

## Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів

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

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: 044 559-98-00*

Біодизельне паливо перед традиційним дизельним має ряд переваг, найважливішими серед яких є біовідновлювальність олійної сировини, швидка біологічна деградація, нетоксичність, сумісність з нафтовим паливом. Незважаючи на значну кількість літературних джерел, присвячених синтезу біодизеля, на сьогодні практично відсутні систематизовані дані щодо впливу особливостей складу вихідної сировини на властивості палива. Традиційним спиртом для виробництва біодизельного палива залишається метанол, хоча використання біоспиртів – етилового та бутилового – робило би сировину повністю біовідновлювальною. Тому метою даної роботи був аналіз літературних даних з виявленням особливостей впливу природи вихідної сировини виробництва біодизеля, а саме довжини алкільного ланцюга спирту та жирнокислотного складу олійної компоненти на фізико-хімічні (густина, в'язкість) та експлуатаційні (низькотемпературні властивості, окисна стабільність, цетанове число, потужнісні та екологічні показники роботи дизельного двигуна) властивості одержуваного палива. Проаналізовано вимоги сучасних стандартів до мінерального дизельного та біодизельного палива. На основі аналізу масиву літературних даних встановлено, що зі зростанням молекулярної маси спирту в ряду метанол–бутанол відбувається деяке збільшення кінематичної в'язкості одержуваних естерів жирних кислот. Значення для бутилових естерів знаходяться на верхній межі дозволених стандартами, тоді як густина біодизельного палива падає зі зростанням вуглеводневого ланцюга спирту. Так само падає і температура помутніння та замерзання. Значення цетанового числа більше залежать від довжини вуглецевого ланцюга жирної кислоти, а не спирту. Вони зростають в міру збільшення молекулярної маси жирних кислот та в міру зменшення кількості ненасичених зв'язків. Показано також, що етилові та бутилові естери жирних кислот мають вищу окисну стабільність та теплоту згоряння, демонструють кращі екологічні показники при роботі дизельного двигуна, що дає їм суттєві переваги в порівнянні з метиловими естерами при використанні в ролі палива. Однак, на сьогодні бутилові естери жирних кислот рослинних олій є порівняно мало вивченими, тому вимагають подальших досліджень, особливо розгорнутих моторних випробувань як в чистому вигляді, так і у сумішах з мінеральним паливом.

**Ключові слова:** біодизельне паливо, олії рослинні, естери жирних кислот метилові, естери жирних кислот етилові, естери жирних кислот бутилові, стабільність окисна, в'язкість, густина, властивості низькотемпературні, число цетанове

### Вступ

Біодизель (БД), будучи сумішшю алкілестерів жирних кислот (ЖК) одержаних переестерифікацією тригліцеридів ЖК чи, рідше, естерифікацією вільних ЖК, має ряд переваг перед традиційним дизельним паливом (ДП). Найважливішими серед них є біовідновлювальність олійної сировини, здатність до швидкої біологічної деградації, екологічна безпечність, нетоксичність, сумісність у будь-яких співвідношеннях з нафтовим паливом та можливість використання у чистому вигляді без додаткового модифікування двигуна [1].

Традиційно у виробництві біодизельного палива застосовують метанол, а сам БД часто ототожнюють з метиловими естерами жирних кислот. Робляться спро-

би використання й інших нижчих спиртів – етилового, пропілового, бутилового. Причому використання біоспиртів – етилового та бутилового – було б особливо привабливим, оскільки б забезпечило повну біовідновлювальність сировинної бази виробництва БД.

Джерелом тригліцеридів для одержання БД можуть бути харчові та нехарчові рослинні олії, відпрацьовані кулінарні олії, тваринні жири, відходи жирів та олій з високим вмістом вільних ЖК (10–35 %), соапстоки та тригліцериди мікроорганізмів [2]. Тому тригліцериди сировини дуже суттєво відрізняється за жирнокислотним складом, причому як за довжиною вуглеводневого ланцюга ЖК, так і за їх ненасиченістю. Це не може не відобразитися на властивостях одержуваного палива.

Довжина алкільного ланцюга нижчого спирту, що використовується для одержання естерів, також безумовно впливає на їх властивості. Незважаючи на значну кількість літературних джерел, присвячених різноманітним аспектам одержання БД [2–6], на сьогодні відсутні систематизовані дані щодо впливу особливостей складу олійної сировини та використовуваного нижчого спирту на властивості БД. Крім того, переважна більшість з них присвячена синтезу метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) [3–12], менше – етилових естерів жирних кислот (ЕЕЖК) [13–18]. Порівняно мала кількість публікацій присвячена одержанню бутилових естерів жирних кислот (БЕЖК) [19–23].

Тому *метою даної роботи* був аналіз літературних даних з виявленням особливостей впливу природи вихідної сировини виробництва БД, а саме довжини алкільного ланцюга спирту та жирнокислотного складу олійної компоненти на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості одержуваного палива.

#### **Вимоги світових та українських стандартів до якості БД**

Вважається, що БД може слугувати повноцінною заміною ДП у всіх типах дизельних двигунів [1, 24, 25]. На сьогодні фізико-хімічні та експлуатаційні властивості БД у світі регламентуються у відповідності з трьома основними стандартами – ASTM D6751 (США), EN 14214 (Європейський союз) та ANP 42 (Бразилія). Причому європейський стандарт EN 14214 розроблено тільки на МЕЖК в ролі БД, тоді як дія ASTM D6751 та ANP 42 поширюється як на МЕЖК, так і на ЕЕЖК. В Україні паралельно існують два окремих стандарти – ДСТУ 6081:2009 на чисті МЕЖК та ДСТУ 7178:2010 на чисті ЕЕЖК. Основні вимоги до якості БД згаданими стандартами, а також вимоги до сучасного ДП за ДСТУ 7688:2015 порівняно в табл. 1. Відзначимо, що діючий український стандарт на ДП допускає вміст в його складі до 7 % об. метилових чи етилових естерів жирних кислот.

Перелічені документи за більшістю показників якості мало відрізняються чи й взагалі не відрізняються між собою. Зокрема, український ДСТУ 6081:2009, будучи фактично адаптацією європейського EN 14214, за всіма показниками ідентичний останньому. А ДСТУ 7178:2010 на ЕЕЖК відрізняється від українського стандарту на МЕЖК тільки дещо нижчою допустимою температурою спалаху БД. Крім того, в обох українських нормативних документах, на відміну від європейського, додатково введено поділ БД на класи за граничною температурою фільтрованості.

Вимоги американського ASTM D6751 є дещо менш жорсткими порівняно з вимогами українського та європейського стандартів: ширші межі в'язкості, нижчі значення температури спалаху, цетанового числа, окисної стабільності, незначно нижча частка загального гліцерину. Більш того, ASTM D6751 не регламентує вміст естерів, густину БД та вміст естерів лінолевої та

поліненасичених жирних кислот.

Ще менш жорсткими є вимоги бразильського стандарту ANP 42, за якими допускається помітно вищий вміст загального гліцерину, залишкового спирту та калію/натрію. На значну частину показників, в тому числі й на вміст естерів, документ не встановлює обмежень (вимагається лише їх визначення).

До БД порівняно з ДП за українськими стандартами пред'являються жорсткіші вимоги за показником температури спалаху (120/101 °C замість 55 °C) і м'якші – за показниками в'язкості (3,5–5,0 мм<sup>2</sup>/с проти 1,5–4,5 мм<sup>2</sup>/с) та окисної стабільності (6 год проти 20 год). Крім того, для БД передбачено вищі значення густини (860–900 кг/м<sup>3</sup> замість 800–845 кг/м<sup>3</sup>) та ширший інтервал граничних температур фільтрованості – (+5 ÷ -44) °C проти (-5 ÷ -30) °C.

Наведені в табл. 1 показники якості БД можна умовно поділити на технологічні, що пов'язані з процесами виробництва, та хімічні, які обумовлюються хімічним складом відповідних естерів. До технологічних показників можна віднести вміст естерів, температуру спалаху, вміст сірки, коксованість (частково), зольність, вміст води, вміст механічних домішок, випробування на мідній пластинці, кислотне число, вміст метанолу чи етанолу, вміст моногліцеридів, дигліцеридів, тригліцеридів, вільного та загального гліцерину, калію/натрію та кальцію/магнію. До хімічних відносяться густина, в'язкість, коксованість (частково), цетанове число, окисна стабільність, йодне число, вміст естерів лінолевої та поліненасичених кислот, температура помутніння та гранична температура фільтрованості палива.

#### **Жирнокислотний склад тригліцеридів сировини для одержання БД**

Сировиною для одержання БД найчастіше слугують різноманітні рослинні олії – як харчові (в тому числі використані кулінарні), так і нехарчові; значно рідше переробці піддають тваринні жири.

Рослинні олії з хімічної точки зору – це переважно тригліцериди жирних кислот з домішками моно-, дигліцеридів і вільних жирних кислот. Число атомів вуглецю та кількість подвійних зв'язків у молекулах гліцеридів змінюється в широкому діапазоні в залежності від природи олії. Жирнокислотний склад деяких рослинних олій подано у табл. 2 [4, 10, 26–28]. Олії можна умовно поділити на три основні групи: легкі – тригліцериди яких містять переважно жирнокислотні залишки коротші за С16 (кокосова, пальмова), середні – у складі яких домінують жирнокислотні залишки С16–С18 (соєва, соняшникова, генномодифікована ріпакова – олія канолі, кукурудзяна, лляна) та важкі – такі, що мають у складі жирнокислотні залишки більші за С18 (ріпакова, гірчична). Виділяється серед олій за своїм складом рицинова, вміщуючи переважно тригліцериди рицинолевої кислоти. Середні олії є найпоширенішими і, відповідно, найбільш використовуваними в ролі си-

Таблиця 1. Вимоги сучасних стандартів на ДП та БД

Показник	ДСТУ 7688	ДСТУ 6081	ДСТУ 7178	EN 14214	ASTM D6751	ANP 42
Масова частка естерів, % мас.* (% об.)	0 (B0)* ≤5 (B5)* 5–7 (B7)*	≥96,5	≥96,5	≥96,5	–	звіт
Густина за температури 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	820–845 (Л) 800–845 (З) 800–840(Арк)	860–900	860–900	860–900	–	звіт
Кінематична в'язкість за температури 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	2,0–4,5 (Л) 1,5–4,0 (З, Арк)	3,5–5,0	3,5–5,0	3,5–5,0	1,9–6,0	звіт
Температура спалаху в закритому тиглі, °С *(якщо не визначається масова частка метанолу)	40 (Євро 3) 55 (Євро 4, 5)	≥120	≥101	≥101	≥93 або ≥130*	≥100
Вміст сірки, мг/кг, не більше	10 (Євро 5) 50 (Євро 4) 350 (Євро 3)	10	10	10	15 (S15) 500(S500)	звіт
Коксованість 10 % *(100 %) залишка перегонки, %	≤0,30	≤0,30	≤0,30	≤0,30	≤0,05*	≤0,1*
Цетанове число	≥51 (Л) ≥49 (З) ≥48 (Арк)	≥51	≥51	≥51	≥47	звіт
Зольність, % мас.	≤0,01	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Вміст води, мг/кг % мас. *(% об.)	≤200 –	≤500 ≤0,05	≤500 ≤0,05	≤500 –	– ≤0,05*	– ≤0,05*
Вміст мех. домішок, мг/кг	≤24	≤24	≤24	≤24	–	звіт
Випробування на мідній пластинці (3 год, 50 °С)	Клас 1	Клас 1	Клас 1	Клас 1	Клас 3	Клас 1
Окисна стабільність за 110 °С, год *(г/м <sup>3</sup> )	≥20 ≤25*	≥6,0	≥6,0	≥6,0	≥3,0	≥6,0
Кислотне число, мг КОН на 1 г	–	≤0,50	≤0,50	≤0,50	≤0,50	≤0,80
Йодне число, г I <sub>2</sub> /100 г	–	≤120	≤120	≤120	–	звіт
Масова частка естерів C18:3, %	–	≤12,0	≤12,0	≤12,0	–	–
Масова частка поліненасичених естерів, %	–	≤1	≤1	≤1	–	–
Масова частка спиртів, %: метанолу метанолу чи етанолу етанолу	– – –	≤0,20 – –	– – ≤0,20	≤0,20 – –	≤0,2 – –	– ≤0,50 –
Масова частка моногліцеридів, %	–	≤0,80	≤0,80	≤0,80	≤0,4 (1-B) – (2-B)	–
Масова частка дигліцеридів, %	–	≤0,20	≤0,20	≤0,20	–	–
Масова частка тригліцеридів, %	–	≤0,20	≤0,20	≤0,20	–	–
Масова частка вільного гліцерину, %	–	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Масова частка загального гліцерину, %	–	≤0,25	≤0,25	≤0,25	≤0,24	≤0,38
Вміст (Na + K), мг/кг *(ppm)	–	5	5	5	5*	10
Вміст (Ca + Mg), мг/кг *(ppm)	–	5	5	5	5*	звіт
Температура помутніння, °С	≤-20 (Арк)	–	–	–	звіт	–

Продовження табл. 1

Гранична температура фільтрованості, °С, не більше *(прокачування через фільтр 200 см <sup>3</sup> палива за -12 °С палива, с) (А, В, С, D, E, F – марки палив; 0, 1, 2, 3, 4 – класи палив; 1-В, 2-В – сорти палив за американським стандартом)	-5 (Л)	+5 (А)	+5 (А)	+5 (А)	≤200*	–
	-20 (З)	0 (В)	0 (В)	0 (В)	(1-В)	
	-30 (Арк)	-5 (С)	-5 (С)	-5 (С)	≤360*	
		-10(Д)	-10(Д)	-10(Д)	(2-В)	
		-15(Е)	-15(Е)	-15(Е)		
		-20 (F)	-20 (F)	-20 (F)		
		-20 (0)	-20 (0)	-20 (0)		
		-26 (1)	-26 (1)	-26 (1)		
		-32 (2)	-32 (2)	-32 (2)		
		-38 (3)	-38 (3)	-38 (3)		
	-44 (4)	-44 (4)	-44 (4)			

Л, З, Арк – літнє, зимове, арктичне дизпаливо; звіт – показник визначається, але не регламентується

ровини для виробництва БД. Вони відрізняються між собою за вмістом насичених, олеїнової, лінолевої та ліноленової кислот. Саме цими відмінностями у складі олій переважно і визначаються основні властивості одержуваних продуктів.

#### Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості БД Кінематична в'язкість

В'язкість є показником, що відображає здатність палива проходити через систему паливоподачі та розпилюватися в циліндр двигуна. Висока в'язкість, особливо за низьких температур, провокує більш жорсткі умови роботи паливного насоса високого тиску, що підвищує знос його деталей, внаслідок чого погіршуються показники впорскування палива [29].

Кінематична в'язкість (визначена за 40 °С) рослинних олій здебільшого знаходиться в межах від 30 до 50 мм<sup>2</sup>/с. Одержані з олій естери жирних кислот характе-

ризуються на порядок нижчими значеннями цього показника. Відомо, що для індивідуальних естерів ЖК в'язкість зростає зі збільшенням вуглеводневого ланцюга кислотного залишку та зі зменшенням ненасиченості молекул [30–33]. Knothe та Steidley [32] виявили, що конфігурація подвійного зв'язку також впливає на в'язкість: *цис*-ізомери мають нижчу в'язкість, ніж *транс*-ізомери. Високі в'язкості характерні і для естерів рицинової олії [34–37].

МЕЖК, як правило, мають в'язкості менші за 5,0 мм<sup>2</sup>/с, що цілком відповідає вимогам діючих стандартів [10], за винятком випадків високого вмісту жирних кислот С20–С24 у олійній сировині.

З ростом же вуглеводневого ланцюга спирту на одну СН<sub>2</sub>-групу в'язкість зростає на 0,1–0,55 мм<sup>2</sup>/с [20, 26, 34, 37–44], а з ростом на три СН<sub>2</sub>-групи – на 0,4–1,5 мм<sup>2</sup>/с [20, 22, 41]. Однак зустрічаються і винятки.

Таблиця 2. Жирнокислотний склад рослинних олій [4]

Олія	Вміст ЖК, % від загальної маси ЖК (число атомів вуглецю: число С=C зв'язків)											
	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:0	22:1	ЙЧ
Канола (ГМО ріпакова)					1,2–6	1–2,5	52–66,9	16,1–31	6,4–14,1		1–2	110–126
Кокосова	4,6–9,5	4,5–9,7	4–51	13–20,6	7,5–10,5	1–3,5	5–8,2	1,0–2,6	0–0,2			6–12
Кукурудзяна				0–0,3	7–16,5	1–3,3	20–43	39–62,5	0,5–13,5			103–140
Бавовняна				0,6–1,5	21,4–26,4	2,1–5	14,7–21,7	46,7–58,2				90–119
Оливкова			0–1,3	7–20	0,5–50	55–84,5	3,5–21					75–94
Пальмова		0–0,4	0,5–2,4	32–47,5	3,5–6,3	36–53	6–12					35–61
Арахісова				0–0,5	6–14	1,9–6	36,4–67,1	13–43			0–0,3	80–106
Ріпакова				0–1,5	1–6	0,5–3,5	8–60	9,5–23	1–13		5–56	94–120
Соява					2,3–13,3	2,4–6	17,7–30,8	49–57,1	2–10,5		0–0,3	117–143
Соняшникова					3,5–7,6	1,3–6,5	14–43	44–74				110–143
Яловичий жир				2,1–6,9	25–37	9,5–34,2	14–50	26–50				35–48
Ляна <sup>1</sup>					6	4	20	16	54			–
Рицинова <sup>2</sup>					1	1	3	5	0,5	88*		–
Ятрофова <sup>3</sup>				14	6	44	36					–
Гірчична <sup>4</sup>					5,5	1,5	9	11	21	8	38	–
Алгасва <sup>5</sup>				2–8	5–35	5–10	8–65	5–15	2–8			–

ЙЧ – йодне число; \* – рицинолева кислота С18:1ОН.

<sup>1</sup> – [10]; <sup>2</sup> – [10]; <sup>3</sup> – [26]; <sup>4</sup> – [27]; <sup>5</sup> – [28].



Зокрема, продукти на основі яловичого жиру [45] та олій [19, 46], з високим вмістом естерів насичених ЖК (40–90 %), одержані переестерифікацією етанолом характеризуються в'язкістю на 0,2–1,7 мм<sup>2</sup>/с меншою, ніж у випадку використання метанолу. При заміні ж метанолу на бутанол в'язкість зменшується ще значніше – на 1,0–2,5 мм<sup>2</sup>/с [19, 45].

В роботі [47] знайдено, що значення в'язкості естерів олеїнової кислоти та спиртів C1–C10 знаходяться в межах 3,9–8,6 мм<sup>2</sup>/с. При цьому для естерів на основі спиртів від метанолу до пентанолу з подовженням спиртової частини на одну CH<sub>2</sub>-групу в'язкість збільшується на 0,4 мм<sup>2</sup>/с.

Загалом ЕЕЖК в залежності від жирнокислотного складу олії мають в'язкості переважно в межах від 3,5 до 5,0 мм<sup>2</sup>/с [25, 36, 38, 46, 48–52] за винятком сировини з високим вмістом насичених жирних кислот та ерукової кислоти, етилові естери яких характеризуються вищими значеннями в'язкості у межах 6,2–9,3 мм<sup>2</sup>/с [19, 45] та 6,0–8,7 мм<sup>2</sup>/с [48], відповідно. ЕЕЖК, одержані з рицинової олії, також мають в'язкості, що суттєво виходять за межі вимог стандартів – 9,49–19,7 мм<sup>2</sup>/с [35–37, 53, 54].

Бутилові естери ЖК в основному характеризуються в'язкостями 4,0–5,5 мм<sup>2</sup>/с [19, 20–22, 41, 49, 57–59], причому збільшення показника до 5,5 відбувається у випадку олій із вмістом жирних кислот C18+ понад 40 % [20, 41, 49, 60]. Наявність великих кількостей насичених ЖК [45, 48, 59] та знов-таки ерукової кислоти C22:1 призводить до підвищення в'язкості до 6,2–7,3 мм<sup>2</sup>/с та 9,8 мм<sup>2</sup>/с відповідно.

Оскільки в'язкість вихідних олій у кілька разів вища за в'язкість естерів, то цілком закономірно, що остання буде сильно залежати від залишкового вмісту тригліцеридів, моно- та дигліцеридів. В роботі [52] показано, що в'язкість ЕЕЖК зростає також зі збільшенням вмісту вільних ЖК, вільного та загального гліцерину. Протилежний вплив на в'язкість має підвищення вмісту спиртів.

Отже, для забезпечення вимог стандартів по в'язкості метилові, етилові та бутилові естери не повинні бути одержані на основі олій з високим вмістом насичених ЖК, особливо з довгими ланцюгами, а також рицинової олії. Використання таких олій для одержання БД можливе у суміші з іншими.

#### Густина

Висока густина палива викликає збільшення тиску впорскування, що призводить до скорочення ресурсу паливної апаратури [29]. Крім того, від густини палива значною мірою залежать продуктивність двигуна та викиди. Величина густини корелює з викидами оксидів азоту – чим вона нижча, тим менший вміст NO<sub>x</sub> у вихлопних газах [60]. На відміну від в'язкості, густина біодизельного палива мало змінюється порівняно з густиною вихідної олії [46, 61]. Вона зростає зі зменшенням довжини ланцюга ЖК та зі збільшенням числа

подвійних зв'язків, в той же час вона зменшується при наявності домішок спирту [62, 63].

Як для естерів індивідуальних ЖК [64], так і для естерів на основі олійної сировини [19, 20, 22, 37–40] характерне незначне зменшення густини з ростом вуглеводневого ланцюга спиртової групи.

В переважній більшості випадків ЕЕЖК за густиною задовольняють вимогам стандартів 0,86–0,90 г/см<sup>3</sup> (визначена за 15 °С) [19, 20, 37–39, 65–69], хоча трапляються випадки дещо нижчих за 0,86 г/см<sup>3</sup> величин [40, 60, 70, 71] та дещо вищих значень (0,90–0,92) г/см<sup>3</sup> [36, 37]. Останні – це продукти, що містять більше 80 % лінолевої та рицинолевої кислоти.

Серед наведених в літературі даних щодо БЕЖК всі зразки задовольняють вимоги стандартів, маючи густину 0,861–0,877 г/см<sup>3</sup> [19, 20, 22, 48, 72].

Таким чином, за густиною більшість досліджених зразків метилових, етилових та бутилових естерів ЖК входять в діапазон, регламентований нормативними документами. З ростом довжини обох вуглеводневих ланцюгів естерів густина падає, тоді як висока ненасиченість сприяє її підвищенню.

#### Низькотемпературні властивості

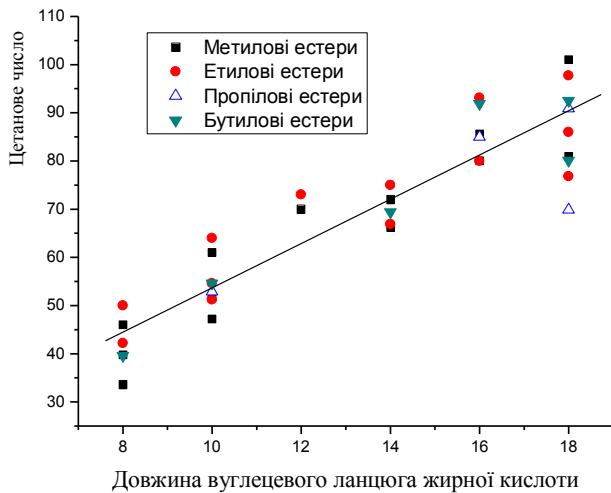
Низькотемпературні властивості як мінерального ДП, так і біодизельного палива напряму залежать від їх хімічного складу. Для застосування обох видів палива в умовах холодного клімату необхідна модифікація їх складу чи внесення депресорних присадок. Застигання мінерального ДП призводить до незворотного висаджування парафінів, які, блокуючи лінії подачі палива, викликають необхідність проведення очистки системи. В свою чергу БД за низьких температур спочатку мутніє, після чого починається застигання. Однак даний процес є зворотнім з підвищенням температури і не вимагає спеціальної очистки системи подачі палива. Проте біодизель, як правило, не рекомендується до використання за від'ємних температур.

#### Температура застигання

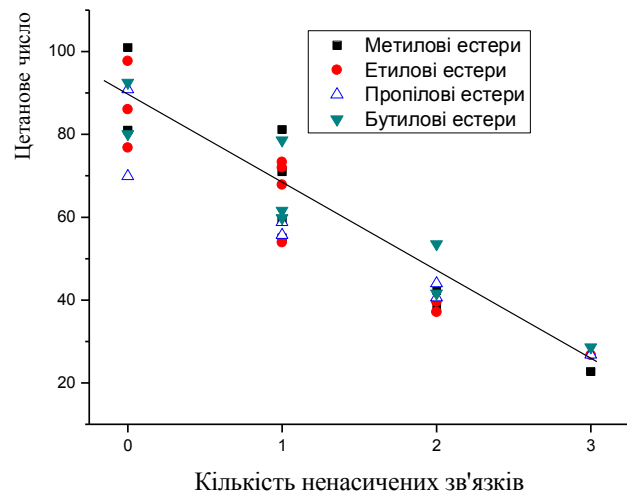
Температура застигання естерів жирних кислот, як правило, зростає з подовженням ланцюга ЖК і різко спадає зі збільшенням ненасиченості [73, 74]. Встановлено, що насичені жирні кислоти з довгим ланцюгом промотують кристалізацію як олій [75, 76], так метилових естерів в ролі БД [77].

Використання як переестерифікуючого агенту замість метанолу розгалужених спиртів чи етанолу і *n*-бутанолу дозволяє значно покращити низькотемпературні характеристики біодизельного палива [20, 46, 77].

Так, авторами роботи [74] показано, що збільшення довжини спиртового ланцюга естерів насичених ЖК C8–C18 сприяє пониженню температури застигання. Для метил-, етил- та бутилстеарату вона складає 39, 33 та 27 °С відповідно. Така ж тенденція характерна і для естерів олеїнової кислоти, для якої температура застигання зменшується на 12 °С зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга спиртового залишку на одну



**Рис. 1.** Залежність ЦЧ метилових, етилових, пропілових та бутилових естерів від довжини вуглецевого ланцюга насичених жирних кислот [48, 64, 73, 79, 86–88]



**Рис. 2.** Зміна ЦЧ в залежності від ступеня ненасиченості жирних кислот С18 [88–91]

CH<sub>2</sub>-групу [47].

В роботі [78] методом диференційно-скануючої калориметрії було досліджено температури застигання для насичених, мононенасичених та поліненасичених естерів ЖК. Насичені метилові, етилові та бутилові естери мають близькі температури застигання (-18 ÷ -20 °С), тоді як поява одного ненасиченого зв'язку викликає падіння температури застигання від -43 до -53 °С при переході від МЕЖК до БЕЖК та до -58 °С у випадку БЕЖК. Ще сильніше падіння спостерігається для поліненасичених естерів.

Для зразків БД, одержаних на основі однієї олії температура застигання зменшується у ряду МЕЖК > БЕЖК > БЕЖК [21, 40, 42–44, 72].

#### Температура помутніння

Зі збільшенням довжини вуглеводного ланцюга спиртової групи естерів олеїнової кислоти температура помутніння падає [79]. Така ж тенденція спостерігається для естерів реальних олій – температура застигання падає в ряду МЕЖК > БЕЖК > БЕЖК [20, 39–42, 68, 79–82].

#### Гранична температура фільтрованості

Ця ж послідовність зберігається і для величин граничної температури фільтрованості естерів природних олій: МЕЖК > БЕЖК > БЕЖК [46, 80, 83, 84].

За рахунок кращих низькотемпературних показників БЕЖК порівняно з МЕЖК при приготуванні суміші з ДП можна досягти граничної температури фільтрованості -30 °С при вмісті БЕЖК 18 %, тоді як вміст МЕЖК, що дозволяє отримати таке значення цього показника, обмежується 14 % [83].

Отже, покращенню низькотемпературних властивостей БД сприяє обмеження вмісту естерів насичених ЖК з довгими ланцюгами та використання спиртів з більшою молекулярною масою.

#### Цетанове число

Цетанове число (ЦЧ), будучи мірою займистості дизельного палива, складає для сучасних ДП нафтово-

го походження 50–52 одиниць і регулюється значною мірою додатками. В цьому відношенні біодизель має природні переваги. Його вихідні компоненти є подібними до цетану, а тому для нього цетанове число здебільшого перевищує 50 без будь-яких додатків [1, 73, 85].

Як видно з рис. 1, побудованого за даними робіт [48, 64, 73, 79, 86–88], ЦЧ суттєво зростає зі збільшенням довжини ланцюга насичених жирних кислот і слабо залежить від довжини спиртової групи. Виходячи з цього можна очікувати високих значень ЦЧ для олій зі значним вмістом насичених жирних кислот С12–С18. Серед олій, наведених в табл. 2, це може бути кокосова олія (50 % С12:0, 20 % С14:0, 10 % С16:0), оливкова (7–20 % С12:0, 0.5–50 % С14:0, 55–85 % С16:0), пальмова (32–48 % С14:0, 36–53 % С18:0), ятрофова (14 % С12:0, 6 % С14:0, 44 % С16:0) чи яловичий жир (7 % С14:0, 25–37 % С16:0, 10–34 % С18:0). Використання дорогих оливкової та кокосової олій для одержання БД не є раціональним, тоді як пальмову олію та яловичий жир цілком можна використовувати як компонент, що покращуватиме ЦЧ. Однак, при цьому необхідно враховувати, що естери на їх основі будуть мати погані низькотемпературні властивості та високу в'язкість.

Дуже сильно величина ЦЧ падає з ростом ненасиченості (рис. 2) [88–91].

Окрім традиційно використовуваного визначення ЦЧ за моторними випробуваннями, запропоновано цілий ряд виразів для оцінки ЦЧ, що базуються на властивостях БД. ЦЧ розраховують виходячи із температури кипіння естерів, поверхневого натягу, числа атомів вуглецю, температури застигання, густини тощо [33, 64, 92, 93].

В табл. 3 показано значення ЦЧ для БД, одержаного з використанням різних спиртів та низки природних олій. Справді, сировина з високим вмістом насичених жирних кислот (пальмова та кокосова олії, яловичий

Таблиця 3. Значення цетанових чисел естерів жирних кислот природних олій

Вихідна олія	Цетанові числа			Джерело
	МЕЖК	ЕЕЖК	БЕЖК	
Рицинова	43,9	43,8	–	37
Оливкова	60			94
Соєва	46,2	48,2	51,7	49
Пальмова	55			28
	64			95
	85			94
Ятрофова	47,1±2,9	55,9±2,2	92,0±1,9	41
	51	59	–	67
	50,0–56,1	59	–	65
Бавовняна	49	46	–	96
Кокосова	60			28
	70			94
Алгаєва	49–55			28
Ріпакова	–	58,0	65,0	80
	61,8	64,9	–	48
	47,9–56,0	64,9–67,4	–	85
Ляна	48			28
Соняшникова	52			28
Яловичий жир	56			28
	75			94

жир) демонструють перевагу за ЦЧ. Ятрофова і алгаєва олії, окрім насичених жирних кислот можуть вмішувати значну частину ненасичених кислот, тому дані для них, як і для ріпакової олії, демонструють певний розкид. В складі решти олій, як правило, присутні значні кількості олеїнової/лінолевої (соєва, бавовняна, соняшникова), рицинолевої (рицинова) та ліноленової кислот (ляна), а тому вони мають нижчі цетанові числа в межах 40–50 одиниць.

При змішуванні БД з ДП спостерігається адитивність ЦЧ, тобто ЦЧ одержаних сумішей прямо пропорційно зростає з ростом вмісту БД [74, 97].

Отже, підвищенню ЦЧ сприяє подовження жирнокислотного вуглеводневого ланцюга естерів та зменшення їх ненасиченості, тоді як молекулярна маса спиртового фрагменту естерів має несуттєвий вплив на даний показник.

#### Вміст залишкового спирту

Вміст метилового спирту в БД на основі МЕЖК строго регламентується через його високу токсичність, низьку температуру спалаху та корозійну агресивність по відношенню до металічних частин паливної системи [29].

Етанол та бутанол, будучи набагато менш токсичними, мають і суттєво меншу корозійну агресивність. Однак вміст етанолу у БД також обмежується – до 0,2 % за українським стандартом на ЕЕЖК та до 0,5 % за бразильським на МЕЖК та ЕЕЖК (табл. 1), – через суттєве пониження ним температури спалаху палива.

Наявність спиртів в кількості до 25 % у сумішах БД

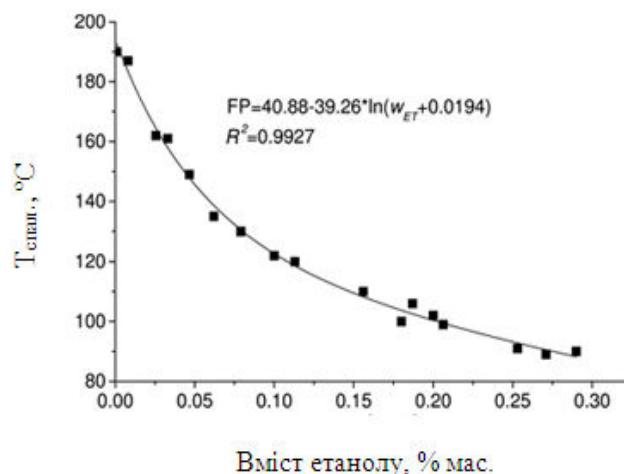


Рис. 3. Зміна температури спалаху етилових естерів ріпакової олії в залежності від вмісту етанолу [52]

з ДП викликає пониження температури спалаху в закритому тиглі до 9–22,5 °C у випадку етанолу [98–101] та 30–33 °C у випадку бутанолу [102]. В роботі [52] виявлено, що температура спалаху логарифмічно залежить від вмісту етанолу в етилових естерах ріпакової олії (рис. 3). Для чистих етилових естерів вона складала 195 °C, тоді як 0,2%-й вміст етанолу понижує температуру спалаху вже до 100 °C. Закономірно, що температури спалаху естерів дещо різняться в залежності від вихідної олії [103]. В роботі [104] визначали температури спалаху для ширшого, ніж в [52] діапазону вмісту етанолу. При цьому показано, що підняття вмісту етанолу до 10 % мас. викликає наближення температури спалаху практично до значень для чистого етанолу (12,8 °C).

Разом з тим, зустрічаються випадки, коли для БД та сумішей БД/ДП характерні температури спалаху в закритому тиглі в межах 43–55 °C при вмісті бутанолу 5–20 % [98], 58–90 °C при вмісті етанолу 0,3–20 % [105–107] та 85,5–87,5 °C при вмісті бутанолу 5 % [105, 106], які задовольняють вимогам стандарту для ДП. Більше того, в роботі [108] для сумішей етанол/БД зафіксовано температури спалаху 101–153 °C при вмісті етанолу 0,1–20 %, які задовольняють вимогам стандартів навіть на БД. Згадані автори не пояснюють такі особливості своїх даних. Однак при аналізі значень температур спалаху необхідно брати до уваги те, що визначення температури спалаху одного й того самого зразку в закритому та відкритому тиглі можуть давати суттєво різні результати [52].

