного монтморилоніту К-10 є суперпозицією тетра-, пента- і гексакоординованого заліза (III);

– в ЕПР-спектрі механоактивованого К-10 домінує сигнал гексакоординованого заліза (III) (рис. 4, в);

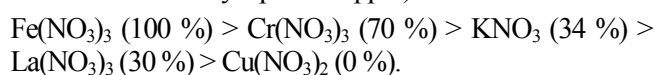
– в ЕПР-спектрі композиції каталізатора, який втратив активність, домінує сигнал тетракоординованого заліза (III);

– з часом у спектрах зразків, вилучених з реактора й перенесених у лабораторну атмосферу, форми заліза різної координації перерозподіляються, через 2 год спектр набуває вигляду спектра вихідного зразка;

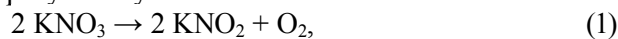
– з підвищенням температури попередньої обробки монтморилоніту К-10 від 150 до 450 °С в спектрі зростає інтегральна інтенсивність сигналу тетракоординованого заліза (III), активність зразків щодо десульфуризації знижується.

Щоб сформулювати уявлення про каталітичну активність, потрібно визначити внесок модифікувального сольового компонента й урахувати насамперед ту важливу обставину, що вихідною сполукою заліза в суміші має бути нітрат, бо, наприклад, сульфат тривалентного заліза в аналогічних умовах активності не виявляє. При цьому спектр свіжомеханоактивованого нітрату заліза, крім зазначених вище форм заліза з різною координацією заліза (III), має сигнали, характерні лише для нітрату заліза, які відсутні в ЕПР-спектрі системи із сульфатом заліза. Тобто можна припустити, що за певних умов у системі за участю нітрату заліза продукуються компоненти, відповідальні за перетворення вихідних сірковмісних сполук, а матриця К-10 з властивими їй формами заліза (III) сприяє стабілізації утворюваних продуктів унаслідок адсорбції.

З'ясувалося, що серед різних за природним генезисом нітратів металів найактивнішим є нітрат тривалентного заліза (відсоток у дужках означає ступінь вилучення сірки з модельної суміші 4,6-ДМДБТ в гексані за початкового вмісту сірки 261 ppm):



Оскільки в процесі механічного активування робочої суміші адсорбент – сполука температура локальних ділянок алюмосилікату може істотно зростати, слід очікувати термоініційованого розкладання зазначених вище солей за різними схемами. Відомо, що нітрати лужних металів (крім нітрату літію) розкладаються до нітриту металу й кисню:



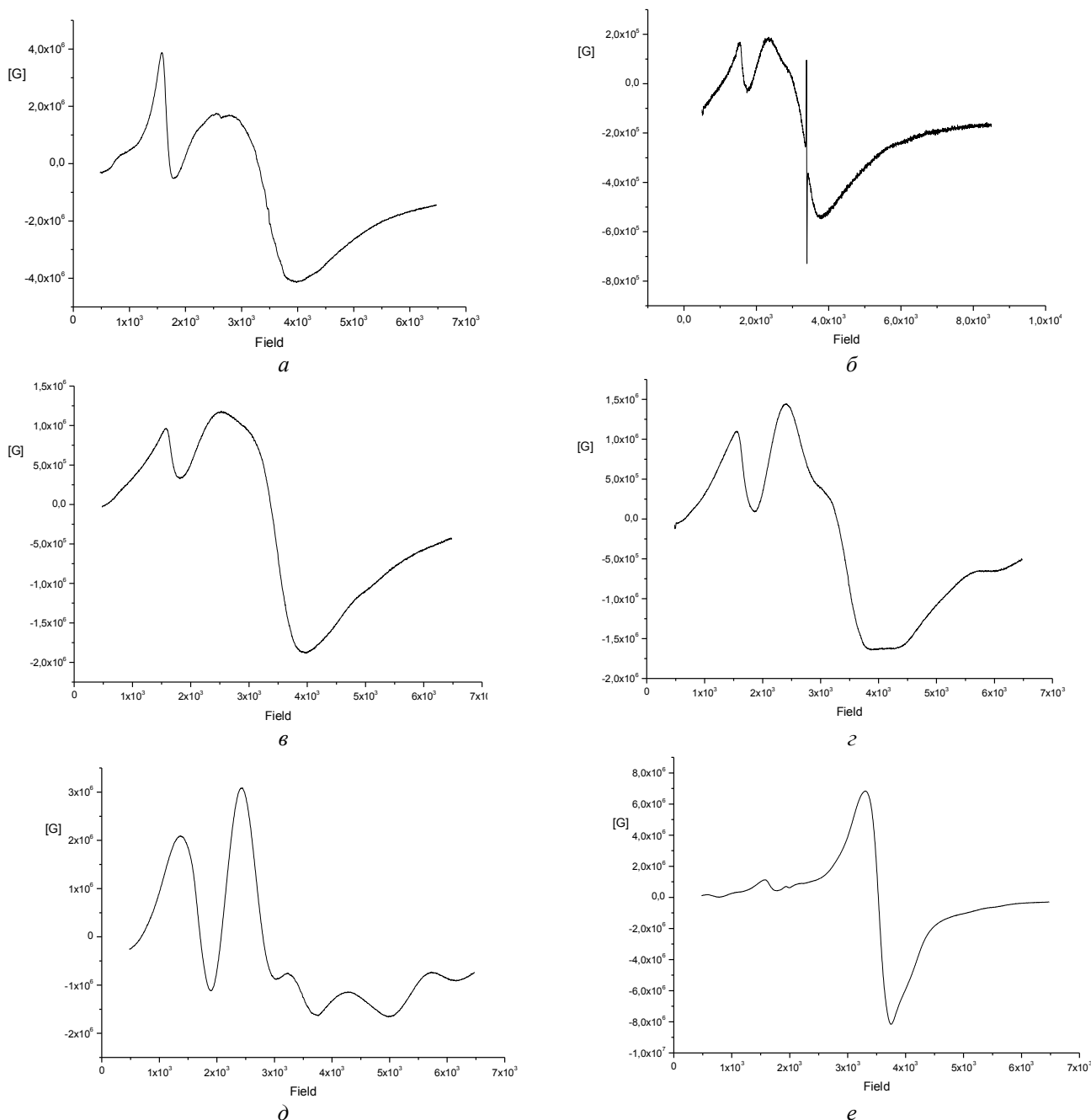
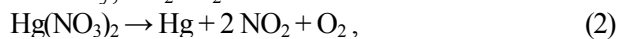


Рис. 4. ЕПР-спектри використаних зразків

а нітрати важких металів ( $\text{AgNO}_3$  і  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) – до вільного металу,  $\text{NO}_2$  і  $\text{O}_2$ :



(включаючи нітрат літію) – до оксиду металу,  $\text{NO}_2$  і  $\text{O}_2$ :



Зважаючи на реальність перебігу процесів за схемами (1)–(3), ступінь знесірчення за наявності різних нітратів можна пояснити виникненням у процесі механічного активування (розтирання) матриць гетерофазних систем зон із температурою, достатньою для ініціювання терморозкладу солей на фрагментах структури з утворенням активних форм кисню. З'ясувалося, що ступінь вилучення сірки в ряду від нітрату заліза до нітрату лантану корелює з температурою розкладання солей у послідовності:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 (50^\circ\text{C}) < \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 (125^\circ\text{C}) < \text{KNO}_3 (400^\circ\text{C}) < \text{La}(\text{NO}_3)_3 (780^\circ\text{C})$ .

Винятком є нітрат міді з температурою розкладання вище  $170^\circ\text{C}$ , рівень активності якого в процесі знесірчення за логікою дії лише температурного чинника відповідає місце в цьому ряду між нітратами хрому і калію.

Зіставлення активності різних за природою хімічних сполук у процесі знесірчення з температурою їхнього розкладання також узгоджується з прогнозами теорії виникнення зон локально підвищеної температури:

$\text{KMnO}_4 (100\%) > \text{PbO}_2 (44\%) > \text{KClO}_3$  (за наявності каталізатора  $\text{MnO}_2 (40\%) > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (23\%) > \text{KClO}_3$  (практично неактивна)  $\geq \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 (0\%)$ ).

Розкладання перманганату калію за схемою  $5 \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + 3 \text{MnO}_2 + 3 \text{O}_2$  стає помітним за  $200^\circ\text{C}$ . У випадку діоксиду свинцю оптимальною для перетворення  $2 \text{PbO}_2 \rightarrow 2 \text{PbO} + \text{O}_2$  є температура  $220^\circ\text{C}$ . Для хлорату калію за наявності каталізатора  $\text{MnO}_2$  кисень утворюється за реакцією  $2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$  за температури вище  $200^\circ\text{C}$ , а при відсутності каталізатора деструкція відбувається у дві стадії. В першу, за температури  $400^\circ\text{C}$ , утворюються хлорид калію і перхлорат калію ( $4 \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3 \text{KClO}_4$ ), який у подальшому (за  $550\text{--}620^\circ\text{C}$ ) також розкладається з утворенням кисню і  $\text{KCl}$ . Деструкція дихромату калію за схемою  $4 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 4 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}_2$  розпочинається лише за  $610^\circ\text{C}$ , а хромат калію плавиться за  $968^\circ\text{C}$  без розкладання.

На підставі результатів спостережень і виявленого певного логічного зв'язку між активністю обраних реагентів і гіпотетичною схемою їх термічного розкладання в процесі механічного активування зразків унаслідок міжчасточкових контактів або міжфрагментних перетворень усередині частинок (так звана "теплова" теорія перебігу хімічних процесів при механічній обробці) переконливою виглядає позиція, що враховує широкий спектр чинників. Можна вважати, що фізико-хімічна еволюція досліджених систем відбувається за різними маршрутами, приводить до утворення різноманітних продуктів у вигляді як індивідуальних фаз або нанорозмірних часточок, розміщених у внутрішніх каліброваних об'ємах матриці К-10, так і фрагментів із різними будовою й реакційною здатністю як результат взаємодії поверхні алюмосилікатної матриці з реагентами-модифікаторами з властивими їм окисно-відновними, кислотно-основними та геометричними характеристиками, які зумовлюють надалі за дії відповідних чинників властивості сформованих композицій.

У зв'язку з цим, порівнявши системи з нітратом і сульфатом заліза (III) й урахувавши особливості термічних перетворень обраних сполук, зазначимо реальну можливість утворення за однакових умов продуктів із різною просторовою організацією та, ймовірно, різного складу і, як наслідок, з різною каталітичною активністю. В умовах механічного активування в місцях контактів діють не лише високі температури, але й досить високі тиски і напруження зсуву. У роботі [23] детально розглянуто поведінку кристала нітрату натрію під впливом механічного активування. Кристал розколювали за спеціальною методикою безпосередньо в іонному джерелі мас-спектрометра й відслідковували склад утворюваних при цьому продуктів. Виявлено, що коли тріщина, яка виникла в кристалі під дією навантаження, рухається повільно, то одним із продуктів розкладання нітрату натрію є кисень, якщо ж швидкість її руху висока, то замість кисню виділяється оксид азоту. До того ж поверхні сколу ще тривалий час після зародження і проходження по кристалу тріщини

містять активні центри, здатні до наступної взаємодії з молекулами газу, рідини або твердої речовини. Стосовно каталітичної системи монтморилоніт К-10 – нітрат заліза (III): якщо утворення аналогічних центрів спряжене з перебудовою системи зв'язків, перерозподілом електронної густини та зміною форм існування заліза (III), й отже, зміною характеристик локальних магнітних полів, то методом ЕПР можна виявити кореляції між кількістю й типами парамагнітних центрів і реакційною здатністю механічно активованої твердої матриці. При цьому особливу увагу треба приділяти виявленню впливу зазначених чинників на розподіл форм заліза (III), починаючи з вихідної матриці К-10, і спостерігати за трансформацією відповідних модифікаторів.

Означена концепція логічно описує отримані експериментальні результати щодо реакційної здатності К-10 відносно обраних реагентів, а також його функціонування як ефективного адсорбенту: якості, які монтморилоніт К-10 набуває в процесі механічного активування алюмосилікатного каркаса, а також через зміну координаційного оточення заліза (III) у складі композиції. Оптимальним для ефективної участі в каталітичному процесі знесірчення є домінування в структурі фаз гексакоординованого заліза (III). "Деактивування" К-10 спряжене зі зміною координаційного оточення іонів металу – частковим переходом від гексагонального до тетраедричного, тобто до розподілу форм координаційного оточення заліза (III), що відповідає неактивованому зразку (рис. 4, з, д).

Оскільки іони  $\text{Fe}^{3+}$  практично завжди містяться у вигляді домішки як у промислових, так і в лабораторних зразках цеолітів, їх можна спрямовано вводити як структуроутворювальний елемент у процесі синтезу або у вигляді обмінних катіонів при постсинтетичному модифікуванні цеолітів. Діагностику зміни координаційного стану атомів заліза у фізико-хімічній еволюції з вихідної каркасної структури, а також перетворення введених у пористу матрицю цеоліту іонів заліза здійснено за отриманою при аналізі параметрів спектрів ЕПР інформацією. Спостережувана динаміка суперпозиції неоднорідно розширених сигналів іонів заліза (III) в різному координаційному оточенні ( $\text{FeO}_4$ ,  $\text{FeO}_5$ ,  $\text{FeO}_6$ ) дає можливість за зміною інтегральних інтенсивностей окремих складових визначати природу й ефективність дії зовнішніх чинників (температура, середовище, стехіометрія, механічний вплив тощо). Вважають, що висока селективність і активність цеолітних каталізаторів обумовлені наявністю в кристалічній структурі кислотних центрів, які формуються в процесі попередньої підготовки цеолітів. Вивчивши вплив умов, можна визначити склад і будову активних залізовмісних центрів. Крім того, оскільки у більшості реакцій лише незначна частка заліза (III) бере участь у каталітичному процесі, слід взяти до уваги, що концентрація спеціально введеного заліза зіставна з його вмістом у вигляді неконтрольованих домішок. Часто попе-

редня підготовка цеолітних катализаторів зводиться до високотемпературної обробки – прожарювання зразків при 500 °C у середовищі кисню або повітря. Під час дослідження цеолітів ZSM-5 [24] значну увагу було приділено процесам утворення (за участю комплексів заліза) поверхневих форм кисню, проте будову й механізм їх формування не з'ясовано. У процесі стандартної термокисневої обробки модифікованих цеолітів при 500 °C утворюються наночастинки оксиду заліза з диполь-дипольною взаємодією, розміщені в просторово розділених порожнинах цеоліту областях (рис. 4, е).