При підвищенні вмісту етанолу та бутанолу у БД спостерігається покращення ряду показників – пониження температури помутніння, застигання та граничної температури фільтрованості [98, 109], а також в'язкості, густини, однак при цьому падає ЦЧ [52, 98, 107, 108, 110].

Yilmaz та Sanchez [111] встановили, що при роботі

Таблиця 4. Зміна потужнісно-екологічних характеристик роботи дизельного двигуна на етилових естерах ріпакової олії з різним вмістом етилового спирту порівняно з ДП [112]

Характеристика	Відносна зміна характеристики (%) для суміші зі вмістом етанолу (%) порівняно з чистим ДП		
	0,2	5,0	10,0
Потужнісні характеристики			
Максимальна ефективна потужність	-8	-6	-10
Максимальний крутний момент	-6	-3	-9
Максимальний ККД	-7	-5	-9
Екологічні характеристики (вміст у вихлопних газах)			
CO <sub>2</sub>	-20	-4	-14
NO <sub>x</sub>	-18	-17	-13
CO	-27	-8	-35
CH	-83	-64	-87
Димність	+10	+14	-3

двигуна на сумішах метанол/МЕЖК та етанол/МЕЖК з 15 % вмістом спиртів, наявність етанолу сприяє меншій витраті палива, меншим викидам CO, тоді як викиди NO<sub>x</sub> та CH для обох типів сумішей були дуже близькими.

В табл. 4 подано відносні зміни потужнісних характеристик дизельного двигуна та складу вихлопних газів при роботі на етилових естерах ріпакової олії з різним вмістом етанолу порівняно з ДП підвищеної якості [112]. Знайдене незначне падіння потужнісних показників не вважається критичним. Спостерігається нелі-

нійність зміни усіх параметрів зі збільшенням кількості спирту. Тим не менше, для всіх трьох випадків характерне падіння вмісту CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> та CH порівняно з чистим ДП. Подібну картину було спостережено і в роботах [110, 113, 114] при додаванні 5, 10 та 15 % етанолу до МЕЖК. Змішування ж 5, 10 та 20 % бутанолу з МЕЖК [114, 115] демонструє неоднозначну картину по CO та CH, але показує падіння вмісту NO<sub>x</sub>.

Подвійні суміші БД/ДП та потрійні суміші спирт/БД/ДП є досить розповсюдженими паливними композиціями для дизельних двигунів. Як і у випадку спирт/БД, для системи спирт/БД/ДП характерне пониження температури застигання та температури граничної фільтрованості [83, 100, 101], зменшення в'язкості, густини та ЦЧ [99–101, 105]. Корозія на мідній пластинці при вмістах етанолу до 25 % суттєво не змінюється і знаходиться у межах вимог стандарту [101]. Окисна стабільність для сумішей з 20 та 25 % бутанолу в 25 % МЕЖК/ДП є однаковою [102].

При порівнянні роботи двигуна на потрійних сумішах БД/ДП/спирт 40/40/20 та 45/45/10 (спирт – метанол або етанол) встановлено [116], що витрата палива та викид NO<sub>x</sub> для сумішей з етанолом менші, а CO та CH – більші, порівняно з сумішами з метанолом, та збільшуються з ростом концентрації спирту. Однак, при навантаженні двигуна на 50 % та більше на всіх сумішах викиди CO і CH стають подібними до викидів ДП. Разом з тим, застосування подвійних сумішей ДП/етанол та ДП/бутанол з 20 % вмістом спирту суттєво не впливало на роботу двигуна [117].

В табл. 5 приведено характеристики роботи двигуна при використанні сумішей БД/ДП/спирт з концентраціями спиртів до 5 % у порівнянні з БД/ДП.

Закономірно, що додавання спирту як оксигенвміс-

Таблиця 5. Порівняння експлуатаційних характеристик сумішей БД/ДП/спирт з сумішами БД/ДП

ККД	Потужність двигуна	Викиди CO	Викиди CH	Викиди NO <sub>x</sub>	Димність
2% Етанолу в суміші БД/ДП 20/78 в порівнянні з БД/ДП 20/80					
↓ [99]	–	↑ [118] ↓ [99]	↑ [118] ↓ [99]	↓ [99, 118]	–
4% Етанолу в суміші БД/ДП 16/80 в порівнянні з БД/ДП 20/80 [119]					
–	–	↓	↑	↑	↓
5% Етанолу в суміші БД/ДП 19/76 в порівнянні з БД/ДП 20/80 [118]					
–	–	↑	↑	↓	–
5% Етанолу в суміші БД/ДП 15/80 в порівнянні з БД/ДП 20/80					
↓ [106]	↑ [105] ↓ [106]	↓ [105, 106]	↑ [105, 106]	↓ [105, 106]	↓ [106]
5% Бутанолу в суміші БД/ДП 15/80 в порівнянні з БД/ДП 20/80					
↓ [105]	↑ [105, 106]	↓ [105, 106]	↑ [106]	↓ [105, 106]	↓ [106]
5% Етанолу в суміші БД/ДП 5/90 в порівнянні з БД/ДП 10/90 [100]					
–	–	~, ↓	↑	↓	–
5% Етанолу в суміші БД/ДП 10/85 в порівнянні з БД/ДП 15/85 [100]					
–	–	↑	↑	↓	–

ного компонента зменшує ККД двигуна, тоді як екологічні показники (вміст CO, оксидів азоту у вихлопних газах та димність) покращуються. Спостерігається погіршення лише за вмістом СН. Причому в роботах [105, 106] спостережено аналогічну картину роботи двигуна при використанні 5 % добавки як етанолу, так і бутанолу.

Деякі розбіжності в даних по моторних випробуваннях спричинені використанням різних умов випробування. Якщо в [112] для оцінки як потужнісних, так і екологічних показників роботи дизельного двигуна на чистому БД та його сумішах з ДП, було проведено серію стендових випробувань у різних режимах роботи двигуна (холостий хід, зовнішньо швидкісний режим та три навантажувальні з різними частотами обертання колінчастого валу), що імітують його експлуатацію в реальних умовах, а при обробці даних проведено усереднення одержаних результатів, то інші автори часто обмежуються набагато вужчим діапазоном умов моторних випробувань.

#### *Окисна стабільність*

Стабільність до окиснення є одним з найважливіших показників, що беруться до уваги при оцінці можливості використання біопалив. Вважається, що механізм окиснення БД складається із двох стадій [10]. Початковий етап включає процеси утворення сполук з нижчою молекулярною масою, який продовжується вторинним процесом утворення високомолекулярних сполук, останнє призводить до зростання в'язкості та виникнення твердих відкладень.

Швидкість окиснення та особливості утворених при цьому продуктів сильно залежать від температури та жирнокислотного складу естерів БД [10]. Закономірно, що порівняно із насиченими ЖК, окиснення ненасичених ЖК відбувається легше. Поліненасичені ЖК більш схильні до автоокиснення, ніж мононенасичені, оскільки вміщують метиленові групи в  $\alpha$ -положенні біля подвійних зв'язків [10, 80, 120, 121]. Особливо помітно окисна стабільність зростає зі зменшенням вмісту лінолевої та ліноленової кислот [122], які мають рознесені подвійні зв'язки. Так, якщо швидкість окиснення метилолеату прийняти за 1, то швидкості окиснення метиллінолевого та метилліноленового естерів складуть 41 та 98 відповідно [73].

Оскільки окисна стабільність зростає зі зменшенням ступеня ненасиченості, то стандартами лімітується рівень йодного числа, що характеризує рівень ненасиченості. Однак йодне число не відбиває структурної конфігурації подвійних зв'язків.

Дуже важливим фактором, що покращує антиокисні властивості БД, є наявність природних антиоксидантів, наприклад, каротиноїдів та токоферолів [74], які можуть зменшити швидкість окиснення у 10 разів [124].

Серед способів покращення окисної стабільності розглядають додавання синтетичних антиоксидантів

[124–128] та корегування жирнокислотного складу шляхом змішування кількох олій, одна з яких має суттєво вищі антиокисні властивості [124, 125]. Орієнтація зв'язку C=C також має важливе значення, оскільки *транс*-ізомери стабільніші за *цис*-аналоги [129]. Останні, однак, в природних оліях складають основну масу ЖК.

В роботі [129] було встановлено, що окисна стабільність для естерів олеїнової кислоти з ростом вуглеводного ланцюга спирту зростає. Так само зі збільшенням молекулярної маси спирту зростає стабільність до окиснення і естерів природних олій [37, 38, 42, 44, 78].

Збільшення окисної стабільності з ростом довжини спиртової групи пояснюють зменшенням концентрації ненасичених зв'язків у молекулі через збільшення молекулярної маси естеру [78] та збільшенням концентрації природних антиоксидантів токоферолів [130] та госиполу [131]. Останнє зумовлено повнішим переходом антиоксидантів при виробництві БД у естеровий шар завдяки кращій розчинюючій здатності по відношенню до них менш полярних спиртів із довшим вуглеводневим ланцюгом.

Зважаючи на проблеми із окисною стабільністю БД у всьому світі його не зберігають довше 6 місяців.

#### *Питома теплота згорання*

Питома теплота згорання естерів жирних кислот є прямо пропорційною довжині ланцюга ЖК [73, 132, 133] та зростає зі збільшенням вуглеводного ланцюга спиртової групи [19, 33, 40, 48, 69] за рахунок більшого вмісту вуглецю у молекулах естерів. В той же час питома теплота згорання спадає зі збільшенням ненасиченості [73, 132, 133] за рахунок нижчого вмісту водню.

Загалом питома теплота згорання БД є нижчою за питому теплоту згорання мінерального ДП [40, 48, 69] через наявність в складі БД 10–12 % кисню.

#### *Змащувальна здатність*

Використання палива з поганою змащувальною здатністю може призвести до відмови рухомих частин двигуна, паливних форсунок і насосів. Порівняно із традиційним нафтовим ДП біодизель характеризується кращими змащувальними властивостями, що відповідають стандартам для мінерального палива згідно ДСТУ 7688 (діаметр плями зносу, визначений за температури 60 °C,  $\leq 460$  мкм). Останнє ж, як правило, вимагає додатків для покращення змащувальних властивостей, тоді як біодизельне паливо саме може бути використане як додаток, що покращує змащувальні властивості ДП навіть у кількості 0,2–1,0 % [40, 78, 135].

З ростом ненасиченості [136] та молекулярної маси естерів за рахунок збільшення як жирнокислотного залишку, так і подовження спиртової групи, їх змащувальні властивості покращуються. Однак вплив ненасиченості є суттєвішим, ніж довжини ланцюга ЖК [34,

Таблиця 6. Відносна зміна складу вихлопних газів при використанні МЕЖК, ЕЕЖК та їх 20 % сумішей з ДП порівняно з чистим ДП

Компонент вихлопних газів	МЕЖК [141]		ЕЕЖК [142]	
	20 % біодизелю	100 % біодизелю	20 % біодизелю	100 % біодизелю
СН	-20 %	-67 %	-47 %	-64 %
СО	-12 %	-48 %	-28 %	-32 %
СО <sub>2</sub>	-16 %	-79 %	-5 %	-1 %
Димність	-12 %	-47 %	-12 %	-49 %
NO <sub>x</sub>	+2 %	+10 %	-33 %	-27 %

37, 39, 42, 48, 136].

Змащувальні властивості зростають при наявності навіть слідових кількостей таких домішок, як моногліцериди та вільні жирні кислоти [137–139]. Тому видалення цих домішок для покращення низькотемпературних властивостей одночасно погіршує змащувальні властивості.

#### **Екологічні характеристики роботи двигуна**

Викиди після згоряння БД сильно залежать від жирнокислотного складу естерів. Так, вихлопні гази БД зі значним вмістом ненасичених молекул містять більше СО, СН, NO<sub>x</sub> та диму [90].

В табл. 6 показано зміну екологічних характеристик роботи дизельного двигуна на МЕЖК та ЕЕЖК ріпаквої олії порівняно з чистим ДП, а також 20 % їх сумішей із ДП. Видно, що робота на ЕЕЖК кардинально відрізняються від МЕЖК за вмістом оксидів азоту, кількість яких для етилових естерів падає на третину, тоді як для МЕЖК оксиди азоту зростають.

Перевагу 100 % ЕЕЖК та 15, 20, 40, 50, 60, 75, 80 % їх сумішей з ДП порівняно з 100 % ДП віддають і автори робіт [25, 72, 139]. Хоча в роботі [140], порівнюючи 100 % ЕЕЖК та 100 % МЕЖК та їх 20 % суміші з ДП, за екологічними показниками віддається перевага МЕЖК.

ЕЕЖК у порівнянні з МЕЖК показали кращу біодеградацію [136], так при визначенні за методикою СЕС L-33-T-82 при анаеробному зброджуванні протягом перших чотирьох діб розклалось 77 % етилових та 72 % метилових естерів, однак наприкінці аналізу різниця мало відчутна. Так, протягом 21 дня етилові естери ріпаквої олії розклались на 98,0 %, а метилові – на 97,7 %. Також відмічається менше лакоутворення [43]. В роботі [53] зазначається, що протягом 25,5 тис. км пробігу автомобіля на 100 % ЕЕЖК, дизельний двигун демонстрував надзвичайно хорошу продуктивність.

Потужнісно-екологічні випробування бутилових естерів ЖК було проведено лише в роботі [23], де в якості палива використано суміші БЕЖК на основі соєвої та соняшникової олій (5, 10, 15, 20 та 25 % БД) та ДП. Всі досліджені параметри, а саме цетанове число, температура спалаху, питома потужність, питома витрата палива, шумність двигуна, викиди СН при застосуванні сумішей БЕЖК з ДП покращуються. Од-

нак, спостерігалось збільшення викидів NO<sub>x</sub>. Кращі показники з точки зору низької інтенсивності диму, викидів СН та NO<sub>x</sub> демонструвало паливо на основі соєвої олії з 20 % БЕЖК. Відзначимо однак, що покращення потужнісних характеристик двигуна при його роботі на сумішах ДП з БЕЖК, які через вміст в своєму складі Оксигену мають апріорі нижчу енергоємність порівняно з ДП, ставить під певний сумнів адекватність результатів проведених моторних випробувань.

#### **Висновки**

Підсумовуючи оглянуту інформацію можна констатувати, що збільшення молекулярної маси використаного для переестерифікації тригліцеридів жирних кислот спирту позитивно впливає фактично на всі показники якості одержуваних естерів. Особливо суттєвим є покращення температури застигання. Переважно позитивний вплив має на якість БД і подовження вуглеводневого ланцюга ЖК (за винятком підвищення температури застигання та в'язкості). Підвищення ж ненасиченості олійної сировини дає як позитивні (зниження в'язкості, зниження температури застигання, підвищення змащувальної здатності), так і негативні наслідки (падіння ЦЧ, погіршення окиснювальної стабільності, збільшення викидів СО, СН, NO<sub>x</sub>).

Тому при приготуванні БД, як і у випадку палив нафтового походження, часто доцільним може бути компаундування кількох сумішей естерів для забезпечення належних експлуатаційних характеристик. На відміну від нафтових палив, БД вимагає меншої кількості додатків. Найактуальнішими для нього є антиоксиданти, тоді як займистість та змащувальні властивості у нього доволі високі, а депресатори необхідні лише для МЕЖК.

Отже, використання біоспиртів і БД є дуже перспективним, оскільки має ряд переваг при одержанні естерів жирних кислот. Пальне на їх основі характеризується суттєво кращими низькотемпературними властивостями, що дозволяє використовувати ЖК з більшими ланцюгами при їх синтезі, демонструє кращі екологічні показники та змащувальні властивості порівняно з МЕЖК. Разом з тим, бутилові естери ЖК реальних олій, будучи порівняно мало вивченими, вимагають подальших досліджень, особливо розгорнутих мотор-



них випробувань як в чистому вигляді, так і у сумішах з мінеральним ДП.

### Подяки

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф75/161-2018 Державного фонду фундаментальних досліджень.

### Література

- Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A.K., Hazrat M.A., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **55**, 1129–1146.
- Luque R., Melero A., *Advances in biodiesel production: Process and technologies*, Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi, Woodhead Publishing, 2012, 69–90.
- Bringezu S., Schutz H., O'Brien M., Kauppi L., Howarth R.W., McNeely J. *Towards Sustainable Production and Use of Resources: Assessing Biofuels*. UNEP.–2009. – 120 p.
- Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. *The Biodiesel Handbook*.– AOCS Press, 2005.– 302 p.
- Tyson K.S. *Biodiesel Handling and Use Guidelines*.– 3 ed. –2009.— DIANE Publishing.– 61 p.
- Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Mekhilef S., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16** (4), 2070–2093.
- Zhang D. *Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters*, Master Thesis.– 1994.– University of Nebraska-Lincoln.
- Kusdiana D., Saka S., *Fuel*, 2001, **80**, 693–698.
- Kusdiana D., Saka S., *Bioresour. Technol.*, 2004, **91**, 289–295.
- Gopinath A., Sarram K., Velraj R., Kumaresan G., *J. Automob. Eng.*, 2015, **229** (3), 357–390.
- G.Knothe, M.E.G. de Castro, L.F.Razon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2015, **92** (5), 769–775.
- Shang N.-C., Liu R.-Z., Chen Y.-H., Chang C.-Y., Lin R.H., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012, **43** (3), 354–359.
- Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B., *Fuel*, 2011, **90**, 3141–3155.
- Cernoch M., Skopal F., Hajek M., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2009, **111**, 663–668.
- Anastopoulos G., Zannikov Y., Stournas S., Kalligeros S., *Energies*, 2009, **2**, 362–376.
- Cernoch M., Hajek M., Skopal F., *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1213–1219.
- Suppalakpanya K., Ratanawilai S.B., Tonguray C., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 2356–2359.
- Brunschwig C., Moussavou W., Blin J., *Progr. Energy Comb. Sci.*, 2012, **38**, 283–301.
- Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 999–1005.
- Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Reaney M.J., Hertz P.B., *Bioresour. Technol.*, 2001, **80**, 53–62.
- Bouaid A., El Boulifi N., Hahati K., *Chem. Eng. J.*, 2014, **238**, 234–241.
- Sanli H., Canakci M., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 2713–2719.
- Sing A.P., Anbumani K., *Iran. J. Mechan. Eng.*, 2011, **12** (1), 68–85.
- Bajpai D., Tyagi V.K., *J. Oleo Sci.*, 2006, **55** (10), 487–502.
- Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Левтеров А.М., Савицький В.Д., Волошина Ю.Г., Манза І.А., Іваненко В.В., Мараховський В.П., Коновалов С.В., Храновська В.І., *Каталіз і нефтехімія*, 2012, (21), 100–103.
- Demirbas A., *Biomass & Bioenergy*, 2009, **33**, 113–118.
- Fadhil A.B., Abdulahad W.S., *Energ. Convers. Manage.*, 2014, **77**, 495–503.
- Babu K.G., Babu A.V., Murthy K.M., *Iran. J. Energy Envir.*, 2016, **7** (3), 315–324.
- Семёнов В.Г., *Авиационно-космическая техника и технология*, 2007, **46** (10), 175–178.
- Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G., Pegg M.J., *Fuel*, 1999, **78**, 1319–1326.
- Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2007, **86**, 2560–2567.
- Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2005, **84**, 1059–1065.
- Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67** (9), 565–571.
- Drown D.C., Harper K., Frame E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78** (6), 579–584.
- Cavalcante K.S.B., Penha M.N.C., Mendonça K.K.M., Louzeiro H.C., Vasconcelos A.C.S., Maciel A.P., de Souza A.G., Silva F.C., *Fuel*, 2010, **89**, 1172–1176.
- Barbosa D.C., Serra T.M., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., *Fuel*, 2010, **89**, 3791–3794.
- Cvengroš J., Paligová J., Cvengrošová Z., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 629–635.
- García M., Gonzalo A., Sánchez J.L., Arauzo J., Simoes C., *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2011, **17** (1), 91–97.
- Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Biore-source Technology*, 2007, **98**, 2027–2033.
- Issariyakul T., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Fuel Process. Technol.*, 2007, **88**, 429–436.
- Sánchez M., Bergamin F., Peña E., Martínez M., Aracil J., *Fuel*, 2015, **143**, 183–188.
- Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 14–20.
- Clark S.J., Wagner L., Schrock M.D., Piennaar P.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61** (10), 1632–1638.
- Moser B.R., Vaughn S.F., *Biore-source Technology*, 2010, **101**, 646–653.
- Foglia Th.A., Nelson L.A., Dunn R.O., Marmer

- W.N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **74** (8), 951–955.
46. Lima J.R.O., Silva R.B., Moura E.M., Moura C.V.R., *Fuel*, 2008, **87**, 1718–1723.
47. Linxing Y., *Dis. Synthesis of fatty acid derivatives as potential biolubricants and their physical properties and boundary lubrication performances Doc.Ph.*, Ames, 2009.
48. Graboski M.S., McCormick R.L., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1998, **24**, 125–164.
49. Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., *Fuel*, 1987, **66**, 1372–1378.
50. Plessis L.M., Villiers J.B.M., Van der Walt W.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (4), 748–752.
51. Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Яковенко А.В., Храновська В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2008, (16), 81–83.
52. Černoch M., Hájek M., Skopal F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7397–7401.
53. Rodríguez-Guerrero J.K., Rubens M.F., Rosa P.T.V., *J. Supercrit. Fluids*, 2013, **83**, 124–132.
54. Silva N.L., Batistella C.B., Filho R.M., Maciel M.R.W., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5636–5642.
55. Hossain A.B.M.S., Boyce A.N., Salleh A., Chandran S., *Afr. J. Agricultural Res.*, 2010, **5** (14), 1851–1859.
56. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2010, **89**, 3517–3522.
57. Wahlen B.D., Barney B.M., Seefeldt L.C., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 4223–4228.
58. Tippayawong N., Kongjareon E., Jompakdee W., *J. Mech. Sci. Technol.*, 2005, **19** (10), 1902–1909.
59. Abigor R.D., Uadia P.O., Foglia T.A., Haas M.J., Jones K.C., Okpefa E., Obibuzor J.U., Bafor M.E., *Biochem. Soc. Trans.*, 2000, **28**, 979–981.
60. McCormick R.L., Graboski M.S., Alleman T.L., Herring A.M., Tyson K.Sh., *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35** (9), 1742–1747.
61. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (15), 5491–5499.
62. Alptekin E., Canakci M., *Renewable Energy*, 2008, **33** (12), 2623–2630.
63. Pratas M.J., Freitas S., Oliveira M.B. et al., *J Chem Engng Data*, 2010, **55** (9), 3983–3990.
64. Klopfenstein W.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (6), 1029–1031.
65. Achten W.M.J., Verchot L., Franken Y.J., Mathijs E., Singh V.P., Aerts R., Muys B., *Biomass & Bioenergy*, 2008, **32**, 1063–1084.
66. Foidl N., Foidl G., Sanchez M., Mittelbach M., Hackel S., *Bioresource Technology*, 1996, **58**, 77–82.
67. Gübitz G.M., Mittelbach M., Trabi M., *Bioresource Technology*, 1999, **67**, 73–82.
68. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez J.J., Tejedor A., *Energy & Fuels*, 2002, **16**, 443–450.
69. Demirbas A., *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 1125–1130.
70. Bouaid A., Martinez M., Aracil J., *Chem. Eng. J.*, 2007, **134**, 93–99.
71. Khalil C.N., Leite L.C.F., *Pat.* 20050011112 USA, Publ. 20.01.2005.
72. Сайдахмедов А.И., *Автореф. дис. Использование биоконпонентов для расширения ресурсов и улучшения качества дизельного топлива канд. техн. наук*, Москва, 2012.
73. Knothe G., *Energy Fuels*, 2008, **22**, 1358–1364.
74. Knothe G., *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1059–1070.
75. Dunn R.O. Cold weather properties and performance of biodiesel. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 83–121.
76. Davis J.P., Sanders T.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84** (11), 979–987.
77. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (10), 1155–1160.
78. Issariyakul T., Dalai A.K., Desai P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, **88**, 391–402.
79. Harrington K.J., *Biomass*, 1986, **9**, 1–17.
80. Sunderbrink Th., *Pat.* 0716139 Europe, Publ. 12.06.1996.
81. Isbell T.A., Edgcomb M.R., Lowery B.A., *Ind. Crops Prod.*, 2001, **13**, 11–20.
82. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2009, **88**, 605–612.
83. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energ.*, 2015, **75**, 805–807.
84. Fernández C.M., Ramos M.J., Pérez Á., Rodríguez J.F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7019–7024.
85. Bart J.C.J., Palmery N., Cavallaro S., *Biodiesel science and technology: From soil to oil*, Oxford-Cambridge-New Delhi, Woodhead publishing limited, 2010, 226–284.
86. Knothe G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83** (10), 823–833.
87. Stournas S., Lois E., Serdari A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (4), 433–437.
88. Knothe G., Matheaus A.C., Ryan Th.W., *Fuel*, 2003, **82**, 971–975.
89. Knothe G., *Energy & Fuels*, 2012, **26**, 5265–5273.
90. Puhan S., Saravanan N., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 1079–1088.
91. Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á., *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 261–268.
92. Klopfenstein W.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, **59** (12), 531–533.
93. Krisnangkura K., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, **63** (4), 552–553.
94. El Bassam N. *Handbook of Bioenergy Crops; A Complete Reference to Species, Development and Applications*, London, Wasington, Earthsean, 2010, p.516.



95. Gopinath A., Puhan S., Nagarajan G., *Int. J. Energy Envir.*, 2010, **1** (2), 295–306.
96. Saleh H.E., *Fuel*, 2011, **90**, 421–429.
97. Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M., Zubenko S., Levterov A., Savytskyi V., *Chemistry and Chemical Technology*, 2015, **9** (3), 383–390.
98. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T., *Renew. Energy*, 2010, **35**, 2207–2210.
99. Vedaraman N., Puhan S., Nagarajan G., Velappan K.C., *Int. J. Green Energy*, 2011, **8** (3), 383–397.
100. Kwanchareon P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., *Fuel*, 2007, **86**, 1053–1061.
101. Selvan V.A.M., Anand R.B., Udayakumar M., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5413–5422.
102. Mehta R.N., Chakraborty M., Mahanta P., Parikh P.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7660–7665.
103. Derimbas A., *Fuel*, 2008, **87** (8–9), 1743–1748.
104. Guo Y., Wei H., Yang F., Li D. et al., *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**, 625–629.
105. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Proced. Eng.*, 2014, **90**, 472–477.
106. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Energ. Convers. Manage.*, 2014, **83**, 149–158.
107. Aydin H., Ilkılıç C., *App., Term. Eng.*, 2010, **30**, 1199–1204.
108. Sivalakshmi S., Balusamy T., *Int. J. Green Energy*, 2012, **9** (3), 218–228.
109. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energy*, 2015, **75**, 805–807.
110. Zhu L., Cheung C.S., Zhang W.G., Huang Zh., *Fuel*, 2011, **90**, 1743–1750.
111. Yilmaz N., Sanchez T.M., *Energy*, 2012, **46**, 126–129.
112. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Ivanenko V.V., Zubenko S.O., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savytskyi V.D., *Fuel*, 2013, **113**, 650–653.
113. Anbarasu A., Saravanan M., Loganathan M., *Int. J. Green Energy*, 2013, **10** (1), 90–102.
114. Yilmaz N., Vigil F.M., Benalil K., Davis S.M., Calva A., *Fuel*, 2014, **135**, 46–50.
115. Rakopoulos D.C., *Fuel*, 2013, **105**, 603–613.
116. Yilmaz N., *Energy*, 2012, **40**, 210–213.
117. Giakoumis E.G., Rakopoulos C.D., Dimaratos A.M., Rakopoulos D.C., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, **17**, 170–190.
118. Randazzo M.L., Sodr  J.R., *Fuel*, 2011, **90**, 98–103.
119. Shi X., Yu Y., He H., *Fuel*, 2005, **84**, 1543–1549.
120. Frankel E.N., *Prog. Lipid Res.*, 1984, **23** (4), 197–221.
121. Knothe G., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108** (6), 493–500.
122. Yamane K., Kawasaki K., Sone K et al., *Int. J. Engine Res.*, 2007, **8** (3), 307–319.
123. Prankl H. *Stability of biodiesel*. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 127–136.
124. Knothe G., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **88** (7), 669–677.
125. Tang H., Wang A., Salley S.O., Simon Ng K.Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85** (4), 373–382.
126. Liang Y.C., May C.Y., Foon C.S., Ngan M.A., Hock Ch.Ch., Basiron Y., *Fuel*, 2006, **85** (5–6), 867–870.
127. Jain S., Sharma M.P., *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2010, **14** (2), 667–678.
128. Paligova J., Jorikova L., Cvengros J., *Energy Fuels*, 2008, **22** (3), 1991–1996.
129. Moser B.R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86** (7), 699–706.
130. Jham G.N., Moser B.R., Shah Sh.N., Holser R.A., Dhingra O.D., Vaughn S.F., Berhow M.A., Winkler-Moser J.K., Isbell T.A., Holloway R.K., Walter E.L., Natalino R., Anderson J.C., Stelly D.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86**, 917–926.
131. Joshi H.Ch., Toler J., Walker T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85**, 357–363.
132. Ali Y., Hanna M.A., Cuppett S.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (12), 1557–1564.
133. Moser B.R., Williams A., Haas M.J., McCormick R.L., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90** (9), 1122–1128.
134. Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1989, **66** (11), 1601–1605.
135. Хайрудинов И.Р., Жирнов Б.С., Сидрач ва И.И., Теляш ва Э.Г., *Пат. 2426770 РФ*, Публ. 20.08.2011.
136. Makareviciene V., Janulis P., *Renew. Energy*, 2003, **28**, 2395–2403.
137. Anastopoulos G., Lois E., Karonis D., Zankos F., Kalligeros S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40** (1), 452–456.
138. Kajdas C., Majzner M., *Lubric Sci.*, 2001, **14** (1), 83–108.
139. Minami I., Hong H., Mathur N.C., *J. Synthetic Lubric.*, 1999, **16** (1), 1–12.
140. Baiju B., Naik M.K., Das L.M., *Renew. Energy*, 2009, **34**, 1616–1621.
141. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75–81.
142. Патриляк Л.К., Патриляк К.И., Охріменко М.В., Левтеров А.М., Мараховський В.П., Савицький В.Д., Іваненко В.В., Коновалов С.В., Волошина Ю.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2012, **20**, 39–42.

### References

1. Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A.K., Hazrat M.A., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **55**, 1129–1146.
2. Luque R., Melero A., *Advances in biodiesel production: Process and technologies*, Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi, Woodhead Publishing, 2012, 69–90.

3. Bringezu S., Schutz H., O'Brien M., Kauppi L., Howarth R.W., McNeely J. *Towards Sustainable Production and Use of Resources: Assessing Biofuels*. UNEP.– 2009. –120 p.
4. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. *The Biodiesel Handbook*.– AOCS Press, 2005.– 302 p.
5. Tyson K.S. *Biodiesel Handling and Use Guidelines*.– 3 ed. –2009.— DIANE Publishing.– 61 p.
6. Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Mekhilef S., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16** (4), 2070–2093.
7. Zhang D. *Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters*, Master Thesis.– 1994.– University of Nebraska-Lincoln.
8. Kusdiana D., Saka S., *Fuel*, 2001, **80**, 693–698.
9. Kusdiana D., Saka S., *Bioresour. Technol.*, 2004, **91**, 289–295.
10. Gopinath A., Sarram K., Velraj R., Kumaresan G., *J. Automob. Eng.*, 2015, **229** (3), 357–390.
11. G.Knothe, M.E.G. de Castro, L.F.Razon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2015, **92** (5), 769–775.
12. Shang N.-C., Liu R.-Z., Chen Y.-H., Chang C.-Y., Lin R.H., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012, **43** (3), 354–359.
13. Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B., *Fuel*, 2011, **90**, 3141–3155.
14. Cernoch M., Skopal F., Hajek M., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2009, **111**, 663–668.
15. Anastopoulos G., Zannikov Y., Stournas S., Kalligeros S., *Energies*, 2009, **2**, 362–376.
16. Cernoch M., Hajek M., Skopal F., *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1213–1219.
17. Suppalakpanya K., Ratanawilai S.B., Tongurai C., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 2356–2359.
18. Brunschwig C., Moussavou W., Blin J., *Progr. Energy Comb. Sci.*, 2012, **38**, 283–301.
19. Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 999–1005.
20. Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Reaney M.J., Hertz P.B., *Bioresour. Technol.*, 2001, **80**, 53–62.
21. Bouaid A., El Boulifi N., Hahati K., *Chem. Eng. J.*, 2014, **238**, 234–241.
22. Sanli H., Canakci M., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 2713–2719.
23. Sing A.P., Anbumani K., *Iran. J. Mechan. Eng.*, 2011, **12** (1), 68–85.
24. Bajpai D., Tyagi V.K., *J. Oleo Sci.*, 2006, **55** (10), 487–502.
25. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Levterov A.M., Savytskyi V.D., Voloshyna Yu.G., Manza I.A., Ivanenko V.V., Marakhovskiy V.P., Konovalov C.B., Khranovska V.I., *Kataliz i Neftekhimia*, 2012, (21), 100–103 (in Ukrainian).
26. Demirbas A., *Biomass & Bioenergy*, 2009, **33**, 113–118.
27. Fadhil A.B., Abdulahad W.S., *Energ. Convers. Manage.*, 2014, **77**, 495–503.
28. Babu K.G., Babu A.V., Murthy K.M., *Iran. J. Energy Envir.*, 2016, **7** (3), 315–324.
29. Semenov V.G. *Aviatsyonno-kosmicheskaya tehnika i tehnologia*, 2007, **46** (10), 175–178 (in Russian).
30. Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G., Pegg M.J., *Fuel*, 1999, **78**, 1319–1326.
31. Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2007, **86**, 2560–2567.
32. Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2005, **84**, 1059–1065.
33. Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67** (9), 565–571.
34. Drown D.C., Harper K., Frame E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78** (6), 579–584.
35. Cavalcante K.S.B., Penha M.N.C., Mendonça K.K.M., Louzeiro H.C., Vasconcelos A.C.S., Maciel A.P., de Souza A.G., Silva F.C., *Fuel*, 2010, **89**, 1172–1176.
36. Barbosa D.C., Serra T.M., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., *Fuel*, 2010, **89**, 3791–3794.
37. Cvengroš J., Paligová J., Cvengrošová Z., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 629–635.
38. Garcia M., Gonzalo A., Sánchez J.L., Arauzo J., Simoes C., *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2011, **17** (1), 91–97.
39. Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Biore-source Technology*, 2007, **98**, 2027–2033.
40. Issariyakul T., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Fuel Process. Technol.*, 2007, **88**, 429–436.
41. Sánchez M., Bergamin F., Peña E., Martínez M., Aracil J., *Fuel*, 2015, **143**, 183–188.
42. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 14–20.
43. Clark S.J., Wagner L., Schrock M.D., Piennaar P.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61** (10), 1632–1638.
44. Moser B.R., Vaughn S.F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 646–653.
45. Foglia Th.A., Nelson L.A., Dunn R.O., Marmer W.N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **74** (8), 951–955.
46. Lima J.R.O., Silva R.B., Moura E.M., Moura C.V.R., *Fuel*, 2008, **87**, 1718–1723.
47. Linxing Y., *Dis. Synthesis of fatty acid derivatives as potential biolubricants and their physical properties and boundary lubrication performances Doc.Ph.*, Ames, 2009.
48. Graboski M.S., McCormick R.L., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1998, **24**, 125–164.
49. Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., *Fuel*, 1987, **66**, 1372–1378.
50. Plessis L.M., Villiers J.B.M., Van der Walt W.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (4), 748–752.
51. Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Yakovenko A.V., Khranovska V.I., *Kataliz i neftekhimia*, 2008, (16), 81–83 (in Ukrainian).
52. Černoch M., Hájek M., Skopal F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7397–7401.
53. Rodríguez-Guerrero J.K., Rubens M.F., Rosa P.T.V., *J. Supercrit. Fluids*, 2013, **83**, 124–132.

54. Silva N.L., Batistella C.B., Filho R.M., Maciel M.R.W., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5636–5642.
55. Hossain A.B.M.S., Boyce A.N., Salleh A., Chandran S., *Afr. J. Agricultural Res.*, 2010, **5** (14), 1851–1859.
56. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2010, **89**, 3517–3522.
57. Wahlen B.D., Barney B.M., Seefeldt L.C., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 4223–4228.
58. Tipprayawong N., Kongjareon E., Jompakdee W., *J. Mech. Sci. Technol.*, 2005, **19** (10), 1902–1909.
59. Abigor R.D., Uadia P.O., Foglia T.A., Haas M.J., Jones K.C., Okpefa E., Obibuzor J.U., Bafor M.E., *Biochem. Soc. Trans.*, 2000, **28**, 979–981.
60. McCormick R.L., Graboski M.S., Alleman T.L., Herring A.M., Tyson K.Sh., *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35** (9), 1742–1747.
61. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (15), 5491–5499.
62. Alptekin E., Canakci M., *Renewable Energy*, 2008, **33** (12), 2623–2630.
63. Pratas M.J., Freitas S., Oliveira M.B. et al., *J Chem Engng Data*, 2010, **55** (9), 3983–3990.
64. Klopfenstein W.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (6), 1029–1031.
65. Achten W.M.J., Verchot L., Franken Y.J., Mathijs E., Singh V.P., Aerts R., Muys B., *Biomass & Bioenergy*, 2008, **32**, 1063–1084.
66. Foidl N., Foidl G., Sanchez M., Mittelbach M., Hackel S., *Bioresource Technology*, 1996, **58**, 77–82.
67. Gübitz G.M., Mittelbach M., Trabi M., *Bioresource Technology*, 1999, **67**, 73–82.
68. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez J.J., Tejedor A., *Energy & Fuels*, 2002, **16**, 443–450.
69. Demirbas A., *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 1125–1130.
70. Bouaid A., Martinez M., Aracil J., *Chem. Eng. J.*, 2007, **134**, 93–99.
71. Khalil C.N., Leite L.C.F., *Pat.* 20050011112 USA, Publ. 20.01.2005.
72. Saidakhmetov A.I., *Avtoref. dis.* “Ispolzovanie biokomponentov dlia rasshyrenia resursov i uluchshenia kachestva diselnogo topliva”, kand. teh. nauk, Moskva, 2012 (in Russian).
73. Knothe G., *Energy Fuels*, 2008, **22**, 1358–1364.
74. Knothe G., *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1059–1070.
75. Dunn RO. Cold weather properties and performance of biodiesel. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 83–121.
76. Davis J.P., Sanders T.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84** (11), 979–987.
77. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (10), 1155–1160.
78. Issariyakul T., Dalai A.K., Desai P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, **88**, 391–402.
79. Harrington K.J., *Biomass*, 1986, **9**, 1–17.
80. Sunderbrink Th., *Pat.* 0716139 Europe, Publ. 12.06.1996.
81. Isbell T.A., Edgcomb M.R., Lowery B.A., *Ind. Crops Prod.*, 2001, **13**, 11–20.
82. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2009, **88**, 605–612.
83. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energy*, 2015, **75**, 805–807.
84. Fernández C.M., Ramos M.J., Pérez Á., Rodríguez J.F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7019–7024.
85. Bart J.C.J., Palmery N., Cavallaro S., *Biodiesel science and technology: From soil to oil*, Oxford-Cambridge-New Delhi, Woodhead publishing limited, 2010, 226–284.
86. Knothe G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83** (10), 823–833.
87. Stournas S., Lois E., Serdari A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (4), 433–437.
88. Knothe G., Matheaus A.C., Ryan Th.W., *Fuel*, 2003, **82**, 971–975.
89. Knothe G., *Energy & Fuels*, 2012, **26**, 5265–5273.
90. Puhan S., Saravanan N., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 1079–1088.
91. Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á., *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 261–268.
92. Klopfenstein WE., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, **59** (12), 531–533.
93. Krisnangkura K., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, **63** (4), 552–553.
94. El Bassam N. *Handbook of Bioenergy Grops; A Complete Reference to Species, Development and Applications*, London, Wasington, Earthsean, 2010, p.516.
95. Gopinath A., Puhan S., Nagarajan G., *Int. J. Energy Envir.*, 2010, **1** (2), 295–306.
96. Saleh H.E., *Fuel*, 2011, **90**, 421–429.
97. Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M., Zubenko S., Levterov A., Savvitskyi V., *Chemistry and Chemical Technology*, 2015, **9** (3), 383–390.
98. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T., *Renew. Energy*, 2010, **35**, 2207–2210.
99. Vedaraman N., Puhan S., Nagarajan G., Velappan K.C., *Int. J. Green Energy*, 2011, **8** (3), 383–397.
100. Kwanchareon P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., *Fuel*, 2007, **86**, 1053–1061.
101. Selvan V.A.M., Anand R.B., Udayakumar M., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5413–5422.
102. Mehta R.N., Chakraborty M., Mahanta P., Parikh P.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7660–7665.
103. Derimbass A., *Fuel*, 2008, **87** (8–9), 1743–1748.
104. Guo Y., Wei H., Yang F., Li D. et al., *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**, 625–629.
105. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Proced. Eng.*, 2014, **90**, 472–477.
106. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Energy Convers. Manage*, 2014, **83**, 149–158.

107. Aydin H., İlkılıç C., *App., Term. Eng.*, 2010, **30**, 1199–1204.
108. Sivalakshmi S., Balusamy T., *Int. J. Green Energy*, 2012, **9** (3), 218–228.
109. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energ.*, 2015, **75**, 805–807.
110. Zhu L., Cheung C.S., Zhang W.G., Huang Zh., *Fuel*, 2011, **90**, 1743–1750.
111. Yilmaz N., Sanchez T.M., *Energy*, 2012, **46**, 126–129.
112. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Ivanenko V.V., Zubenko S.O., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savytskyi V.D., *Fuel*, 2013, **113**, 650–653.
113. Anbarasu A., Saravanan M., Loganathan M., *Int. J. Green Energy*, 2013, **10** (1), 90–102.
114. Yilmaz N., Vigil F.M., Benalil K., Davis S.M., Calva A., *Fuel*, 2014, **135**, 46–50.
115. Rakopoulos D.C., *Fuel*, 2013, **105**, 603–613.
116. Yilmaz N., *Energy*, 2012, **40**, 210–213.
117. Giakoumis E.G., Rakopoulos C.D., Dimaratos A.M., Rakopoulos D.C., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, **17**, 170–190.
118. Randazzo M.L., Sodr  J.R., *Fuel*, 2011, **90**, 98–103.
119. Shi X., Yu Y., He H., *Fuel*, 2005, **84**, 1543–1549.
120. Frankel E.N., *Prog. Lipid Res.*, 1984, **23** (4), 197–221.
121. Knothe G., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108** (6), 493–500.
122. Yamane K., Kawasaki K., Sone K et al., *Int. J. Engine Res.*, 2007, **8** (3), 307–319.
123. Prankl H. *Stability of biodiesel*. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 127–136.
124. Knothe G., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **88** (7), 669–677.
125. Tang H., Wang A., Salley S.O., Simon Ng K.Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85** (4), 373–382.
126. Liang Y.C., May C.Y., Foon C.S., Ngan M.A., Hock Ch.Ch., Basiron Y., *Fuel*, 2006, **85** (5–6), 867–870.
127. Jain S., Sharma M.P., *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2010, **14** (2), 667–678.
128. Paligova J., Jorikova L., Cvengros J., *Energy Fuels*, 2008, **22** (3), 1991–1996.
129. Moser B.R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86** (7), 699–706.
130. Jham G.N., Moser B.R., Shah Sh.N., Holser R.A., Dhingra O.D., Vaughn S.F., Berhow M.A., Winkler-Moser J.K., Isbell T.A., Holloway R.K., Walter E.L., Natalino R., Anderson J.C., Stelly D.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86**, 917–926.
131. Joshi H.Ch., Toler J., Walker T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85**, 357–363.
132. Ali Y., Hanna M.A., Cuppett S.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (12), 1557–1564.
133. Moser B.R., Williams A., Haas M.J., McCormick R.L., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90** (9), 1122–1128.
134. Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1989, **66** (11), 1601–1605.
135. Hairudinov I.R., Zhyrnov B.S., Sidracheva I.I., Telyasheva E.G., *Pat. RF 2426770*, Publ. 20.08.2011 (in Russian).
136. Makareviciene V., Janulis P., *Renew. Energ.*, 2003, **28**, 2395–2403.
137. Anastopoulos G., Lois E., Karonis D., Zanikos F., Kalligeros S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40** (1), 452–456.
138. Kajdas C., Majzner M., *Lubric Sci.*, 2001, **14** (1), 83–108.
139. Minami I., Hong H., Mathur N.C., *J. Synthetic Lubric.*, 1999, **16** (1), 1–12.
140. Baiju B., Naik M.K., Das L.M., *Renew. Energ.*, 2009, **34**, 1616–1621.
141. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75–81.
142. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savytskyi V.D., Ivanenko V.V., Konovalov S.V., Voloshena Yu.G., *Kataliz i neftekhimia*, 2012, 20, 39–42 (in Ukrainian).

Надійшла до редакції 18.10.2018

## Сравнение физико-химических и эксплуатационных свойств биодизельного топлива на основе метанола и биоспиртов

*С.А. Зубенко, Л.К. Патриляк, С.В. Коновалов*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044) 559-98-00*

Биодизельное топливо по сравнению с традиционным дизельным имеет ряд преимуществ, наиболее важными среди которых являются биовозобновляемость масляного сырья, быстрая биологическая деградация, нетоксичность, совместимость с нефтяным дизельным топливом. Несмотря на значительное количество литературных источников посвященных биодизелю, на сегодня практически отсутствуют систематизированные данные относительно влияния особенностей состава исходного сырья на свойства топлива. Традиционным спиртом для производства биодизельного топлива остается метанол, хотя использование биоспиртов – этилового и бутилового – сделало бы сырье полностью биовозобновляемым. Поэтому целью работы был анализ литературных данных с обнаружением особенностей влияния природы исходного сырья производства биодизеля, а именно длины алкильной цепи спирта и жирнокислотного состава масляной компоненты, на физико-химические (плотность, вязкость) и эксплуатационные (низкотемпературные свойства, окислительная стабильность, цетановое число, мощностные и экологические показатели работы дизельного двигателя) свойства получаемого топлива. Проанализированы требования современных стандартов к минеральному дизельному и биодизельному топливу. На основании анализа массива литературных данных установлено, что с возрастанием молекулярной массы спирта в ряду метанол-бутанол происходит некоторое увеличение кинематической вязкости получаемых эфиров жирных кислот. Значения для бутиловых эфиров находятся на верхней границе допускаемых стандартами, тогда как плотность биодизельного топлива падает с ростом углеводородной цепи спирта. Так же падает и температура помутнения и застывания. Значения цетанового числа больше зависят от длины углеродной цепи жирной кислоты, а не спирта. Они растут в меру увеличения молекулярной массы жирных кислот и в меру уменьшения количества ненасыщенных связей. Показано также, что этиловые и бутиловые эфиры жирных кислот имеют более высокую окислительную стабильность и теплоту сгорания, демонстрируют лучшие экологические показатели при работе дизельного двигателя, что дает им существенные преимущества в сравнении с метиловыми эфирами при использовании в роли топлива. Однако на сегодняшний день бутиловые эфиры жирных кислот растительных масел сравнительно мало изучены, поэтому требуют дальнейших исследований, особенно развернутых моторных испытаний, как в чистом виде, так и в виде смесей с минеральным топливом.

**Ключевые слова:** биодизельное топливо, масла растительные, эфиры жирных кислот метиловые, эфиры жирных кислот этиловые, эфиры жирных кислот бутиловые, стабильность окислительная, вязкость, плотность, свойства низкотемпературные, число цетановое

## Comparison of physicochemical and performance properties of biodiesel fuel based on methanol and bioalcohols

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

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanska str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-98-00*

Biodiesel fuel has a number of advantages over traditional diesel fuel, among the most important of which are the bio-renewability of oil feedstock, rapid biological degradation, non-toxicity, compatibility with petroleum diesel fuel. Despite a significant amount of literary sources related to biodiesel, today there is practically no systematic data on influence of characteristics of the raw material composition on the properties of the fuel. Methanol remains the traditional alcohol for biodiesel fuel production, although the use of bio-alcohols – ethanol and butanol – would make the raw materials completely bio-renewable. Therefore, the purpose of the work was to analyze the literature data and to reveal the peculiarities of influence of nature of the raw-stuff for biodiesel production, namely the length of the hydrocarbon chain of alcohol and the fatty acid composition of the oil component, on physicochemical (density, viscosity) and performance (low-temperature properties, oxidative stability, cetane number, power and environmental performance of the diesel engine) properties of the fuel produced. The requirements of modern standards for mineral diesel and biodiesel fuel have been analyzed. Based on the analysis of literature data, it has been established that with an increase of alcohol molecular weight in the methanol-butanol series, there is a slight increase in the kinematic viscosity of the resulting fatty acid esters. The values for butyl esters are at the upper limit allowed by the standards, while the density of biodiesel fuel declines with increase of hydrocarbon chain of alcohol. The temperature of cloudiness and freezing also declines. The values of the cetane number are more dependent on the length of carbon chain of the fatty acid, and not alcohol. They grow in proportion to the increase in molecular weight of fatty acids and to the extent of reduction in number of unsaturated bonds. It has also been shown that ethyl and butyl esters of fatty acids have a higher oxidative stability and heat of combustion, demonstrate better environmental performance during operation of a diesel engine, which gives them significant advantages compared to the methyl esters used as a fuel. However, to date, butyl esters of fatty acids of vegetable oils are relatively poorly studied, and therefore require further research, especially extensive motor tests, both in pure form and in the form of mixtures with mineral fuels.

**Keywords:** biodiesel fuel, vegetable oils, methyl fatty acid esters, ethyl fatty acid esters, butyl fatty acid esters, oxidative stability, viscosity, density, low-temperature properties, cetane number

## Конверсія етиллактату в лактид на кислотному $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі

*А.М. Варварін, С.І. Левицька, 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](mailto:brei@ukr.net)*

Полілактид – біорозкладний полімер, який використовують як екологічний пакувальний матеріал. Мономером для його одержання є лактид, який у промисловості одержують в два етапи. Спочатку молочна кислота в присутності каталізатора  $\text{Sn}$ -октанату конденсується в олігомер, який далі деполімеризується в лактид. При цьому утворюється значна кількість побічних продуктів. Парофазний метод конденсації етиллактату до лактиду може розглядатися як альтернатива промислому рідиннофазному процесу. Перевагами такого методу є його одностадійність та використання твердих каталізаторів. В цій роботі досліджено парофазну конверсію етиллактату на нанесеному  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі в проточному режимі при  $250^\circ\text{C}$  за двома методиками – пропусканням над каталізатором толуольного розчину етиллактату без газу-носія та чистого етиллактату в потоці інертного газу ( $\text{N}_2$ ). Знайдено, що збільшення концентрації вихідного розчину етиллактату з 20 до 50 % призводить до зменшення конверсії етиллактату і виходу лактиду з 44 до 27 % та з 22 до 13 % відповідно, причому селективність за лактидом практично не змінюється і становить 47–51 %. При цьому продуктивність за лактидом збільшується з 0,15 до 0,26 ммоль/г<sub>кат</sub>/год. Показано, що у разі використання чистого етиллактату і газу-носія при однаковому навантаженні на каталізатор конверсія етиллактату збільшується з 27 до 30 %, селективність за лактидом – з 47 до 68 %, вихід лактиду – з 13 до 20 %, продуктивність каталізатора за лактидом – з 0,26 до 0,36 ммоль/г<sub>кат</sub>/год. Встановлено, що конверсія етиллактату та продуктивність за лактидом на регенованому  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  знижується на 3–5 % порівняно з вихідним каталізатором, що пов'язано зі зміною структурних параметрів регенованого каталізатора.

**Ключові слова:** гетерогенний каталіз, нанесений  $\text{SnO}_2$ , лактид, етиллактат

### **Вступ**

На теперішній час суттєво зріс інтерес дослідників до одержання з відновлюваної сировини полімерів, що здатні біорозкладатись [1–3]. На відміну від поліетилену, поліпропілену або полістиролу, термін руйнування таких полімерів мікроорганізмами до вуглекислого газу і води складає від декількох місяців до одного року [1, 2]. Полілактид є найбільш перспективним і великотоннажним полімером такого типу, що дозволяє широко використовувати його як екологічний пакувальний матеріал [3]. Крім того, внаслідок своєї нетоксичності, біосумісності та здатності до біорезорбції він застосовується в медицині, зокрема, в стоматології, хірургії, ортопедії і фармації [3, 4].

Світовий ринок полілактиду в 2013 р. склав ~0,37 млн. тон і за прогнозами в 2020 р. він досягне 1,2 млн. тон [5]. Основним методом одержання полілактиду є полімеризація лактиду – циклічного димеру молочної кислоти. У промисловості синтез лактиду здійснюють в два етапи: спочатку молочна кислота поліконденсується в низькомолекулярний олігомер, який далі деполімеризується в лактид [6]. Обидві стадії проводять при температурах  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  за зниженого тиску здебільшого в присутності гомогенного каталізатора – октанату олова. Недоліками цього ме-

тоду є утворення значної кількості побічних продуктів – димерів і тримерів молочної кислоти та мезолактиду, що вимагає подальшого трудомісткого очищення лактиду-сирцю [6, 7].

Парофазний метод конденсації молочної кислоти та її естерів до лактиду може розглядатися як альтернатива промислому рідиннофазному процесу. Перевагами такого методу є його одностадійність, використання гетерогенних каталізаторів, здійснення реакції за атмосферного тиску, скорочення часу проведення процесу. В небагатьох роботах по парофазному одержанню лактиду як сировину використовували переважно молочну кислоту [8–11]. Кращим вихідним матеріалом для одержання лактиду є алкіллактати внаслідок своєї більшої легкості і стабільності в порівнянні з молочною кислотою. Крім того, вони менш схильні до автокаталітичних побічних реакцій, таких як дегідратація та декарбонілювання. Найбільш перспективним і екологічно сприятливим серед них є етиллактат, який на відміну від інших алкіллактатів, в великих кількостях продукується взаємодією молочної кислоти та етанолу, котрі одержують з поновлюваної сировини [12]. Можливе також одержання етиллактату з доступного гліцерину [13].

**Мета роботи** полягала в розробці ефективного

одностадійного способу одержання лактиду шляхом парофазної конденсації етиллактату на  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  катализаторі в проточному режимі при  $250^\circ\text{C}$  за двома методами – пропусканням над катализатором толуольного розчину етиллактату без газу-носія та чистого етиллактату в потоці інертного газу.

### Матеріали і методи

В каталітичних експериментах було використано нанесений  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  катализатор з масовою часткою діоксиду олова 5 %, який за результатами раніше проведених нами досліджень серед ряду катализаторів виявився найбільш селективним [14]. Зразки одержували просочуванням гранул силікагелю (виробництво Китаю,  $S_{\text{внут}}=380\text{ м}^2/\text{г}$ ; середній діаметр пор 9,8 нм) відповідною кількістю водного розчину  $\text{SnCl}_4$  з подальшою сушкою при  $110^\circ\text{C}$  і прожарюванням на повітрі при  $550^\circ\text{C}$  2 год.

Питома поверхню, об'єм і середній діаметр пор було отримано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser.

Сила кислотних центрів була визначена з використанням відповідних індикаторів Гаммета [15]. Концентрацію кислотних центрів визначали методом зворотнього титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні катализатора з циклогексанового розчину, 0,05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього [15].

Рентгенограми  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  катализатора реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні  $\text{Cu K}_\alpha$  лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку з геометрією зйомки за Бреггом-Брентано.

Термогравіметричний аналіз використаних катализаторів було виконано на повітрі з застосуванням дериватографа Q-1500D в інтервалі температур 20–1000  $^\circ\text{C}$ . Швидкість нагріву зразка становила 10  $^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Наважка катализатора становила 200 мг.

Каталітичні експерименти проводили в сталевому проточному реакторі з нерухомим шаром гранульованого катализатора (4  $\text{см}^3$ , 1,8 г) при  $250^\circ\text{C}$  за атмосферного тиску, як у присутності розчинника, так і без нього. У першому випадку як сировину використовували 20, 30 та 50 % розчини етиллактату в толуолі, який був попередньо висушений над молекулярними ситами NaA. Швидкість подачі етиллактату в реактор становила 0,8–2,2 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ . Реакцію здійснювали без газу-носія. У другому випадку в реактор подавали тільки етиллактат та використовували азот, як газ-носіє, на відміну від раніш проведених нами експериментів по конденсації етиллактату до лактиду [14]. Швидкість подачі етиллактату в реактор в цьому випадку була 2,2–9,0 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ , а газу-носія – 20 мл/хв. Перед реакцією катализатори витримували в потоці азоту (20 мл/хв) при  $300^\circ\text{C}$  1 год. Реагенти подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора Orion Model 361. Продукти реакції, зібрані в охолоджувано-

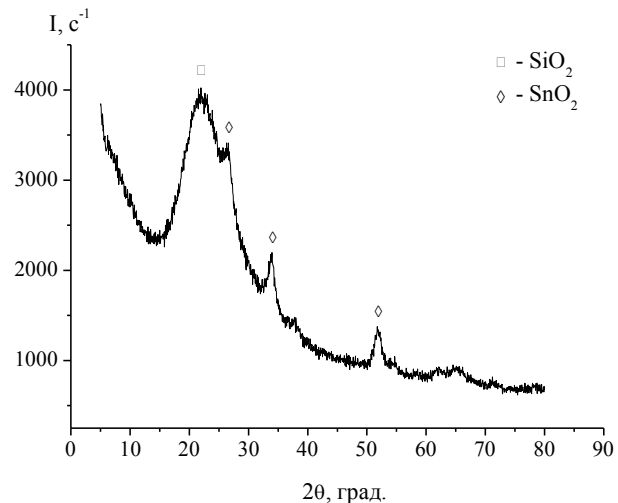


Рис. 1. Дифрактограма  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  катализатора

му льодом уловлювачі, після двох годин роботи катализатора аналізували з використанням  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопії (спектрометр “Bruker Avance-400”). При розрахунках селективності не враховували утворений етанол, як продукт цільової реакції.

### Результати та обговорення

$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  відноситься до мезопористих матеріалів з середнім діаметром пор 10 нм, об'ємом пор 0,9  $\text{см}^3/\text{г}$  та питомою поверхнею 365  $\text{м}^2/\text{г}$ . Катализатор характеризується наявністю досить високої концентрації кислотних центрів (1,60 ммоль/г) з максимальною величиною функції кислотності Гаммета  $H_0 = -3,0$ .

На дифрактограмі  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  катализатора, прожареного при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 1), спостерігається широкий пік при  $2\theta = 22,0^\circ$ , що належить аморфному  $\text{SiO}_2$ , і піки при  $2\theta = 26,5, 34,0$  та  $51,7^\circ$ , які відносяться до кристалічного  $\text{SnO}_2$  (JCPDS, № 41-1445). Середній розмір кристалітів, розрахований за формулою Шерера, становить 15 нм.

В табл. 1 представлено дані щодо парофазного перетворення етиллактату на  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  катализаторі. Видно, що основним продуктом конверсії етиллактату є лактид, а побічним – етиллактоїллактат. При збільшенні концентрації вихідного розчину етиллактату з 20 до 50 % (навантаження на катализатор (L) зростає з 0,8 до 2,2 ммоль  $\text{ЕЛ}/\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ ) конверсія етиллактату і вихід лактиду знижуються з 44 до 27 % і з 22 до 13 % відповідно, а селективність за лактидом практично не змінюється і становить 47–51 %. При цьому продуктивність за лактидом (STY) збільшується з 0,15 до 0,26 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ .

Зменшення конверсії етиллактату з підвищенням концентрації розчину може бути обумовлене більшою швидкістю утворення олігомерів етиллактату, які блокують активні центри поверхні катализатора. На користь цього можуть свідчити дані по селективності етиллактоїллактату, який є димером етиллактату. Видно (табл. 1), що з підвищенням концентрації вихідного розчину з 20 до 50 % селективність за етиллактоїллак-



Таблиця 1. Парофазна конверсія етиллактату на  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі при 250 °С

Вихідна суміш	L, ммольЕЛ/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{ГОД}$	Конверсія етиллактату, %	Селективність, мол.%			Вихід лактиду, %	STY, ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{ГОД}$
			Лактид <sup>1</sup>	Етиллактоіл-лактат	Інші		
20 % розчин <sup>2</sup>	0,8	44	51	16	33	22	0,15
30 % розчин <sup>2</sup>	1,3	37	51	20	29	19	0,20
50 % розчин <sup>2</sup>	2,2	27	47	31	22	13	0,26
пара етил-лактату в потоці	2,2	30	68	13	19	20	0,36
газу-носія	4,5	29	72	10	18	21	0,77
	9,0	14	83	5	12	11	0,86

<sup>1</sup>Сумарна селективність за *цис*-лактидом та *мезо*-лактидом;

<sup>2</sup>без газу-носія

татом збільшується майже в два рази – з 16 до 31 мол.%. Крім того, за даними дериватографічного аналізу зразків каталізатора після реакції втрата маси в інтервалі температур 220–550 °С при використанні 50 % розчину етиллактату більша, ніж у випадку 20 % розчину – 6,5 порівняно з 5,9 мас.%.  
В результаті пропускання парів етиллактату і газу-носія над  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  каталізатором за об'ємної швидкості парогазової реакційної суміші  $\text{GHSV} = 400\text{--}1200 \text{ год}^{-1}$  (збільшення навантаження на каталізатор з 2,2 до 9,0 ммоль ЕЛ/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ ) конверсія лактату і вихід лактиду також знижуються з 30 до 14 % і з 20 до 11 % відповідно, а селективність підвищується з 68 до 83 % (табл. 1). Це відповідає 8,5–2,8-секундному контакту етиллактату з каталізатором. Тобто, зі зменшенням часу контакту зростає селективність за цільовим продуктом, а конверсія етиллактату знижується. Слід зазначити, що при цьому продуктивність за лактидом збільшується з 0,36 до 0,86 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$  (табл. 1).

Порівняння результатів каталітичних експериментів, одержаних при однаковому навантаженні на  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  каталізатор ( $L = 2,2$  ммоль ЕЛ/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ ), але за різними методиками показує, що у випадку викорис-

тання чистого етиллактату в потоці газу-носія конверсія етиллактату зростає на 3 %, селективність за лактидом – на 21 %, вихід лактиду – на 7 %, а продуктивність за лактидом – на 0,1 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$  (табл. 1).

Нами було проведено порівняльне вивчення конверсії етиллактату на вихідному і регеноерованому  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ . Згідно даних дериватографічного аналізу вигорання органічної маси, яка утворюється на каталізаторі в ході каталітичної реакції, повністю завершується до 550 °С, тому регенерацію відпрацьованого  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  для відновлення його активності проводили при 550 °С протягом 2 год на повітрі. Швидкість нагріву зразка до даної температури становила 5 °С/хв. Показано (рис. 2), що конверсія етиллактату та продуктивність за лактидом на регеноерованому  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  (кр. 1', 3') дещо знижується (на 3–5 %) порівняно з такою на вихідному каталізаторі (кр. 1, 3). Селективність за лактидом та побічними продуктами реакції практично не змінюється (рис. 2, кр. 2, 2'). Незначне зменшення конверсії етиллактату та продуктивності за лактидом може бути обумовлено зміною кислотних властивостей каталізатора або його структурних характеристик. З табл. 2 видно, що питома поверхня та об'єм пор на регеноерованому зразку менші ніж на вихідному, а концентрація кислотних центрів та їх сила на обох зразках практично однакова. Отже, з урахуванням того, що вся органічна фаза була повністю випалена, незначна втрата активності регеноерованого  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  може бути пов'язана зі зміною його структурних параметрів.

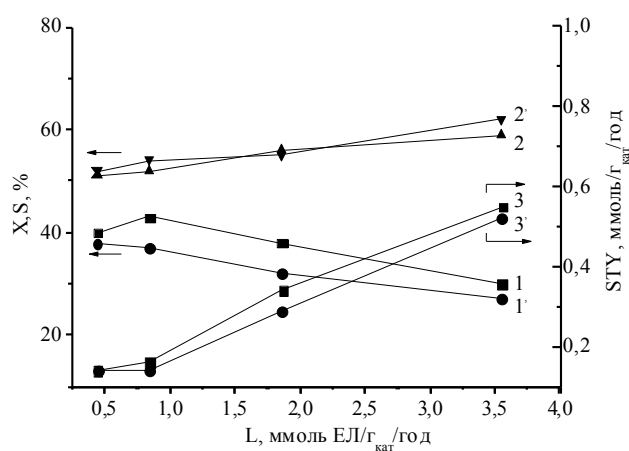


Рис. 2. Конверсія (X) етиллактату, селективність (S) та продуктивність (STY) за лактидом відповідно на вихідному (1, 2, 3) і регеноерованому  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  (1', 2', 3') залежно від навантаження на каталізатор (250 °С, 20 % толуольний розчин етиллактату)

Таблиця 2. Структурні характеристики та кислотність  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторів

Каталізатор	$S_{\text{пль}} \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}} \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}} \text{ нм}$	$S_{\text{кисл. центрів}} \text{ ммоль}/\text{г}$	$H_{0\text{max}}$
$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (вихідний)	365	0,92	10,0	$1,6 \pm 0,05$	-3,0
$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (регеноерований)	307	0,81	10,6	$1,6 \pm 0,05$	-3,0

### Висновки

Встановлено, що проведення реакції парофазної конденсації етиллактату в лактид за різними методами – пропусканням толуольного розчину етиллактату без газу-носія та чистого етиллактату в потоці інертного газу над каталізатором – впливає на вихід цільового продукту. У випадку використання чистого етиллактату спостерігається збільшення селективності і, відповідно, виходу лактиду. Показано, що відпрацьований  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  каталізатор практично повністю відновлює свою початкову активність після термообробки на повітрі при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Література

- Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur. Polymer.* 2007. 43 (10). 4053–4074.
- Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials.* 2016. 9 (3). 123–135.
- Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* Hoboken. New Jersey, 2010. 499.
- Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Lett.* 2015. 9 (5). 435–455.
- Grand view research, 2014.* Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market analysis by application (packaging, agriculture, transport, electronics, textiles) and segment forecasts to 2020. URL: <https://www.bokus.com/bok/9781680381269/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-pla-market-analysis-by-application-packaging-agriculture-transport-electronics-textiles-and-segment-forecasts-to-2020/>. (05.09.2018).
- Pat.* 5142023. IPC C08G 63/08, C07D 319/13. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. USA. 25.08.1992.
- Pat.* 5247059. IPC C08G 63/08, C07D 319/13. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of a purified lactide from esters of lactic acid. USA. 21.09.1993.
- Pat.* 5138074. IPC C07D 319/12, C07D 321/00. Bellis H.E., Bhatia K.K. Continuous catalyzed vapor phase dimeric cyclic ester process. USA. 11.08.1992.
- Pat.* 5332839. IPC C07D 319/12. Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. USA. 29.07.1994.
- Upare P.P., Yoon J.W., Hwang D.W., Lee U-H., Hwang Y.K., Hong Do-Y., Kim J.C., Lee J.H., Kwak S.K., Shin H., Kim H., Chang J.S. Design of a heterogeneous catalytic process for continuous and direct synthesis of lactide from lactic acid. *Green Chem.* 2016. 18. 5978–5983.
- Park H.W., Chang Y.K. Economically efficient synthesis of lactide using solid catalyst. *Org. Process Res. Dev.* 2017. 21 (12). 1980–1984.
- Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production – a review. *Green Chem.* 2011, 13. 2658–2671.
- Патент на корисну модель* № 108920. МПК C07C 51/00, C07C 67/08, C07C 69/68. Брей В.В., Милін А.М., Левицька С.І. Спосіб одержання етиллактату із етанольного розчину гліцерину на каталізаторі, що містить діоксид церію. Україна. 10.08.2016. Бюл. № 15.
- Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Парофазна конденсація етиллактату до лактиду на  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2018. (1). 73–79.
- Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, 1973. 184.

### References

- Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers. *Eur. Polymer.* 2007. 43 (10). 4053–4074. [In English].
- Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-open polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials.* 2016. 9 (3). 123–135. [In English].
- Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* Hoboken, New Jersey, 2010. 522. [In English].
- Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Lett.* 2015. 9 (5). 435–455. [In English].
- Grand view research, 2014.* Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market analysis by application (packaging, agriculture, transport, electronics, textiles) and segment forecasts to 2020. URL: <https://www.bokus.com/bok/9781680381269/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-pla-market-analysis-by-application-packaging-agriculture-transport-electronics-textiles-and-segment-forecasts-to-2020/>. (05.09.2018). [In English].
- Pat.* 5142023. IPC C08G 63/08, C07D 319/13. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. USA. 25.08.1992. [In English].
- Pat.* 5247059. IPC C08G 63/08, C07D 319/12. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. USA. 21.09.1993. [In English].
- Pat.* 5138074. IPC C07D 319/12, C07D 321/00. H.E. Bellis, K.K. Bhatia. Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process. USA. 11.08.1992. [In Eng-

lish].

9. *Pat.* 5332839. IPC C07D 319/12. Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. USA. 29.07.1994. [In English].