Водночас відомо [24], що магнітні наночастинки внаслідок виходу заліза (III) із цеолітного каркасу утворюються за 800 °C. При інтерпретації даних ЕПР-сигнал (I) із  $g = 4,3$  віднесений до іонів заліза (III), які входять до складу ґратки цеоліту, знаходяться в низько симетричному оточенні і зв'язані з термінальними ОН-групами, а також до позаґраткових обмінних іонів заліза (III). Сигнал (II) з  $g = 2,2-2,79$  приписано іонам заліза (III) із сильною обмінною спин-спіновою взаємодією у складі кластерів чи невеликих агрегатів, утворених у цеолітних порожнинах або в міжкристалічному просторі. Інтенсивність сигналу (I) у 3 рази менша інтенсивності сигналу (II), причому при обробці цеоліту при 200 °C інтенсивність сигналу (I) зменшується, а сигналу (II) зростає.

Відомо [25], що для оксиду заліза (III) існує кілька структурних модифікацій ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) з різними магнітними підсистемами. З урахуванням режиму формування генетично зв'язаними є структури  $\gamma$ -,  $\alpha$ - та  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причому  $\varepsilon$ -модифікація є проміжною за фазового переходу  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ . Звичайне спікання  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводить до агрегації його часточок та утворення  $\alpha$ -форми, однак для запобігання такій еволюції процес проводять за 500 °C в тонкому шарі, при цьому формується магнітоупорядкована фаза  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в структурі якої атоми заліза розміщені в чотирьох нееквівалентних позиціях (3 FeO<sub>6</sub> із різним ступенем викривлення координаційних поледрів FeO<sub>4</sub>).

Обговорено також механізм здійснення переходів між поліморфними модифікаціями за різних розмірів часточок і зміни частки поверхневих атомів, оскільки ступінь розупорядкованості впливає на відносну заселеність тетраедричних та октаедричних позицій [26]. Наприклад, на поверхні наночасточок із розмірами близько 3 нм є парамагнітні іони заліза (III). Структурні переходи й динаміка розмірних характеристик спряжені зі змінами характеру ефективності магнітних обмінних взаємодій (внутрішньо- та міжчастинкових) між іонами заліза (III): методами феромагнітного резонансу (ФМР) та ЕПР виявлено внески парамагнітних, суперпарамагнітних, феромагнітних та антиферомагнітних складників. У зв'язку з цим слід зазначити також, що використання спектрометрів ЕПР з робочою частотою 10 ГГц не дає змоги надійно розділити парамагнітну та суперпарамагнітну складові. Часточки  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

які формуються в обмеженому об'ємі, структурно неоднорідні або аморфні, тому розподіл іонів заліза (III) між тетра- й октаедричними позиціями має випадковий характер.

Аналіз об'ємних взаємодій у структурі  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в межах моделі непрямого зв'язку дав підставу зробити висновок про те, що ця модифікація заліза (III) є восьмипідґратковим антиферомагнетиком із сильною залежністю умов магнітних переходів від ступеня впорядкування атомів заліза по кристалографічних позиціях, які, в свою чергу, визначаються розмірами частинок: при зменшенні розмірів частинок  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 2 нм, що можливо за просторової стабілізації їхніх попередників, що обмежує як процеси агрегації, так і перенесення між ними на стадії прожарювання, відбувається неповна компенсація магнітних моментів структурних фрагментів (порівняно з розміром, більшим за 10 нм).

У зв'язку з цим стають зрозумілими відомості про співіснування фаз  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з динамікою залежно від особливостей зовнішніх умов, тобто, як уже зазначалось, умови стабілізації та розмір оксидних часточок є одним з основних параметрів, що визначають структуру та магнітні характеристики композицій, які формуються.

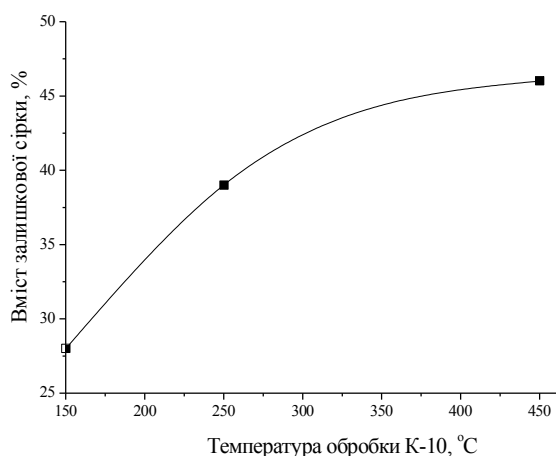
Вивчення розмірних ефектів є актуальним завданням не лише у зв'язку з можливістю їх використання в різних каталітичних процесах, але й із погляду розуміння фундаментальних закономірностей поведінки системи.

В роботах [27, 28] зроблено спробу розробити методологію створення гетерогенних катализаторів на основі цеолітів із заданими властивостями одразу в кількох масштабах.

Суперпарамагнітна поведінка залізовмісних оксидних композицій за кімнатної температури проявляється для частинок з розмірами 1–50 нм. Відомо також, що в таких композиціях 20 % атомів у частинках є координаційно ненасиченими.

Брак інформації щодо стану катализатора в ході його приготування та в процесі реакції, а також розрив між дослідженнями, що спрямовані на вивчення як процесів на атомному рівні, так і ефективності катализаторів в цілому, має наслідком створення хімічно складних мультифазних систем з різними каталітичними домішками [29].

У спектрах ЕПР досліджених зразків спостерігаються неоднорідно розширені безструктурні лінії, характерні для парамагнітних іонів Fe<sup>3+</sup> (форма ліній близька до лоренцевої), що унеможливило однозначну ідентифікацію модифікації оксиду заліза (III), можна лише стверджувати, що спостерігається суперпозиція сигналів різних типів парамагнітних центрів. При цьому зміну форми ліній у ході хімічних процесів можна пояснити перерозподілом заселеності різних позицій у сформованій матриці й пов'язати відповідну картину зі спостережуваною каталітичною активністю.



**Рис. 5.** Вплив температури попереднього прожарювання К-10 на ефективність знесірчення модельної суміші 4,6-ДМДБТ в гексані

У категорійний апарат хімічної кінетики введено поняття існування стаціонарного стану, коли матриця каталізатора перебуває в динамічній рівновазі з доволі високим реакційним середовищем. Можна очікувати, що будь-який вплив (термічний, механічний, хімічний) спричинить перехід системи в нерівноважний стан, що визначатиме особливості змін її адсорбційних і каталітичних властивостей. Такий нерівноважний стан слід розглядати, на наш погляд, як сукупність множини метастабільних станів. В ідеальному варіанті після зняття зовнішнього впливу система має повернутися до вихідного рівноважного стану. Якщо зміни в системі відбувалися поступово, то такий зворотний шлях збігатиметься з маршрутом, визначеним дією зовнішнього чинника без гістерезису. Проте якщо система зазнала стрибкоподібної зміни і перейшла до нерівноважного метастабільного стану з іншою структурою поверхні, іншим координаційним оточенням активних центрів, іншим фазовим складом тощо, то її ефективність її зміниться. У цьому разі після досягнення стабільності в часі та зняття зовнішнього навантаження система повертається до первинного стану за іншим маршрутом, тобто спостерігається гістерезис. Процес поступового переходу (релаксації) фізичної чи фізико-хімічної системи зі збудженого метастабільного стану, спричиненого зовнішніми впливами, у стан термодинамічної рівноваги може відбуватися з різною швидкістю, що визначатиметься природою компонентів системи і характеристиками зовнішнього чинника. Оскільки будь-яку тверду поверхню неможливо навіть теоретично уявити однаковою в обраній системі координат хоча б через природне формування енергетичних і структурних дефектів, то досягнення такого ідеального варіанта – збігання на петлі гістерезису точки завершення релаксації системи з точкою початку виходу системи з рівноважного стану, неможливе. Ці чинники, особливо в поєднанні з іншими, можуть визначати параметри кінцевої точки релаксаційної кривої, яка може

визначитися в будь-якому місці маршрутною кривою виходу системи з рівноважного стану. Наближення цієї точки до кінця маршруту означає зниження ефективності системи в обраному процесі. Такий сценарій може мати місце, наприклад, через невдалий вибір вихідної системи; невідповідність енергії активування та енергії ініціювання конкретного процесу; незворотність зміни геометрії та функціональної належності фрагментів поверхні системи при її активуванні і т.д. Може існувати і пороговий стан, коли релаксація взагалі неможлива через зміну фазового складу системи під час активування. У цьому разі система перейде до іншого стаціонарного або термодинамічно рівноважного стану: наприклад, кристалічна структура буде повністю аморфізована або зазнають незворотних змін місця локалізації активних центрів.

Зниження активності системи монтморилоніт К-10 – нітрат заліза зі збільшенням температури попередньої обробки К-10 (рис. 5) якраз і свідчить про те, що попереднє температурне навантаження істотно змінює стаціонарний стан системи порівняно з вихідним зразком. Зразки монтморилоніту прожарювали за вибраної температури протягом 3 год, охолоджували і перетирали з наважкою нітрату заліза.

І хоча збільшення температури попередньої обробки сприяло домінуванню в ЕПР-спектрі тетракоординатного заліза (III), як і у вихідному зразку, проте наступне механічне навантаження термооброблених зразків не забезпечувало досягнення активності у процесі знесірчення на рівні вихідного зразка. Можна припустити певні незворотні зміни зразків під час нагрівання, а відтак, очікувати досягнення рівноважного стану, характерного для неактивованого зразка, безпідставно.

В результаті визначення основних характеристик дизельного палива встановлено, що застосований метод очищення вихідної композиції від сірковмісних сполук дає змогу досягнути стандартних значень (табл. 2), незважаючи на спостережуваний перерозподіл групового складу внаслідок вибіркової адсорбції ароматичних і нафтоєвих вуглеводнів (табл. 3).

Дослідження виконані за допомогою мас-спектрометра LKB-2091 (Швеція), обладнаного системою введення зразка в зону активації зі спеціальної ємності, під'єднаної до приладу через діафрагму і нагрітої до 275 °C, що в умовах вакууму забезпечувало повне випаровування всіх компонентів палива і подачу парів до іонного джерела приладу, нагрітого до 275 °C. Вдале поєднання вузлів у єдиній схемі, стабілізація їх температури (до 275 °C) і глибокий вакуум (близько  $10^{-7}$  мм рт. ст.), а також високий рівень стабілізації електротехнічних характеристик приладу забезпечили сучасний рівень метрологічного супроводу діагностики процесу. Для розрахунку структурно-групового і гомологічного складу дизпалива використано методику аналізу реактивних і дизельних палив [30], яка модифікована в УкрНДІ "Масма" можливістю ідентифікації типів бен-

Таблиця 2. Вплив процесу очищення на основні характеристики дизельного палива

Параметри	Норма	Вихідне	Очищене
Фракційний склад, °С, не вище за	(50 %) 280 (96 %) 370	п. к. – 181 10 % – 215 20 % – 227 30 % – 238 40 % – 249 50 % – 261 60 % – 274 70 % – 289 80 % – 303 90 % – 318 96 % – 315	п. к. – 182 10 % – 213 20 % – 225 30 % – 238 40 % – 249 50 % – 261 60 % – 274 70 % – 287 80 % – 303 90 % – 320 96 % – 315
Кінематична в'язкість (20 °С), мм <sup>2</sup> ·см	1,8–6,0 (зим) 3,0–6,0 (літн)	4,4	4,6
Температура спалаху в закрито- му тиглі, °С, не нижча за	40 (зим) 62 (літн)	57	57
Випробування на мідній пластинці	Витримує	Витримує	Витримує
Фактичні смоли, мг/см <sup>3</sup> палива, не більше за	30 (зим) 40 (літн)	7,0	8,5
Йодне число, г йоду на 100 г палива, не більше за	6	3,2	3,0
Зольність, %, не більше за	0,01	0,0038	0,0036
Коксованість 10 %-го залишку, %, не більша за	0,3	0,24	0,22
Вміст механічних домішок	Відсутні	Відсутні	Відсутні
Густина (20 °С), кг/м <sup>3</sup> , не більша за	840 (зим) 860 (літн)	832	832

Примітка. п. к. – початок кипіння; зим – зимове; літн – літнє

зотіофенів і дибензотіофенів за малолінійчастими мас-спектрами, отримуваними за низьких енергій іонізуювальних електронів, що дало мас-спектри з домінуванням піків молекулярних іонів та з мінімальним виходом піків іонів, утворених при фрагментації ізобарних ім

бензотіофенів.

Отже, запропонований метод може стати основою ефективного знесірчення транспортних палив, особливо для видалення функціоналізованих тіофенів, які іншими відомими методами без деструкції вихідного вуглеводневого складу видалити вкрай важко. Крім того, вбачається перспективним його застосування при отриманні специфічного асортименту палив з ультранизьким вмістом сірки для оксидних твердопаливних елементів і протонобмінних мембранних паливних елементів.

Таблиця 3. Структурно-груповий склад дизельного палива

Тип сполук	Масова частка сполук, %	
	Зразок до знесірчення (вміст сірки 150 ppm)	Зразок після знесірчення (вміст сірки 70 ppm)
1. Парафіни	55,7	57,8
2. Нафтени, у тому числі	30,4	28,7
моноциклічні	18,4	16,3
біциклічні	9,3	10,0
трициклічні	2,7	2,1
3. Ароматичні вуглеводні, у тому числі	13,9	13,4
алкілбензоли	6,6	6,6
мононафтенбензоли	5,0	4,8
динафтенбензоли	0,6	0,3
нафталіни	1,7	1,4

1. Харлампиди Х.Э., *Соровский образовательный журнал*, 2000, **6** (7), 42–46.

2. Ляпина Н.К., *Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов*, Москва, Наука, 1984.

3. Большаков Г.Ф., *Сераорганические соединения нефти*, Новосибирск, Наука, 1986.

4. Babich I.V., Moulijn J.A., *Fuel*, 2000, **82** (6), 607–631.

5. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., *Нефтехимия*, 2005, **45** (6), 403–410.