10. Upare P.P., Yoon J.W., Hwang D.W. *Green Chem.* 2016. **18**. 5978–5983. [In English].

11. Park H.W., Chang Y.K. Economically efficient synthesis of lactide using solid catalyst. *Org. Process Res. Dev.* 2017. **21** (12). 1980–1984. [In English].

12. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production – a review. *Green Chem.* 2011. **13**. 2658–2671. [In English].

13. *Patent on useful model* № 108920. IPC C07C 51/00, C07C 67/08, C07C 69/68. Brei V.V., Mylin A.M., Levytska S.I. Sposib oderzhannya etyllaktatu iz etanolnogo

rozchinu glitserinu na katalizatori, scho mistyt dioksyd tseriyu. (Method for manufacturing ethyl lactate from ethanolic solution of glycerol over catalyst which contains cerium dioxide). Ukraine. 10.08.2016. Bul. № 15. [In Ukrainian].

14. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Parofazna kondensatsiya etyllaktatu do laktydu na  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  katalizatori. (Vapor phase condensation of ethyl lactate into lactide over  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  catalyst). *Dopov. Nats. akad. nauk Ukr.* 2018. (1). 73–79. [In Ukrainian].

15. Tanabe K. *Tverdye kisloty i osnovaniya. (Solid acids and bases)*. Moscow, 1973. 176. [In Russian].

Надійшла до редакції 06.09.2018 р.

## Конверсия этиллактата в лактид на кислотном $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторе

*А.М. Варварин, С.И. Левицкая, 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*

Полилактид – биоразлагаемый полимер, который используют как экологический упаковочный материал. Мономером для его получения является лактид, который в промышленности получают преимущественно в два этапа. Сначала молочная кислота в присутствии катализатора Sn-октаноата конденсируется в низкомолекулярный олигомер, который далее деполимеризуется в лактид. При этом образуется значительное количество побочных продуктов. Парофазный метод конденсации этиллактата к лактид может рассматриваться как альтернатива промышленному жидкофазному процессу. Преимуществами такого метода является его одностадийность и использование гетерогенных катализаторов. В этой работе исследована парофазная конверсия этиллактата на нанесенном  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  катализаторе в проточном режиме при 250 °С по двум методикам – пропуском над катализатором толуольного раствора этиллактата без газа-носителя и чистого этиллактата в потоке инертного газа ( $\text{N}_2$ ). Найдено, что увеличение концентрации исходного раствора этиллактата с 20 до 50 % приводит к уменьшению конверсии этиллактата и выхода лактида с 44 до 27 % и с 22 до 13 % соответственно, причем селективность по лактиду практически не меняется и составляет 47–51%. При этом производительность по лактиду увеличивается с 0,15 до 0,26 ммоль/г<sub>кат</sub>/ч. Показано, что в случае использования чистого этиллактата и газа-носителя при одинаковой нагрузке на катализатор конверсия этиллактата увеличивается с 27 до 30 %, селективность по лактиду – с 47 до 68 %, выход лактида – с 13 до 20 %, производительность катализатора по лактиду – с 0,26 до 0,36 ммоль/г<sub>кат</sub>/ч. Установлено, что конверсия этиллактата и производительность по лактиду на регенерированном  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  снижается на 3–5% по сравнению с исходным катализатором, что связано с изменением структурных параметров регенерированного катализатора.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ, нанесенный  $\text{SnO}_2$ , лактид, этиллактат

## Conversion of ethyl lactate into lactide over acid SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst

*A.M. Varvarin, S.I. Levytska, V.V. Brei*

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

Poly lactide is a biodegradable polymer used as an environmentally friendly packaging material. The monomer for its production is lactide obtained in industrial settings by the two-stage process. At first stage, lactic acid, in the presence of Sn-octanoate as a catalyst, is condensed into oligomer, which then is depolymerized to lactide. A significant amount of by-products is formed in this liquid-phase process. A vapor-phase method of ethyl lactate condensation into lactide can be considered as an alternative to the industrial liquid-phase process. The advantage of this single-stage method is the use of solid catalysts. This paper studies the vapor-phase transformation of ethyl lactate over supported SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst at 250 °C in continuous flow mode. Ethyl lactate solution in toluene and pure ethyl lactate were used as feed stocks. It has been found that increase of concentration of ethyl lactate in toluene from 20 to 50 % leads to reduction of ethyl lactate conversion and lactide yield from 44 to 27 % and from 22 to 13 %, respectively, while lactide selectivity remains practically unchanged and makes up 47–51 %. At that, the space-time yield of lactide increases from 0.15 to 0.26 mmol/g<sub>cat</sub>/h. It has been shown that in the case of using pure ethyl lactate and carrier gas (N<sub>2</sub>) with similar catalyst load, the ethyl lactate conversion increases from 27 to 30 %, lactide selectivity – from 47 to 68 %, lactate yield – from 13 to 20 %, and catalyst productivity on lactide – from 0.26 to 0.36 mmol/g<sub>cat</sub>/h. It has been found that ethyl lactate conversion and lactide productivity on regenerated SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst declines by 3–5 % compared with the initial catalyst, which is associated with change of structural parameters of the regenerated catalyst.

**Keywords:** heterogeneous catalysis, supported SnO<sub>2</sub>, lactide, ethyl lactate

## Ініційоване окиснення бензилового спирту та циклогексиламіну у присутності металокомплексів. Кінетика та квантово-хімічне моделювання

О.О. Божко, О.Д. Качковський, Л.Є. Калашнікова, Д.М. Година,  
Т.М. Каменєва, Є.В. Шелудько, Є.В. Полункін

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)-573-25-22,  
e-mail:users@bpci.kiev.ua

Досліджена кінетика ініційованого окиснення бензилового спирту *Me*-комплексами з різними замісниками в імінній складовій ліганду. Проведено порівняльний аналіз із кінетичними даними ініційованого окиснення циклогексиламіну. Проведені квантово-хімічні розрахунки  $\alpha$ -оксibenзил- і  $\alpha$ -аміноциклогексилпероксильних радикалів із визначенням зарядів на атомах, дипольних моментів, спінової густини. Визначені положення, форма і енергія граничних молекулярних орбіталей (верхня зайнята і нижня вакантна). За результатами дослідження гострої токсичності синтезованих *Me*-комплексів обрано сполуку найбільш перспективну для подальшого аналізу та оптимізації її структурних особливостей.

**Ключові слова:** основи Шиффа, ліганд, кінетика, інгібування, молекулярні орбіталі, токсичність

### Вступ

В наш час координаційні сполуки азометинових лігандів широко вивчаються дослідниками різних шкіл. Інтерес до таких об'єктів пов'язаний із можливістю змінювати будову азометинової складової і, таким чином, суттєво впливати на структуру та фізико-хімічні властивості внутрішньокмплесних сполук (ВКС) такого типу. Координаційні сполуки азометинових лігандів мають практичний інтерес для створення медичних препаратів, біоміметичних моделей природних об'єктів, металокомплексних інгібіторів окиснення органічних сполук, матеріалів з оптичними та магнітними властивостями, ефективних фотохромних та рідкокристалічних систем, присадок до альтернативних видів палив (біодизель, спиртобензинові суміші). Важливим напрямком досліджень азометинових лігандів являється вивчення таутомерних перетворень та комплексоутворення. Широко вивчаються медичні та біологічні аспекти застосування основ Шиффа. В цьому плані, наприклад, представляють інтерес основи Шиффа та їх *Me*-комплекси з використанням 1-аміноадамтану та саліцилового (або 2-нафтоїного) альдегіду. У роботах [1–3] вивчена структура таких азометинів і показано, що похідні на основі саліцилового альдегіду у твердому стані і розчинах мають фенолімінну таутомерну форму, тоді як ліганди на основі 2-гідрокси- та 3-гідрокси-1-нафталальдегіду у твердому стані і розчині існують у кето-формі.

Металокомплекси основ Шиффа являють інтерес як моделі *Me*-ензимів, каталізатори реакцій і т.ін. При цьому багато уваги приділяється вивченню стереохімічних та конформаційних питань у структурі комплек-

сів. Наприклад, у роботі [3] вивчена кристалічна структура *bis*[N-(1-адамтаніл)саліцилальдімінату] міді і показано, що геометрично такий комплекс має проміжну між планарною та тетраедральною структурою:

Введення в альдегідну складову таких замісників як  $-Cl$ , або  $-OCH_3$  змінює ефективність взаємодії таких лігандів з протеїнами [4].

У роботах [5, 6] була вивчена антибактеріальна активність комплексів N-саліциліден-1-аміноадамтану з металами лантаноїдної групи та індієм. Вивчення інгібуючої активності цих сполук до бактерій показало, що, по-перше, комплекси індію більш активні, ніж самі ліганди. По-друге, при концентраціях  $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л монолігандний комплекс (1:1) більш ефективний, ніж його білігандний аналог (зони інгібування 23–15 мм та 19–13 мм відповідно).

Аналогічні результати були одержані при вивченні антибактеріальної активності комплексів лантаноїдів із N-саліциліден-1-аміноадамтаном [6]. Серед лантаноїдів максимальна активність характерна для комплексів Dy, Eu, Er (Dy > Eu > Er).

У літературі описані основи Шиффа із фероценільною групою [7], які являються антиоксидантами для захисту ДНК від окиснювальних ушкоджень, а також металокомплекси (Cu, Co, Zn) з основами Шиффа, які містять тіадіазольну групу [8]. Автори [9] провели оцінку інгібуючої здатності *Me*-комплексів до вільних радикалів, а саме, до супероксид аніону  $\cdot O_2^-$ . Було показано, що одержані *Me*-комплекси перевершують інгібуючу активність супероксиддисмутази, яка є активним антиокислювальним ферментом, що захищає організм від високотоксичних кисневих радикалів.

Виятковий інтерес мають *Me*-комплекси як потенційні інгібітори окиснення органічних сполук. Серед великої кількості відомих інгібіторів окиснення (алкілфеноли, ароматичні аміни, хінони, нітросильні радикали, сірко-, фосфорвмістовні сполуки, високодисперсні порошки металів та ін.) вони займають особливе місце [10].

Попередні дослідження показали, що комплекси перехідних металів, подібно вищеперерахованим інгібіторам, стехіометрично реагують із носіями ланцюгів окиснення за одноелектронним механізмом [11]. Відкриття явища негативного каталізу, при якому металокомплекс багаторазово (каталітично) приймає участь у обриві ланцюгів окиснення, сприяло інтенсивному вивченню кінетичних закономірностей інгібованого окиснення органічних сполук різних класів з метою науково-обґрунтованого вибору ефективних металокомплексних стабілізаторів [12–14].

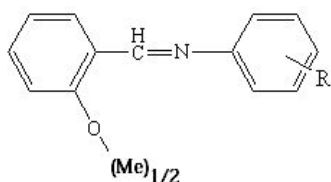
Аналіз літературних даних свідчить про те, що константи швидкості обриву ланцюгів металокомплексами різної будови в окиснювальних органічних субстратах у випадку каталізу, локалізованому на центральному атомі, залежить від багатьох факторів. До них відносяться природа центрального атома, електронний характер замісників у ліганді і у пероксильних радикалах, стереохімія координаційного вузла, просторовий об'єм замісників у реакційному центрі, полярність середовища у рідкофазних реакціях окиснення. Окрім цього, ефективність металокомплексів як інгібіторів у великій мірі залежить від реакційної здатності пероксильних радикалів, які приймають участь у одноелектронних переходах, виявляючи окиснювальні або відновлювальні властивості.

Мета даної роботи полягає у дослідженні кінетики ініційованого 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрилом (АІБН) окиснення бензилового спирту (БС) у присутності *Me*-комплексів саліцилальдімінів ( $MeL_2$ ), а також у визначенні їх гострої токсичності.

#### Матеріали та методи

Вихідні основи Шиффа (ОШ) було синтезовано взаємодією саліцилового альдегіду з відповідними амінами в киплячому етанолі. Реакцією солей *Me* з основами Шиффа в одну стадію отримано відповідні комплекси.

Реакцію проводили в метанолі в присутності гідроксиду натрію, або прямою взаємодією ОШ із ацетатами металів. Мольне співвідношення основа Шиффа: сіль металу = 2 : 1. Нижче наведена структурна формула синтезованих сполук:



де  $Me = Cu$ ;  $R = -CH_3$  (1);  $-CN$  (2);  $-COOC_2H_5$  (3);  $-OH$  (4).

Визначення антиоксидантної активності *Me*-комплексів саліцилальдімінів проводили в модельних умовах радикально-ланцюгового ініційованого окиснення бензилового спирту при постійній швидкості генерування вільних радикалів  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) та 50 °С. Квантово-хімічні розрахунки виконані у неемпіричному приближенні з урахуванням електронної кореляції DFT/B3LYP/6-31(d,p) з використанням пакету Gaussian-03 [15]. Для вивчення токсичності були вибрані *Me*-комплекси міді та цинку із замісниками:

$Me = Cu$ ;  $R = -OH$  (1);  $-CH_3$  (2);  $-OC_8H_{17}$  (3);  $-COOC_2H_5$  (4);  $-CN$  (5);

$Me = Zn$ ;  $R = CF_3$  (6), а також *Me*-комплекс (7) із фрагментами фурану і морфоліну.

Гостру токсичність за показником  $LD_{50}$  досліджуваних металокомплексів проводили *in vivo* на моделі гідробіонта *Danio rerio* (zebrafish) згідно ОЕСР 203 для тестування хімічних сполук [16]. У експерименті використовували риб двох місяців життя, довжиною  $11,8 \pm 0,1$  мм і вагою  $2,6 \pm 0,2$  г. Дорослих *Danio rerio* утримували у провітрюваних акваріумах з фільтрованою вуглецем водопровідною водою ( $pH = 7,3 \pm 0,3$ ; довірчий інтервал (ДІ) 95 %) при температурі 26,5 °С. Кожен міні-акваріум з певною дозою сполуки містив не менше 7 особин *Danio rerio*. В процесі проведення дослідів риб утримували на дієті протягом тестових 96 годин і перевіряли їх смертність кожні 24, 48, 72 і 96 години (дослід повторювали тричі й брали середнє значення). Статистичний аналіз отриманих результатів проводили за допомогою програми Statistica 7. Ступінь токсичності досліджених сполук визначали за класифікацією D.R. Passino із співавторами [17].

#### Результати та обговорення

Дослідження кінетики гальмування окиснення БС металокомплексами міді виявило обрив ланцюгів за рахунок реакцій з пероксильними радикалами.

На прикладі металокомплексу  $MeL_2-1$  (рис. 1) наве-

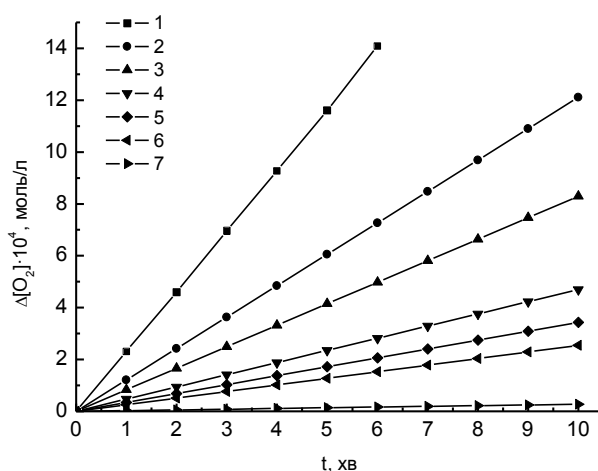
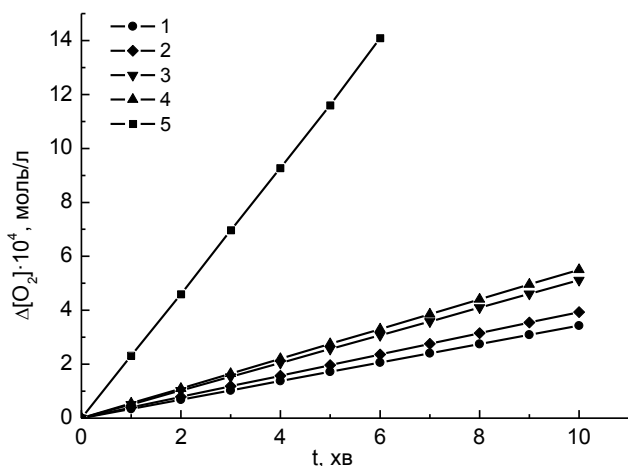


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом при 50 °С і  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) при різних початкових концентраціях інгібітору ( $MeL_2-1$ ), моль/л: 1 – 0; 2 –  $0,1 \cdot 10^{-6}$ ; 3 –  $1,03 \cdot 10^{-6}$ ; 4 –  $5,15 \cdot 10^{-6}$ ; 5 –  $10,3 \cdot 10^{-6}$ ; 6 –  $20,6 \cdot 10^{-6}$ ; 7 –  $4,12 \cdot 10^{-4}$



**Рис. 2.** Кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом при 50 °C і  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с): у присутності інгібітору окиснення  $[MeL_2-1-3] = 0,005$  мг/мл,  $[MeL_2-4] = 0,006$  мг/мл; 5 – у відсутності інгібуючої добавки

дена кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом при різних початкових концентраціях інгібітору окиснення.

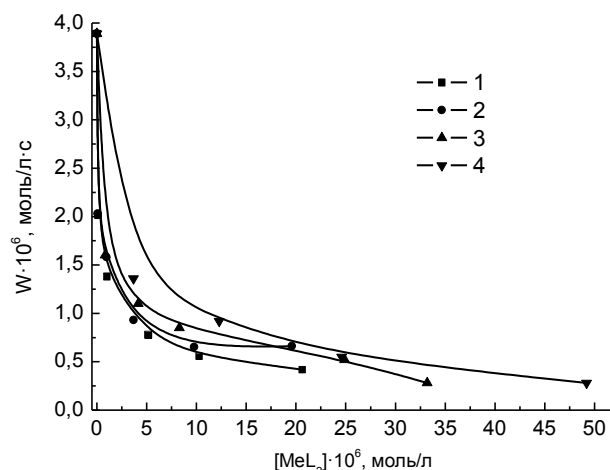
Швидкість неінгібованого окиснення БС ( $W_0$ ) складає  $3,89 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с). Введення в систему, що окиснюється, металокомплексу (1) в діапазоні концентрацій  $0,1 \cdot 10^{-6} - 4,12 \cdot 10^{-4}$  моль/л веде до уповільнення поглинання кисню бензиловим спиртом, а при концентрації  $16,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л – окиснення БС практично повністю інгібується. Так, при концентрації металокомплексу (1)  $0,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л швидкість окиснення БС зменшується до  $2,01 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 48,3 %), а при концентрації  $5,15 \cdot 10^{-6}$  моль/л – до  $0,78 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 89,95 %). При подальшому збільшенні концентрації до  $4,12 \cdot 10^{-4}$  моль/л швидкість окиснення зменшується до  $0,045 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 98,83 %).

На рис. 2 представлено залежності поглинання кисню при практично однаковій концентрації інгібіторів (1–3)  $[MeL_2] = 0,005$  мг/мл і (4)  $[MeL_2] = 0,006$  мг/мл.

Інгібітори (1–4) мають у своїй структурі у п-положенні феніллімінного фрагменту відповідно такі замісники R:  $-CH_3$ ,  $-CN$ ,  $-COOC_2H_5$ ,  $-OH$ . Із даних рис. 2 можна оцінити концентрацію поглиненого кисню при однаковому часі окиснення і при однаковій концентрації інгібітору. Наприклад, при 5 хвилинах окиснення ефективність інгібування БС зменшується у такій послідовності (в залежності від електронної природи замісника):



Аналогічну закономірність можна відстежити і при інших часових відрізках. Як відомо,  $CH_3$ -група є електронодонорним замісником. Для нього значення  $\sigma_p$  константи Гаммета становить  $-0,17$ . Група OH теж донор ( $\sigma_p = -0,37$ ), але більш слабкий, ніж метильна група. На відміну від цих замісників, групи CN та  $COOC_2H_5$  є акцепторами, але за електроноакцепторними властивостями нітрильна група переважає естерну ( $\sigma_p = 0,66$  та



**Рис. 3.** Залежність швидкості окиснення бензилового спирту  $W$  від різних початкових концентрацій інгібіторів (1–4) при швидкості генерування вільних радикалів  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) і 50 °C. Криві 1–4 відповідно до інгібіторів із замісниками: 1 –  $CH_3$ , 2 –  $CN$ , 3 –  $COOC_2H_5$ , 4 –  $OH$

$\sigma_p = 0,45$  відповідно для нітрильної та естерної груп).

Представляло інтерес оцінити швидкість окиснення БС в залежності від початкової концентрації інгібіторів. Порівняльні дані наведено на графічних залежностях (рис. 3).

Дані (рис. 3) свідчать про те, що при додаванні інгібітору (1) швидкість окиснення БС різко зменшується, на відміну від інгібіторів (2–4). До концентрації  $[MeL_2] = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л інгібітори (1) –  $CH_3$  та (2) –  $CN$ , практично однаково зменшують швидкість окиснення досліджуваного субстрату. Але подальше збільшення концентрації інгібітору (1) продовжує гальмувати окиснення, тоді як збільшення концентрації інгібітору (2) практично не впливає на зниження швидкості окиснення. Остання залишається постійною  $\sim 0,7 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с). В цьому відношенні інгібітори (3 –  $COOC_2H_5$ ) і (4 –  $OH$ ) зі збільшенням концентрації продовжують поступово зменшувати швидкість окиснення до  $0,28 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с).

Було експериментально виявлено, що досліджені сполуки (1–4) каталітично (багаторазово) беруть участь в актах обриву ланцюгів окиснення БС (брутто-стехіометричні коефіцієнти  $f = \tau_{exc}/\tau_{теор} \gg 230$ ).

Для одержання величини інгібуючої активності  $f \cdot k_{ROO\cdot}$  спочатку на основі експериментальних даних були розраховані ступені гальмуючої дії відповідних

інгібіторів  $F \left( \frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} \right)$  і побудовані графічні залеж-

ності параметру  $F$  від початкових концентрацій інгібіторів. Ця залежність пов'язана з концентрацією  $[MeL_2]_0$  наступним рівнянням:

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{fk_{ROO\cdot} [In]_0}{\sqrt{W_i k_i}}$$

де  $W_0 = W$  при  $[MeL_2]_0 = 0$ .



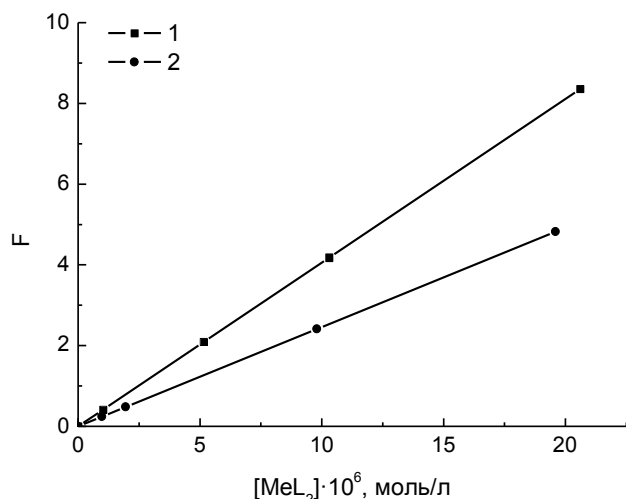


Рис. 4. Залежність параметру  $F$  від початкових концентрацій металокомплексів  $MeL_2$  (1, 2) при  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с),  $50^\circ C$

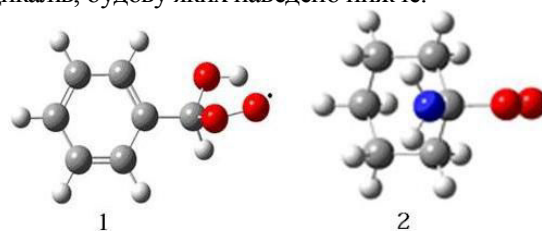
Із даних залежності параметру  $F \left( \frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} \right)$  від початкової концентрації  $[MeL_2]_0$  (рис. 4) за умови відомого значення швидкості ініціювання  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) і константи  $k_i = 2,8 \cdot 10^7$  л/(моль·с) одержуємо величину інгібуючої активності  $f \cdot k_{ROO}$ . На рис. 4, як приклад, наведено залежності параметру  $F$  від початкових концентрацій металокомплексів  $MeL_2$  (1, 2).

Розрахункові значення величин інгібуючої активності  $f \cdot k_{ROO}$  для інгібіторів (1–4) складають від  $2,2 \cdot 10^5$  до  $3,6 \cdot 10^5$  л/(моль·с). Ці показники у 9–14 разів перевершують відповідне значення для відомого промислового акцептора пероксильних радикалів 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенолу (Іонолу), для якого  $f \cdot k_{ROO} = 2,6 \cdot 10^4$  л/(моль·с).

Таким чином, виявлено катализ реакцій, які відповідають за обрив ланцюгів окиснення БС  $Me$ -комплексами (1–4) саліцилальдїмінатів, що призводить до довготривалого гальмування процесів окиснення сполук.

Вище було перераховано ряд факторів, які впливають на константу швидкості обриву ланцюгів окиснення. До них слід додати природу окиснювального субстрату, наприклад, бензиловий спирт, або циклогексиламін, окиснення якого у присутності заміщених саліцилальдїмінатів металів було досліджено у [18]. Ця

пара субстратів була вибрана нами для порівняння, тому що кінетичні дослідження виявили досить суттєву різницю у впливі замісників у ліганді на процес одноелектронного переходу. По-перше, величина інгібуючої активності  $f \cdot k_7$  у випадку ініційованого окиснення циклогексиламіну ( $8,1 \cdot 10^{10} \div 22,4 \cdot 10^{12}$  л/(моль·с)) на 5–7 порядків перевищує аналогічні показники при окисненні бензилового спирту ( $2,28 \cdot 10^5 \div 3,60 \cdot 10^5$  л/(моль·с)). По-друге, швидкість окиснення бензилового спирту різко зменшується при введенні у фенілїмінну складову електродонорного замісника ( $CH_3$ ), тоді як при окисненні циклогексиламіну такий ефект досягається при введенні електроакцепторного замісника ( $NO_2$ ). Для з'ясування цих відмінностей були проведені квантово-хімічні розрахунки  $\alpha$ -оксибензилпероксильного (1) та  $\alpha$ -аміноциклогексилпероксильного (2) радикалів, будову яких наведено нижче:



У табл. 1 представлені заряди та спінова густина на атомах пероксильних фрагментів.

За своїми зарядовими та спіновими характеристиками обидва радикали мало відрізняються. Характерним для обох фрагментів є зосередження спінової густини на кінцевому атомі кисню. Відмінність у полярності можна пояснити більшим дипольним моментом гідроксильної групи (1,51 D) порівняно із аміногрупою (1,31 D). Суттєві особливості пероксильних радикалів були виявлені у результаті розрахунків положень граничних молекулярних орбіталей (МО): нижньої вакантної МО (НВМО) та верхньої зайнятої МО (ВЗМО). Енергії граничних МО та їх положення наведено у табл. 2 і рис. 5.

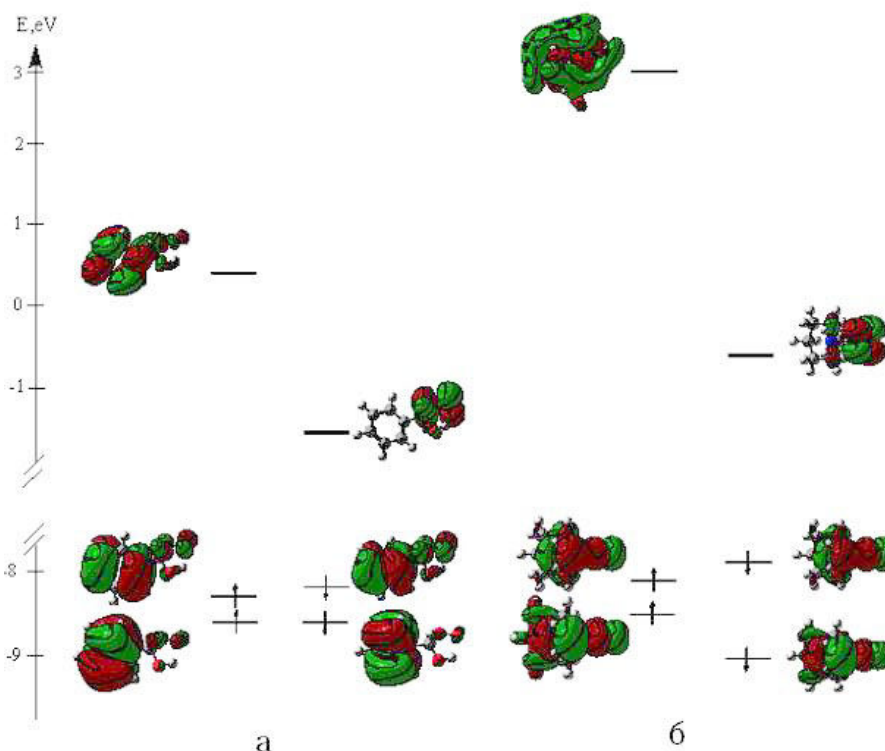
Для ВЗМО  $\alpha$ -оксибензилпероксильного радикалу характерні два рівні. На верхньому рівні знаходяться дві орбіталі  $\alpha$ - і  $\beta$ -ВЗМО з енергіями  $-8,506$  та  $-8,446$  еВ відповідно. У відповідності з теоремою Купманса [19] потенціали іонізації цих орбіталей складають  $8,506$  та  $8,446$  еВ відповідно. Отже,  $\beta$ -ВЗМО буде легше віддавати електрони на стадії відновлення оскільки у неї

Таблиця 1. Характеристика пероксильних фрагментів

Пероксильний радикал	Заряди на атомах фрагменту $C-O_\alpha-O_\beta$ , о.з.е.*			Спінова густина на атомах $O_\alpha-O_\beta$ , о.з.е.		Дипольний момент $\mu$ , D
	$q_\beta$	$q_\alpha$	$q_c$	$\rho_\beta$	$\rho_\alpha$	
$\alpha$ -оксибензилпероксильний радикал	-0,182	-0,170	0,340	0,684	0,319	4,089
$\alpha$ -аміноциклогексилпероксильний радикал	-0,189	-0,190	0,395	0,683	0,314	1,965

Примітка: о.з.е. – одиниці заряду електрона





**Рис. 5.** Енергії і форма граничних та найближчої заповненої МО: а –  $\alpha$ -оксибензилпероксильний радикал; б –  $\alpha$ -аміноциклогексилпероксильний радикал

менший потенціал іонізації. На нижньому рівні знаходяться дві вироджені  $\alpha$ - і  $\beta$ -ВЗМО з однаковою енергією  $-8,553$  eV. Із значень енергій НВМО випливає, що  $\beta$ -НВМО має більшу спорідненість до електрону, оскільки значення енергії складає  $+1,37$  eV (відповідно до теореми Купманса). Саме ця орбіталь буде відповідальна за стадію окиснення комплексів.

МО  $\alpha$ -аміноциклогексилпероксильного радикалу мають два рівні з різними енергіями. Вище розташований рівень характеризується двома орбітальми  $\alpha$ - і  $\beta$ -ВЗМО з більш низькими енергіями ( $-8,226$  та  $-7,894$  eV) та потенціалами іонізації ( $8,226$  та  $7,894$  eV) порівняно із відповідними орбітальми  $\alpha$ -оксибензилпероксильного радикалу. Ці значення свідчать про те, що  $\beta$ -ВЗМО орбіталь з меншим потенціалом іонізації володіє більш сильними відновлювальними властивостями ніж  $\beta$ -ВЗМО  $\alpha$ -оксибензилпероксильного радикалу ( $8,446$  eV). На нижче розташованому рівні знаходяться дві

Таблиця 2. Енергії граничних МО для пероксильних радикалів 1 та 2 (eV)

Пероксильний радикал	ВЗМО, eV		НВМО, eV	
	$\alpha$ -МО	$\beta$ -МО	$\alpha$ -МО	$\beta$ -МО
$\alpha$ -оксибензилпероксильний радикал	-8,506	-8,446	0,696	-1,37
	-8,553	-8,553		
$\alpha$ -аміноциклогексилпероксильний радикал	-8,226	-7,894	2,983	-0,532
	-8,646	-9,127		

МО з більшими енергіями, отже, з більшими потенціалами іонізації ( $8,646$  та  $9,1217$  eV), для яких характерні менші відновлювальні властивості. З другої сторони, енергії  $\alpha$ - і  $\beta$ -НВМО складають  $2,983$  та  $-0,532$  eV відповідно, тобто спорідненість до електрону буде більша у  $\beta$ -НВМО ( $+0,532$  eV). Однак, ця орбіталь є більш слабким (у 2,5 рази) акцептором порівняно із  $\beta$ -НВМО  $\alpha$ -оксибензилпероксильного радикалу ( $1,37$  eV).

Таким чином, на стадії окиснення *Me*-комплексів  $\alpha$ -оксибензилпероксильний радикал буде проявляти більшу активність, оскільки для нього характерна більша спорідненість до електрону, ніж у  $\alpha$ -циклогексилпероксильного радикалу. На стадії відновлення радикали (1) та (2) мало відрізняються за активністю оскільки мають близькі потенціали іонізації. Але, з іншого боку, стадія відновлення проходить через перехідний стан з утворенням карбокатиону, тому наявність  $\text{NH}_2$ -групи у  $\alpha$ -аміноциклогексилпероксильному радикалі більше стабілізує відповідний карбокатион, оскільки аміногрупа являється більш сильним донором, ніж гідроксильна. Стабілізація карбокатиону призводить до його більшої стійкості та зниженню енергії активації у перехідному стані, що сприяє високій інгібуючій активності.

Зіставлення потенціалів відновлення  $E_{1/2}$  бісальдімінатів міді з відповідними константами швидкості обриву ланцюгів у реакції ініційованого окиснення циклогексиламіну виявляє наступне. З підвищенням відновлювальної здатності *Me*-комплекса швидкість обриву ланцюгів інгібованого окиснення зменшується

Таблиця 3. Гостра токсичність досліджених металокомплексів на моделі *Danio rerio*

Шифр сполуки	Брутто-формула	LD <sub>50</sub> , ДІ*, мг/л
1	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu	0,043 (95%: 0,041 – 0,045)
2	C <sub>28</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu	0,075 (95%: 0,070 – 0,080)
3	C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu	0,012 (95%: 0,040 – 0,020)
4	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	0,021 (95%: 0,012 – 0,030)
5	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu	0,056 (95%: 0,048 – 0,064)
6	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Zn	0,018 (95%: 0,011 – 0,025)
7	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu	0,0008 (95%: 0,0004 – 0,0012)

Примітка: ДІ – довірчий інтервал

[18]. Навпаки, при окисненні бензилового спирту підвищення відновлювальної здатності *Me*-комплексів (наприклад, шляхом введення електронодонорних замісників –CH<sub>3</sub>, –OH) сприяє підвищенню інгібуючої здатності.

Невідповідність між величинами потенціалів відновлення E<sub>1/2</sub> *Me*-комплексів та константами швидкості обриву ланцюгів при окисненні циклогексиламіну дозволили зробити припущення про другий механізм переносу електрону, а саме, в результаті атаки пероксильним радикалом не центрального атома *Me*-комплекса, а *n*-положення ароматичного кільця по відношенню до іміногрупи. У такому випадку уведення електроноакцепторної NO<sub>2</sub>-групи суттєво підвищує здатність до приєднання циклогексиламінільного пероксирадикала з утворенням адукту з *Me*-комплексом Cu(I) із наступним поновленням вихідного *Me*-комплексу Cu(II).

Результати токсикологічних досліджень металокомплексів представлені у табл. 3.

За даними табл. 3, всі досліджені *Me*-комплекси можна умовно розділити на певні класи за ступенем токсичності згідно D.R. Passino [17]. До класу надзвичайно токсичних, з показником LD<sub>50</sub><0,01 мг/л, відноситься сполука 7. Всі інші досліджені сполуки виявили на порядок нижчий ступінь токсичності – від 0,01 до 0,1 мг/л, що дозволяє віднести їх до класу особливо токсичних. Заслуговує на увагу отриманий результат гострої токсичності сполуки 2 (LD<sub>50</sub>=0,075 мг/л). Цілком очевидно, що подальша раціональна оптимізація структурних особливостей цього *Me*-комплексу дозволить суттєво знизити встановлений рівень і відповідно клас токсичності.

### Висновки

Таким чином, введення в імінну складову ліганду електронодонорного замісника зменшує швидкість поглинання кисню в умовах ініційованого окиснення бензилового спирту. На стадії окиснення α-оксибензилпероксильний радикал більш активний, ніж α-аміноциклогексилпероксильний радикал. На стадії відновлення активність обох пероксильних радикалів

практично однакова. Кінетичні особливості окиснення бензилового спирту та циклогексиламіну пояснюються різними механізмами одноелектронного переносу. За результатами гострої токсичності досліджених *Me*-комплексів сполука 2 є найбільш перспективним об'єктом для подальшого аналізу та оптимізації її структурних особливостей і відповідно шляхів використання.

### Література

1. Fernández-G J.M., del Rio-Portilla F., Quiroz-García B., Toscano R.A., Salcedo R. The structures of some *ortho*-hydroxy Schiff base ligands. *J. Mol. Struct.* 2001; 561: 197–207.
2. Acevedo-Arauz E., Fernández-G J.M., Rosales-Hoz M.J., Toscano R.A. Structures of the Schiff-Base Ligands 1-[(1-Adamantylamino)methylene]-2(1H)-naphthalenone (1) and 1-[(2-Adamantylamino)methylene]-2(1H)-naphthalenone (2), and their Corresponding Copper (II) Complexes. *Acta Cryst.* 1992; C48: 115–120.
3. Fernández-G J.M., Acevedo-Arauz E., Cetina-Rosado R., Toscano R.A., Macias-Ruvalcaba N.R., Aguilar-Martinez M. Electrochemical studies of copper (II) complexes derived from bulky Schiff bases. The crystal structure of bis[*N*-(1-adamantyl)-salicylaldiminato]copper (II). *Transition Met. Chem.* 1999; 24:18–24.
4. Wang Z., Gao J., Wang J., Jin X., Zou M., Li K., Kang P. Spectroscopic analyses on interaction of Amantadine-5-Chloro-Salicylaldehyde and Amantadine-*o*-Vanillin Schiff-Bases with bovine serum albumin (BSA). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2011; 83: 511–517.
5. Zhao G., Hu X., Zhang P. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activities of Lanthanide Complexes with Schiff Base *N*-Salicylidene-1-aminoadamantane. *Asian Journal of Chemistry.* 2008; 20(4): 2774–2780.
6. Jin X., Jin Y., Zou Z., Cui Z., Wang H., Kang P., Ge C., Li K. Synthesis, characterization and antibacterial activity of indium (III) complexes with adamantane-ring containing Schiff bases. *J. Coord. Chem.* 2011; 64(9): 1533–1543
7. Li Y., Liu Z. Ferrocenyl Schiff base as novel anti-oxidant to protect DNA against the oxidation damage. *European Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2011; 44: 158–163.
8. Turan N., Şekerci M. Synthesis, Characterization and Thermal Behavior of Some Zn (II) Complexes with Ligands Having 1,3,4-Thiadiazole Moieties. *Heteroatom Chem.* 2010; 21(1): 14–23.
9. Wang Jian-hua, L.V.Zheng-jian, Xu Shi-rong. Synthesis of thiadiazole-based Schiff base metal complexes and their inhibition rate to superoxide anion free radical. *J. Chongqing Univ.- Eng. Ed.* 2005; 4 (4): 223–228.
10. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений, К.: Наук. думка, 1995. 294 с.

11. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Комплексы переходных металлов в катализе обрыва цепей окисления. *Коорд. химия*. 1983; 9: 1155–1181.

12. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. К.: Наук. думка, 2002. 543с.

13. Александров А.Л., Денисов Е.Т. Отрицательный катализ ионами меди в цепной реакции окисления циклогексанола. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1969; 8: 1652–1657.

14. Ковтун Г.А., Александров А.Л., Денисов Е.Т. Отрицательный катализ солями металлов переменной валентности в реакциях окисления алифатических аминов молекулярным кислородом. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1973; 11: 2611–2613.

15. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A. *GAUSSIAN 03; Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

16. Organisation for Economic Co-operation and Development. 1992. Test No. 203: Fish, acute toxicity test. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Paris, France.

17. Passino D.R., Smith S. Acute bioassays and hazard evaluation of representative contaminants detected in Great Lakes fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1987; 6: 901–907.

18. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Беренблум А.С., Моисеев И.И. Механизм торможения реакций окисления комплексами металлов. Сообщение 2. Влияние заместителей в иминной компоненте основания Шиффа на антиокислительные свойства салицилальдиминатов меди. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979; 2: 293–297.

19. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.–М.: Мир, 1977. 695 с.

## References

1. Fernández-G J.M., del Rio-Portilla F., Quiroz-

García B., Toscano R., Salcedo R. The structures of some *ortho*-hydroxy Schiff base ligands. *J. Mol. Struct.* 2001, 561, P. 197 – 207.

2. Acevedo-Arauz E., Fernández-G J.M., Rosales-Hoz M.J., Toscano R.A. Structures of the Schiff-Base Ligands 1-[(1-Adamantylamino)methylene]-2(1H)-naphthalenone (1) and 1-[(2-Adamantylamino)methylene]-2(1H)-naphthalenone (2), and their Corresponding Copper (II) Complexes. *Acta Cryst.* 1992, C48, P. 115 – 120.

3. Fernández-G J.M., Acevedo-Arauz E., Cetina-Rosado R., Toscano R.A., Macias-Ruvalcaba N.R., Aguilar-Martínez M. Electrochemical studies of copper (II) complexes derived from bulky Schiff bases. The crystal structure of bis[N-(1-adamantyl)-salicylaldiminato]copper (II). *Transition Met. Chem.* 1999, 24, P.18 – 24.

4. Wang Z., Gao J., Wang J., Jin X., Zou M., Li K., Kang P. Spectroscopic analyses on interaction of Amantadine-5-Chloro-Salicylaldehyde and Amantadine –o–Vanillin Schiff-Bases with bovine serum albumin (BSA). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011, 83, P. 511 – 517.

5. Zhao G., Hu X., Zhang P. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activities of Lanthanide Complexes with Schiff Base N-Salicylidene-1-aminoadamantane. *Asian Journal of Chemistry*. 2008, 20(4), P. 2774 – 2780.

6. Jin X., Jin Y., Zou Z., Cui Z., Wang H., Kang P., Ge C., Li K. Synthesis, characterization and antibacterial activity of indium (III) complexes with adamantane-ring containing Schiff bases. *J. Coord. Chem.* 2011, 64 (9), P. 1533–1543

7. Li Y., Liu Z. Ferrocenyl Schiff base as novel antioxidant to protect DNA against the oxidation damage. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2011, 44, P. 158 – 163.

8. Turan N., Şekerci M. Synthesis, Characterization and Thermal Behavior of Some Zn (II) Complexes with Ligands Having 1,3,4- Thiadiazole Moieties. *Heteroatom Chem.* 2010, 21 (1), P. 14–23.

9. Wang Jian-hua, L.V.Zheng-jian, Xu Shi-rong. Synthesis of thiadiazole-based Schiff base metal complexes and their inhibition rate to superoxide anion free radical. *J. Chongqing Univ.- Eng. Ed.* 2005, 4 (4), P. 223–228.

10. Kovtun G.A., Pluzhnikov V.A. Chemistry of inhibitors of oxidation organic compounds, Kyiv: Naukova Dumka. 1995. 294 p. (In Russian).

11. Kovtun G.A., Moiseev I.I. Complexes of transition metals in catalysis termination oxidation chains. *Koord. khimia*. 1983, 9, P. 1155–1181. (In Russian).

12. Goncharuk V.V., Kamalov G.L., Kovtun G.A., Rudakov E.S., Yatsimirsky V.K. Catalysis. Mechanisms of homogeneous and heterogeneous catalysis, cluster approaches. Kyiv: Naukova Dumka. 2002, 543 p. (In Russian).

13. Alexandrov A.L., Denisov E.T. Negative catalysis with Cu-ions in cyclohexanol chain oxidation reaction. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1969, 8, P. 1652 – 1657. (In Russian).

14. Kovtun G.A., Alexandrov A.L., Denisov E.T. Nega-

tive catalysis with variable valence salts in oxidation reaction of aliphatic amines with molecular oxygen. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1973, 11, P. 2611 – 2613. (In Russian).

15. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A. *GAUSSIAN*

03; Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

16. Organisation for Economic Co-operation and Development. 1992. Test No. 203: Fish, acute toxicity test. *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Paris, France.*

17. Passino D.R., Smith S. Acute bioassays and hazard evaluation of representative contaminants detected in Great Lakes fish. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 1987, 6, P. 901-907.

18. Kovtun G.A., Lysenko D.L., Berenblum A.S., Moiseev I.I. Mechanism of inhibiting of oxidation reaction with Me-complexes. Report 2. The action of substituents in imine component of Schiff base on antioxidizing properties of salicylaldimines of Cu. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1979, 2, P. 293 – 297. (In Russian).

19. Dewar M., Dougherty R. The PMO theory of organic chemistry: *Mir.* 1977. 695 p. (In Russian).

Надійшла до редакції 04.06.2018

## Иницированное окисление бензилового спирта и циклогексиламина в присутствии металлокомплексов. Кинетика и квантово-химическое моделирование

Е.А. Божко, А.Д. Качковский, Л.Е. Калашишникова, Д.Н. Годына,  
Т.М. Каменева Е.В. Шелудько, Е.В. Полункин

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044)-573-25-22,  
e-mail:users@bpci.kiev.ua*

Исследована кинетика иницированного окисления бензилового спирта *Me*-комплексами с разными заместителями в иминной составляющей лиганда. Проведен сравнительный анализ с кинетическими данными иницированного окисления циклогексиламина. Выполнены квантово-химические расчёты  $\alpha$ -оксибензил- и  $\alpha$ -аминоциклогексилпероксильных радикалов с определением зарядов на атомах, дипольных моментов, спиновой плотности. Определены положение, форма и энергия граничных молекулярных орбиталей (верхняя занятая и нижняя вакантная). По результатам исследования острой токсичности синтезированных *Me*-комплексов выбрано соединение наиболее перспективное для дальнейшего анализа и оптимизации его структурных особенностей.

**Ключевые слова:** основания Шиффа, лиганд, кинетика, ингибирование, молекулярные орбитали, токсичность

# Initiated oxidation of benzyl alcohol and cyclohexylamine in the presence of *Me*-complexes. Kinetics and quantum-chemical modeling

*Ye.O. Bozhko, O.D. Kachkovsky, L.E. Kalashnikova, D.M. Hodyna,  
T.M. Kamenieva, Ye.V. Sheludko, Ye.V. Polunkin*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Ukraine, 02094 Kyiv, Murmanska str., 1; Fax: (044)-573-25-22,  
e-mail: [users@bpci.kiev.ua](mailto:users@bpci.kiev.ua)*

The article focuses on kinetics of initiated oxidation of benzyl alcohol by *Me*-complexes with various substituents in imine component of the ligand. Comparative analysis with kinetics data of initiated oxidation of cyclohexylamine has been carried out. Quantum-chemical computations of  $\alpha$ -oxybenzyl- and  $\alpha$ -aminecyclohexyl peroxide radicals with determination of charges on the atoms, dipole moments and spin densities has been performed. Positions, form and energy of frontier molecular orbitals (highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital) have been determined. The most challenging compound for further analysis and optimization of its structural features has been selected by the results of study of acute toxicity of synthesized *Me*-complexes.

**Key words:** Schiff bases, ligand, kinetics, inhibition, molecular orbitals, toxicity

## Синтез, термодесорбційні та каталітичні властивості сірковмісного вуглецевого волокна

Л.М. Гріщенко<sup>1</sup>, Т.М. Безугла<sup>1</sup>, А.В. Вакалюк<sup>1</sup>, О.В. Місчанчук<sup>2</sup>, В.Є. Дюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 62а, тел.: 239-34-38;

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

Проведено модифікування поверхні вуглецевого волокна, виготовленого з віскози, парами сірки в температурному інтервалі 400–800 °С з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню, в результаті чого отримано зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні сірковмісні кислотні групи. Синтезовані зразки були досліджені в модельній реакції – газофазній дегідратації ізопропанолу з утворенням пропілену. Показано, що одержані матеріали характеризуються значною термічною стійкістю та мають високу каталітичну активність – повне перетворення ізопропанолу в пропілен спостерігається при температурі 140–180 °С.

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, модифікування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропанолу

### Вступ

Нанорозмірні вуглецеві матеріали знаходять широке застосування в адсорбції [1–2], каталізі [3–4] та в системах збереження енергії [5–7]. В останні роки хімія вуглецевих матеріалів (ВМ) розвивається прискореними темпами, зокрема, завдяки унікальним властивостям вуглецевої матриці. В каталізі ВМ знаходять широке застосування, оскільки їх легко відокремлювати від реакційної суміші та регенерувати. Крім того, вони можуть бути отримані з відновлювальної природної сировини.

Найбільш поширеним методом модифікування вуглецевих матеріалів з метою одержання кислотних каталізаторів є обробка сірчаною кислотою або олеумом [8–9]. Цей метод є ефективним у випадку сульфонування вугільних карбонатів – так можна отримати матеріали з високим вмістом поверхневих сульфогруп [10–12]. Але такі матеріали, хоч і містять досить високу концентрацію сульфогруп, проте мають незадовільні механічні характеристики та швидко втрачають активність при багаторазовому їх використанні. Обробка ВМ хлорсульфоновою кислотою є теж не дуже ефективним методом функціоналізації поверхні, внаслідок перебігу паралельного процесу хлорування [13]. Попереднє галогенування дає можливість отримати матеріали з невисокою концентрацією сульфогруп та різною, залежно від природи галогену, термічною стійкістю [14]. Каталізатори, отримані на основі полімерних матеріалів, мають низьку термічну стійкість та набухають у розчинниках, що негативно позначається на доступності активних центрів та кінетичних характеристиках при перебігу процесів за їх участі [15–17]. Тому пошук нових ефективних методів введення кислотних груп в

поверхневий шар ВМ є актуальною проблемою.

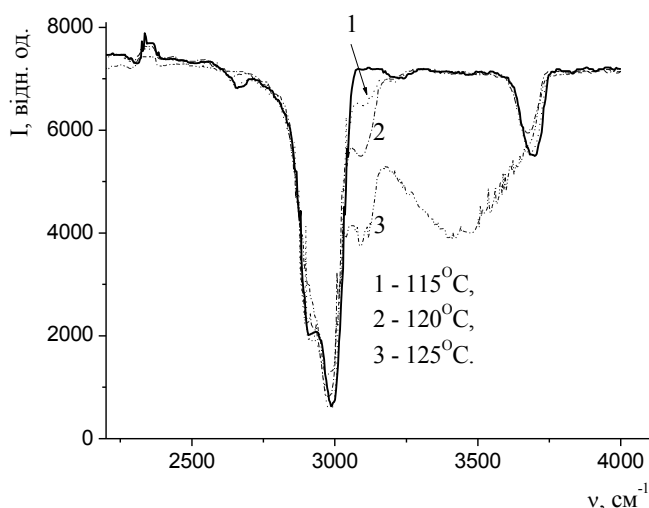
Дана робота присвячена функціоналізації вуглецевого волокна (ВВ) сірковмісними групами і вивченню термодесорбційних та каталітичних властивостей отриманих матеріалів.

### Експериментальна частина

Як вихідний матеріал було використано промислове вуглецеве волокно Бусофіт, яке одержано при карбонізації та активації віскозної нитки. Пітома поверхня волокна 1380 м<sup>2</sup>/г, об'єм пор 0,63 см<sup>3</sup>/г.

Функціоналізацію ВВ сірковмісними групами проводили, пропускаючи протягом 1 год потік аргону, насичений парами сірки, через волокно, нагріте до 400, 500, 600, 700 та 800 °С. Потім зразки, не від'єднуючи від лінії подачі аргону, охолоджували до кімнатної температури. Отримані зразки ВВ окиснювали 30%-м розчином Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> за кімнатної температури, відмивали та сушили при 120 °С на повітрі. Вказані температури синтезу використані для позначення одержаних матеріалів. Дана методика відрізняється від описаної раніше [18] тим, що зразки відразу після синтезу швидко охолоджували в потоці аргону без витримування в інертній атмосфері протягом години.

Дослідження зразків волокна проводили з використанням методів термогравіметричного аналізу (ТГА) та термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДМС). Температурний інтервал дослідження складав 30–800 °С, швидкість нагріву – 10 °С/хв. Для визначення концентрації поверхневих кислотних центрів попередньо висушене волокно (0,1 г) заливали 25 мл 0,1 н. розчину NaOH, витримували 24 год і методом потенціометричного титрування (ПТ) визначали концентрацію NaOH в розчині



**Рис. 1.** ІЧ-спектри суміші аргон-ізопропанол при нагріванні (пунктирні лінії) у порівнянні з вихідним спектром ізопропанолу (суцільна лінія) в присутності зразків модифікованого волокна

до і після контакту зі зразком. За різницею концентрацій розраховували кількість всіх кислотних центрів на поверхні.

Реакцію дегідратації ізопропанолу на сірковмісних зразках волокна вивчали в газофазних умовах у проточній установці в інтервалі температур 30–250 °С в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю 5–7 °С/хв. Наважка волокна становила 0,2 г, швидкість потоку аргону, насиченого паром ізопропанолу (концентрація спирту  $1,07 \cdot 10^{-3}$  моль/л), складала 45 мл/хв. Окремими дослідженнями було встановлено, що на даних зразках в обраному температурному інтервалі основним продуктом дегідратації є пропілен. Концентрацію пропілену визначали методом ІЧ спектроскопії за інтенсивністю смуги поглинання при  $3105 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) [19]. За міру каталітичної активності було обрано температуру 100%-го перетворення ізопропанолу в про-

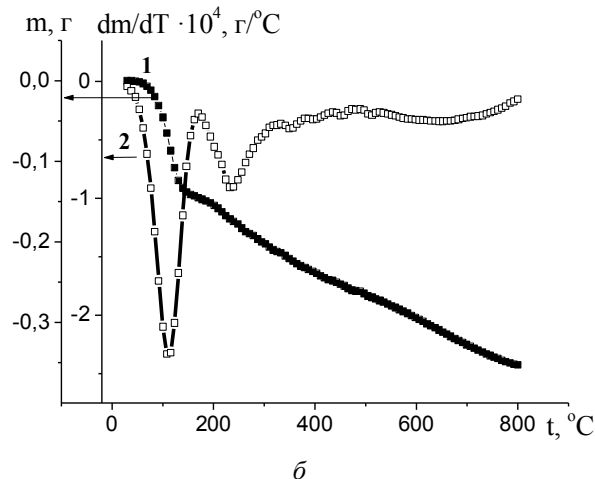
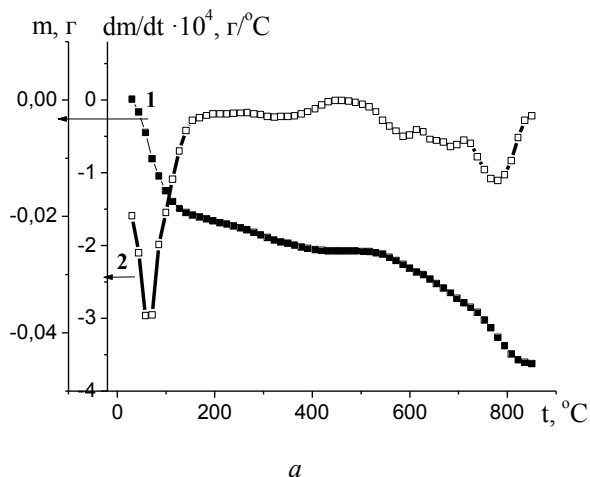
пілен ( $t_{100\%}$ ). Дезактивацію каталізаторів вивчали аналізуючи зміну  $t_{100\%}$  для різних циклів (I, II і III) нагріву зразка в реакційній суміші.

### Результати та їх обговорення

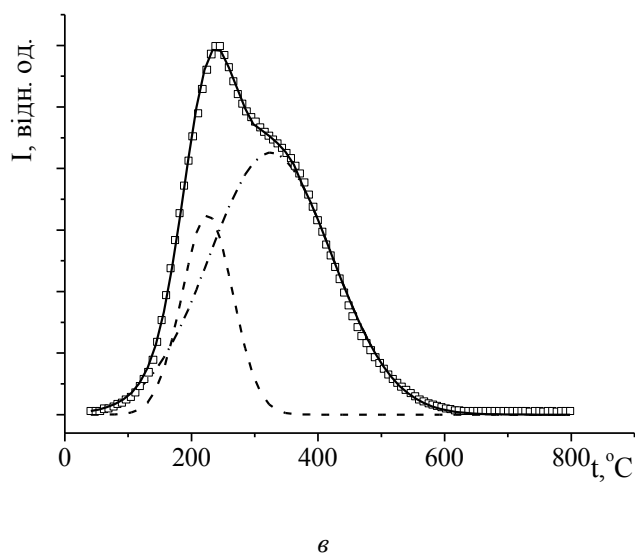
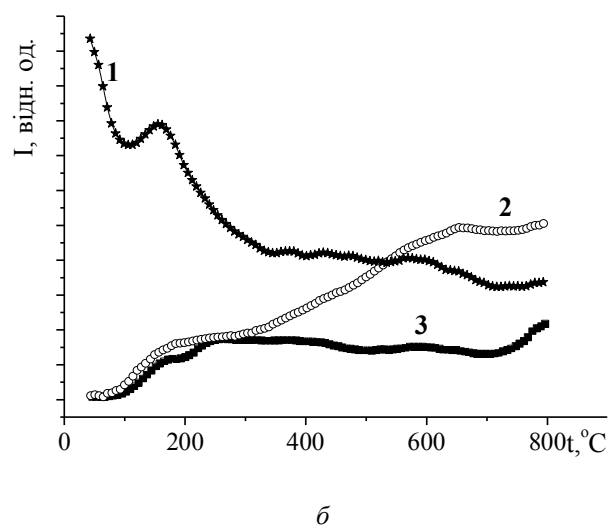
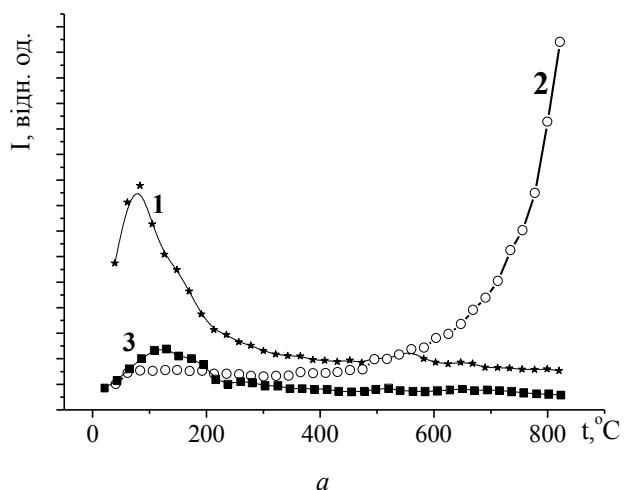
Згідно з даними, отриманими методом ТГА, встановлено, що для модифікованих зразків, в порівнянні з вихідним волокном (рис. 2, а), спостерігається суттєве збільшення втрати маси (в 3–7 разів) в усьому дослідженному температурному інтервалі (рис. 2, б). Для вихідного волокна і всіх модифікованих зразків можна виділити три інтервали втрати маси (рис. 2). В температурному інтервалі 30–180 °С спостерігається виділення фізично адсорбованої води, при 180–450 °С відбувається деструкція поверхневих груп середньої стійкості, а при температурі більшій 500 °С розкладаються найбільш термічно стійкі поверхневі групи [20–22]. Збільшення втрати маси після модифікування ВВ може бути пов'язане як із функціоналізацією поверхневого шару волокна сірковмісними групами, так і з формуванням кисневмісних груп, що утворюються на стадії окиснення пероксидом водню. Величина втрати маси суттєво зменшується при збільшенні температури модифікування, що можна пояснити зменшенням вмісту прищепленої сірки та утворенням більш хімічно і термічно стійких поверхневих груп.

Методом ТПДМС показано, що основним продуктом розкладання сірковмісних груп для всіх одержаних зразків є діоксид сірки ( $m/z$  64). Виділення  $\text{SO}_2$  (рис. 3, в) спостерігається в широкому температурному інтервалі 70–650 °С, що характерно для деструкції сульфогруп [14].

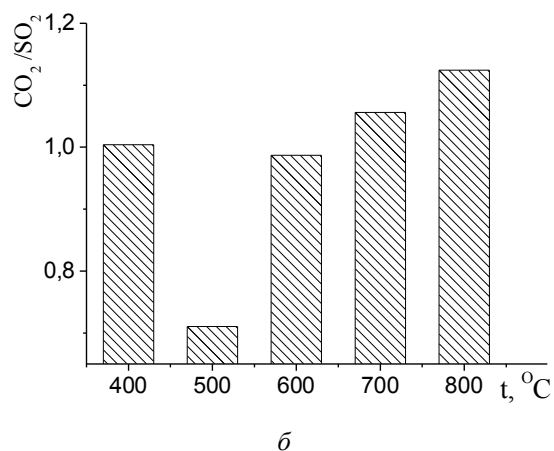
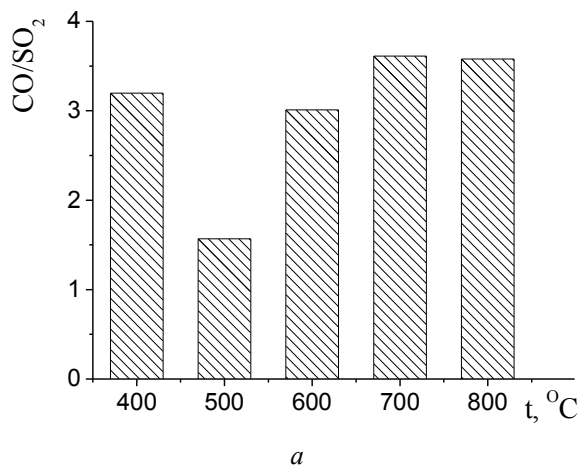
Розкладання кривої виділення  $\text{SO}_2$  за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при  $200 \pm 20$  °С і  $300 \pm 20$  °С, відповідно (таблиця). Ці складові відповідають двом формам  $\text{SO}_3\text{H}$  груп, які відрізняються поверхневим оточенням. Окрім діоксиду сірки, в температурному інтервалі 100–800 °С відбувається також інтенсивна десорбція діоксиду та монооксиду вуглецю (рис. 3, б),



**Рис. 2.** Температурні залежності втрати маси для вихідного (а) та сірковмісного волокна на прикладі зразка БуС/S600 (б)



**Рис. 3.** ТПДМС профілі для зразків вихідного Бусофіту (а) та Бусофіту, модифікованого сульфогрупами, на прикладі зразка Бус/S/500 (б, в): 1 – m/z 18, 2 – m/z 28, 3 – m/z 44. Інтенсивність виділення  $\text{CO}_2$  для зразка вихідного волокна збільшена в 5 разів. Рис. 2, в – m/z 64



**Рис. 4.** Залежність співвідношення концентрації монооксиду (а) та діоксиду вуглецю (б) по відношенню до діоксиду сірки від температури синтезу

які утворюються при розкладанні різних кисневмісних груп – карбоксильних, лактонних, ангідридних та фенольних [20, 21]. Отже, значний ефект втрати маси, зафіксований методом ТГА в температурному інтервалі 180–450 °С, відноситься до розкладання сульфогруп та кисневмісних груп, здебільшого карбоксильних.

В ТПДМС спектрах модифікованих зразків, порівняно з вихідним волокном (рис. 3, а), спостерігається збільшення інтенсивності виділення оксидів вуглецю і води (рис. 3, б), що вказує на збільшення концентрації кисневмісних груп на поверхні сірковмісних зразків ВВ. У поверхневому шарі всіх досліджених зразків переважають групи, деструкція яких відбувається при досить високих (>600 °С) температурах з утворенням  $\text{CO}$ . Ці групи ідентифіковані як фенольні групи, що утворюються на стадії окиснення сірковмісних волокон пероксидом водню [20, 21]. Характер зміни величини відношення вмісту оксидів вуглецю до вмісту діоксиду сірки  $C(\text{CO}_2)/C(\text{SO}_2)$  і  $C(\text{CO})/C(\text{SO}_2)$  зі збільшенням температури синтезу (рис. 4.) вказує на оптимальні умови синтезу для одержання зразків з високою концентрацією сірки в поверхневому шарі. Для зразків Бус/S/500 та Бус/S/600 ці відношення найнижчі, що мо-



Загальна втрата маси ( $\Delta m_{\text{заг}}$ ) та втрата маси в інтервалі 180–450 °С ( $\Delta m_{\Delta T}$ ), визначена методом ТГА, температурний інтервал ( $\Delta T$ ) та температури максимумів десорбції, визначені методом ТПДМС ( $T_{\text{max1}}$ ,  $T_{\text{max2}}$ ), концентрація кислотних груп ( $c$ ) та температури повного перетворення ізопропанолу в пропілен для трьох циклів (I, II, III) нагріву-охолодження

Зразок	ТГА		ТПДМС		с, ммоль/г	$t_{100\%}$ , °С		
	$\Delta m_{\text{заг}}$ , г/г	$\Delta m_{\Delta T}$ , г/г	$\Delta T$ , °С	$T_{\text{max1}}$ , °С, $T_{\text{max2}}$ , °С		I цикл	II цикл	III цикл
Бус/S400	0,38	0,16	75–550	175, 280	2,05	175	180	190
Бус/S500	0,33	0,12	90–660	205, 300	1,81	145	145	145
Бус/S600	0,35	0,13	75–650	215, 295	2,97	140	140	140
Бус/S700	0,26	0,09	70–620	205, 300	1,64	150	155	155
Бус/S800	0,17	0,07	97–590	230, 330	1,51	180	180	180

же бути зумовлено тим, що обробка паром сірки при температурі 500 та 600 °С забезпечує максимальну концентрацію сірки в зразках, а значить і найвищу концентрацію сульфогруп після окиснення пероксидом водню. Значний ефект втрати маси на ТГА-кривих, що спостерігається в температурному інтервалі 180–450 °С, який відповідає загальній концентрації всіх кисневмісних груп для даних зразків, визначається в значній мірі саме сульфогрупами.

Значна десорбція води з поверхні сірковмісних зразків в температурному інтервалі до 200–250 °С свідчить про істотне зростання гідрофільності поверхні волокна після модифікування.

Отже, модифікування поверхні ВВ приводить до формування термічно стійких сильних кислотних груп (сульфогруп), які розкладаються в температурному інтервалі 70–650 °С та різних кисневмісних груп, розкладання яких відбувається, переважно, за температур більших за 400 °С. Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими при титруванні модифікованих зразків – загальна концентрація кислотних груп ( $c$ ) є значною і становить 1,51–2,97 ммоль/г (таблиця). Вихідне волокно має низьку концентрацію кисневмісних груп – 0,29 ммоль/г.

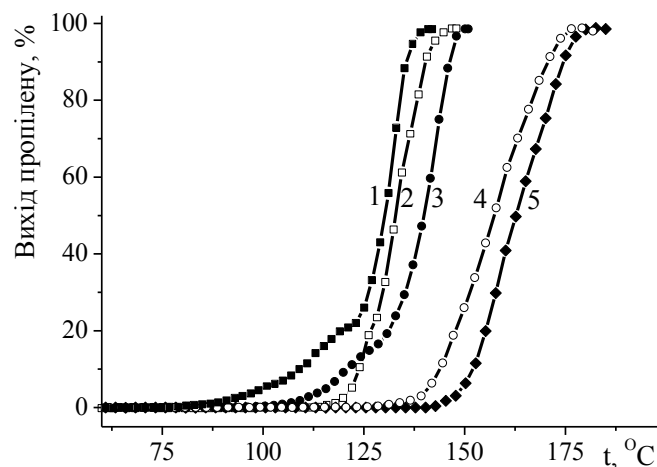


Рис. 5. Температурні залежності виходу пропілену для зразків модифікованого волокна: 1 – Бус/S600, 2 – Бус/S500, 3 – Бус/S700, 4 – Бус/S400, 5 – Бус/S800

Дослідження каталітичної активності сірковмісного волокна в реакції дегідратації ізопропанолу показали, що одержані каталізатори мають 100%-ну селективність за пропіленом. Для всіх модифікованих зразків досягається повне перетворення ізопропанолу в пропілен (рис. 5). Найбільш активними виявились зразки Бус/S500 та Бус/S600, для яких температура 100 % перетворення складає 145 та 140 °С, відповідно (таблиця). Оскільки вихідне волокно взагалі не проявляє активності в досліджуваному інтервалі температур, висока активність одержаних каталізаторів зумовлена сформованими на поверхні сульфогрупами. Температури перебігу реакції дегідратації при повторному використанні зразків або не змінюються взагалі з кожним циклом або дещо зростають (не більше як на 5°C), що вказує на значну термічну стійкість і збереження каталітичної активності сірковмісних зразків при їхньому багаторазовому використанні (таблиця). Отримані каталізатори мають вищу активність і стійкість в реакційному середовищі порівняно з каталізаторами, що були отримані раніше на основі бромованого [22] та хлорованого волокна [23]. Вивчені зразки також є більш активними порівняно з одержаними за подібним методом [18] із використанням стадії витримання в потоці аргону (1 год) після обробки паром сірки. Імовірно причиною вищої активності вивчених каталізаторів є збереження всіх форм хемосорбованої сірки, що досягається при мінімальному часі витримки зразків в аргоні після проведення сульфування.