6. Асланов Л.А., Анисимов А.В., *Там же*, 2004, **44** (2), 83–88.
7. Kemsley J., *Chem. Eng. News*, 2003, **81** (43), 40–41.
8. Шарипов, А.Х., Нигматуллин В.Р., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, (4), 42–43.
9. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A., *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 2014, **35**, 314–319.
10. Wan Mokhtar W., Ali Kader A., Abu Bakar W., *Fuel Proc. Technol.*, 2012, **101**, 78–84.
11. Макаров М.Е., Вержичинская С.В., *Успехи в химии и химической технологии*, 2007, **XXI**, **74** (6), 109–111.
12. Ban L., Ping Liu, Ma C., *Chinese Chemical Letters*, 2013, **24**, 755–758.
13. Kim H. J., Ma X., *Catal. Today*, 2006, **111**, 74–83.
14. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., *Известия Томского политехнического университета*, 2011, **319** (3), 116–120.
15. Xinrui Z., Juan Li, Xiuna W., Kun J., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90**, 317–323.
16. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т. и др., *Нефтехимия*, 2014, **54** (1), 1–4.
17. Рахманов Э. В., Баранова С. В., Ван Цзысяо, и др., *Там же*, 2014, **54** (4), 318–324.
18. Siddiqui M.N., Alhooshani K.R., Gondal M.A., *Prep. Pap. Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 2012, **57**, 764–765.
19. Кривцов Е.Б., Головки А.К., *Химия в интересах устойчивого развития*, 2009, **17** (1), 89–95.
20. Кривцов Е.Б., Головки А.К., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2011, (1), 3–7.
21. Varma, R.S.; Yuhong, Ju; Sikdar, S., *U.S. Pat.* 2008/0257785, Publ. 23. 10. 2008.
22. Стерхов Н.В., Красильников О.К., Серебрякова Н.В. и др., *Пат.* РФ 2482162. Заявка 2012103344/04 от 01.02.2012. Оpubл. 20.05.2013. Бюл. № 14.
23. Kukhar V., Kashkovski V., Kyselov V. et al., *U.S. Pat.* а 2010/04857, Publ. 22. 04. 2010.
24. Мальхин С.Е., *Автореф. дисс. канд. хим. наук*, Новосибирск, 2009.
25. Дорохин Д.Е., *Автореф. дисс. канд. хим. наук*, Москва, 2010.
26. Якушкин С.С., *Дисс. канд. физ.-мат. наук*, Новосибирск, 2014.
27. Derouane E.J., Crehan J, Dillon C.J., Bethell D., He N., *J. Catal.*, 2000, (194), 410–423.
28. Мартасянов О. Н., Юданов В.Ф., *ЖОХ*, 2008, **49** (3), 439–444.
29. Бухтиярова Г.А., Мартянов О.Н., Якушкин С.С. и др., *Физика твердого тела*, 2010, **52** (4), 771–781.
30. *Масс-спектральный анализ в нефтепереработке и нефтехимии. Нестандартные методики*. Под редакцией д.х.н. Поляковой А.А., Москва, ВНИИ НП, 1988.

Надійшла до редакції 14.11.2017

## Очистка транспортных топлив от серосодержащих соединений каталитически-адсорбционным методом (сообщение 1)

*В.И. Каишковский<sup>1</sup>, В.П. Киселев<sup>1</sup>, Ю.В. Безуглый<sup>1</sup>,  
Н.И. Выхрестюк<sup>2</sup>, В.В. Трачевский<sup>3</sup>, А.К. Мельник<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; тел. (044) 559-70-60;*

<sup>2</sup>*Украинский научно-исследовательский институт  
нефтеперерабатывающей промышленности (УкрНИИ НП “МАСМА”),  
Украина, 03142 Киев, просп. Академика Палладина, 46;*

<sup>3</sup>*Технический центр НАН Украины,  
Украина, 04070 Киев, ул. Покровская, 13; тел. (044) 422-95-62;*

<sup>4</sup>*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13*

Исследовано обессеривание модельных растворов метилбензотиофенов в гексане и реального дизельного топлива с помощью окислительно-адсорбционной системы монтмориллонит К-10 – гидрат нитрата железа (III). Определены условия приготовления и применения этого адсорбента-катализатора, которые дают возможность проводить глубокую (до содержания остаточной серы  $\leq 0,5$  ppm) очистку модельных смесей. Установлено, что предложенный метод обессеривания не ухудшает основных характеристик дизельного топлива.

## Purification of transport fuels of sulfur-containing compounds by catalytic adsorption method (report 1)

*V.I. Kashkovsky<sup>1</sup>, V.P. Kyselev<sup>1</sup>, Yu.V. Bezuhlyi<sup>1</sup>,  
M.I. Vyhrestiuik<sup>2</sup>, V.V. Trachevsky<sup>3</sup>, A.K. Melnyk<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel.: (044) 559-70-60;*

<sup>2</sup>*Ukrainian Research Institute of Oil Refining Industry (UkrNIINP “MASMA”),  
46, Academician Palladin Prosp., Kyiv 03142, Ukraine;*

<sup>3</sup>*Technical Center of NAS of Ukraine,  
13, Pokrovska Str., Kyiv 04070, Ukraine, Tel.: (044) 422-95-62;*

<sup>4</sup>*Institute for Sorption and Problems of Endoekology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine*

Desulfurization of model mixtures of methylbenzothiophenes in hexane and marketed diesel fuel via oxidative-adsorption system montmorillonite K-10 – iron (III) nitrate hydrate has been studied. We have defined the preparation and application conditions for this adsorbent-catalyst that allow to carry out deep purification of the model mixtures (to  $\leq 0.5$  ppm of residual sulfur). It has been established that the proposed desulfurization method does not degrade the main properties of the diesel fuel.

## Очищення транспортних палив від сірковмісних сполук каталітично-адсорбційним методом (повідомлення 2)

*В.І. Кашиковський<sup>1</sup>, В.П. Кисельов<sup>1</sup>, Ю.В. Безуглий<sup>1</sup>,  
М.І. Вихрестюк<sup>2</sup>, В.В. Трачевський<sup>3</sup>, Т.І. Пінчук<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1, тел.: (044) 559-70-60;

<sup>2</sup>Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості (УкрНДНП "МАСМА"),  
Україна, 03142 Київ, просп. Академіка Палладіна, 46;

<sup>3</sup>Технічний центр НАН України,  
Україна, 04070 Київ, вул. Покровська, 13, тел.: (044) 422-95-62

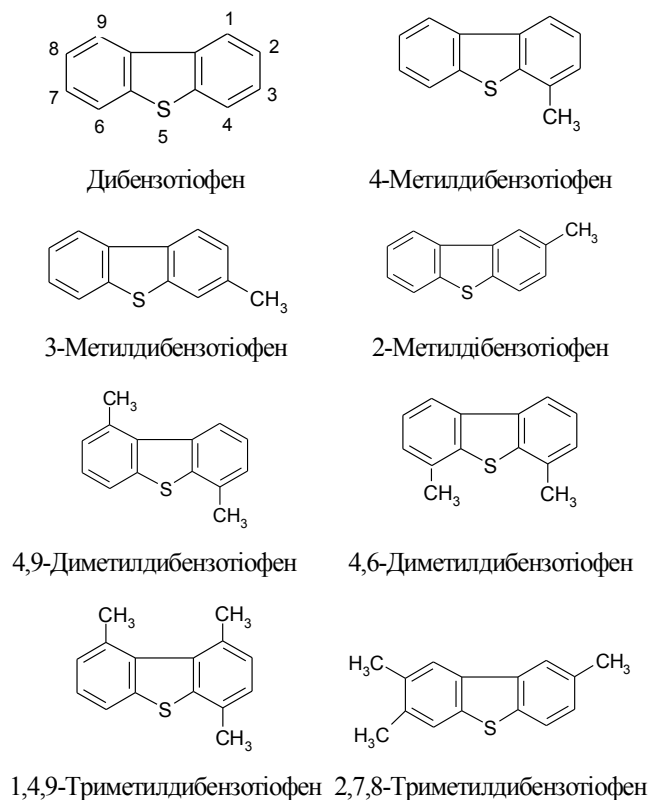
Досліджено знесірчення модельних розчинів метилбензотіофенів у гексані за допомогою окисно-адсорбційних систем монтморилоніт К-10 – перманганат калію та монтморилоніт К-10 – монооксид азоту і встановлено їх високу ефективність. Серед адсорбованих у процесі очищення монтморилонітом К-10 сполук виявлено лише продукти окиснення метилбензотіофенів за різними атомами вуглецю, а за атомом сірки в умовах експерименту окиснення не відбувається. Розроблений спосіб може бути ефективним для знесірчення вуглеводневих палив.

Навіть з урахуванням дедалі зростаючого дефіциту викопних енергоресурсів їх частка в глобальному енергобалансі залишається на сьогодні найбільшою. Широке розмаїття форм таких джерел (нафта, вугілля, бітумозні піски та бітумозні сланці, торф та ін.) покриває потреби практично всіх енергозалежних галузей. При цьому постійною проблемою при переробці й подальшому застосуванні викопних палив є наявність сірки, переважно у складі органічних сірковмісних сполук. Сірка спричиняє корозію трубопроводів, насосного та емнісного обладнання, передчасне зношення двигунів внутрішнього згоряння, дезактивацію каталізаторів нафтопереробки й каталітичних блоків в автомобільних двигунах, кислотні дощі та багато інших негараздів, які так чи інакше призводять до незворотних змін екосистем різних типів.

За останні десятиліття прийнято низку документів, які обмежують викиди сірки в атмосферу. Зокрема, "Рамочна конвенція ООН про зміну клімату" (1992 р.); "Протокол про транскордонне забруднення повітря на великі відстані стосовно подальшого скорочення викидів сірки" (1994 р.); Директива Ради 99/32/ЄС "Про скорочення вмісту сірки в деяких видах рідкого палива і зміни Директиви № 93/12/ЄС" (1999 р.). Важливим є документ Служби захисту навколишнього середовища (ЕРА) США, який регламентує досить жорсткі вимоги щодо вмісту сірки до 15 ppm для дизпалива і 30 ppm для бензину. Аналогічні зміни до законів прийняті і в Євросоюзі.

Такий законодавчий підхід однозначно стимулював розробку сучасних способів знесірчення палив. Не акцентуючи увагу на існуючих численних підходах, зазначимо лише, що перспективними, на наш погляд, можуть бути високоефективні, бездеструктивні, доступні для експериментального виконання методи, які не внесуть істотних змін у цінову політику паливного ринку. Окремим рядком виділимо придатність розробленого рішення до вилучення з палива тіофену, бензотіофену, дибензотіофену та інших тіофенів із конденсованими циклами і заміщених аналогів цих сполук (схема 1), які вкрай складно видалити класичними методами.

Так, умови необхідні для видалення таких сполук гідрогенізацією настільки жорсткі, що при цьому розкладається саме паливо, що призводить до зниження його якості. Якщо врахувати, що сьогодні до переробки вимушено залучаються високосірчисті нафти, а в сирій нафті, наприклад Середнього Сходу та Східного Техасу, таких сполук міститься до 40 і 70 % загального вмісту сірки, то стає зрозумілою увага розробників до першочергового вирішення цього питання. На думку багатьох дослідників найперспективнішим напрямом, який може розвиватися як самостійно, так і бути логічним доповненням до методу гідродесульфуризації, є окиснювальне знесірчення без змін якісного складу вуглеводневих фракцій з наступною адсорбцією або екстракцією утворених окиснених сірковмісних сполук [1–10]. На сьогодні пройшла наукову апробацію досить масштабна група окисників: твердих, рідких і

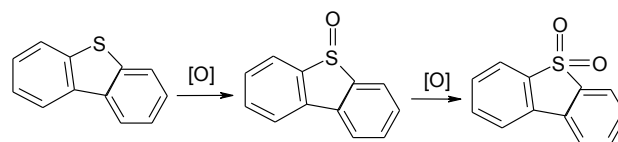


**Схема 1.** Приклади сірковмісних сполук, які складно виділити з нафти чи нафтопродуктів традиційними методами

газоподібних органічної й неорганічної природи. Найбільш досліджені водні системи пероксиду водню в поєднанні з різними каталізаторами – мурашиною кислотою, вольфрамовою гетерополікислотою, поліоксиметилатом, карбонатом натрію, титаносилікатом та ін.; органічні окисники – *трет*- $\text{V}(\text{OCl})/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , *трет*- $\text{V}(\text{OOH})/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , пероксид циклогексанону/ $\text{MoO}_3$ , алкілгідропероксида (*трет*-амілу, *трет*-бутилу) в присутності нижчих карбонових кислот; тверді окисники – пероксида різних металів (ванадію, ніобію), ферат калію, дихромат калію та ін. [8, 9].

Крім зазначеного відомі роботи, в яких як окисник використовували молекулярний кисень або повітря за наявності каталізатора (солі тривалентного заліза), що сприяло ефективному окисненню бензотіофену, а утворені сульфи адсорбували активованим вугіллям [9]. Відомі також процеси окиснення сірковмісних органічних сполук іонними рідинами, які містять окисник, найефективнішими з яких є  $\text{Cu}(\text{I})$ - і  $\text{Ag}(\text{I})$ -вмісні через здатність таких систем до утворення  $\pi$ -комплексів із тіофеновими похідними [10, 11].

У багатьох роботах, які стосуються окиснення сірковмісних сполук, лише постулюється утворення в процесі окисного очищення сульфоксидів або сульфонів [12]. Наприклад, окисне знесірчення дибензотіофену відбувається у дві стадії: на першій – сульфоксид дибензотіофену, на другій – відповідний сульфен [13] (схема 2).



**Схема 2.** Окиснення за атомом сірки

У роботі [14] зазначено, що нітрат і бромід тривалентного заліза як каталізатори окиснення сірковмісних сполук модельного (MJF) і реального (JP-8) реактивних палив молекулярним киснем ефективно перетворювали бензотіофени рідких палив на сульфи й (або) сульфоксида за кімнатної температури та атмосферного тиску. За цих же умов продукти окиснення адсорбувалися на активованому вугіллі.

До окиснення за атомом сірки схильються й автори роботи [15], які досліджували систему нітрат тривалентного заліза – монтморилоніт К-10 під час знесірчення модельного палива. Цікавим прикладом окиснення бензотіофену й дибензотіофену за м'яких умов є реакція з пероксидом водню за наявності краун-ефірів без додавання будь-яких сполук металів [16].