### Висновки

Таким чином, при модифікуванні вуглецевого волокна паром сірки з подальшим окисненням пероксидом водню отримано зразки, що містять на поверхні сульфогрупи. Показано, що синтезовані каталізатори забезпечують 100 % перетворення ізопропанолу в пропілен при температурі 140–180 °С. Досліджено термодесорбційні властивості отриманих матеріалів та показано, що вони характеризуються досить високою термічною стійкістю. Модифіковані за запропонованою методикою вуглецеві волокна можуть бути використані як ефективні низькотемпературні каталізатори кислотно-основних процесів хімічного та нафтохімічного синтезу.

## Література

- Park S.-J. *Carbon Fibers*. Dordrecht. Springer. 2015.
- Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood. *Cellulos*. 2013. **20** (4). 1649–1656
- Hu S., Jiang F., Hsieh Y.-L. 1D Lignin-based solid acid catalysts for cellulose hydrolysis to glucose and nanocellulose. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. **3** (10). 2566–2574.
- Li Q., Chen S., Zhuang L., Xu X., Li H. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with  $\gamma$ -irradiation-induced grafting method. *J. Mater. Res.* 2012. (27). 3083–3089.
- Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafrá L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO<sub>3</sub>H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *J. Mater. Chem. A*, 2014. **2** (30), 11813–11824.
- Garg B., Bisht T., Ling Y.-C. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. *Molecules*. 2014. **19** (9). 14582–14614.
- Luque R., Balu A.M. *Producing fuels and fine chemicals from biomass using nanomaterials*. Boca Raton. CRC. 2013.
- Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken. Wiley. 2014. 1–52.
- Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int. Rev. Chem. Eng.* 2013. (5). 133–143.
- Dawodu F.A., Ayodele O.O., Xin J., Zhang S. Application of solid acid catalyst derived from low value biomass for a cheaper biodiesel production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. (89). 1898–1909.
- Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafrá L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO<sub>3</sub>H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *Green. Chem.* 2014. (16). 4292–4305.
- Pang Q., Wang L.Q., Yang H., Jia L.S., Pan X.W., Qiu C.C. Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO<sub>3</sub>H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose. *RSC Adv.* 2014. (4). 41212–41218.
- Cremlyn R.J.W. *Chlorosulfonic acid: a versatile reagent*. Cambridge. RSC. 2002.
- Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catal. Commun.* 2012. (27). 33–37.
- Полянський Н.Г. *Катализ ионитами*. Москва. Химия. 1974.
- Никольский Б.П., Романков П.Г. *Иониты в химической технологии*. Ленинград. Химия. 1982.
- Васильев А.А. *Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот*. Ленинград. Наука. 1971.
- Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E. Functionalization of carbon fibres with S-containing groups. *Catalysis and petrochemistry*. 2015. (24). С. 38–40.
- Грищенко Л.М. *Синтез, адсорбційні та каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеними кислотними центрами*: дис. ...кандидата хім. наук: 02.00.04. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. К., 2007.
- Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. New York. Basel: Marcel Dekker. 1988.
- Puri V. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. New York. Marcel Dekker. 1970.
- Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В., Радкевич В.З., Мошкова Н.М., Ищенко Е.В. Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна бром- и серосодержащими группами. *Укр. хім. журн.*, 2016. (3). 49–54.
- Грищенко Л., Вакалюк А., Беда А., Диук В., Мишчанчук А., Радкевич В. Модифицирование углеродного волокна Cl-, Br- и S-содержащими функциональными группами. *Вестник КНУ им. Тараса Шевченка. Химия*. 2017. **1** (53). 51–56.

## References

- Park S.-J. *Carbon Fibers*. Dordrecht. Springer. 2015. (англ.)
- Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood. *Cellulos*. 2013. **20** (4). 1649–1656. (англ.)
- Hu S., Jiang F., Hsieh Y.-L. 1D Lignin-based solid acid catalysts for cellulose hydrolysis to glucose and nanocellulose. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. **3** (10). 2566–2574. (англ.)
- Li Q., Chen S., Zhuang L., Xu X., Li H. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with  $\gamma$ -irradiation-induced grafting method. *J. Mater. Res.* 2012. (27). 3083–3089. (англ.)
- Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafrá L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO<sub>3</sub>H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2** (30), 11813–11824. (англ.)
- Garg B., Bisht T., Ling Y.-C. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. *Molecules*. 2014. **19** (9). 14582–14614. (англ.)
- Luque R., Balu A.M. *Producing fuels and fine chemicals from biomass using nanomaterials*. Boca Raton. CRC. 2013. (англ.)
- Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken. Wiley. 2014. 1–52. (англ.)
- Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-

- based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int. Rev. Chem. Eng.* 2013. (5). 133–143. (англ.).
10. Dawodu F.A., Ayodele O.O., Xin J., Zhang S. Application of solid acid catalyst derived from low value biomass for a cheaper biodiesel production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. (89). 1898–1909. (англ.).
11. Russo P.A., Antunes M.M., Neves P., Wiper P.V., Fazio E., Neri F., Barreca F., Mafra L., Pillinger M., Pinna N., Valente A.A. Solid acids with SO<sub>3</sub>H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *Green. Chem.* 2014. (16). 4292–4305. (англ.).
12. Pang Q., Wang L.Q., Yang H., Jia L.S., Pan X.W., Qiu C.C. Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO<sub>3</sub>H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose. *RSC Adv.* 2014. (4). 41212–41218. (англ.).
13. Cremllyn R.J.W. *Chlorosulfonic acid: a versatile reagent.* Cambridge. RSC. 2002. (англ.).
14. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catal. Commun.* 2012. (27). 33–37. (англ.).
15. Poljanskij N.G. *Kataliz ionitami.* Moskva. Himija. 1974. [Polyansky N.G., *Catalysis by ion exchangers,* Moscow, Chemistry, 1974.]. (рус.).
16. Nikol'skij B.P., Romankov P.G. *Ionity v himicheskoj tehnologii.* Leningrad. Himija. 1982. [Nikolsky B.P., Romankov P.G., *Ion exchangers in chemical technology,* Leningrad, Chemistry, 1982.]. (рус.).
17. Vasil'ev A.A. *Sintez polimernyh nerastvorimyh sul'fokislot.* Leningrad. Nauka. 1971. [Vasiliev A.A., *Synthesis of polymeric insoluble sulfonic acids,* Leningrad, Nauka, 1971.]. (рус.).
18. Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E. Functionalization of carbon fibres with S-containing groups. *Catalysis and petrochemistry.* 2015. (24). C.38–40. (англ.).
19. Grishchenko L.M. *Synteza, adsorbciyni ta katalitychni vlastyivosti aktyvovanogo vugillja z nanesenymy kyslotnymy centramy: dys. ...kandydata him.nauk: 02.00.04.* Kyi'vs'kyj nacional'nyj universytet imeni Tarasa Shevchenka. K., 2007. [Grishchenko L.M. *Synthesis, adsorption and catalytic properties of activated carbon modified with acidic centers: diss. ... candidate chemical science: 02.00.04.* Kyiv National Taras Shevchenko University. K., 2007.]. (укр.).
20. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. *Active carbon.* New York. Basel: Marcel Dekker. 1988. (англ.).
21. Puri B. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon.* New York. Marcel Dekker. 1970. (англ.).
22. Grishchenko L.N., Bezuglaja T.N., Vakaljuk A.V., Radkevich V.Z., Moshkovskaja N.M., Ishchenko E.V. Funkcionalizacija poverhnostnogo sloja uglernodnogo volokna brom- i serosoderzhashhimi gruppami. *Ukr. him. zhurn.* 2016. (3). 49–54. [Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Moshkivska N.M., Ishchenko O.V. *Ukr. Chem. J.* 2016. (3). 49–54.]. (рус.).
23. Grishchenko L., Vakaljuk A., Beda A., Dijuk V., Mischanchuk A., Radkevich V. Modificirovanie uglernodnogo volokna Cl-, Br- i S-soderzhashhimi funktsional'nymi gruppami. *Vesnik KNU im. Tarasa Shevchenka. Himija.* 2017. 1(53). 51–56. [Grishchenko L., Vakaliuk A., Byeda O., Diyuk V., Mischanchuk O., Radkevich V., *Bulletin of KNU Taras Shevchenko. Chemistry.* 2017. 1 (53). 51–56.]. (рус.).

Надійшла до редакції 06.09.2018

## Синтез, термодесорбционные и каталитические свойства серосодержащего углеродного волокна

*Л.Н. Грищенко<sup>1</sup>, Т.Н. Безуглая<sup>1</sup>, А.В. Вакалиук<sup>1</sup>, А.В. Мисчанчук<sup>2</sup>, В.Е. Диук<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 62а, тел.: 239-34-38;*

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

Проведено модифицирование поверхности углеродного волокна, изготовленного из вискозы, парами серы в температурном интервале 400–800 °С с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода, в результате чего получены образцы углеродного волокна, содержащие на поверхности серосодержащие кислотные группы. Синтезированные образцы были исследованы в модельной реакции – газофазной дегидратации изопропанола с образованием пропилена. Показано, что полученные материалы характеризуются значительной термической устойчивостью и имеют высокую каталитическую активность – полное превращение изопропанола в пропилен наблюдается при температуре 140–180 °С.

**Ключевые слова:** углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропанола

## Synthesis, thermodesorption and catalytic properties of sulfur-containing carbon fiber

*L.M. Grishchenko<sup>1</sup>, T.M. Bezugla<sup>1</sup>, A.V. Vakaliuk<sup>1</sup>, V.E. Diyuk<sup>1</sup>, O.V. Mischanchuk<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
62a, Volodymyrska Str., Kyiv 01601, Ukraine, Tel: (044) 239-34-38;*

<sup>2</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,  
17, General Naumov Str., Kyiv 03680, Ukraine, Tel: (044) 424-11-35*

The surface of a carbon fiber made of viscose has been modified with sulfur vapors in the temperature range of 400–800 °C with further oxidation of the obtained materials with hydrogen peroxide, as a result of which carbon fiber samples containing sulfur-containing acid groups on the surface have been synthesized. The samples have been investigated in a model reaction – gas-phase dehydration of isopropanol with the formation of propylene. It has been shown that the materials obtained have considerable thermal stability and high catalytic activity – the complete conversion of isopropanol to propylene is observed at a temperature of 140–180 °C.

**Keywords:** carbon fibers, surface modification, sulfogroups, dehydration of isopropanol

## Альтернативний спосіб синтезу силікагелю з української сировини

Т.А. Донцова<sup>1</sup>, С.В. Нагірняк<sup>1</sup>, Г.В. Кримець<sup>1</sup>, О.В. Мельничук<sup>2</sup>,  
І.В. Башмаков<sup>1</sup>, Д.М. Складанний<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,  
Україна, 03056 Київ-56, просп. Перемоги, 37, тел.: (044) 204-34-97,  
E-mail: [dontsova@xtf.kpi.ua](mailto:dontsova@xtf.kpi.ua);

<sup>2</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел.: 558-53-88

У статті наведено результати дослідження способу синтезу силікагелю без використання мінеральних кислот з української сировини Рожанського родовища. Отримано раціональні умови гідротермального розчинення піску (тривалість процесу та концентрація лугу) та встановлено основні параметри гелеутворення рідкого скла з цитратною кислотою (концентрація цитратної кислоти, рН розчину, температура утворення гелю). Показано, що стадія гелеутворення відбувається за тими ж самими закономірностями, що й за допомогою мінеральних кислот. Проведено факторний експеримент та виявлено оптимальні температурні параметри подальшої термообробки отриманих гранул силікагелю, які дозволяють отримати силікагель з пористістю на рівні комерційних зразків. Додатково досліджені питома площа поверхні та середній радіус пор свідчать про перспективність використання даного дрібнопористого силікагелю у каталізі та сорбційних процесах.

**Ключові слова:** силікагель, золь-гель технологія, цитратна кислота, факторний експеримент

### Вступ

Силікагель, що являє собою висушений гель кремнієвої кислоти, застосовується у багатьох галузях промисловості, включаючи осушення, біотехнологію, селективне розділення газів та каталіз. Хімічна інертність, висока термостійкість, легкість регулювання пористою структурою – все це дає можливість синтезувати силікагель з високою питомою поверхнею за оптимальної пористості структури. Даний факт має особливе значення для подальшого використання його як каталізатора та носія каталізаторів. За масштабами застосування силікагель істотно перевершує активний алюмінію оксид і цеоліти [1–3].

Основним способом синтезу силікагелю є золь-гель технологія, яка включає наступні стадії: одержання рідкого скла, отримання золю кремнієвої кислоти, гелеутворення й термообробку (сушку та/або прожарювання). Стадія отримання золю кремнієвої кислоти реалізується за участі мінеральних, хлоридної та сульфатної кислот, які, на жаль, в умовах нашої країни мають статус прекурсорів [4]. Отже основним недоліком даного методу виробництва силікагелю в Україні є необхідність використання прекурсорів наркотичних засобів зі списку № 2, застосування яких буде супроводжуватись додатковими витратами та впливати на процес організації виробництва в цілому. Виходячи з цього, розробка альтернативного способу синтезу силікагелю без використання мінеральних кислот в умо-

вах нашої країни є вкрай актуальним завданням. Як альтернативу мінеральним кислотам можна використовувати органічні кислоти, зокрема цитратну кислоту, що дозволить створити економічно доцільну та екологічну, так звану “екологічно зелену” технологію отримання силікагелю у порівнянні з класичним золь-гель способом. Отже метою даної роботи була розробка альтернативного способу синтезу силікагелю з української сировини, а саме піску Рожанського родовища, без використання мінеральних кислот.

### Матеріали і методи експериментальних досліджень

Фазовий та хімічний склад української сировини Рожанського родовища встановлювали рентгенофазовим та рентгенофлюоресцентним аналізами. Рентгенофазовий аналіз мінеральної сировини проводився за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV. Режим роботи джерела рентгенівського випромінювання 40 кВ, 30 мА, діапазон кутів сканування 2 $\theta$ : від 0 до 120 °, крок сканування – 0,01 °. Вимір масової долі (концентрації) хімічних елементів в зразках сировини здійснювався аналізатором EXPERT 3L методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу без використання еталонів. Роздільна здатність Si-PIN детектора 155 eV для лінії KaK $\alpha$  = 5,9 keV. Структурні характеристики (питому площу поверхні та середній радіус пор) досліджували методом адсорбції-десорбції азоту за допомогою сорбтометра Quantachrom® Nova

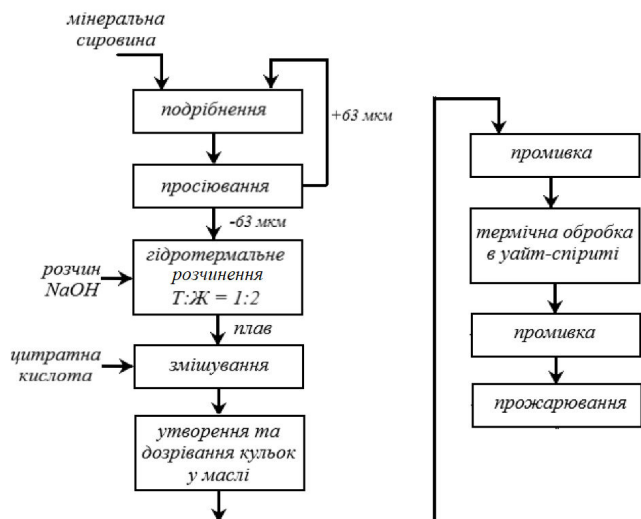


Рис. 1. Схема синтезу силікагелю альтернативним методом

4200e (США).

Синтез силікагелю проводили у 2 етапи. За першим етапом отримували рідке скло, за другим – гранули силікагелю. Рідке скло з мінеральної сировини отримували шляхом її гідротермального розчинення у лужному середовищі в автоклаві. Для цього сировину перетирали та просіювали до отримання фракції 63 мкм та менше. Отриману таким чином сировину обробляли насиченим розчином оксалатної кислоти для вилучення йонів феруму. Після цього очищену від йонів феруму сировину промивали, відділяли, висушували та направляли на гідротермальну обробку. Гранульований силікагель отримували золь-гель методом з одержаного плаву та цитратної кислоти. Для цього реагенти змішували у певних співвідношеннях та отриману суміш краплями вносили у гаряче турбінне масло. Після гелеутворення сформовані кульки промивали та піддавали термічній обробці у гарячому розчині уайт-спіриту для розвитку пористості. Після цього кульки знову промивали та піддавали термічній обробці. Основні стадії, за якими проводили синтез силікагелю, представлено на рис. 1.

Таблиця 1. План факторного експерименту

№ зразка	$x_1$	$x_2$	$T_1$	$T_2$
1	-1	-1	80	300
2	1	-1	108	300
3	0	0	94	400
4	-1	1	80	500
5	1	1	108	500
6	0	-0,5	94	350
7	-0,5	0	87	400
8	0	0,5	94	450
9	0,5	0	101	400

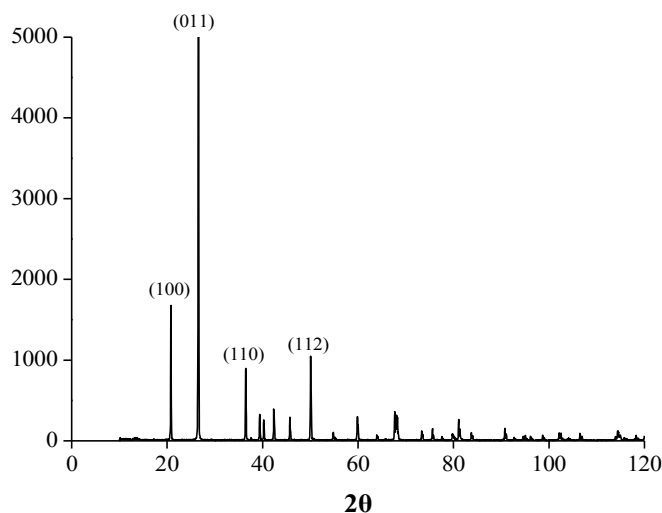


Рис. 2. Рентгенограма зразка української сировини

В отриманому гідротермальним способом рідкому склі силікатний модуль визначали згідно [5]. Сумарний об'єм пор ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) отриманих кульок силікагелю встановлювали за адсорбцією парів бензолу та розраховували за формулою:

$$V_{\Sigma} = \frac{\Delta m}{m \cdot \rho_6},$$

де  $\Delta m$  – збільшення маси адсорбенту за рахунок поглинання бензолу, г;  $m$  – наважка адсорбенту, г;  $\rho_6$  – густина бензолу при 20 °С, що дорівнює 0,876 г/см<sup>3</sup>.

Зразок силікагелю, який мав найбільший сумарний об'єм пор, додатково направляли на дослідження питомої площі поверхні та середнього радіусу пор методом адсорбції-десорбції азоту.

В процесі синтезу кульок силікагелю варіювали наступними параметрами: концентрація лужного реагенту під час гідротермального синтезу, тривалість гідротермального синтезу, рН та температура в процесі гелеутворення, температурні режими обробки кульок в уайт-спіриті та при термічній обробці. Температурні режими обробки кульок в уайт-спіриті ( $T_1$ ) та їх прожарювання ( $T_2$ ) досліджували з використанням центрального квазі-ротатбельного факторного плану експерименту [6], який наведено в табл. 1.

#### Результати і обговорення

Результати рентгенофазового та рентгенофлюоресцентного аналізів зразку мінеральної сировини Рожанського родовища наведено на рис. 2 та в табл. 2, відповідно. На рентгенограмі згідно картки № 01-075-6052 (база даних ICDD) ідентифіковано чисту фазу кварцу.

Хімічний аналіз досліджуваної сировини (табл. 2) підтверджує високий вміст фази кварцу в природній мінеральній сировині Рожанського родовища.

Вплив концентрації лужного реагенту (NaOH) у розчині на ступінь вилугування піску гідротермальним синтезом впродовж 6 год показано на рис. 3. Як

Таблиця 2. Хімічний аналіз зразка

Елемент	Масова частка, %
14 Si	97,392 ± 0,266
16 S	0,480 ± 0,172
20 Ca	0,739 ± 0,199
22 Ti	0,425 ± 0,062
26 Fe	0,852 ± 0,026
30 Zn	0,017 ± 0,003
38 Sr	0,016 ± 0,004
40 Zr	0,024 ± 0,004
46 Pd	0,017 ± 0,005
48 Cd	0,037 ± 0,009

видно з рис. 3, зі збільшенням концентрації гідроксиду натрію ступінь вилуговування зростає і за досягнення 400 г/дм<sup>3</sup> становить 95 % вилуговування піску у розчин. Отже, виходячи з отриманих даних, для подальшого гідротермального розчинення піску обрано концентрацію NaOH 400 г/дм<sup>3</sup>. Подальше збільшення концентрації лугу в розчині, на наш погляд, є економічно та технологічно недоречним.

На рис. 4 наведено залежність впливу тривалості гідротермального вилуговування піску на силікатний модуль отриманого плаву. За [7] рідке скло, яке використовується для виготовлення на його основі катализаторів та адсорбентів, повинно мати силікатний модуль на рівні 2,7–2,9. Згідно рис. 4, час, за якого плав набуває мінімально необхідного модулю, становить 6 год. Подальше збільшення тривалості недоречне через високі витрати на електроенергію при незначному зростанні модулю плава.

У результаті дослідження стадії гелеутворення з використанням цитратної кислоти встановлювали необхідну концентрацію кислоти, рН кінцевого розчину та температуру, що, як відомо, впливає на швидкість ге-

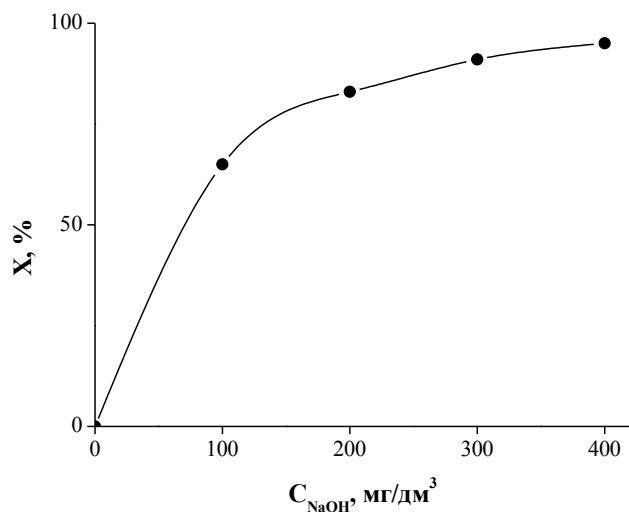


Рис. 3. Ступінь вилуговування мінеральної сировини в залежності від концентрації натрію гідроксиду у розчині

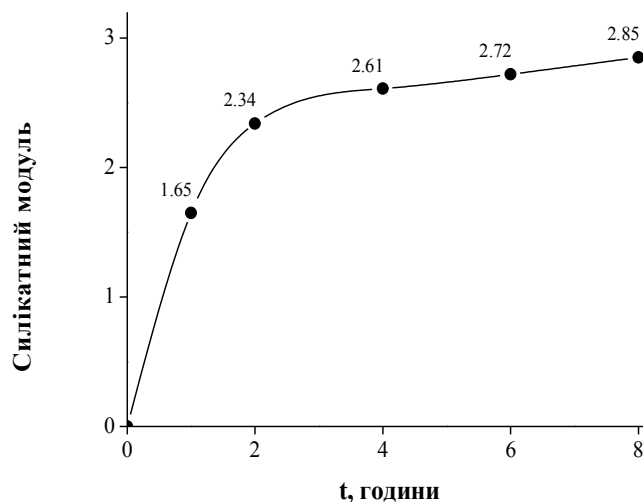


Рис. 4. Значення силікатного модулю плаву при тривалості гідротермального вилуговування

леутворення силікагелю. Попередні експерименти показали недоцільність використання концентрації цитратної кислоти більше ніж 10 %. Залежність тривалості гелеутворення від кінцевого рН суміші плаву із цитратної кислоти наведено на рис. 5, з якого видно, що зі зменшенням кінцевого рН після змішування реагентів тривалість гелеутворення збільшується.

Дослідження впливу температури на швидкість гелеутворення наведено на рис. 6. Можна бачити, що зі збільшенням температури швидкість гелеутворення зростає пропорційно. Таким чином, утворення та дозрівання отриманих в маслі гранул силікагелю необхідно проводити за підвищених температур, зокрема, ~80 °С.

Проаналізувавши отримані результати за стадією гелеутворення, можна стверджувати, що одержання гелю за допомогою цитратної кислоти відбувається за тими ж закономірностями, що й за допомогою мінера-

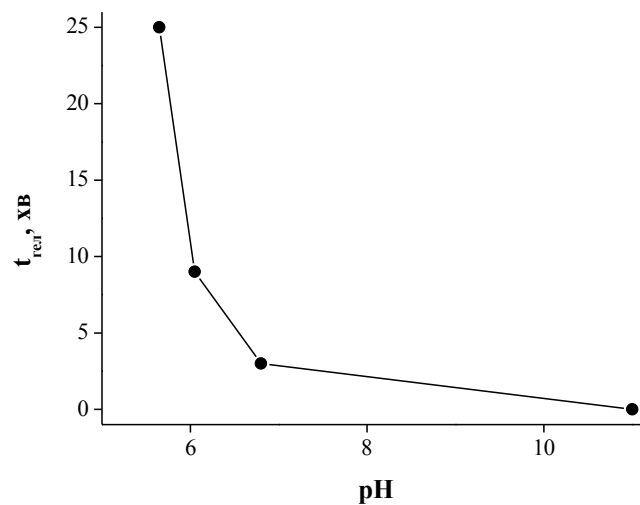


Рис. 5. Вплив кінцевого рН суміші на тривалість гелеутворення



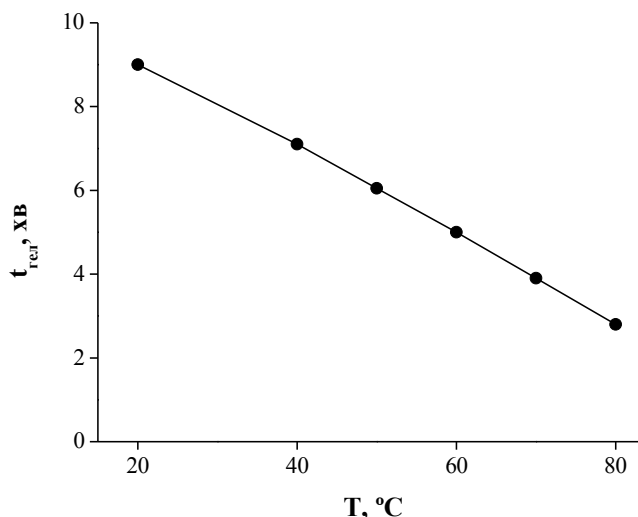


Рис. 6. Вплив температури на швидкість гелеутворення

льних кислот. Це дає підстави для впровадження даної альтернативної технології в існуючі потужності отримання силікагелю без суттєвих змін у апаратурному оформленні технологічної схеми.

За результатами проведеного факторного експерименту щодо впливу температурних режимів обробки кульок в уайт-спіриті та подальшого їх прожарювання побудовано регресійну модель другого порядку. Результати реалізації плану експерименту і визначення кінцевої пористості наведено в табл. 3. У зразку силікагелю (зразок 4), який мав найбільший сумарний об'єм пор, додатково методом адсорбції-десорбції азоту визначали питому площу поверхні та середній радіус пор, які становили 470 м<sup>2</sup>/г та 1,8 нм, відповідно. Одержані дані знаходяться на рівні промислових силікагелів та відносять отриманий зразок до марки дрібнопористих.

На основі розширеної матриці плану експерименту проведено розрахунок числових значень коефіцієнтів за методом найменших квадратів. Експериментально-статистична модель набуває вигляду:

$$y = 0,528 - 0,0135x_1 + 0,105x_2 - 0,108x_1x_2 - 0,178x_1^2 + 0,166x_2^2.$$

Таблиця 3. Результати реалізації плану факторного експерименту

№ зразка	$g_{\text{нав}}$ , Г	$\Delta g_{\text{нав}}$ , Г	Пористість, см <sup>3</sup> /Г
1	0,0164	0,0046	0,32
2	0,0267	0,0112	0,48
3	0,0164	0,0067	0,46
4	0,0151	0,0101	0,76
5	0,0249	0,0107	0,49
6	0,0301	0,0151	0,57
7	0,0270	0,0106	0,45
8	0,0195	0,0103	0,60
9	0,0366	0,0178	0,56

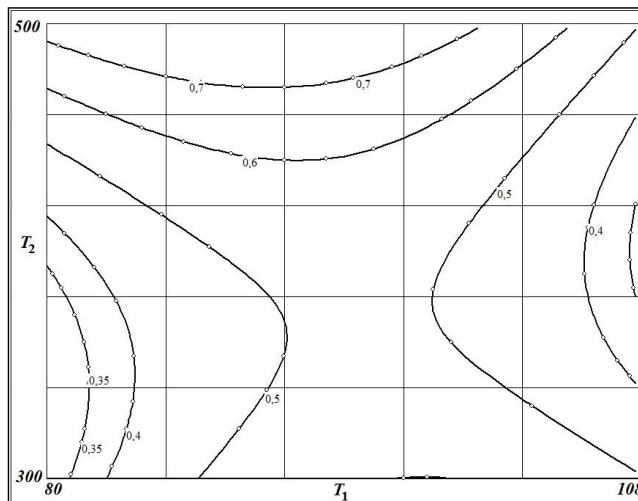


Рис. 7. Ізолнії пористості

Враховуючи відсутність повторних дослідів, адекватність одержаної моделі проводилась з використанням процедури кореляційного аналізу. Коефіцієнт кореляції розрахованих за моделлю та експериментальних значень становив  $R = 0,9272$ , отже модель можна визнати адекватною. Оптимальні значення температур встановлювались за методом зведеного градієнту, який реалізовано у додатку "Пошук рішень" середовища MS Excel. У результаті одержано оптимальні температури стадій обробки в уайт-спіриті та прожарювання силікагелю:  $T_{1\text{опт}} = 89\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{2\text{опт}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$ . У середовищі програми Stat-Sens [6] побудовано діаграму ізолній пористості одержаного силікагелю (рис. 7). Діаграма дозволяє передбачати результати застосування різних температурних режимів для отримання бажаної пористості.

За запропонованою схемою синтезу силікагелю з української сировини у програмному модулі Solid Works [8] виконано апаратурну схему одержання силікагелю (рис. 8), основними апаратами якої є: автоклав, фільтр, змішувач, башта с маслом, бак з нагрівом, прожарювальна піч. Дана схема є корисною для подальшого техніко-економічного обґрунтування технології та розробки проектних рішень при проектуванні технологічної схеми або її реконструкції.

### Висновки

Розглянуті літературні дані свідчать про відсутність технології отримання силікагелю з українських родовищ прямим методом їх розчинення гідроксидом натрію в гідротермальних умовах та наступною стадією утворення гелю цитратною кислотою.

Відпрацьовано режими гідротермального розчинення піску Рожанського родовища, які свідчать про перспективність отримання рідкого скла цим способом, адже одержане рідке скло прямим гідротермальним розчиненням природного піску є придатним для отримання на його основі гранул силікагелю.



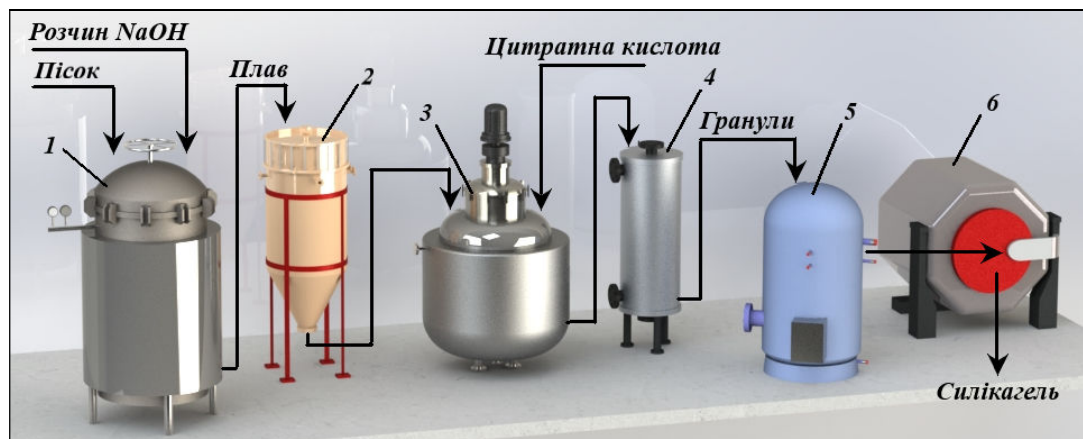


Рис. 8. Апаратурна схема одержання силікагелю: 1 – автоклав, 2 – фільтр, 3 – змішувач, 4 – башта с маслом, 5 – бак з нагрівом, 6 – прожарювальна піч

Показано, що одержання гелю за допомогою цитратної кислоти відбувається за тими ж самими закономірностями, що й за допомогою мінеральних кислот, а заміна сульфатної та хлоридної кислот, що мають статус прекурсорів наркотичних речовин, на запропоновану цитратну кислоту, буде екологічно доцільним та економічно вигідним в умовах України.

Виявлено оптимальні умови проведення золь-гель процесу, які впливають на процес гелеутворення, а саме: концентрація цитратної кислоти 10 %, кінцевий рН розчину  $\sim 5$ , температура утворення гелю 80 °С. Встановлений значний вплив температури на процес гелеутворення буде мати суттєве значення при впровадженні даної технології у промислові масштаби.

Факторним експериментом виявлено оптимальні температурні параметри подальшої термообробки отриманих гранул силікагелю: температура обробки в розчині уайт-спіриту становить  $\sim 90$  °С, а оптимальна кінцева температура прожарювання 500 °С. Зразки силікагелю, що отримані за запропонованим способом, мають пористість 0,32–0,76 см<sup>3</sup>/г, що знаходиться на рівні комерційних зразків силікагелю. Встановлені питома площа поверхні та середній радіус пор свідчать про те, що отриманий зразок силікагелю відноситься до дрібнопористих. Отже даний спосіб синтезу силікагелю можна рекомендувати для його промислового отримання і подальшого використання у каталізі та сорбційних процесах.

### Література

1. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение, К.: Наукова думка, 1973.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники, М.: Химия, 1984.
3. Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катали-

заторов, Новосибирск, "Наука", 1978.

4. Постанова кабінету міністрів № 770 від 6 травня 2000 р.: Прекурсори наркотичних засобів (список № 2), [http://search.ligazakon.ua/l\\_doc2.nsf/link1/KP000770.html](http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/KP000770.html).

5. ГОСТ 13078-81: Стекло натриевое жидкое. Технические условия.

6. Статюха Г.О. Складаний Д.М., Бондаренко О.С. Вступ до планування оптимального експерименту К.: НТУУ "КПІ", 2011. – 124 с.

7. ГОСТ Р 50418-92: Силикат натрия растворимый.

8. Програма SOLIDWORKS, <https://www.solidworks.com/>.

### References

1. Neymark I.E., Sheynfayn R.Yu. Silicagel, ego polucheniye, svoystva i primeneniye, K.: Naukova dumka, 1973. (In Russian).

2. Kelcev N.V. Osnovu adsorbcionnoy tehniki, M.: Himiya, 1984. (In Russian).

3. Dzysko V.A., Karnauhov A.P., Tarasova D.V. Physico-himiceskiye osnovu syntesa okisnyh katalizatorov, Novosibirsk, "Nauka", 1978. (In Russian).

4. Postanova kabinetu ministriv № 770 vid 6 travnya 2000 r.: Prekursory narlotychnuh zasobiv (spysok № 2), [http://search.ligazakon.ua/l\\_doc2.nsf/link1/KP000770.html](http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/KP000770.html). (In Ukrainian).

5. GOST 13078-81: Steklo natrievoe zydкое. Tehnicheskie usloviya. (In Russian).

6. Statyuha G.O., Skladannyi D.M., Bondarenko O.S. Vstup do planuvannya optymalnogo eksperymentu K.: NTUU "KPI", 2011. – 124 s. (In Ukrainian).

7. GOST P 50418-92: Silicat natriya rastvorimyi (In Russian).

8. Programa SOLIDWORKS, <https://www.solidworks.com/>.

Надійшла до редакції 30.11.2018

## Альтернативный способ синтеза силикагеля из украинского сырья

*Т.А. Донцова<sup>1</sup>, С.В. Нагирняк<sup>1</sup>, Г.В. Кримец<sup>1</sup>, А.В. Мельничук<sup>2</sup>,  
И.В. Башмаков<sup>1</sup>, Д.М. Складанный<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный технический университет Украины  
“Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского”,  
Украина, 03056 Киев-56, просп. Победы, 37, тел.: (044) 204-34-97,  
E-mail: dontsova@xtf.kpi.ua;*

<sup>2</sup>*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел.: 558-53-88*

В статье приведены результаты исследования способа синтеза силикагеля без использования минеральных кислот из украинского сырья Рожанского месторождения. Получены рациональные условия гидротермального растворения песка (продолжительность процесса и концентрация щелочи) и установлены основные параметры гелеобразования жидкого стекла с цитратной кислотой (концентрация цитратной кислоты, pH раствора, температура образования геля). Показано, что стадия гелеобразования происходит по тем же закономерностям, что и при помощи минеральных кислот. Проведен факторный эксперимент и выявлены оптимальные температурные параметры последующей термообработки полученных гранул силикагеля, которые позволяют получить силикагель с пористостью на уровне коммерческих образцов. Дополнительно исследованные удельная площадь поверхности и средний радиус пор свидетельствуют о перспективности использования мелкопористого силикагеля в катализе и сорбционных процессах.

**Ключевые слова:** силикагель, золь–гель технология, цитратная кислота, факторный эксперимент

## An alternative method of silica gel synthesis of Ukrainian raw materials

*T.A. Dontsova<sup>1</sup>, S.V. Nagirnyak<sup>1</sup>, G.V. Krymets<sup>1</sup>, O.V. Melnichuk<sup>2</sup>,  
I.V. Bashmakov<sup>1</sup>, D.M. Skladannyi<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*National Technical University of Ukraine  
“Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute”,  
37, Prosp. Peremogy, 03056 Kyiv-56, Ukraine, Tel.: (044) 204-34-97,  
E-mail: dontsova@xtf.kpi.ua;*

<sup>2</sup>*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmans'ka Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: 558-53-88*

The article conducted a study of the synthesis method of silica gel without the use of mineral acids from Ukrainian raw materials of the Rozhansky deposit. The rational conditions of the hydrothermal dissolution of sand (the process duration and the alkali concentration) were obtained and the main parameters of the gelation of liquid glass with citric acid (concentration of citrate acid, pH of solution, gel formation temperature) were established. It is shown that the stage of gelation occurs by the same laws as with using of mineral acids. A factor experiment was carried out and the optimum temperature parameters of the subsequent heat treatment of the obtained silica gel granules were revealed, which allow to obtain silica gel with porosity at the level of commercial samples. Additionally, investigated specific surface area and average pore radius indicate the promising use of the fine-pore silica gel in catalysis and sorption processes.

**Key words:** silica gel, sol–gel technology, citric acid, factor experiment

## Сумішеві палива на основі органічних відходів

*Д.А. Матвійчук, В.О. Євдокименко, Д.С. Каменських,  
Т.В. Ткаченко, М.Д. Аксиленко, В.І. Кашиковський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1,  
тел.: +380 44-558-53-88, +380 44-573-25-52,  
E-mail: [kash54vik@gmail.com](mailto:kash54vik@gmail.com)*

Одержання енергії та палива за допомогою нетрадиційних та відновлювальних джерел є дуже актуальним. Біомаса, як альтернатива викопним джерелам набуває все більшого значення в паливному секторі. Застосування відходів сільського господарства, комунальних підприємств дозволяє збільшити ринок такого класу палив, як сумішеве. Враховуючи проблему з утилізацією і переробкою органічної частини промислових та побутових відходів, зокрема осадів комунальних очисних споруд, застосування їх у складі альтернативних твердих біопалив є надзвичайно доцільним та актуальним. Одержання сумішевих палив із різноманітних органічних відходів, в тому числі осадів комунальних очисних споруд. Розширення доступної відновлювальної сировинної бази для створення твердого біопалива. В дослідженні використано метод термогравіметричного аналізу, рентгенофлюорисцентний аналіз та метод колориметрії для визначення теплотворної здатності. Показано, можливість одержання екологічних, економічно вигідних комбінованих біопалив, до складу яких входять як відходи сільського господарства та целюлозного виробництва так і органічна частина комунально-побутових відходів (осади комунальних очисних споруд). Утилізація даних компонентів дозволить знизити антропогенне навантаження на довкілля, за рахунок перетворення їх із категорії відходів в категорію – палива. Зокрема осади з очисних споруд стають енергетичним джерелом, а наше технологічне рішення дозволяє їх задіяти як компонент сумішевого палива. Застосування лігніну є важливим, оскільки він виступає в'язким компонентом, та енергетичним. Органічна маса очерету, шавлю, кукурудзяних качанів є додатковим джерелом енергії, виступає сорбентом води з осадів та є армуючим матеріалом гранульованого палива. Додавання до такого комбінованого біопалива, вугільного пилу, який в значних кількостях накопичується на ТЕЦ або відпрацьованої оливи, дозволило значно підвищити теплотворну здатність одержуваного палива. Отримане таким чином сумішеве паливо характеризується теплотворною здатністю 1,5–2,2 МДж/кг, зольністю 2–10 %, вологістю 10–15 % та насипною густиною 1,1–1,12 г/см<sup>3</sup>.

**Ключові слова:** біопаливо, сумішеве паливо, відновлювальна сировина, осади, відходи біомаси, теплотворна здатність, зольність

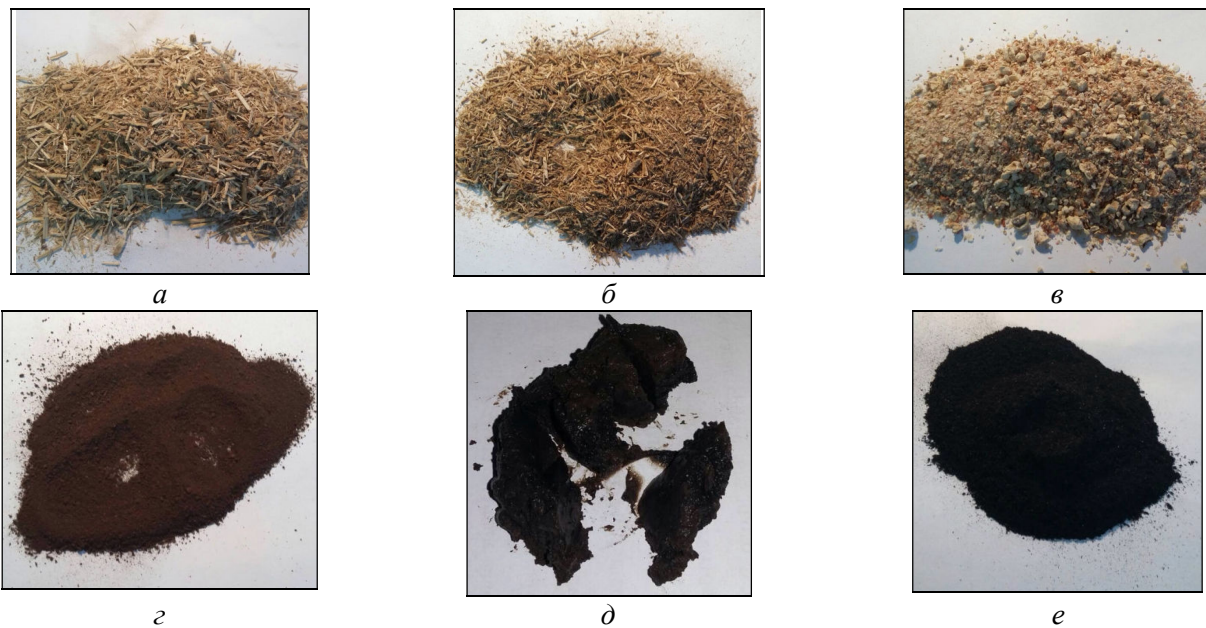
У будь-який період життя залишається важливим питання енергетичних ресурсів. Одержання енергії та палива за допомогою нетрадиційних та відновлювальних джерел є дуже актуальним як в світі в цілому, так і для України зокрема. Біомаса, як альтернатива викопним джерелам, набуває все більшого значення в паливному секторі. Сумісне застосування відходів сільського господарства, комунальних підприємств дозволяє поповнити паливний ринок таким видом палив, як сумішеве.

Переробка такої рослинної біомаси, зазвичай, здійснюється шляхом її гранулювання або брикетування з одержанням паливних гранул, брикетів або пелетів [1].

Застосування відходів рослинництва в тепловій енергетиці з кожним роком нарощує відсоток. Зокрема розширюється ринок пелет та відповідно теплових агрегатів під даний тип палива, що викликано пошу-

ком споживачами заміни таких палив як газ, вугілля. Дедалі частіше господарства з тепловим навантаженням до 500 кВт відмовляються від викопних видів палива, надаючи перевагу альтернативним. Так, споживання твердого біопалива в світі щорічно зростає на 30–50 %, що обумовлено як зростанням цін на вуглеводневе паливо, його вичерпністю, так і значно нижчою собівартістю альтернативного біопалива та його екологічністю [2, 3].

В Україні, за оцінкою Біоенергетичної асоціації України, на сьогоднішній день близько 10 % всіх вітчизняних котелень (більше 2,5 тисяч) працює на твердому біопаливі [4]. У масовому виробництві найбільш поширені пелети із відходів соломи (пшениця, гречка, рис, кукурудза), лушпиння (соняшник), деревинна маса від деревообробних комбінатів у вигляді тирси [5–7]. Набирає обертів вирощування швидкоростучих



**Рис. 1.** Органовмісні відходи, як компоненти сумішевих палив: *a* – очерет (0,5–10 мм); *б* – щавель кінський (0,5–10 мм); *в* – кукурудзяні качани (0,2–10 мм); *г* – лігнін (0,02–1 мм); *д* – осад БСА, після зневоднення в геоконтейнері (0,02–1 мм); *е* – пил вугілля антрацит (0,02–1 мм)

сортів верби – так званої енергетичної [8–10] та злаків, таких як міскантус [11–14], які безпосередньо вирощують для даних цілей.

З метою розширення доступної відновлювальної сировинної бази для створення твердого біопалива можна розглянути інші рослинні ресурси, які виростають на території України. Одним із таких є очерет звичайний – трав'яниста багаторічна рослина, поширена по всій Україні (росте у вільшняках, на лісових та низинних болотах, у плавнях), який промислово заготовлюється як матеріал для будівництва, виробництва целюлози, корму тварин та для медичних цілей [15]. Іншою поширеною на території України рослиною є щавель кінський. Протягом останніх років в Україні не ведеться систематизованого обліку обсягів запасів рослинної дикоростучої сировини. Було оцінено окремі зарослі виду щавлів за методом модельних екземплярів. Запаси цього виду сировини, що мають промислове значення, на території Львівської, Івано-Франківської та Закарпатської областей загальною площею 200,8 га складають 31,06 т/рік, хоча на сьогодні цей вид сировини практично не заготовляється [16].

Згідно із законом України “Про альтернативні види палива” від 21.05.2009 р., до альтернативних видів твердого палива належать не тільки відходи сільськогосподарства (рослинництва і тваринництва), лісового господарства та технологічно пов'язаних з ним галузей промисловості, але й органічна частина промислових та побутових відходів [17]. Враховуючи проблему з утилізацією і переробкою таких відходів і, зокрема, осадів комунальних очисних споруд, застосування їх у складі альтернативних твердих біопалив є надзвичайно доцільним та актуальним. Так, для прикладу, Бортницька станція аерації (м. Київ) (БСА) щодоби очищує

близько 1 млн. м<sup>3</sup> стічних вод, за таких умов роботи генерується 10 тис. м<sup>3</sup> надлишкової біомаси у вигляді надлишкових мулів з вологістю більше, ніж 99 %.

У наших попередніх роботах було показано, що застосування геотекстильних матеріалів, зокрема геоконтейнерів та фільтрувальних модулів, дозволяє на комунальних очисних підприємствах значно покращити процеси зневоднення осадів [18]. Одна із пропозицій, яку ми бачимо перспективною, є використання як однієї із складових сумішевих палив осадів, які пройшли стадію зневоднення в геоконтейнері (вологість 82 %) з наступним доповненням такими компонентами як відходи кукурудзи, очерет, кінський щавель та відходи целюлозного виробництва – лігнін (в результаті змішування утворюється вихідна суміш з вологістю 50 %).

Розроблення таких комбінованих біопалив вирішує одразу декілька проблем – створення екологічного, економічно вигідного альтернативного палива та утилізацію як сільськогосподарських відходів, відходів целюлозного виробництва, так і осадів комунальних очисних споруд. Додавання до такого комбінованого біопалива вугільного пилу, який в значних кількостях накопичується на ТЕС, або відпрацьованої оливи, дозволяє значно підвищити теплотворну здатність одержуваного палива.

Напрацювання зразків сумішевого палива передбачає розробку рецептури, підготовку компонентів для формування зразків, формування зразків та дослідження їх характеристик. Першою стадією підготовки сировини є забезпечення певного фракційного складу, що досягається механічним подрібненням до необхідних за розміром для використання часток (рис. 1). Осади станції біологічного очищення піддавали наступній обробці, а саме зневодненню в геоконтейнері за від-

Таблиця 1. Параметри вихідної сировини для сумішевого біопалива

Найменування сировини	Вологість, %	Суша речовина, %	Зольність, %	Теплотворна здатність	
				кДж/кг	ккал/кг
Очерет	8,46	91,54	5,64	17714	4234
Щавель кінський	9,46	90,54	1,97	17597	4206
Кукурудзяні качани	7,56	92,44	2,39	17300	4135
Лігнін	9,31	90,69	15,2	22488	5362
Осад БСА	89,04	10,96	33,97	14061	3360
Пил вугілля антрацит	6,54	93,46	48,7	31594	7751
Відпрацьована мінеральна олива	6,98	93,02	5,28	34122	8155

Таблиця 2. Елементний склад органічної компоненти вихідної сировини, % мас.

№ п/п	Найменування сировини	H	C	S	N	O
1	Очерет	7,18	43,13	0,38	3,16	46,15
2	Щавель кінський	6,68	43,94	0,29	2,57	46,52
3	Кукурудзяні качани	7,03	45,28	0,43	2,87	44,39
4	Лігнін	5,24	61,80	3,37	1,83	27,76
5	Вугілля антрацит	2,42	94,96	0,21	0,27	2,14
6	Осад БСА	7,60	46,20	0,41	0,56	45,23

Таблиця 3. Хімічний склад золи вихідної сировини, % мас.

№ п/п	Найменування сировини	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SrO	ZnO	TiO <sub>2</sub>
1	Очерет	–	2,928	–	0,179	5,232	0,282	1,834	1,253	88,12	–	0,134	–
2	Щавель кінський	0,585	76,87	–	2,849	3,197	0,306	4,059	1,517	9,987	0,227	–	0,380
3	Кукурудзяні качани	–	5,692	5,195	4,839	38,34	0,115	9,998	1,694	33,44	–	0,348	0,228
4	Лігнін	0,700	8,056	–	2,725	–	–	–	3,031	85,16	–	–	0,299
5	Пил вугілля антрацит	21,09	1,409	–	9,081	3,847	–	–	5,725	57,88	0,066	–	0,887
6	Осад БСА	7,626	9,869	–	6,429	–	0,156	18,32	4,278	52,55	–	0,748	–

працьованою технологією [18].

Підготовка компонентів включала в себе визначення таких показників як вихідна вологість, сухий залишок, зольність, склад органічної та мінеральної частини, встановлення теплотворної здатності кожної сировини. Отримані дані наведено в табл. 1–3.

Вологість та сухий залишок визначали за допомогою вагів-аналізаторів вологості AXIS ADGS50 термогравіметричним методом. Зольність визначали шляхом озолення (спалювання та прожарювання твердого залишку до постійної маси) в лабораторній муфельній печі WisdTherm. Визначення теплоти згорання проводили калориметром ІКА С 200, згідно із стандартизованими методиками та методиками, рекомендованими виробником. Мінеральний склад золи визначали шляхом рентгенофлюорисцентного аналізу приладом Expert 3L. Елементний склад вихідної сировини визначали методами елементного кількісного аналізу орга-

нічних сполук (метод Прегеля, метод Дюма, титриметричний метод).

Рецептурний склад сумішей наведено в табл. 4.

Змішування компонентів за запропонованою схемою здійснювали в шнековому гомогенізаторі 3–5 хвилин. Після чого перемішану до однорідного стану суміш пресували за температур 150–200 °С та тиску 70–80 атм. Отримані зразки (рис. 2) досліджували на вологість, зольність та теплотворну здатність. Результати наведено в табл. 5 та 6.

Визначальною характеристикою будь-якого твердого палива є теплотворна здатність, вологість та зольність. Теплотворна здатність будь-якої сировини залежить від її вологості та кількості золи. Надмірно висока вологість палива призводить до часткової втрати енергетичного потенціалу сировини. Так, наприклад, тільки збільшення вологості з 30 до 40 % призводить до зменшення теплоти згорання на 17 %. А при вологості вище



Таблиця 4. Склад одержаного палива

№ п/п	Сумішеве паливо	Склад
1	Суміш I	очерет та лігнін
2	Суміш II	очерет, осад БСА та лігнін
3	Суміш III	очерет, осад БСА, лігнін та пил вугілля антрацит
4	Суміш IV	кукурудзяні качани та лігнін
5	Суміш V	кукурудзяні качани, осад БСА та лігнін
6	Суміш VI	кукурудзяні качани, осад БСА, лігнін та пил вугілля антрацит
7	Суміш VII	щавель кінський та лігнін
8	Суміш VIII	щавель кінський, осад БСА та лігнін
9	Суміш IX	щавель кінський, осад БСА, лігнін та пил вугілля антрацит
10	Суміш X	очерет, осад БСА та відпрацьована мінеральна олива
11	Суміш XI	очерет, осад БСА, лігнін та відпрацьована мінеральна олива
12	Суміш XII	щавель кінський, осад БСА, лігнін та відпрацьована мінеральна олива



Рис. 2. Можлива форма сумішевих палив

60 % говорити про біомасу, як паливо, взагалі неможливо, оскільки її потенційної теплоти недостатньо навіть для випаровування наявної вологи.

Як видно з табл. 1, вихідна вологість осаду БСА, навіть після попереднього зневоднення, становить майже 90 %, що здавалося б, не дозволяє розглядати його як енергетичне джерело для біопалива. Але, як видно із проведених досліджень, у сумішевих композиціях з рослинною сировиною та/або лігніном, вологість одержаних гранул не перевищує 25 % і має достатньо високу теплотворну здатність, а в композиціях з пилом вугілля теплотворну здатність вище 20000 кДж/кг, що відкриває перспективи для використання осадів станції аерації як компонентів паливних матеріалів.

Таким чином, нами показано можливість одержання сумішевих палив із різноманітних органічних сільськогосподарських та техногенних відходів. Утилізація даних компонентів дозволить знизити антропогенне навантаження на довкілля, за рахунок переведення їх із категорії відходів у категорію – палива. Зокрема осад з очисних споруд стають енергетичним джерелом, а наше технологічне рішення дозволяє їх

Таблиця 5. Параметри зразків одержаного сумішевого палива

Сировина	Вологість, %		Суха речовина, %		Зольність, %
	до пресування	після пресування	до пресування	після пресування	
Суміш I	9,81	9,98	90,19	90,02	7,46
Суміш II	37,00	13,57	63,00	86,43	7,70
Суміш III	42,23	19,05	53,77	80,95	12,8
Суміш IV	17,66	7,8	82,34	92,20	5,72
Суміш V	42,16	12,94	57,84	87,06	6,89
Суміш VI	34,19	3,39	65,81	96,61	5,62
Суміш VII	11,35	6,51	88,65	93,49	1,99
Суміш VIII	49,45	23,24	50,55	76,76	3,21
Суміш IX	31,82	12,11	68,18	87,89	6,53
Суміш X	43,25	24,96	56,75	75,04	6,79
Суміш XI	26,01	15,07	73,99	84,93	6,45
Суміш XII	35,18	17,96	64,82	82,04	5,68

Таблиця 6. Теплотворна здатність зразків одержано-го сумішевого палива

№ пп	Сумішеве паливо	Теплотворна здатність	
		кДж/кг	кКал/кг
1	Суміш I	18263	4365
2	Суміш II	16891	4037
3	Суміш III	20071	4797
4	Суміш IV	18065	4317
5	Суміш V	16473	3937
6	Суміш VI	21381	5110
7	Суміш VII	18042	4312
8	Суміш VIII	14954	3574
9	Суміш IX	19507	4662
10	Суміш X	15470	3697
11	Суміш XI	17985	4298
12	Суміш XII	18255	4363

здіяяти як компонент сумішевого палива. Застосування лігніну є важливим, оскільки він виступає одночасно і в'язучим і енергетичним компонентом. Органічна маса очерету, щавлю, кукурудзяних качанів є додатковим джерелом енергії та є армуючим матеріалом гранульованого палива.

Отримане таким чином сумішеве паливо характеризується теплотворною здатністю 15000–22000 кДж/кг, зольністю 2–10 %, вологістю 10–15 % та насиченою густиною 1,1–1,12 г/см<sup>3</sup>.

*Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках науково-дослідної роботи “Безвідходна переробка органічних відходів – еволюційний крок на шляху до вирішення проблеми поводження з відходами” (за проектом Цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку на 2015–2019 рр.)*

### Література

1. Климчук О.В. Пріоритетні напрями ефективного виробництва твердого біопалива в Україні: регіональні аспекти. *Економіка та суспільство*. 2016. (7). 78–83.
2. Павлюк Н.П. Використання біопалива, як альтернативного джерела енергії. *Екологічний менеджмент у загальній системі управління: Збірник тез доповідей дев'ятої щорічної Всеукраїнської наукової конференції* (м. Суми, 21–22 квітня 2009). Суми: СумДУ. 2009. Ч.2. 44–47.
3. *Альтернативное топливо переработка отходов сельского хозяйства*. URL: <http://bio.ukrbio.com> (дата звернення: 02.02.2014).
4. Тиравский В. *Украинские котельные переходят на биотопливо*. URL: <http://ubr.ua> (дата звернення:

22.10.2017).

5. Свистунова І.В., Глотова В.О., Філатова А.В. Тверде біопаливо в теплозабезпеченні села. *Збірник наукових праць*. Вінниця: НУБІП. 2011. (7). 119–122.

6. Габрель М.С. Виробництво твердого біопалива в Україні: стан та перспективи розвитку. *Національний вісник НЛТУ України*. 2011. Вип. 21.9. 126–131.

7. *Постачання твердих біопалив для котелень середньої потужності*. URL: [www.bioenergy4business.eu](http://www.bioenergy4business.eu) (дата звернення: 18.11.2018).

8. Роїк М.В., Гументик М.Я., Мамайсур В.В. Перспективи вирощування енергетичної верби для виробництва твердого біопалива. *Біоенергетика*. 2013. (2). 18–19.

9. Фучило Я.Д., Сінченко В.М., Гументик М.Я. Особливості вирощування енергетичної верби. *Біоенергетика*. 2016. 7 (1). 11–13.

10. Кунцьо І.О., Гументик Я.М. Вирощування енергетичної верби як сировини для виробництва твердих видів біопалива в умовах лісостепу України. *Наукові праці Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків*. 2013. Вип. 19. 59–62.

11. *Міскантус перспектива для виробництва твердого біопалива*. URL: <http://propozitsiya.com> (дата звернення: 16.03.2017).

12. Зінченко В.О. Міскантус джерело енергетичної біомаси. *Новини агротехніки*. 2008. (3). 4041.

13. Блюм Я.Б., Левчук О.М., Рахметов Д.Б., Рахметов С.Д. Біологічні ресурси і технології для виробництва різних видів біопалив. *Вісн. НАН України*. 2014. (11). 64–72.

14. Барбаш В.А., Зінченко В.О., Трембус І.В. Ресурсозберігаючі технології перероблення стебел міскантус. *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. 2012. № 5. 118–124.

15. *Очерет звичайний*. URL: <http://uk.wikipedia.org> (дата звернення: 12.01.2018).

16. Грищик А. Р. Вивчення запасів сировини роду щавель. *Фармацевтичний журнал*. 2007. (4). 84–87.

17. Закон України “Про альтернативні види палива” від 21.05.2009р. N 1391-VI з змінами N 1391-VI (1391-17) від 21.05.2009, N 4970-VI (4970-17) від 19.06.2012.

18. Кашковський В.І., Євдокименко В.О., Каменських Д.С., Євдокименко О.М. Спосіб зневоднення осадів стічних вод з використанням елементів технології GEOTUBE на Бортницькій станції аерації. *Наука та інновації*. 2014. 10 (1). 32–42.

### References

1. Klymchuk, O.V. Priorityetni napryamy efektyvnoho vyrobnytstva tverdogo biopalyva v Ukraini: rehionalni aspekty. *Ekonomika ta suspil'stvo*, 2016. (7). 78-83 [in Ukrainian].
2. Pavlyuk N.P. Vykorystannya biopalyva, yak al'ternatyvnoho dzherela enerhiyi. *Ekolohichnyy menedzhment u zahal'niy systemi upravlinnya: zbirnyk tez dopovidey dev'yatoyi shchorichnoyi Vseukrayins'koyi*

*naukovoyi konferentsiyi* (Sumy, April 22) Sumy: SumDU, 2009. part 2. 44-47 [in Ukrainian].

3. *Alternativnoe toplivo pererabotka othodov selskogo hozyaystva*. URL: <http://bio.ukrbio.com> (Last accessed: 02.02.2014).

4. Tiravskiy, V. *Ukrainskie kotelnyie perehodyat na biotoplivo*. URL: <http://ubr.ua> (Last accessed: 22.10.2017).

5. Svystunova, I.V., Hlotova, V.O., & Filatova, A.V. Tverde biopalyvo v teplo zabezpechenni sela. *Zbirnyk naukovykh prats'*. Vynnytsya: NUBIP, 7, 119-122 [in Ukrainian].

6. Habrel', M.S. Vyrobnystvo tverdoho biopalyva v Ukraini: stan ta perspektyvy rozvytku. *Natsional'nyy visnyk NLTU Ukrainy*. 2011. 21.9, 126-131 [in Ukrainian].

7. *Postachannya tverdyykh biopalyv dlya kotelen' seredn'oyi potuzhnosti*. URL: [www.bioenergy4business.eu](http://www.bioenergy4business.eu) (Last accessed: 18.11.2018).

8. Royik, M.V., Humentyk, M.Ya., & Mamaysur, V.V. Perspektyvy vyroshchuvannya enerhetychnoyi verby dlya vyrobnystva tverdoho biopalyva. *Bioenerhetyka*, 2013, 2, 18-19 [in Ukrainian].

9. Fuchylo, Ya.D., Sinchenko, V.M., & Humentyk, M.Ya. Osoblyvosti vyroshchuvannya enerhetychnoyi verby. *Bioenerhetyka*, 2016, 1 (7), 11-13 [in Ukrainian].

10. Kunts'o, I.O., & Humentyk, Ya.M. Vyroshchuvannya enerhetychnoyi verdy yak syrovyny dlya vyrobnystva tverdyykh vydiv biopalyva v umovakh lisostepu Ukrainy. *Naukovi pratsi Instytutu bioenerhetychnykh kul'tur i tsukrovykh buryakiv*, 2013, 19, 59-62 [in Ukrainian].

11. *Miskantus perspektyva dlya vyrobnystva tverdoho biopalyva*. URL: <http://propozitsiya.com> (Last accessed: 16.03.2017).

12. Zinchenko, V.O. Miskantus dzherelo enerhetychnoyi biomasy. *Novyny ahrotekhniky*, 2008, 3, 4041 [in Ukrainian].

13. Blyum, Ya.B., Levchuk, O.M., Rakhmetov, D.B., & Rakhmetov, S.D. Bioloichni resursy i tekhnolohiyi dlya vyrobnystva riznykh vydiv biopalyv. *Visn. NAN Ukrainy*, 2014, 11, 64-72 [in Ukrainian].

14. Barbash, V.A., Zinchenko, V.O., & Trembus, I.V. Resursoberihayuchi tekhnolohiyi pereroblyannya stebel miskantus. *Naukovi visti NTUU "KPI"* 2012, 5, 118-124 [in Ukrainian].

15. *Ocheret zvychaynyy*. URL: <http://uk.wikipedia.org> (Last accessed: 12.01.2018).

16. Hrytsyk, A.R. Vyvchennya zapasiv syrovyny rodu shchavel'. *Farmatsevtichnyy zhurnal*, 2007, 4, 84-87 [in Ukrainian].

17. *Zakon Ukrainy* May 21, 2009 N 1391-VI "Pro al'ternatyvni vydy palyva" with changes of May 21, 2009 N 1391-VI (1391-17), of 19 June, 2012 N 4970-VI (4970-17).

18. Kashkovs'kyy, V.I., Yevdokymenko, V.O., Kamens'kykh, D.S., & Yevdokymenko, O.M. Method of Dehydration of Sewage Sludge Using Elements of GEOTUBE Technology at Bortnichy's Aeration Station. *Nauka innov.*, 2014, 10 (1) 32-42 [in English].

Надійшла до редакції 26.10.2018

## Смесевое топливо на основе органических отходов

*Д.А. Матвийчук, В.А. Евдокименко, Д.С. Каменских,  
Т.В. Ткаченко, М.Д. Аксиленко, В.И. Кашиковский*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел.: +380 44-558-53-88, +380 44-573-25-52,  
E-mail: kash54vik@gmail.com*

Получение энергии и топлива с помощью нетрадиционных возобновляемых источников очень актуально. Биомасса, как альтернатива ископаемым источникам приобретает все большего значения в топливном секторе. Использование отходов сельского хозяйства, коммунальных предприятий позволяет увеличить рынок такого класса топлив, как смесевое. Учитывая проблему с утилизацией и переработкой органической части промышленных и бытовых отходов, в частности осадков коммунальных очистительных сооружений, использование их в составе альтернативных твердых биотоплив чрезвычайно целесообразно и актуально. Получение смесевых топлив из разнообразных органосодержащих отходов, в том числе осадков коммунальных очистительных сооружений. Расширение доступной возобновляемой сырьевой базы для создания твердого биотоплива. В исследовании использовались метод термогравиметрического анализа, рентгенофлюорисцентный анализ и метод колориметрии для определения теплотворной способности. Показана возможность получения экологически, экономически выгодных комбинированных биотоплив, в состав



которых входят как отходы сельского хозяйства и целлюлозного производства, так и органическая часть коммунально-бытовых отходов (осадки коммунальных очистных сооружений). Утилизация данных компонентов позволит снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду за счет преобразования их из категории отходов в категорию топлива. В частности, осадки с очистных сооружений становятся энергетическим источником, а наше технологическое решение позволяет их задействовать как компонент смешанного топлива. Применение лигнина является важным, поскольку он выступает связующим компонентом, и энергетическим. Органическая масса камыша, щавеля, кукурузных кочерыжек является дополнительным источником энергии, выступает сорбентом воды из осадков и является армирующим материалом гранулированного топлива. Добавление в такое комбинированное биотопливо, угольной пыли, которая в значительных количествах накапливается на ТЭС или отработанного масла, позволило значительно повысить теплотворную способность получаемого топлива. Полученное, таким образом смешанное топливо характеризуется теплотворной способностью 1,5–2,2 МДж/кг, зольностью 2–10 %, влажностью 10–15 % и насыпной плотностью 1,1–1,12 г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** биотопливо, смешанное топливо, возобновляемое сырье, осадки, отходы биомассы, теплообразующая способность, зольность

## Mixed fuel based on organic waste

*D.A. Matviychuk, V.A. Yevdokymenko, D.S. Kamensky,  
T.V. Tkachenko, M.D. Aksylenko, V.I. Kashkovsky*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska str, 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: +380 44-558-53-88, +380 44-573-25-52,  
E-mail: kash54vik@gmail.com*

Production of energy and fuel from non-traditional renewable sources is a very critical issue. Biomass, as an alternative to fossil sources, is gaining increasing importance in the fuel sector. Utilization of agricultural waste, wastes of communal enterprises enables to expand market of the mixed fuel class. Taking into account the problem of utilization and processing of the organic part of industrial and domestic wastes, in particular sediments in communal sewage treatment plants, the use of these products as part of alternative solid biofuels is extremely expedient and relevant. Preparation of mixed fuels from a variety of organic-containing wastes, including sediments in municipal sewage treatment plants, as well as expansion of affordable renewable raw materials for solid biofuels production have been considered. The study used a method of thermogravimetric analysis, X-ray fluorescence analysis and method of colorimetry for determining the calorific value. Possibility of obtaining ecologically, economically advantageous combined biofuels, which include both waste of agriculture and cellulose production, as well as an organic part of municipal solid waste (sediments of municipal sewage treatment plants) has been shown. Utilization of these components will reduce anthropogenic pressure on the environment by converting them from the waste category to the fuel category. In particular, sediments from sewage treatment plants become an energy source, and our technological solution allows using them as a component of mixed fuels. The use of lignin is important because it acts as a binder component, which is used for energy generation. Organic mass of reeds, sorrel, cornflakes is an additional source of energy; it acts as a sorbent of water from sediments and is a reinforcing material of granulated fuel. Addition of coal dust, which is accumulated in significant amounts at thermal power stations, or waste oil to such a combined biofuel has allowed to significantly increase the calorific value of the fuel produced. Thus, the mixed fuel is characterized by a calorific value of 1.5–2.2 MJ/kg, ash content of 2–10 %, moisture content of 10–15 % and bulk density of 1.1–1.12 g/cm<sup>3</sup>.