У виконаних нами роботах для знесірчення модельних сумішей 4,6-ДМДБТ і 4-МДБТ в гексані досліджували різні системи: монтморилоніт К-10 – нітрат тривалентного заліза або перманганат калію, або монооксид азоту [17–20]. Важливо, що висока ефективність процесу знесірчення вуглеводневмісних палив притаманна усім трьом системам. Як видно з даних, наведених у табл. 1 і 2, система перманганат калію – монтморилоніт К-10 цілком придатна як для очищення палив із високим вмістом сірки (модельне паливо об'ємом 5 мл, використане для отримання результатів, наведених в табл. 1, містить 240 ppm сірки з 4-МДБТ і 367 ppm сірки з 4,6-ДМДБТ), так і для доочищення палив із вихідним низьким вмістом сірки (наприклад, паливо, отримане після процесу HDS або іншим методом, який малоефективний для очищення від сірковмісних сполук такої природи).

**Таблиця 1.** Знесірчення модельного палива з високим вмістом сірки за допомогою системи  $\text{KMnO}_4$  – монтморилоніт К-10

До-слід	Вміст $\text{KMnO}_4$ , моль $\cdot 10^{-4}$	Маса монтморилоніту К-10, г		
		0,2	0,4	0,6
Ступінь знесірчення, %				
1	0,016	14	45	45
2	0,024	30	–	–
3	0,032	40	48	63
4	0,048	59	–	–
5	0,064	68	68	68
6	0,128	70	85	90
7	0,160	–	88	98
8	0,192	77	99	100
9	0,224	–	100	–

Таблиця 2. Знесірчення модельного палива з низьким вмістом сірки за допомогою системи  $\text{KMnO}_4$  – монтморилоніт К-10

Вміст сірки, ppm	Вміст перманганату калію, моль $\cdot 10^{-4}$		
	0,016	0,024	0,032
	Ступінь знесірчення, %		
28 ppm із 4-МДБТ	68	100	100
51 ppm із 4-МДБТ	80	100	100
57 ppm із 4,6-ДМДБТ	56	82	100
51 ppm порівню з 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ	61	80	100

Крім того, на реальному дизельному паливі, як і на модельних системах, повнота вилучення сірки регулюється співвідношенням адсорбент : окисник і не залежить від порядку змішування компонентів. Обов'язковою залишається лише умова механічного активування системи.

Використання газоподібних окиснювачів істотно спрощує процес знесірчення і водночас виключає забруднення відпрацьованого сорбенту іонами металів (особливо таких токсичних, як кадмій і ртуть). Можливість заміни твердого окисника на газоподібний, зокрема на монооксид азоту, обумовила необхідність детального дослідження системи монтморилоніт К-1 – монооксид азоту. На початку кожного експерименту в колбу з мішалкою місткістю 50 мл, яку попередньо продували аргоном, шар якого, як правило, залишався над реакційною масою до закінчення процесу або служив супутнім інертним інгредієнтом при барботажі газоподібного окисника, наливали 5 мл розчину 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ в гексані (у кожних 5 мл містились 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ у кількостях еквівалентних відповідно 215 і 450 ppm (разом 665 ppm) сірки) і добавляли під час перемішування 0,4 г попередньо активованого монтморилоніту К-10. Монооксид азоту  $\text{NO}$  отримували, додаючи по краплях 40 % розчин  $\text{NaNO}_2$  до суміші однакових об'ємів 20 % водного розчину  $\text{FeSO}_4$  і соляної кислоти густиною 1,19 г/см<sup>3</sup>.

В отриману суспензію протягом 3 год за температури від 20 до 30 °С під час перемішування вносили монооксид азоту із загальною витратою на один експеримент  $1,34 \cdot 10^{-4}$  або  $2,68 \cdot 10^{-4}$  моль, відповідно в пер-

Таблиця 3. Вплив кількості окисника на ступінь знесірчення

Серія експериментів	Витрата $\text{NO}$ на один експеримент, моль	Ступінь знесірчення, %
Перша	$1,34 \cdot 10^{-4}$	86,9
Друга	$2,68 \cdot 10^{-4}$	91,9
Третя	$1,34 \cdot 10^{-4} \text{NO} + 3,3 \cdot 10^{-4} \text{O}_2$	96,5

Таблиця 4. Вплив кількості монтморилоніту К-10 на ступінь знесірчення

Серія експериментів	Витрата адсорбенту-катализатора на один експеримент, г	Ступінь знесірчення, %
Перша	0,2	87
Друга	0,4	97
Третя	0,6	Практично 100 (“non detect”)

шій і другій серіях із 10 експериментів кожна. У третій серії дослідів суспензію обробляли протягом 6 год за температури від 20 до 30 °С при перемішуванні сумішшю монооксиду азоту з витратою  $1,34 \cdot 10^{-4}$  моль і сухого повітря в кількості, що відповідає  $3,3 \cdot 10^{-4}$  моль кисню на один експеримент. Отримані дані наведено у табл. 3.

Як бачимо, зміною кількості доданого  $\text{NO}$  можна регулювати ступінь знесірчення, хоча, як було встановлено окремо, залежність цього показника від витрати  $\text{NO}$  нелінійна, тому конкретні його значення слід остаточно визначати експериментально. Застосування монооксиду азоту разом із сухим повітрям і збільшення тривалості обробки палива підвищує ступінь знесірчення.

В іншому варіанті оформлення дослідів до 5 мл такого ж розчину 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ в гексані добавляли при перемішуванні 0,2; 0,4 або 0,6 г монтморилоніту К-10. Отриману суспензію за температури від 20 до 30 °С і перемішуванні обробляли монооксидом азоту в кількості  $2,68 \cdot 10^{-4}$  моль на один експеримент (табл. 4).

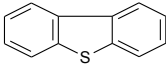
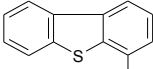
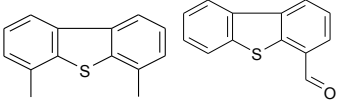
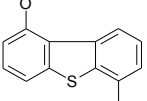
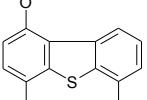
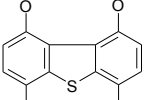
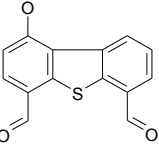
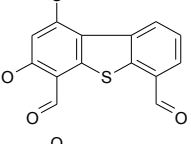
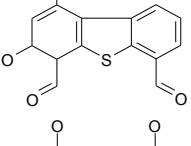
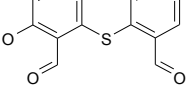
Як видно з даних табл. 4, збільшенням витрати адсорбенту також можна регулювати ступінь знесірчення з використанням газоподібного окисника, але при цьому слід шукати “золоту середину” між бажаним ступенем десульфуризації і витратою адсорбенту.

На прикладі системи  $2,68 \cdot 10^{-4}$  моль монооксиду азоту – 0,4 г монтморилоніту К-10 було показано, що послідовність внесення компонентів не впливає на ефективність знесірчення.

Для вивчення природи сорбованих монтморилонітом К-10 вихідних сполук і можливих продуктів їх перетворень використовували метод мас-спектральної термічної десорбції. Робота виконана на мас-спектрометрі LKB-2091 із прямим внесенням твердого зразка в іонне джерело. Рідкі проби дозували зі спеціального балона, нагрітого до 275 °С і приєднаного до приладу через діафрагму. Відпрацьований зразок попередньо висушували від гексану, а процес десорбції здійснювали за температури 30, 100, 150, 200 і 250 °С. Найповнішими й найінформативнішими виявилися спектри речовин, десорбованих за 250 °С (табл. 5).

Як впливає з табл. 5, виявлені продукти десорбції

Таблиця 5. Сірковмісні продукти десорбції з К-10

Молекулярна маса, а.о.м.	Структура молекули	Вміст, % відн., при взаємодії з	
		4-МДБТ	4,6-ДМДБТ
184		7,0	6,2
198		9,9	2,9
212		11,7	27,0
214		3,8	–
274		11,7	3,5
228		23,5	5,4
244		28,2	54,0
256		2,3	–
272		1,9	–
288		–	1,0

Примітка: а.о.м. – атомні одиниці маси

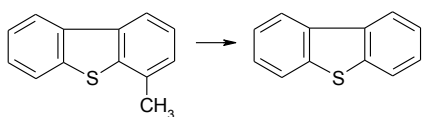
представлені низкою сполук, утворення яких можливе внаслідок перебігу наведених нижче реакцій (схема 3).

Логічно констатувати, що сполуки з молекулярними масами 130 і 244, тобто сульфоксиди 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ відповідно, не визначаються, отже окиснення за атомом сірки не відбувається.

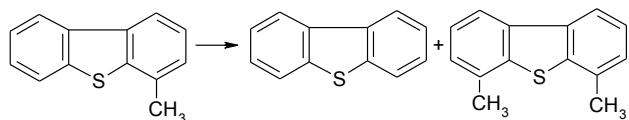
Складний характер сукупності процесів, які відбуваються при очищенні, підтверджують результати мас-спектральних вимірювань елюатів, отриманих при промиванні відпрацьованого К-10 сухим ацетоном (рисунок).

У цьому випадку за умовами експерименту цілеспрямовано моделювали неповне видалення сірки. Як бачимо, вибраний полярний розчинник екстрагує з поверхні монтморилоніту К-10 усі сполуки, які утворились в процесі десульфуризації. Зазначимо, що сполуки з великою молекулярною масою (212, 226, 228, 242) екстрагуються ефективніше за сполуки з меншою молекулярною масою (184, 198, 200). На підставі отриманих результатів, ацетон можна вважати перспективним розчинником для регенерації відпрацьованого монтморилоніту.

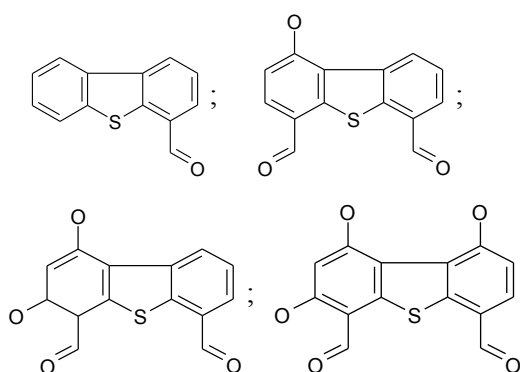
## 1. Деалкілювання



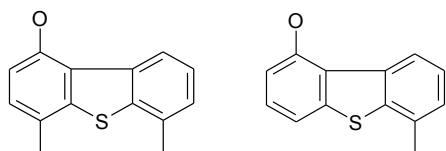
## 2. Диспропорціонування



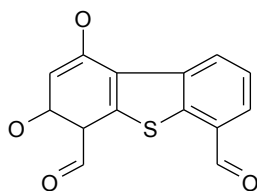
## 3. Утворення сполук з альдегідними групами



## 4. Гідроксилування



## 5. Дегідрування



## Схема 3.

Таким чином, розроблений спосіб із застосуванням композиції комплексної дії може бути ефективним щодо знесірчення вуглеводневих палив. Поєднання випробуваних окисників із попередньо механічно активованим монтморилонітом К-10 забезпечує глибоке очищення палива від сірковмісних сполук, причому окиснення за атомом сірки в умовах експерименту не відбувається, а має місце різноманіття процесів трансформації не лише метильних замісників, але й бензольного та тіофенового кілець.

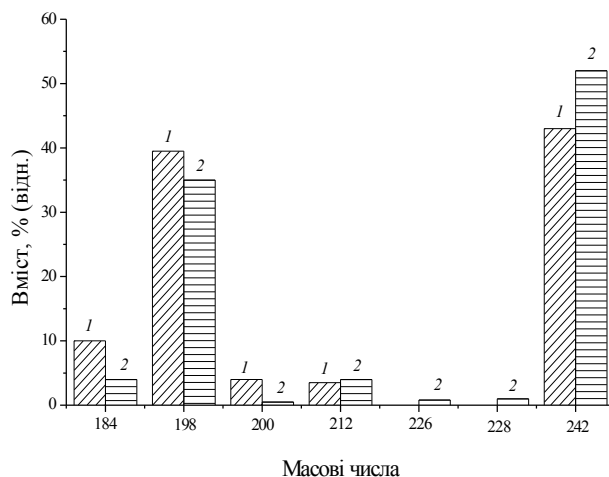


Рисунок. Розподіл продуктів реакції на монтморилоніті К-10 (1) і в ацетонових елюатах (2)

- Харлампида Х.Э., *Соровский образовательный журнал*, 2000, **6** (7), 42–46.
- Ляпина Н.К., *Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов*, Москва, Наука, 1984.
- Большаков Г.Ф., *Сераорганические соединения нефти*, Новосибирск, Наука, 1986.
- Babich I.V., Moulijn J.A., *Fuel*, 2003, **82** (6), 607–631.
- Okamoto Y., Breyse M., Dhar G.M., Song C., *Catal. Today.*, 2003, **86** (1–4), 211–263.
- Шарипов А.Х.; Нигматуллин В.Р., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, **45** (6), 403–410.
- Асланов Л.А., Анисимов А.В., *Нефтехимия*, 2004, **44** (2), 83–88.
- Kemsley J., *Chem. Eng. News*, 2003, **81** (43), 40–41.
- Шарипов, А.Х.; Нигматуллин, В.Р., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, (4), 42–43.
- Shiraishi Y., Yamada A., Hirai T., *Energy and Fuels*, 2004, **18** (5), 1400–1404.
- Ke Tang, Li-juan Song, Lin-hai Duan, Xiu-gi Li, Jian-zhou Gui, Zhao-lin Sun, *Fuel Proc. Technol.*, 2008, **89** (1), 1–6.
- Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Weihua Qian E., Kabe T. A., *Catal. A: General Applied Catalysis A*, 2005, **279** (1–2), 279–287.
- Пат.* США № 60226049, 2006.
- Пат.* EP № 1715025, 2006.
- Ma C., Zhou A., Song C., *Catal. Today*, 2007, **123** (1–4), 276–284.
- Varma R.S., Yuhong Ju, Sikdar S., *U.S. Pat.* 2008/0257785, Publ. 23. 10. 2008.
- Кухар В.П., Кашковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Кисельов Ю.В., UA, Варма С., Субхас С., US, *Пат.* на корисну модель, 62562, UA, Опубл. 12.09.2011.

18. Кухар В.П., Кашковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Кисельов Ю.В., UA, Варма С.Р., Субхас С., US, Пат. 96075, UA, Опубл. 12.09.2011.

19. Кухар В.П., Кашковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Кисельов Ю.В., UA, Варма С.Р., Субхас С., US, Пат. на корисну модель, 54164, UA, Опубл. 25.10.2010.

20. Kukhar V., Kyselov V., Kashkovski V., Besugly Yu., Kyselov Yu., Varma R., Sikdar S., Pat. 8,888,994 B2 US, Publ. 18 Nov. 2014.

Надійшла до редакції 16.11.2017

## Очистка транспортных топлив от серосодержащих соединений каталитически-адсорбционным методом (сообщение 2)

*В.И. Кашковский<sup>1</sup>, В.П. Киселев<sup>1</sup>, Ю.В. Безуглый<sup>1</sup>,  
Н.И. Выхрестюк<sup>2</sup>, В.В. Трачевский<sup>3</sup>, Т.И. Пинчук<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; тел: (044) 559-70-60;

<sup>2</sup>Украинский научно-исследовательский институт  
нефтеперерабатывающей промышленности  
(УкрНИИ НП "МАСМА"), Украина, 03142 Киев, просп. Академика Палладина, 46;

<sup>3</sup>Технический центр НАН Украины,  
Украина, 04070 Киев, ул. Покровская, 13; тел.: (044) 422-95-62

Исследовано обессеривание модельных растворов метилбензотиофенов в гексане с помощью окислительно-адсорбционных систем монтмориллонит К-10 – перманганат калия и монтмориллонит К-10 – монооксид азота, установлена их высокая эффективность. Среди соединений, адсорбированных в процессе очистки монтмориллонитом К-10, обнаружены только продукты окисления метилбензотиофенов по разным атомам углерода, а по атому серы в условиях эксперимента окисление не происходит. Разработанный метод может быть эффективным для обессеривания углеводородных топлив.

## Purification of transport fuels of sulfur-containing compounds by catalytic adsorption method (report 2)

*V.I. Kashkovsky<sup>1</sup>, V.P. Kyselev<sup>1</sup>, Yu.V. Bezuhlyi<sup>1</sup>,  
N.I. Vyhrestiuik<sup>2</sup>, V.V. Trachevsky<sup>3</sup>, T.I. Pinchuk<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel.: (044) 559-70-60;

<sup>2</sup>Ukrainian Research Institute of Oil Refining Industry  
(UkrNIINP "MASMA"), 46, Prosp. of Academician Palladin, 03142 Kyiv, Ukraine;

<sup>3</sup>Technical Center of NAS of Ukraine,  
13, Pokrovska Str., 04070 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 422-95-62

Desulfurization of model mixtures of methylbenzothiophenes in hexane via oxidative-adsorption systems montmorillonite K-10 – potassium permanganate and montmorillonite K-10 – nitrogen monoxide has been studied; their high efficiency has been established. Products of methylbenzothiophenes oxidation at different carbon atoms were the only compounds found among those adsorbed in the process of purification by montmorillonite K-10, and oxidation at sulfur atom under the experimental conditions did not occur. The developed method can be efficient for desulfurization of hydrocarbon fuels.



## Получение и свойства сульфированных катализаторов на основе промышленного угля Aquasorb для гидролиза сахарозы

*Н.В. Сыч, Л.И. Котинская, Л.А. Купчик, В.М. Викарчук*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-27  
e-mail: nataliya\_sych@ukr.net*

На основе промышленного микропористого угля Aquasorb, полученного из кокосовой скорлупы, путем окислительной обработки с последующим сульфированием поверхности серной кислотой изготовлены твердые кислотные катализаторы для гидролиза полисахаридов. Катализаторы, исследованные методом низкотемпературной адсорбции азота и кислотно-основного титрования, имеют достаточно высокую удельную поверхность по BET (600–800 м<sup>2</sup>/г), кислотность поверхности достигает 3,5–4,0 ммоль/г. Исследована активность катализаторов в процессе гидролитического расщепления сахарозы. Максимальный выход редуцирующих веществ составляет 61–63 % при длительности гидролиза 60 мин.

Среди целого ряда твердых кислотных каталитических систем катализаторы на основе углеродных материалов представляются весьма перспективными [1–8]. Впервые об углеродсодержащих кислотах как разновидности новых твердых кислотных катализаторов сообщили М. Нага и соавт. в 2004 г. [9], потом М. Toda и соавт. в 2005 г. [10]. На основании результатов этих работ было создано много углеродных твердых кислотных катализаторов, которые обычно получают неполной карбонизацией натуральных органических веществ с последующим сульфированием аморфного угля в присутствии концентрированной серной кислоты. В отличие от таких твердых кислотных катализаторов, как Amberlyst-15, SULF-Si/Zr/O, SBA-15-SO<sub>3</sub>H и AIL-SiO<sub>2</sub>, углеродные твердые кислотные катализаторы содержат карбоксильные (COOH) и фенольные OH-группы, а также SO<sub>3</sub>H-группы. Как оказалось, они имеют сильную способность адсорбировать полисахариды за счет образования водородных связей с OH-группами [1, 3, 10–12], так как в процессе гидролиза полисахаридов, как только он адсорбируется COOH-группами и фенольными OH-группами, он легко гидролизуеться SO<sub>3</sub>H-группами (рис. 1).

Чистые углеродные материалы имеют низкую кислотность, поэтому их подвергают обработке окислителем для закрепления на поверхности сильных кислотных групп. Условия обработки угля (температура, продолжительность контакта, концентрация окислителя) оказывают существенное влияние на свойства получаемых катализаторов. Например, повышение температуры обработки серной кислотой приводит, с одной стороны, к росту содержания сульфогрупп и, как следствие, к росту активности катализаторов. С другой стороны, при более высоких температурах происходит

разрушение текстуры активированного угля, обусловленное процессами глубокого окисления углерода [7]. В связи с этим, для каждого типа углеродного материала необходимо подбирать оптимальные методы и условия обработки.

Для гидролиза полисахаридов обычно используют различные углеродные материалы, например пиролитический углерод [1–3], активированный уголь [6–8]. Однако общим недостатком таких углеродных материалов является недостаточная кислотность поверхности, что делает невозможным их применение для деполимеризации сахарозы. Именно поэтому угли дополнительно модифицируют с целью создания на поверхности сильных кислотных групп.

Целью работы была разработка на основе угля Aquasorb стабильных высокоактивных твердых кислотных катализаторов, апробация их активности в процессах гидролиза сахарозы.

Углеродные катализаторы готовили из промышленного микропористого угля Aquasorb 607C, предварительно тщательно промытого деионизированной водой для удаления возможных примесей металлов и высушенного в сушильном шкафу при температуре 100–110 °C.

Для получения окисленных образцов угля Aquasorb его обрабатывали раствором азотной кислоты по методике [13]. Навеску угля 25 г помещали в колбу с обратным холодильником, добавляли 75 мл водного раствора азотной кислоты (объемная доля HNO<sub>3</sub> 35 %). Смесь нагревали на водяной бане при температуре 90 °C в течение 5–6 ч. Полученные образцы катализаторов тщательно промывали деионизированной водой. Окисленные сульфированные образцы угля Aquasorb готовили путем дополнительной обработки окислен-

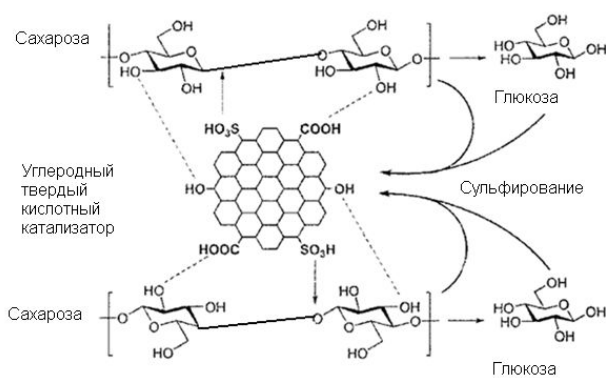


Рис. 1. Схема гидролиза сахарозы с применением углеродных твердых кислотных катализаторов

ных образцов дымящейся серной кислотой при температуре 150–250 °С в течение 10 ч. Полученные образцы отделяли от серной кислоты декантацией, промывали деионизированной водой до постоянного значения pH промывных вод и сушили на воздухе.

Текстурные характеристики образцов исследовали по изотермам адсорбции азота при –196 °С на приборе NOVA2200 (Micromeritics, США). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 130–150 °С. Площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ, а также сравнительным методом (в качестве стандарта использовали уголь Cabot BP 280).

Общее количество сильных кислотных групп – фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп – на поверхности определяли кислотно-щелочным титрованием.

На рис. 2. представлены изотермы адсорбции азота (а) и распределение объемов пор по размерам (б) исходного угля Aquacarb. Как видим, изотерма исходного угля может быть отнесена к изотермам I типа, к которым принадлежат преимущественно микропористые адсорбенты. Объем поглощенного азота составлял около 200 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность достигала 990 м<sup>2</sup>/г, из них 40,5 м<sup>2</sup>/г – мезопоры. Благодаря достаточно развитой поверхности такой уголь может быть хорошим адсорбентом и носителем катализаторов, а исходя из высоких прочности и мезопористости можно ожидать весьма неплохих каталитических характеристик в про-

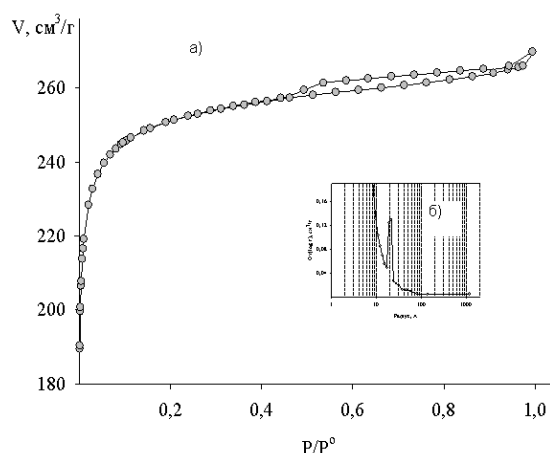


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) в исходном угле Aquacarb

цессах жидкофазного окисления.

Для исследования влияния различной степени окисления при кислотной обработке на свойства катализаторов были получены образцы Aquacarb со статической объемной емкостью 1,8 и 3,3 ммоль/г. Для определения условий достижения наибольшей статической обменной емкости (кислотности) угля проводили сульфирование окисленного азотной кислотой углеродного материала концентрированной серной кислотой при различных температурах (100, 150, 200 и 250 °С). Образцы обозначены соответственно C-SO<sub>3</sub>H-100, C-SO<sub>3</sub>H-150, C-SO<sub>3</sub>H-200, C-SO<sub>3</sub>H-250. Важной задачей было определение оптимальной температуры обработки окислителем, позволяющей закрепить наибольшее количество кислотных групп без существенного изменения морфологии угля. Текстурные характеристики образцов по данным низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> и концентрации кислотных групп на поверхности, определенные методом кислотно-щелочного титрования, приведены в таблице. Результаты исследований образцов сульфированного угля методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица) показали, что с повышением температуры сульфирования уменьшаются удельная поверхность, суммарный объем пор и в то же время увеличивается удельная поверхность мезопор. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции азота образцами, полученными при различных температурах сульфирования. Согласно клас-

#### Текстурные характеристики образцов по данным низкотемпературной адсорбции азота и содержание кислотных групп

Образец	Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность мезопор $S_{\text{мез}}$ , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор $V_{\text{tot}}$ , см <sup>3</sup> /г	Статическая обменная емкость COE, ммоль/г
C	990	40	0,42	–
C-SO <sub>3</sub> H-100	830	44	0,39	1,7
C-SO <sub>3</sub> H-150	717	49	0,34	3,9
C-SO <sub>3</sub> H-200	618	53	0,29	4,0
C-SO <sub>3</sub> H-250	590	54	0,26	4,1

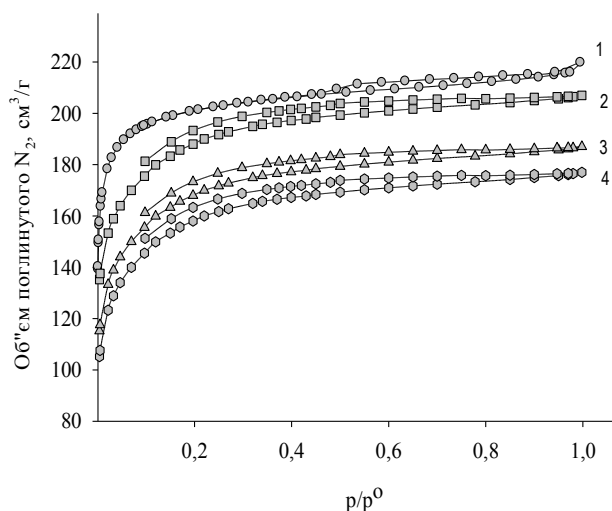


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота образцами, полученными при температурах сульфирования 100 (1), 150 (2), 200 (3), 250 °C (4)

сификации ЮПАК, изотермы сорбции азота на полученных катализаторах занимают промежуточное положение между изотермами I и IV типов. Начальный отрезок изотерм  $0,01 \leq P/P^0 \leq 0,5$  соответствует типу I, характеризуется наличием микропор и относительно малым размером переходных пор. При более высоком относительном давлении  $0,5 \leq P/P^0 \leq 0,95$  количество адсорбированного азота увеличивается, что свойственно изотермам IV типа, характеризующимся капиллярной конденсацией в мезопорах. Увеличение удельной поверхности мезопор положительно влияет на свойства кислотного катализатора, способствуя более активному закреплению сульфогрупп на поверхности угля.

Для определения суммарного содержания поверхностных фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп было проведено титрование образцов NaOH (таблица). Содержание кислотных групп в сульфированных образцах после гидротермальной обработки и отмывки водой возрастает с повышением температуры сульфирования. Максимальное количество кислотных групп содержит образец C-SO<sub>3</sub>H-250 (4,1 ммоль/г). Проанализировав полученные данные, можно определить температуру 200 °C как оптимальную для проведения сульфирования, так как при температуре 250 °C концентрация кислородсодержащих групп остается почти неизменной по сравнению с температурой 200 °C. Неизменной является удельная поверхность мезопор  $S_{me}$ .

Каталитическую активность полученных нами образцов углеродных сульфированных материалов исследовали в реакции гидролиза сахарозы (инвертирование). Гидролиз осуществляли при температуре 100 °C в присутствии катализатора. Исходная массовая доля крахмальной суспензии составляла 10 %, соотношение массы твердого катализатора к массе сахарозы – 1 : 10. В фильтрате определяли содержание глю-

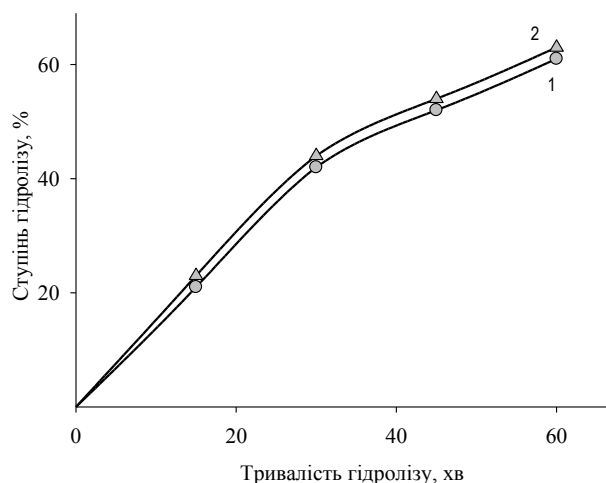


Рис. 4. Каталитическая активность твердых углеродных катализаторов в реакции гидролитического расщепления сахарозы для образцов со степенями окисления (COE) 1,8 (1), 3,3 ммоль/г (2)

козы методом Найта и Аллена (метод ICUMSA) [14]. Результаты опытов по гидролитическому расщеплению сахарозы на сульфированных углеродных материалах представлены на рис. 4. Из полученных данных видно, что каталитическая активность сульфированных материалов в процессе гидролиза сахарных растворов для образцов со статической обменной емкостью 1,8 и 3,3 мэкв/г, отличающейся почти в 2 раза, практически одинакова. Можно предположить, что количество SO<sub>3</sub>H-групп, привитых на поверхность этих образцов, одинаково, а следовательно, образец с большей статической емкостью содержит большее количество карбоксильных и фенольных групп. Максимальный выход редуцирующих веществ составляет 61–63 % при продолжительности гидролиза 60 мин.

Известно [15, 16], что процесс гидролиза сахарозы в водной среде описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - kt,$$

где  $C_0$  – начальная концентрация сахарозы, моль/л;  $C$  – промежуточная концентрация, моль/л;  $t$  – время, с.

Линейная зависимость в координатах  $\ln C - t$  подтверждает первый порядок реакции. На основании полученных данных определены константы скорости реакции гидролиза сахарозы на синтезированных кислотных протонных катализаторах, которые практически одинаковы и составляют  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , что сопоставимо с константами при гомогенном катализе в присутствии серной кислоты.

Рассчитанные по уравнению Аррениуса значения энергии активации в случае гидролиза с использованием катализатора C-SO<sub>3</sub>H-200 составляют 77,5 кДж/моль, в то время как из литературных данных известно, что при гомогенном катализе константы скорости гидролиза изменяются от  $0,53 \cdot 10^{-4}$  до  $59,73 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а энергия активации составляет примерно 100 кДж/моль [16].

Таким образом, представленные результаты исследования свидетельствуют о возможности получения сильнокислотных углеродных катализаторов путем пиролиза и последующего сульфирования промышленного микропористого угля при относительно невысоких температурах. Полученные образцы существенно превосходят твердые кислотные катализаторы, описанные в литературе, не только по параметрам пористой структуры (удельная поверхность по БЕТ 600–800 м<sup>2</sup>/г), но и по кислотности поверхности, которая достигает 3,5–4,0 ммоль/г.

Исследована активность катализаторов в процессе гидролитического разложения сахарозы. Максимальный выход редуцирующих веществ составил 61–63 % при продолжительности гидролиза 60 мин.

1. Guo H., Qi X., Li L., Smith R.L., *Biores. Technol.*, 2012, **116**, 355–359.
2. Dora S., Bhaskar Th., Singh R. et al., *Там же*, 2012, **120**, 318–321.
3. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12787–12793.
4. Kitano M., Yamaguchi D., Suganuma S. et al., *Langmuir*, 2009, **25**, 5068–5075.
5. Nakajima K., Hara M., *ACS Catal.*, 2012, **2**, 1296–1304.
6. Onda A., Ochi T., Yanaqisawa K., *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033–1037.
7. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T., *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 6935–6937.
8. Liu Z., Fu X., Tang Sh. et al., *Catal. Commun.*, 2014, **56**, 1–4.
9. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al., *Angew. Chem.*, 2004, **43**, 2955–2958.
10. Toda M., Takagaki A., Okamura M. et al., *Nature*, 2005, **438**, 178.
11. Liu M., Jia S.Y., Gong Y.Y. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 8167–8173.
12. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. et al., *Solid State Sci.*, 2010, **12**, 1029–1034.
13. Тарковская И.А., *Окисленный уголь*, Киев, Наук. думка, 1981.
14. ГОСТ 12575-2010. Методы определения редуцирующих веществ.
15. Plazl I., Leskovsek S., Koloini T., *Chem. Eng. J.*, 1995, **59**, 253–257.
16. Лебедев С.Ю., *Вісн. СумДУ. Технічні науки*, 2008, **1**, 112–115.

Поступила в редакцию 09.11.2017

## Отримання і властивості сульфованих каталізаторів на основі промислового вугілля Aquacarb для гідролізу сахарози

*Н.В. Сич, Л.Й. Котинська, Л.А. Купчик, В.М. Вікарчук*

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-27,  
e-mail: nataliya\_sych@ukr.net*

На основі промислового мікропоруватого вугілля Aquacarb, отриманого із кокосової шкаралупи, проведенням окиснювальної обробки та наступного сульфування поверхні сірчаною кислотою, виготовлено тверді кислотні каталізатори для гідролізу полісахаридів. Каталізатори, досліджені методом низькотемпературної адсорбції азоту та кислотньо-лужного титрування, мають достатньо високу питому поверхню за БЕТ (600–800 м<sup>2</sup>/г), кислотність поверхні сягає 3,5–4,0 ммоль/г. Досліджено активність каталізаторів у процесі гідролітичного розщеплення сахарози. Максимальний вихід редуруючих речовин становить 61–63 % за тривалості гідролізу 60 хв.

## Production and properties of sulfurized catalysts based on industrial coal Aquacarb for sucrose hydrolysis

*N.V. Sych, L.I. Kotynska, L.A. Kupchuk, V.M. Vikarchuk*

*Institute for Sorption and Endoecology Problems, the NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine, Tel.: 452-93-27,  
e-mail: nataliya\_sych@ukr.net*

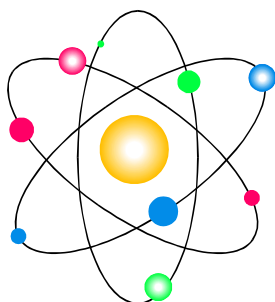
Based on industrial microporous coal Aquacarb obtained from coconut shell, by conducting an oxidative treatment followed by sulfonation of the surface with sulfuric acid, solid acid catalysts for the hydrolysis of polysaccharides were obtained. The catalysts, investigated by the method of low-temperature adsorption of nitrogen and acid-base titration, have a rather high BET surface area (600–800 m<sup>2</sup> / g), the acidity of the surface reaches 3.5–4.0 mmol/g. The activity of catalysts in the process of hydrolytic cleavage of sucrose was studied. The maximum yield of reducing substances is 61–63 % with duration of hydrolysis of 60 min.



**XXXII наукова конференція  
з біоорганічної хімії та нафтохімії  
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії  
НАН України**

**(Київ, 23 – 24 березня 2017 р.)**

**ТЕЗИ**



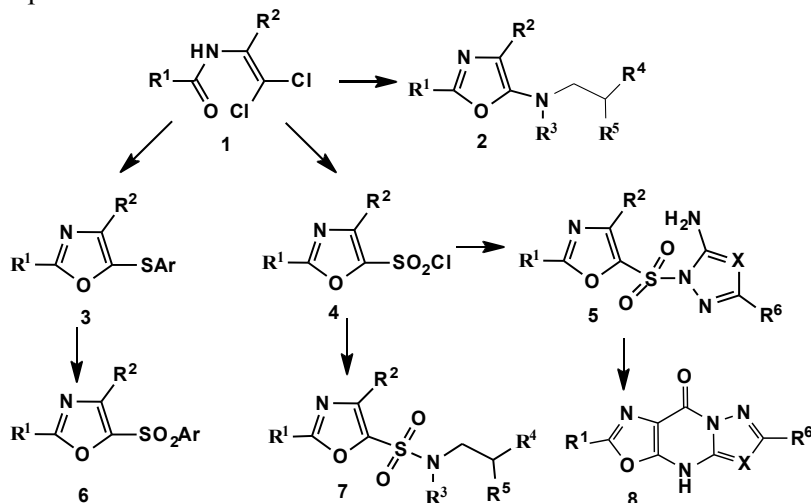
UDC 547.541.521+547.787

## Synthesis and antitumor activity of new 4,5 difunctionalized 1,3-oxazole derivatives

*M.V. Kachaeva, V.M. Prokopenko, A.M. Kornienko, S.G. Pilyo, V.S. Brovarets*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS Ukraine,  
Department of Chemistry of Bioactive Nitrogencontaining Heterocyclic Bases*

A series of novel 2-cyano-1,3-oxazoles containing diamines and ethanoleamines moieties (**2**), 5 sulfanyl derivatives (**3**), 5 sulfonylchlorides (**4**), 5 sulfonyl derivatives (**6**) and 5-sulfonylamides (**5**, **7**) were synthesized from available dichloroenamides (**1**). Sulfonylamides (**5**) were converted into tricyclic fused compounds (**8**) with pyrazole or triazole moiety linking to oxazolopyrimidine compounds.



R<sup>1</sup> = Alk, Ar, Het; R<sup>2</sup> = CN, COOMe; R<sup>3</sup> = H, Me;  
R<sup>4</sup> = OH, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, фур-2-ил, тієн-2-іл;  
R<sup>5</sup> = H, Me<sub>2</sub>N, піролідин-1-іл, піперидин-1-іл, морфолін-1-іл; R<sup>6</sup> = H, Me, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X = CH, N

The newly synthesized compounds (**2**, **3**, **5**, **6** and **7**) were screened for their antitumor activity *in vitro*. 5-Sulfonyl derivatives (**6**) have shown the highest level of effective growth inhibition of tumor cells, cytotoxic and cytostatic action. The structure-activity relationship was determined.

УДК 54-185: 54.057: 544.169

## Nanocomposites of electrically conductive polymers with metal oxides for ammonia and amines detection

*S. Mikhaylov<sup>1,2</sup>, A. Pud<sup>1</sup>, N. Ogurtsov<sup>1</sup>, J.-L. Wojkiewicz<sup>2</sup>, N. Redon<sup>2</sup>, P. Coddeville<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Chemistry of functional materials department*

*<sup>2</sup>IMT Lille Douai, Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)*

The study is concerned with the synthesis and investigation of properties of inorganic-organic conjugated polymers based hybrid materials with TiO<sub>2</sub> (rutile and anatase) and SnO<sub>2</sub> nanoparticles applicable for ammonia and amines detection. The direct polymer growth on the surface of nanoparticles allowed obtaining of nanocomposite materials with a "core-shell" structure which differed from simple mechanical mixture by a more uniform polymer distribution and stronger interaction between the source components.

The new approach to study of kinetics of aniline polymerization process by simultaneous RedOx and pH monitoring of reaction medium was proposed. For the first time, the influence of sulfonic acids and metal oxides on the aniline polymerization process and molecular characteristics of the obtained polymer was shown. For the first time, a linear correlation between the nanoparticles content and reciprocal duration of separate stages of polymerization was shown. The formed "core-shell" nanocomposites have a sensory sensitivity to ammonia and amines of about 2 times higher than the non-filled polymer. The new developed materials can be used in the manufacturing of chemiresistive sensors' active layers.

UDC 662.756.3+547.264+66.095.134

## Transesterification of triglycerides by 1-butanol using alkaline catalyst

*S.O. Zubenko, S.V. Konovalov, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv*

Alkaline-catalyzed transesterification (TE) of triglycerides (TG) is additionally complicated by saponification, the rate of which escalates as the length of alcohol carbon chain increases. Intensive saponification during TE of TG by 1-butanol with the use of alcohol solutions of hydroxides and high temperatures results in low yields of fatty acids butyl esters (FABE). Saponification is caused by water contained in the reaction site. Even when absolute 1-butanol is used, water appears in the catalyst solution due to introduction of moisture-containing stock hydroxide and is formed as a result of chemical interaction of the latter with alcohol.

Saponification can be prevented by removal of water from the catalyst solution. This procedure was performed using distillation with subsequent separation of water from azeotropic mixture of 1-butanol and water in the Dean-Stark apparatus. This technique enabled us to obtain an alkaline catalyst concentrate containing potassium butoxide, on the basis of KOH and 1-butanol, with yields of alkoxide ranging between 80–85 %.

The resulting butoxide solution was used in TE of refined sunflower oil. We took such an amount of the concentrates, which contained 1.6 % of the alkaline catalyst (with reference to the initial KOH) relative to the oil mass. Temperature of the TE process was  $15 \pm 1$  °C, molar ratio 1-butanol : TG was 4,5 : 1, stirring time ranged between 1–120 minutes. The beginning of glycerol separation was fixed starting from the 3rd minute of stirring. After 1 day of settling of the reaction mixture, yields of FABE varied from 85 to 99 %, and separation into ester and glycerol layers occurred. Concentration of FABE in the former ranged between 77–88 %, whereas the latter contained no esters. The major part of alkaline catalyst migrated to the glycerol layer.

УДК 577.1+577.11+577.2+581.1

## Study of growth regulating activity of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine and N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole on cucumber plants

*V. Kopich, V. Tsygankova, Y. Andrushevich, O. Shtompel*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Department for Chemistry of Bioactive Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds*

Plant growth regulating activity of low molecular weight synthetic heterocyclic compounds – derivatives of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine and N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole was studied. It was found that some tested compounds used at concentration  $10^{-9}$  M/l of distilled water revealed high stimulating activity on growth of cucumber (*Cucumis sativus* L.) of cultivar Dzhherelo during plant vegetation. The obtained biometric indexes of the 24<sup>st</sup>-day-old seedlings of cucumber grown on the water solution of heterocyclic compounds used at the concentration  $10^{-9}$  M/l of distilled water were similar or higher of the biometric indexes of 24<sup>st</sup>-day-old seedlings of cucumber grown either on the distilled water (control) or on the water solution of auxin IAA used at the same concentration in average: at the 5–10 % – by number of germinated seeds, at the 14–23 % – by total length of seedlings, and at the 10–41 % – by total length of roots. It was shown also the positive effect of some most active synthetic heterocyclic compounds derivatives of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine and N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole on activation of photosynthetic processes in the leaves of 24<sup>st</sup>-day-old seedlings of cucumber due to increase of synthesis of photosynthetic pigments in the plant cells; the content of chlorophyll *a* was increased in average at the 7–24 %; the content of chlorophyll *b* was increased in average at the 17–20 %; the content of chlorophylls *a*+*b* was increased in average at the 10–16 %; the chlorophylls *a*/*b* ratio was increased in average at the 10–27 %; the content of carotenoids was increased in average at the 12 % as compared with biometric indexes of control seedlings and seedlings grown on water solution with IAA, respectively. The relationship between chemical structure and plant growth regulating activity of tested compounds was found. The application in practice of agricultural biotechnology of synthetic low molecular weight heterocyclic compounds derivatives of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine and N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole as new effective substitutes of phytohormones auxins for improving of growth of cucumber (*Cucumis sativus* L.) of cultivar Dzhherelo is proposed.

**Keywords:** *Cucumis sativus* L., plant growth regulating activity, auxin IAA, [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine, N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole



UDC 547.786.541.521.54.057

## Synthesis and cyclization of the diallyl derivatives of arylsulfones of the isooxazole series

*O.V. Pavliuk, Yu.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky*

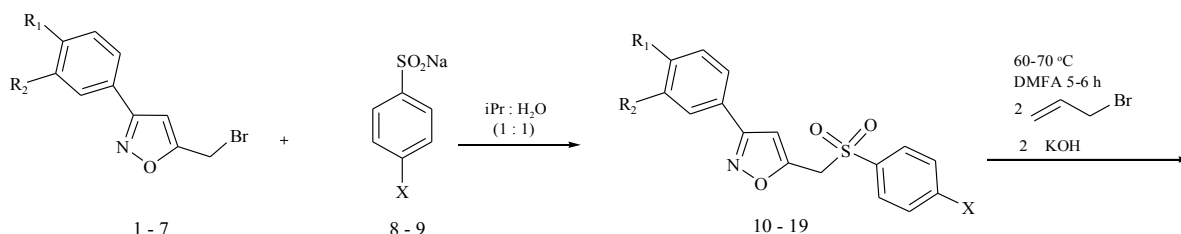
*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Department of organic and petrochemical synthesis*

The derivatives of isooxazole have recently attracted considerable attention of the researchers and from year to year their use as objects for pharmacological studies is growing. Among various isooxazole derivatives, the sulfoderivatives are presently one of the most well-known and intensively studied types of compounds.

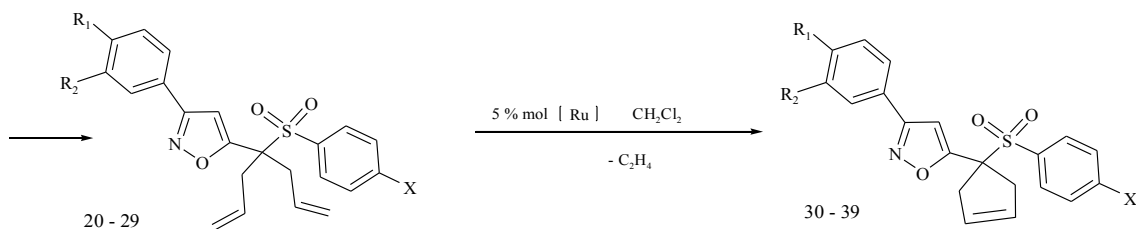
On the other hand, increased interest in cyclopentane derivatives has been caused by the presence of cyclopentane fragments in molecules of various natural products (such as steroids, sesquiterpenes, pyrethroids, and prostaglandins), the characteristic feature of which is the fact that the cyclopentane ring is often a constituent part of complex ring systems, which transforms the conventional synthetic approaches to such compounds into a complex multi-step process.

In this paper we have studied the possibility of obtaining sulfones, molecules of which contain simultaneously isooxazolic, aryllic, and cyclopentenic fragments, by ring-closing metathesis reactions (RCM).

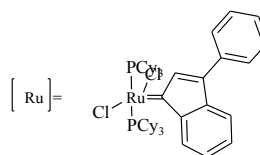
For this purpose, we have synthesized a number of new sulfones of the isooxazole series (10–19) via alkylation of sulfonic acids (8, 9) by bromo-derivatives (1–7) of sodium salts.



1 R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H; 2 R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H; 3 R<sub>1</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H;  
4 R<sub>1</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H; 5 R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>;  
6 R<sub>1</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>; 7 R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
8 X = CH<sub>3</sub>  
9 X = Cl



10 20 30 R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H, X = CH<sub>3</sub>  
11 21 31 R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, X = CH<sub>3</sub>  
12 22 32 R<sub>1</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H, X = CH<sub>3</sub>  
13 23 33 R<sub>1</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H, X = CH<sub>3</sub>  
14 24 34 R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>, X = CH<sub>3</sub>  
15 25 35 R<sub>1</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>, X = CH<sub>3</sub>  
16 26 36 R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
17 27 37 R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H, X = Cl  
18 28 38 R<sub>1</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H, X = Cl  
19 29 39 R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>, X = Cl



Alkylation of sulfones (10–19) was conducted by their interaction with 2.5 eq. allyl bromide in solutions of DMF in the presence of 3 eq. potassium hydroxide at the temperature of 65–70 °C for 5–6 hours. Diallyl derivatives (20–29) were obtained in 71–78 % yields.

Ring-closing metathesis reactions of the derivatives (20–29) were carried out in solutions of dry degassed dichloromethane in the atmosphere of dry argon at the temperature of 25–30 °C for 8–10 hours using a ruthenium-carbene catalyst ([Ru]) synthesized by us. Target cyclopentanes (30–39) were obtained in 63–85 % yields. The structure of all new compounds has been confirmed by the data of elemental analysis and <sup>1</sup>H NMR spectra.

Thus, for the first time, the possibility of combination of cyclopentenic, aryllic, and isooxazolic fragments in a single molecule has been shown, and a number of new cyclopentenyl-containing sulfones of the isooxazole series have been synthesized.

## Synthesis of halogenated multilayer nanosized carbon clusters by plasmochemical method

*Ya.O. Bereznitsky, Ye.V. Polunkin, V.S. Pylyavsky, Ye.V. Sheludko*

*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmans'ka Str., 02660 Kiev, Ukraine; Tel./Fax: (044)*

Inversion of the catalytic action of exo-modified fullerenes in the processes of oxidation of organic compounds had been determined and the prospect of their use as high-performance additives for combustible and lubrication materials had been proved in earlier studies at IBCP NAS of Ukraine. The development and study of more affordable and cheap spherical nanosized carbonyl clusters of the fullerene type – CNOs (carbon nano onions) – attract the greatest interest.

Several types of spherical carbon nanoclusters have been isolated and investigated. The ideal CNOs have been synthesized from nano-diamonds (2–10 nm), which are carbon spheres nested within each other with a central fullerene structure (C<sub>60</sub>) and a distance between the shells of 0.34 nm. However, the real structure of CNOs is not consistent with the ideal model.

One of the common methods for obtaining spherical nanocarbon materials (CNOs) is the plasma-chemical method.

In the synthesis of CNOs by high-frequency discharge-pulse method, a non-equilibrium plasma is created owing to the high frequency of short-wave high-voltage impulses-discharges of a kilohertz band in the environment of gaseous hydrocarbons. In this case, maintenance of high gradients of temperatures and pressures (the necessary conditions for nano-carbon synthesis) is achieved by high rate of input of energy to the plasma channels.

The non-equilibrium plasma generated by discharges with a kilohertz frequency of repetition, allows to involve sufficiently large volumes of gas in the process of synthesis, that is, to exert a volumetric effect (energy pumping) on the gas medium.

Gases from the homologous series of alkanes C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (sp<sup>3</sup>-hybridization), alkenes C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (sp<sup>2</sup>-hybridization) and alkynes C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>, in particular, acetylene (sp-hybridization), can be used as a starting material for obtaining nanocarbon materials. Experimental data indicate that degree of hybridization of bonds in raw material molecules influences the yield of final synthesis products.

We are the first to propose and use halogenated alkanes C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Hal<sub>x</sub> as a starting material for the synthesis of nano-sized spheroidal carbonic clusters.

When using Freon R-134a (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F), fluorinated carboxylic spheroidal nanoclusters were obtained. Dimensions, structure, chemical composition and morphology of the nanoparticles obtained were confirmed by methods of atomic force and electron microscopy, elemental analysis, Raman and IR spectroscopy.

УДК 542.97:547.1

## Hybrid acid-base nanocatalysts of fructose hydrolysis process

*D.V. Molodyi*

*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry of the NAS of Ukraine,  
Department of Catalytic Synthesis*

Hybrid acid-base nanocatalysts on the basis of phosphoric-molybdenum and phosphoric-tungsten heteropolyacids (HPA) with lysine, inside the mesoporous space of the silicate carrier were obtained.

The interaction of HPA with a silica skeleton and lysine was studied by IR spectroscopy. It was shown that when the HPA is applied to a silicate substrate, a new intensive band appears at 962 cm<sup>-1</sup>. This band is characteristic of the Keggin structure in heteropolyacids. It was determined that during the HPA-SiO<sub>2</sub>-lysine interaction, the deformation of both the Keggin's anion and the silicate skeleton occurs.

Hydrolysis of fructose on the synthesized heterogeneous catalysts shown that the formation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) under hydrothermal treatment with the same temperature depends on the reaction time, with the maximum yield of 5-HMF reaching 12 % when the reaction time makes up 10 h. This indicates that they can sufficiently effectively synthesize 5-HMF together with other compounds at a temperature of 90 °C in an aqueous medium.

УДК 661.719.2:665.12.621.892

## Synthesis, properties and applications of nitrogen-containing surfactants on the basis of oils

*O.I. Safronov, G.S. Pop*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine*

One of the priority directions of solution to the problem of energy and resource conservation in conjunction with the ecological balance preservation is the transition from fossil to reproducible plant and animal raw materials, in particular, to technical oils and fats. However, triglycerides of fatty acids, which are the basis (95–98 %) of these substances, have low thermal oxidation stability of ester and double bonds, which limits their common use.

To eliminate the double bonds, we carried out the epoxidation of acyl residues of unsaturated acids with subsequent nucleophilic introduction of amines both to the epoxy ring and to the carbonyl group. In the process of synthesis it was established that elongation of the hydrocarbon chain of amines by a carbon atom requires an average increase in the temperature of the reaction mixture by 5–10 °C with simultaneous increase in the duration of the process by 0.5 hours. The introduction of metal hydroxides as catalysts can reduce the temperature and the reaction duration by 20–30 °C and 4–5 hours, respectively.

The transamination of technical rapeseed oil with high content of the erucic acid by ethanolamines in the presence of calcium oxide at 120–125 °C resulted in a complex homogeneous mixture of surfactants, in which ethanolamides exhibited high surface activity, and acylglycerol acids and calcium glycerol phosphatides ensured stability of the oleodispersed systems.

A series of invert emulsions and plastic greases was developed with the use of synthesized surfactants. It was shown that owing to the surface activity, the synthesized surfactants are effective emulsifiers-stabilizers of disperse systems, while owing to high protective and antioxidant properties they can serve as effective polyfunctional additives to lubricants.

It was found that the developed inverted emulsions and lubricants are resistant to corrosion-active factors and can be characterized by improved antioxidant properties, are thermostable and can be used under harsh conditions with elevated temperatures.

До 75-річчя  
члена-кореспондента НАН України  
О.І. Колодяжного



Олег Іванович Колодяжний народився 19 січня 1942 р. в Дніпропетровську. У 1965 р. закінчив Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут, у 1969 р. – аспірантуру Інституту органічної хімії НАН України, де в наступні роки працював на посадах молодшого наукового, старшого наукового співробітника. З 1983 р. працював у Відділенні хімії при Президії АН УРСР, з 1987 р. займає посаду завідувача лабораторії, а потім – відділу синтезу фізіологічно активних сполук фосфору Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії.

У 1969 р. захистив кандидатську, в 1982 р. – докторську дисертацію. Вчене звання професора йому присвоєно в 1986 р., у 2012 р. він обраний членом-кореспондентом НАН України.

*Наукові інтереси:* Асиметричний синтез і стереохімія органічних і фосфорорганічних сполук, хімія ілідів фосфору та інших сполук з високою реакційною здатністю.

Дослідив “окисне слідування” – перетворення, внаслідок якого збільшується координаційне число атома фосфору й утворюється подвійний зв’язок  $P=C$ . Вперше синтезував фосфорильовані кетени, тіокетени, кетеніміни – специфічні реагенти для одержання нових фосфорорганічних сполук, виявив і дослідив явище таутомерії в фосфоїлідних системах.

Автор понад 500 наукових публікацій, у тому числі кількох монографій, опублікованих провідними міжнародними видавництвами John Wiley, Springer, Saul Patai.

Підготував 10 кандидатів хімічних наук.

Результати наукової діяльності О.І. Колодяжного відзначені премією ім. А.І. Кіпріанова АН УРСР (1985) та Державною премією України в галузі науки і техніки (2013).

***Колектив ІБОНХ НАН України, редакція збірника “Катализ и нефтехимия” вітають Олега Івановича зі славним ювілеєм, зичать йому міцного здоров’я і нових творчих успіхів!***

## Одна любов – наука

*Світлої пам'яті Винахідника і Провідника*



В нем – целый Мир,  
а он – что капля в Мире.  
И, нищ сумой,  
он – сумма сотен дум.

То ль мысль глубока,  
а то ль орбита шире,  
но он парит,  
когда “копает” ум.

*Володимир Мальчевський*

Одного чудового дня у 1977 р. в чарівному Царстві під назвою НАУКА з'явився усміхнений дивак. Він роззирнувся навколо, запалив свого маленького ліхтаря і розпочав свої невтомні пошуки...

Пізніше мешканці Царства дізналися, що дивака звали Валерій Анатолійович Бортишевський, і мав він позивний BORT2001. Народився Валерій у родині військовослужбовця у складному 1949 р., коли у світі відгриміла страшна війна і люди почали забувати про її жахіття, проте ще пам'ятали про голод і холоди... Тато Анатолій Кузьмич, підполковник Прикордонних військ СРСР, кавалер орденів Червоного Прапора, Вітчизняної війни I і II ступенів та медалі “За відвагу”, мав складний характер і непросту вдачу. Мама Катерина Іванівна (уроджена Музика) була вчителем від Бога і викладала румунську мову. Любов до матері й повагу до батька хлопчик пронесе через усе життя.

Дитинство Валерія минало спочатку у Чернівцях (тоді Українська Радянська Соціалістична Республіка), а потім у прикордонному хуторі Молдавської РСР. Любов до науки маленькому хлопчику прищеплювала бабуся, хімік за освітою. Саме від неї наш герой успадкував невтомну наснагу і тягу до пізнання й хімічного експерименту. Малий дослідник-зірвиголова своїми “розробками” не раз викликав батьківський гнів, але щоразу від “грози і грому” його рятувала бабуся, авторитет якої для зятя був незаперечним. Не дивно, що Валерчик обрав професію не військового, а хіміка. Освіту за профілем він здобув у 1965–1971 рр. у Львівському ордена Леніна політехнічному інституті.

Диплом інженера хіміка-технолога відкрив молодому дослідникові двері до “раю” пускових робіт установок нафтопереробних заводів Надвірної, Ангарська, Омська (РРФСР), Сумгаїту (Азербайджанська РСР), Кременчука і Дрогобича (Україна). Чимало життєвих і наукових курйозів сталося в різних науково-технічних і технологічних локаціях на шляху до Царства Науки: півтори тонни розливої розплавленої сірки, з десяток розгерметизацій апаратів, пара випадків відновлення каталітичних мас... І з усього цього молодий дослідник вчився робити висновки і креслити шляхи вдосконалення, розробляти нові способи, технології і матеріали.

Становлення Валерія як вченого, його шлях до мудрості виявився цікавим, проте тернистим. Споча-

тку він набирився практичного досвіду і відпрацьовував навички у всесоюзному об'єднанні “ОргНафто-Заводи“, потім працював в Івано-Франківському інституті нафти і газу (на кафедрі хімічної переробки нафти і газу), допоки у 1979 р. він не потрапив до Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії. Тут НАУКА повністю заповонила його життя й освітила шлях, з якого він не зверне до кінця свого життя. . .

У 1985 р. цикл його досліджень з алкілування ізопарафінових вуглеводнів олефінами на цеолітних катализаторах завершився захистом кандидатської дисертації: наш герой став справжнім Вченим. Жадібний до знань науковець, технолог із величезним багажем досвіду, винахідник з очима, які завжди палали вогнем пошуку, Валерій Анатолійович зростав і розвивався щодня, щохвилини, щосекунди. . . Його девізом були принципи “зробив одне відкриття – шукай інше, і ніколи не зупиняйся на досягнутому” і “ніколи не шукай під яскравим ліхтарем, бо там уже все знайдено”. Від Учня він виріс до Вчителя, виховав чотирьох кандидатів наук, таких же допитливих шукачів, яким був сам. Він щиро захоплювався НАУКОЮ сам і вмів запалити серця близьких за духом людей.

Найбільшим святом у році наш герой вважав День Хіміка і завжди щиро святкував його зі своїми колегами та учнями. Він часто організував виїзди на одно- й дводенні пікніки в ліс, до озер, Дніпра, упоряджував турніри з футболу, піонерболу, купання. Його веселі оповідки про кумедні пригоди та численні життєві курйози за духом і добротою близькі до “Мисливських усмішок” Остапа Вишні і безсумнівно збагатили народний фольклор про “небожителів” Царства НАУКИ.

Валерій Анатолійович обожнював споглядати красу Природи, досліджував її через призму НАУКИ, а своє бачення Прекрасного відображав у прегарних фотографіях усіх місць, де йому довелося побувати за її покликом.

Останніми роками він оцінив безсумнівну важливість для людини та її розвитку сім'ї і родинних зв'язків. Для їх зміцнення в архівних джерелах СБУ (колишнього КДБ) він віднайшов відомості про рідного діда Бартишевського Кузьму Пилиповича, священника, репресованого в липні 1937 р. і розстріляного у грудні того ж року, й отримав довідку про його посмертну реабілітацію за відповідним законом.

Валерій Анатолійович був люблячим татом для доньки Аліни, беззаперечним авторитетом для зятя Олега, обожнюючим дідом для онуків Ксенії та Станіслава, турботливим сином для мами. Своїй улюблениці Ксенії він подарував коня і всіляко підтримував її заняття конкуром. Він дуже втішався, коли онука продовжила родинну традицію і пов'язала своє життя з ХІМІЄЮ, вступивши до “Львівської політехніки” на хімічний факультет.

Любов до науки у Валерія Анатолійовича не обмежувалась пізнанням каталізу органічного і нафтохімічного синтезу. Його розум заворожували електрохімія й радіофізика, приваблювали спінтроніка та електроніка, полонили ядерна фізика і хімія, захоплювали пошуки дешевих джерел енергії, шляхів її трансформації. На жаль, не всі свої нові ідеї Валерій Анатолійович зміг реалізувати за життя, але зробив дуже багато, встиг передати учням запальну жагу до знань.

***Світла пам'ять про Валерія Анатолійовича Бортишевського – талановитого вченого, високо-ерудованого наставника, надзвичайно відповідальну людину – назавжди залишаться в серцях його рідних, близьких, учнів і колег.***

*К.х.н. Р.В. Корж*

## 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 –  $12 \div 14$ , а краткие сообщения –  $2 \div 3$  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

<i>Жизненный и творческий путь В.П. Кухаря (1942 – 2017)</i> .....	1
<i>Бодачевский Ю.С., Поп Г.С.</i> Синтез органосульфонов – полифункциональных добавок к смазочным материалам .....	12
<i>Патриляк Л.К., Крылова М.Н., Яковенко А.В.</i> Микроимпульсная изомеризация линейного гексана на никельсодержащих пентасилах .....	26
<i>Пертко А.П., Волошина Ю.Г., Коновалов С.В., Патриляк Л.К.</i> Дезактивация катализаторов на основе цеолита X с активной и модифицированной гексафторсиликатом аммония поверхностью в метилировании толуола .....	30
<i>Зубенко С.А., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охрименко М.В.</i> Особенности получения бутилата калия как катализатора процесса переэтерификации .....	36
<i>Бондаренко Е.А., Шаранда М.Е., Брей В.В.</i> Синтез глюкозидов на сульфокатионите КУ-2.8 .....	40
<i>Левицкая С.И.</i> Исследование изомеризации глюкозы во фруктозу на MgO-ZrO <sub>2</sub> катализаторе в проточном режиме .....	46
<i>Шкарапута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П.</i> Амидирование триацилглицеринов подсолнечного масла .....	53
<i>Шкарапута Л.Н., Тищенко Л.А., Шевченко Л.А.</i> Технология мази Теобона-дитиомикоцида с Гентамицина сульфатом .....	59
<i>Березницкий Я.А., Пилявский В.С., Полункин Е.В., Шелудько Е.В.</i> Скрининговая оценка методом дериватографии содержания наноразмерных сферических карбоновых кластеров в продуктах высокочастотного электроразрядного синтеза из газового сырья .....	65
<i>Каиковский В.И., Киселев В.П., Безуглый Ю.В., Выхрестюк Н.И., Трачевский В.В., Мельник А.К.</i> Очистка транспортных топлив от серосодержащих соединений каталитически-адсорбционным методом (сообщение 1) .....	71
<i>Каиковский В.И., Киселев В.П., Безуглый Ю.В., Выхрестюк Н.И., Трачевский В.В., Пинчук Т.И.</i> Очистка транспортных топлив от серосодержащих соединений каталитически-адсорбционным методом (сообщение 2) .....	82
<i>Сыч Н.В., Котинская Л.И., Купчик Л.А., Викарчук В.М.</i> Получение и свойства сульфированных катализаторов на основе промышленного угля Aquasorb для гидролиза сахарозы .....	88
XXXII научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (тезисы) .....	93
<i>К 75-летию члена-корреспондента НАН Украины О.И. Колодяжного</i> .....	99
<i>Одна любовь – наука. Светлой памяти В.А. Бортышевского</i> .....	100
Правила для авторов .....	102



## Зміст

<i>Життєвий і творчий шлях В.П. Кухаря (1942 – 2017)</i> .....	1
<i>Бодачівський Ю.С., Поп Г.С.</i> Синтез органосульфанив – поліфункціональних додатків до мастильних матеріалів.....	12
<i>Патриляк Л.К., М Крилова.М., Яковенко А.В.</i> Мікроімпульсна ізомеризація лінійного гексану на нікельвмісних пентасилах.....	26
<i>Пертко О.П., Волощина Ю.Г., Коновалов С.В., Патриляк Л.К.</i> Дезактивація каталізаторів на основі цеоліту Х з активною і модифікованою гексафторсилікатом амонію поверхнею у метилуванні толуолу .....	30
<i>Зубенко С.О., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охріменко М.В.</i> Особливості одержання бутилату калію як каталізатора процесу переестерифікації .....	36
<i>Бондаренко Є.А., Шаранда М.Є., Брей В.В.</i> Синтез глюкозидів на сульфокатіоніті КУ-2.8 .....	40
<i>Левицька С.І.</i> Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO <sub>2</sub> каталізаторі в проточному режимі.....	46
<i>Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П.</i> Амідкування триацилгліцеринів соняшникової олії .....	53
<i>Шкаранута Л.М., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А.</i> Технологія мазі Теобону-дитіомікоциду з Гентаміцину сульфатом.....	59
<i>Березницький Я.О., Пилявський В.С., Полункін Є.В., Шелудько Є.В.</i> Скринінгова оцінка методом дериватографії вмісту нанорозмірних сферичних карбонових кластерів в продуктах високочастотного електророзрядного синтезу з газової сировини.....	65
<i>Кашиковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Вихрестюк М.І., Трачевський В.В., Мельник А.К.</i> Очищення транспортних палив від сірковмісних сполук каталітично-адсорбційним методом (повідомлення 1) .....	71
<i>Кашиковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Вихрестюк М.І., Трачевський В.В., Пінчук Т.І.</i> Очищення транспортних палив від сірковмісних сполук каталітично-адсорбційним методом (повідомлення 2) .....	82
<i>Сич Н.В., Котинська Л.Й., Купчик Л.А., Вікарчук В.М.</i> Отримання і властивості сульфонованих каталізаторів на основі промислового вугілля Aquasorb для гідролізу сахарози.....	88
XXXII наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (тези).....	93
<i>До 75-річчя члена-кореспондента НАН України О.І. Колодяжного</i> .....	99
<i>Одна любов – наука. Світлої пам'яті В.А. Бортишевського</i> .....	100
Правила для авторів .....	102

## Contents

<i>The way of life and creative path of V.P. Kuhar (1942–2017)</i> .....	1
<i>Bodachivskiy Iu.S., Pop G.S.</i> Synthesis of organosulfanes – multigrade lubricant additives .....	12
<i>Patrylak L.K., Krylova M.M., Yakovenko A.V.</i> Micropulse isomerization of linear hexane over nickel-containing pentasilites .....	26
<i>Pertko O.P., Voloshyna Yu.G., Kononov S.V., Patrylak L.K.</i> Deactivation of zeolite X based catalysts with active and ammonium hexafluorosilicate modified external surface in toluene methylation.....	30
<i>Zubenko S.O., Kononov S.V., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V.</i> Peculiarities of potassium butylate preparation as a catalyst for the transesterification process.....	36
<i>Bondarenko E.A., Sharanda M.E., Brei V.V.</i> Synthesis of glycosides over ion exchange resin KU-2.8.....	40
<i>Levytska S.I.</i> Investigation of glucose isomerization into fructose on MgO-ZrO <sub>2</sub> catalyst in flow mode .....	46
<i>Shkaraputa L.M., Mitrokhina L.L., Morozova I.P.</i> Amidation of triacylglycerines of sunflower oil .....	53
<i>Shkaraputa L.M., Tyshchenko L.O., Shevchenko L.A.</i> The technology of Teobon-dithiomocid ointment with Gentamycin sulfate .....	59
<i>Bereznitsky Ya.O., Pylyavsky V.S., Polunkin Ye.V., Sheludko Ye.V.</i> Screening evaluation by the method of derivatization of the content of nanosized spherical carbon clusters in products of high-frequency electrodischarge synthesis from gas raw materials .....	65
<i>Kashkovsky V.I., Kyselev V.P., Bezhlyi Yu.V., Vyhrestiuk N.I., Trachevsky V.V., Melnyk A.K.</i> Purification of transport fuels of sulfur-containing compounds by catalytic adsorption method (report 1) .....	71
<i>Kashkovsky V.I., Kyselev V.P., Bezhlyi Yu.V., Vyhrestiuk N.I., Trachevsky V.V., Pinchuk T.I.</i> Purification of transport fuels of sulfur-containing compounds by catalytic adsorption method (report 2).....	82
<i>Sych N.V., Kotynska L.I., Kupchyk L.A., Vikarchuk V.M.</i> Production and properties of sulfurized catalysts based on industrial coal Aquacarb for sucrose hydrolysis .....	88
XXXII Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry. Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine (thesis) .....	93
<i>To the 75th anniversary of corresponding member of NAS of Ukraine O. Kolodyazhny</i> .....	99
<i>One love is science. The bright memory of V.A. Bortyshevsky</i> .....	100
Regulations for authors.....	102

<http://kataliz.org.ua>

**Соучредители:**

*Национальная академия наук Украины*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины*

*и*

*Национальный университет “Львовская политехника”*

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

Техническое редактирование Т.Л. Горбань, Ю.В. Цебенко  
Компьютерная верстка Л.А. Шевченко

Напечатано в типографии

ООО “Про формат”,

тел. (044) 353-85-58

Регистрационное свидетельство № 4540 серии ДК от 07.05.2013 г.

Подписано в печать 07.12.16

Формат 60×84/8, бумага офс.

Печать ризографическая.

Усл. печ. л. . Тираж 100 экз.

Заказ №