**Keywords:** biofuels, mixed fuels, renewable raw materials, sediments, biomass wastes, calorific value, ash content

## Кислотно-основні нанокаталізатори гідролізу компонентів біомаси у водному середовищі

*Д.В. Молодий, О.В. Мельничук, В.А. Поважний*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел. 558-53-88*

Синтезовано кислотно-основні нанокаталізатори на основі фосфорно-вольфрамової та фосфорно-молібденової гетерополікислот з привитими  $\alpha$ -амінокислотами для процесу кислотного гідролізу біомаси у водному середовищі. Вивчено їх фізико-хімічні, структурно-адсорбційні характеристики та каталітичні властивості при гідролізі компонентів біомаси в гідротермальних умовах. Методами ІЧ-спектроскопії встановлено наявність гетерополікислот та амінокислот в структурі новостворених гібридних матеріалів. Методом рентгенофлуоресцентного енергодисперсійного аналізу підтверджено наявність гетерополікислот в структурі отриманих кислотно-основних нанокаталізаторів. Визначено структурно-адсорбційні характеристики синтезованих каталізаторів за допомогою адсорбції парів азоту при температурі рідкого азоту. Питома поверхня зразків на основі фосфорно-вольфрамової кислоти була в межах  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для зразків з фосфорно-молібденовою гетерополікислотою –  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Ізотерми адсорбції–десорбції азоту синтезованих зразків відповідають матеріалам з мезопоруватою структурою з порами розміром 5–6 нм. Синтезовані кислотно-основні нанокаталізатори протестовані на прикладі гідролізу фруктози. Показано, що прививка  $\alpha$ -амінокислот до гетерополікислотних каталізаторів впливає на вихід цільового продукту – 5-гідроксиметилфурфуролу. Його найкращий вихід (28,3 %) було отримано для каталізатора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лізин. Крім того, при використанні каталізаторів з фосфорно-молібденовою гетерополікислотою з'являється велика кількість побічних продуктів реакції.

**Ключові слова:** гетерополікислоти, структури Кеггіна, золь–гель синтез, нанокаталізатор, амінокислота, біомаса

### **Вступ**

В сучасній хімічній промисловості до половини важливих процесів реалізується за технологіями, які є незмінними вже півстоліття. В якості каталізаторів в багатьох процесах широко використовуються мінеральні кислоти [1]. Головними недоліками їх використання є корозія обладнання і складність утилізації відпрацьованих каталізаторів, що негативно впливає на екологію виробництва [2]. Перехід до гетерогенних каталізаторів є найефективнішим шляхом розв'язання цієї проблеми. Проте ще не знайдено ефективних гетерогенних каталізаторів з високою селективністю за м'яких умов перебігу процесів конверсії біомаси.

Перспективним напрямком “зеленої хімії” є використання твердих кислот Бренстеда в якості каталізаторів, зокрема, для кислотного гідролізу цукрів до похідних фурану [3], целюлози до молочної кислоти [4] та глюкози [5]. В роботі [6] з успіхом була використана тверда кислота Бренстеда, яка була введена в структуру мезопоруватого силікагелю золь–гель методом. Останнім часом для реалізації економічно вигідних одностадійних процесів переробки компонентів біомаси стали використовувати біфункціональні кислотно-основні нанокаталізатори на основі гетерополікислот

(ГПК) [7]. Присутність в гетерогенному каталізаторі як сильних кислотних, так і основних центрів, дозволяє одночасне проведення реакцій гідролізу, ізомеризації, дегідратації та навіть етерифікації, що суттєво підвищує ефективність проведення переробки біомаси [8]. Зазвичай біфункціональні кислотно-основні каталізатори для переробки продуктів біомаси синтезують на основі ГПК та амінокислот [9]. Не дивлячись на те, що прямими методами титрування практично неможливо оцінити силу і визначити вміст кислотних та основних центрів в біфункціональних гетерогенних каталізаторах через реакції нейтралізації, їх висока ефективність в одностадійних процесах переробки продуктів біомаси не викликає сумнівів.

Метою роботи є синтез і дослідження характеристик гетерогенних кислотно-основних нанокаталізаторів на основі гетерополікислот та основних  $\alpha$ -амінокислот, а також виявлення впливу різних модифікуючих  $\alpha$ -амінокислот на ефективність процесу гідролізу компонентів біомаси у водному середовищі.

### **1. Матеріали та методи**

#### **1.1 Вихідні реактиви**

В якості реагентів були використані: фруктоза 98 %, “харч” (Україна); фосфорновольфрамова кислота

( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) 99%, “чда” (Росія); фосфорномолібденова кислота ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) 92 %, “ч” (Росія); тетраетоксисилан (TEOS) 98 %, (Aldrich); полі(етиленоксид)-полі(пропіленоксид)-полі(етиленоксид) (Pluronic P-123) MW 5800 (Aldrich); соляна кислота 10 М (Росія); лізин гідрохлорид “чда” (Росія); аргінін “чда”; гістидин гідрохлорид моногідрат “чда”.

### 1.2 Синтез кислотно-основних нанокаталізаторів

Фосфорномолібденосилікатний композит ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ) отримували наступним чином. Наважку Pluronic P-123 (18 г) розчиняли в  $64 \text{ см}^3$  етилового спирту при кімнатній температурі, а наважку TEOS (26 г) розчиняли в  $21 \text{ см}^3$  етилового спирту. В іншій ємності розчиняли  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2,106 г) у  $28 \text{ см}^3$  води. Спиртовий розчин TEOS/ЕтОН і водний розчин  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  по краплях додавали до спиртового розчину Pluronic P-123/ЕтОН за кімнатної температури при постійному перемішуванні.

Кислотність суміші підтримували при  $\text{pH} = 1,2 \pm 0,2$  за допомогою HCl (12 моль/л). Після гомогенізації суміші протягом 3-х год прозорий розчин піддавали гідротермальній обробці при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 48 год; швидкість підйому температури  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Отриманий прозорий водний гель (гідрогель) повільно дегідратували при  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  у вакуумі протягом 24–48 год до повного формування частинок гелю. Висушений гель послідовно прожарювали по 2 год у вакуумі при 80, 100 і  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Продукт відмивали розведеною HCl (0,5 моль/л) при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  тричі. Висушений порошок прожарювали при  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3 год, підіймаючи температуру зі швидкістю  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

Фосфорновольфрамосилікатний композит ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ) отримували наступним чином. Наважку Pluronic P-123 (18 г) розчиняли в  $64 \text{ см}^3$  етилового спирту при кімнатній температурі, а наважку TEOS (26 г) розчиняли в  $21 \text{ см}^3$  етилового спирту. В іншій ємності розчиняли  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (1,918 г) у  $28 \text{ см}^3$  води. Спиртовий розчин TEOS/ЕтОН і водний розчин  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  по краплях додавали до спиртового розчину Pluronic P-123/ЕтОН за кімнатної температури при постійному перемішуванні.

Кислотність суміші підтримували при  $\text{pH} = 1,2 \pm 0,2$  за допомогою HCl (12 моль/л). Після гомогенізації суміші протягом 3-х год прозорий розчин піддавали гідротермальній обробці при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 48 год; швидкість підйому температури  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Отриманий прозорий водний гель (гідрогель) повільно дегідратували при  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  у вакуумі протягом 24–48 год до повного формування частинок гелю. Висушений гель послідовно прожарювали по 2 год у вакуумі при 80, 100 і  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Продукт тричі відмивали розведеною HCl (0,5 моль/л) при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Висушений порошок прожарювали при  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3 год, підіймаючи температуру зі швидкістю  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

Синтез кислотно-основних каталізаторів на основі амінокислот та ГПК здійснювали на основі методик [10, 11] з невеликими змінами. В якості амінокислот

використовували амінокислоти, що містили надлишок аміногруп та проявляли основні властивості – аргінін, гістидин та лізин.

Синтез каталізатора  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /лізин. 1 ммоль гідрохлорид лізину (0,183 г) розчиняли в  $15 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1,825 г) в  $15 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. До розчину лізину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /гістидин. 1 ммоль гідрохлорид гістидину (0,209 г) розчиняли в  $10 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1,825 г) в  $15 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. До розчину гістидину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /аргінін. 1 ммоль аргініну (0,174 г) розчиняли в  $10 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1,825 г) в  $15 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. До розчину аргініну по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /лізин. 0,342 ммоль гідрохлорид лізину (0,062 г) розчиняли в  $5,0 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,342 ммоль 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  (2,5 г) в  $15 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин лізину при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад жовтого кольору відокремлювали та висушували за температури  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 12 год.

Синтез каталізатора 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /гістидин. 0,342 ммоль гідрохлорид гістидину (0,072 г) розчиняли в  $5,0 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,342 ммоль 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  (2,5 г) в  $15 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин гістидину, при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад жовтого кольору відокремлювали та висушували за температури  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 12 год.

Синтез каталізатора 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /аргінін. 0,342 ммоль аргініну (0,060 г) розчиняли в  $5,0 \text{ см}^3$  одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,342 ммоль 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  (2,5 г) в  $15 \text{ см}^3$  одномолярної HCl.

До розчину ГПК по краплях додавали розчин аргініну при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад жовтого кольору відокремлювали та висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

Синтез каталізатора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лізин. 1 ммоль гідрохлорид лізину (0,183 г) розчиняли в 15  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (2,934 г) в 15  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. До розчину лізину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при 60 °C. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /гістидин. 1 ммоль гідрохлорид гістидину (0,209 г) розчиняли в 10  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (2,934 г) в 15  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. До розчину гістидину по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при 60 °C. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /аргінін. 1 ммоль аргініну (0,174 г) розчиняли в 10  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. Окремо розчиняли 1 ммоль  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (2,934 г) в 15  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. До розчину аргініну по краплях додавали розчин ГПК при перемішуванні на магнітній мішалці при 800 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин сушили 12 год при 60 °C. Після висушування осад сформувався у вигляді тонких пластинок.

Синтез каталізатора 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /лізин. 0,217 ммоль гідрохлорид лізину (0,039 г) розчиняли в 5,0  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. Окремо розчиняли 0,217 ммоль 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  (3,0 г) в 15  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин лізину при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриманий розчин ставили на центрифугу при 6000 об/хв. Осад білого кольору висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

Синтез каталізатора 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /гістидин. 0,260 ммоль гідрохлорид гістидину (0,055 г) розчиняли в 5,0  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,260 ммоль 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  (3,0 г) в 15  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин гістидину при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад білого кольору відокремлювали та висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

Синтез каталізатора 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /аргінін.

0,260 ммоль аргініну (0,045 г) розчиняли в 5,0  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. Окремо розмішували 0,260 ммоль 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  (3,0 г) в 15  $\text{cm}^3$  одномолярної HCl. До розчину ГПК по краплях додавали розчин аргініну при перемішуванні на магнітній мішалці при 400 об/хв. Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 4 год. Отриману суміш центрифугували при 6000 об/хв. Осад білого кольору відокремлювали та висушували за температури 60 °C протягом 12 год.

### 3. Методи дослідження

Елементний склад синтезованих каталізаторів досліджений на рентгенофлуоресцентному енергодисперсійному аналізаторі Oxford Instruments X-Supreme 8000 (Oxford, Great Britain).

Структурно-адсорбційні характеристики синтезованих каталізаторів вимірювали на порозиметрі Quantachrome Nova 1200e (Boynton Beach, FL, USA). Перед вимірюванням зразки дегазували при 300 °C у вакуумі протягом 2 год. Ізотерми адсорбції/десорбції реєстрували при -196 °C з використанням  $\text{N}_2$  в якості адсорбату. Питомі поверхні по BET (метод Brunauer Emmette Teller) розраховувалися з області адсорбції ізотерм в діапазоні  $P/P_0 = 0,2-0,4$ . Загальний об'єм та середній діаметр пор, їх розподіл за розмірами були отримані з використанням методу Density Functional Theory (DFT). Об'єми і середні діаметри мікропор були розраховані методом Saito-Foley (SF). Всі розрахунки виконувалися з використанням програмного забезпечення NovaWin v.11.02.

Зразки синтезованих каталізаторів досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Спектри знімали на приладі Shimadzu IRAffinity-1S (Tokyo, Japan) з АТР приставкою Specac GS 10801-B.

### 4. Каталітичні дослідження

Тестування каталітичної активності новостворених кислотно-основних нанокаталізаторів проводили в реакції гідротермальної конверсії фруктози. В товстінні скляні ампули ємністю 7  $\text{cm}^3$  вносили наважки фруктози (0,202 г), додавали 10 % (мольних) нанокаталізаторів та 4,0  $\text{cm}^3$  дистильованої води. Ампули герметично запаювали і поміщали в захищену від випадкового руйнування скляних ампул піч з електричним нагрівом. Перед цим суміш ретельно перемішували. Нагрів зразків здійснювали шляхом поступового підйому температури зі швидкістю 2 °C /хв. Реакцію проводили за температури 120 °C. Зразки витримували при заданій температурі протягом 3 год.

Продукти реакції аналізували на рідинному хроматографі Agilent 1100 LC/MSD SL з ультрафіолетовим детектором і маспектрометричним контролем. Розділення проводили на колонці Rapid Resolution HT Cartige 4,6x30 мм, 1,8-Micron, Zorbx SB-C18. Перед аналізом з реакційної суміші відбирали по 0,5  $\text{cm}^3$  аліквоти. До кожної відібраної порції аліквоти додавали 1  $\text{cm}^3$  метанолу. Суміш обробляли ультразвуком 5 хв.

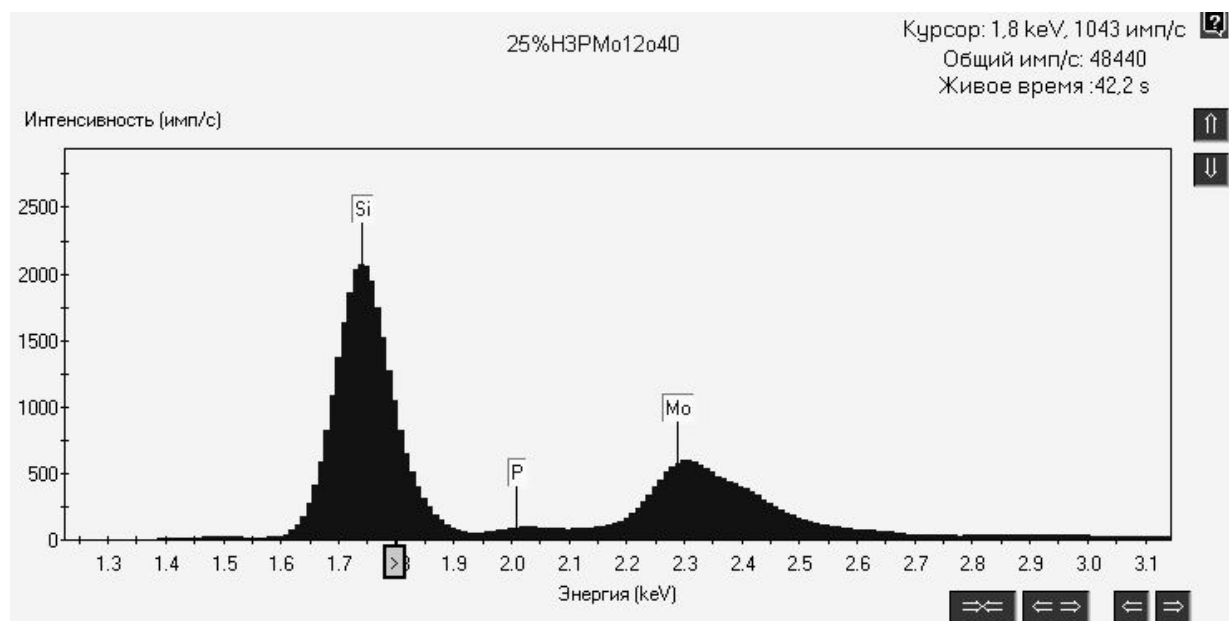


Рис. 1. Елементний аналіз 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

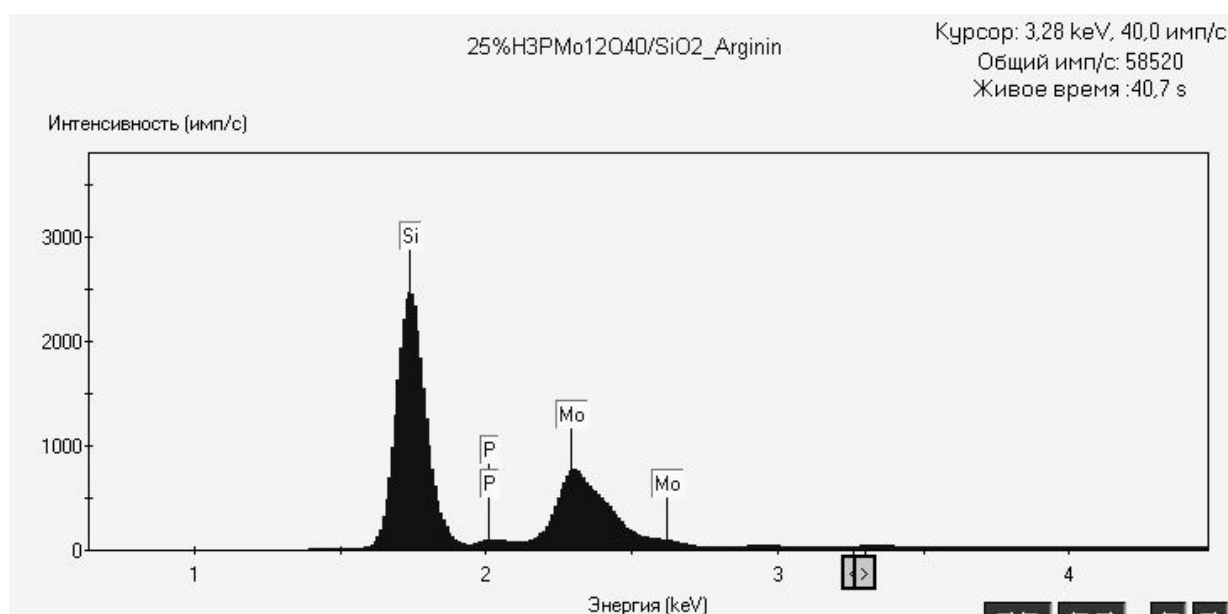


Рис. 2. Елементний аналіз 25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ /аргінін

Після цього проби центрифугували 15 хв при 4000 об/хв. Аналізували верхній шар центрифугату.

Кількісне визначення вмісту 5-гідроксиметилфурфурулу (5-ГМФ) в реакційних сумішах проводили за методом абсолютного стандарту, в якості якого використовували 5-гідроксиметил-2-фуральдегід (99 %, Aldrich) в кожній серії аналізованих продуктів реакції.

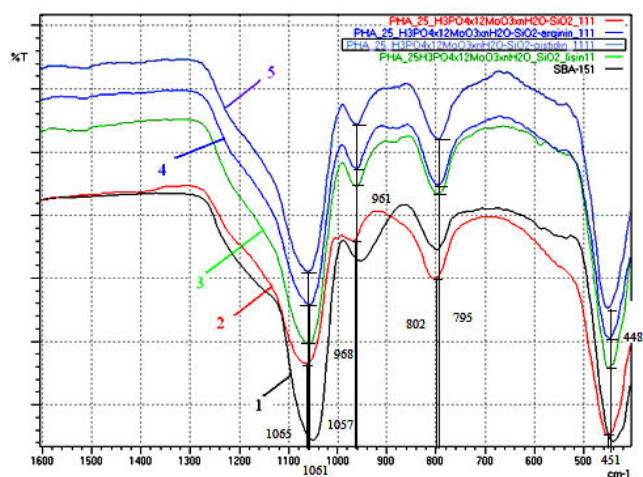
### 5. Результати та обговорення

На рис. 1 та 2 для прикладу наведено рентгенофлюоресцентні спектри відповідно  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  силіка-

тного композиту та каталізатора з привитою амінокислотою.

З наведених даних було видно, що в структурі синтезованих каталізаторів присутня гетерополікислота ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Про це свідчила наявність в зразках поряд з Si таких елементів як Mo та P. Але даний метод не давав змоги виявити наявність амінокислоти.

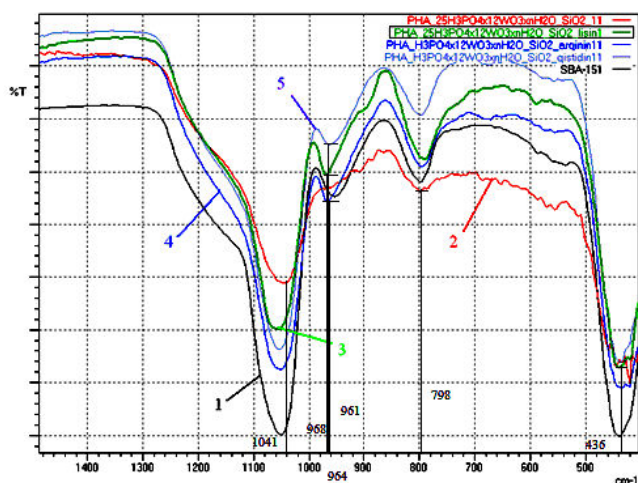
ІЧ-спектри ГПК-модифікованих силікатних матеріалів мали всі специфічні смуги поглинання силікагелю. На рис. 3 наведено ІЧ-спектри гібридного каталізатора



**Рис. 3.** ІЧ-спектри: SiO<sub>2</sub> (SBA-15) (1), 25% H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> (2), 25% H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/лізин (3), 25% H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/аргінін (4), 25% H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/гістидин (5)

25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> (крива 2) у порівнянні з чистим силікатним каркасом (типу SBA-15, крива 1). На цьому рисунку спостерігалось суттєве зміщення всіх смуг поглинання. Так, смуги при 440 см<sup>-1</sup> (Si–O), 798 см<sup>-1</sup> (Si–O), 953 см<sup>-1</sup> (Si–OH), 1049 см<sup>-1</sup> (Si–O–Si) були зміщені в ГПК-модифікованих зразках до 451 см<sup>-1</sup>, 802 см<sup>-1</sup>, 968 см<sup>-1</sup>, 1065 см<sup>-1</sup> відповідно. А для гібридного нанокатализатора 25 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> (рис. 4, криві 1, 2), зміщення смуги спостерігалось до 436 см<sup>-1</sup>, а смуга при 1049 см<sup>-1</sup> (Si–O–Si) спостерігалась при 1041 см<sup>-1</sup>. Але смуга при 953 см<sup>-1</sup> (Si–OH) була відсутня у гібридного нанокатализатора 25 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>. Наведені дані можуть свідчити про те, що відбулася взаємодія ГПК з силікатною основою.

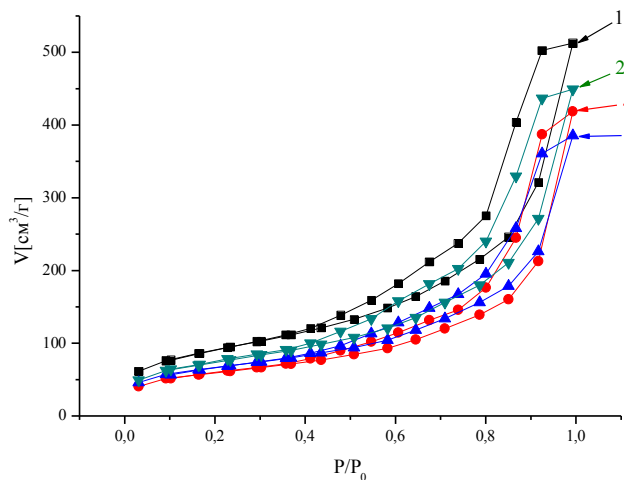
Зміщення смуг поглинання, пов'язаних зі сполученням з амінокислотами (рис. 3, криві 3, 4, 5) у порівнянні з гібридним нанокатализатором 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> (рис. 3, крива 2), бачили на смузі 1065 см<sup>-1</sup>, яка



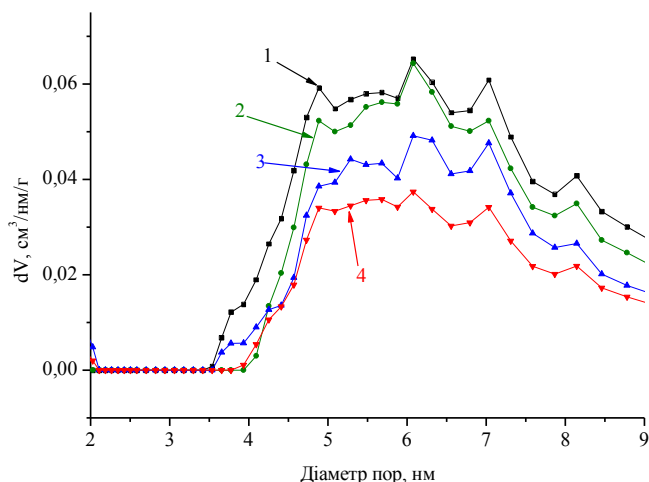
**Рис. 4.** ІЧ-спектри: SiO<sub>2</sub> (SBA-15) (1), 25% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> (2), 25% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/лізин (3), 25% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/аргінін (4), 25% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/гістидин (5)

змістилась до 1061 см<sup>-1</sup> (криві 3,5) та до 1057 см<sup>-1</sup> (крива 4). Також смуга при 968 см<sup>-1</sup> ν<sub>as</sub>(Mo–O<sub>2c</sub>–Mo) змістилась до 961 см<sup>-1</sup> (криві 3, 4, 5), смуга при 802 см<sup>-1</sup> – до 795 см<sup>-1</sup> (криві 3, 4, 5), а смуга при 451 см<sup>-1</sup> – до 448 см<sup>-1</sup> (криві 4, 5).

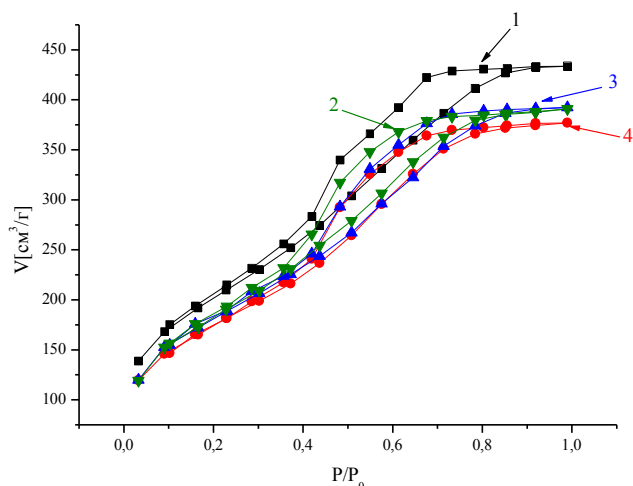
На рис. 4 (криві 2–5) видно суттєве зміщення на двох смугах. Це зміщення смуги поглинання валентних асиметричних коливань зв'язків P–O 1041 см<sup>-1</sup> в широкохвильовий бік спектру приблизно на 16 см<sup>-1</sup> для лізину (крива 3) і на 12 см<sup>-1</sup> для аргініну і гістидину (криві 4, 5), а також зміщення смуги поглинання валентних асиметричних коливань зв'язків (W–O–W) 798 см<sup>-1</sup> (рис. 4, крива 2) приблизно на 4 см<sup>-1</sup> та зміщення смуги δ (O–P–O) 436 см<sup>-1</sup> на 4 см<sup>-1</sup> (крива 3). Причому, на ІЧ-спектрах кислотно-основних нанокатализаторів з'являється нова смуга W=O 968 см<sup>-1</sup>, 964 см<sup>-1</sup>, 961 см<sup>-1</sup> (рис. 4, криві 3, 4), відповідно. Це могло свідчити про деформацію Кеггінівського аніону в структурі кислот-



**Рис. 5.** Ізотерми адсорбції-десорбції азоту новостворених катализаторів: 1 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>, 2 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/лізин, 3 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/гістидин, 4 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/аргінін, 5 – SiO<sub>2</sub> (SBA-15)



**Рис. 6.** Розподіл пор за розмірами, розрахований методом DFT новостворених катализаторів: 1 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>, 2 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/лізин (1:1), 3 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/гістидин (1:1), 4 – 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/аргінін (1:1)

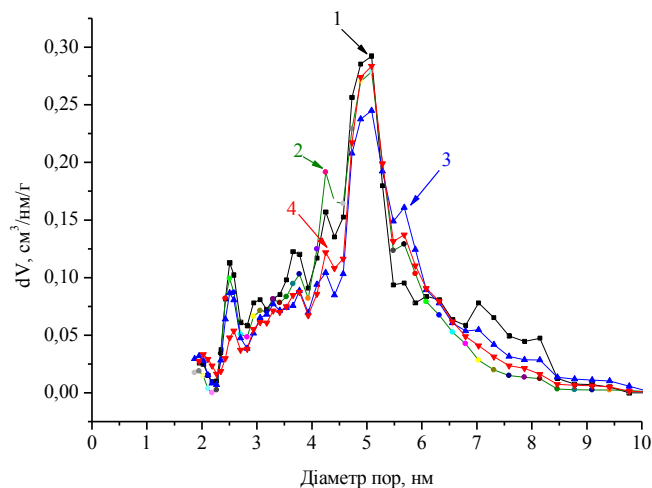


**Рис. 7.** Ізотерми адсорбції-десорбції азоту новостворених катализаторів: 1 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ , 2 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$ , 3 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$ , 4 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$ , 5 –  $\text{SiO}_2$  (SBA-15)

но-основних нанокатализаторів при сполученні з різними амінокислотами.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту кислотно-основних нанокатализаторів в порівнянні з чистим силікагелем типу SBA-15 наведено на рис. 5 та 7.

Такий тип ізотерм з вираженою петлею гістерезису, притаманний речовинам з мезопоруватою структурою. При обробці силікатної основи (SBA-15) фосфорно-молібденовою гетерополікислотою тип ізотерми змінювався (рис. 5), а при додаванні фосфорно-вольфрамової гетерополікислоти (рис. 7) вигляд ізотерми практично залишався незмінним. Всі ізотерми відносяться до IV типу з гістерезисними петлями, які характерні для циліндричних пор. Також видно, що при додаванні різних амінокислот до гібридних нанокатализаторів (25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ , 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ) ізотерми не змінили свій тип. Проте питома поверхня кислотно-основних нанокатализаторів, що була розрахована виходячи з ізотерм адсорбції методом ДФТ, знизилася. Розподіл пор за розмірами для катализаторів з фосфорно-вольфрамовою гетерополікислотою пока-



**Рис. 8.** Розподіл пор за розмірами, розрахований методом DFT новостворених катализаторів: 1 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ , 2 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$  (1:1), 3 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$  (1:1), 4 – 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$  (1:1)

зав наявність мезопор з розміром близько 5 нм, тобто отримано катализатори з нанопоруватою структурою (рис. 8). Для фосфорно-молібденової гетерополікислоти та катализаторів на її основі з'являються пори з розміром близько 6 нм, що теж свідчить про наявність нанопоруватої структури (рис. 6). Дані розрахунків параметрів поруватої структури отриманих катализаторів наведено у табл. 1.

З наведених даних видно (табл. 1), що питома поверхня для гібридного нанокатализатора з фосфорно-вольфрамовою гетерополікислотою в 2,5 рази більша, ніж для фосфорно-молібденової, і близька до поверхні носія (SBA-15). Це може свідчити про те, що фосфорно-молібденова гетерополікислота увійшла в структуру силікатного носія SBA-15 і заповнила структуру гібридного нанокатализатора.

Дані з конверсії фруктози в 5-ГМФ за участю кислотно-основних ГПК нанокатализаторів наведено в табл. 2.

З табл. 2 видно, що кислотно-основні нанокатализатори з чистою фосфорно-вольфрамовою гетерополіки-

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні характеристики кислотно-основних катализаторів

Зразок	Питома поверхня BET, $\text{m}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор, нм	Об'єм мікропор, $\text{cm}^3/\text{г}$	Середній діаметр мікропор, нм
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	668	0,65	5,1	0,32	0,45
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$	619	0,58	5,1	0,29	0,45
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$	596	0,58	5,1	0,28	0,45
25% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$	578	0,56	5,1	0,27	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	294	0,75	6,1	0,14	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{лізин}$	239	0,65	6,1	0,12	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{гістидин}$	208	0,53	6,1	0,1	0,45
25% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2/\text{аргінин}$	186	0,57	6,1	0,09	0,45



Таблиця 2. Конверсія фруктози з використанням кислотно-основних нанокаталізаторів за температури 120 °С

№ п/п	Каталізатор	Вихід 5-ГМФ, %	
		Мольний	Ваговий
1	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /аргінін	8,1	5,7
2	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /аргінін	12,2	8,6
3	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /гістидин	9,2	6,5
4	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /гістидин	12,2	8,6
5	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /лізин	18,6	13,0
6	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /лізин	28,3	19,8
7	25% H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	17,3	12,1
8	25% H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> /лізин	14,7	10,3
9	25% H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> /аргінін	9,0	6,3
10	25% H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> /гістидин	14,1	9,9
11	25% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	23,5	16,4
12	25% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> /лізин	6,6	4,6
13	25% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> /аргінін	6,2	4,3
14	25% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> /гістидин	5,5	3,9

словою у сполученні з амінокислотами мають у 1,5 рази вищу активність, ніж для фосфорно-молібденової гетерополікислоти. Найвищі показники мольного виходу 5-ГМФ показав каталізатор H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/лізин, де вихід складав 28,3 %. Теж саме бачимо і для гібридного нанокаталізатора 25 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>, в порівнянні з 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>. Але при додаванні до гібридного нанокаталізатора 25 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> різних видів амінокислот вихід 5-ГМФ спадав утричі. Це може свідчити про те, що ці кислотно-основні нанокаталізатори за даних умов проведення реакції не ефективні для отримання 5-ГМФ у якості кінцевого продукту. При додаванні до гібридного нанокаталізатора 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> різних амінокислот вихід 5-ГМФ суттєво впав тільки при сполученні з аргініном (25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/аргінін), а при сполученні з лізином (25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/лізин) та гістидином (25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/гістидин) мольний вихід практично не змінився. Проте, для всіх каталізаторів з фосфорно-

молібденовою гетерополікислотою в реакції гідролізу фруктози у великій кількості з'явилися побічні продукти, які можна спостерігати на хроматограмах продуктів реакції. Це може свідчити, що реакція проходила з перетворенням не тільки в один з головних продуктів гідролізу (5-ГМФ), а також в інші корисні сполуки, чи йшли побічні перетворення.

На рис. 9 та 10 наведено хроматограми продуктів гідролізу фруктози ГПК силікатного композиту та композиту з привитою амінокислотою відповідно, де пік з масою 126 відповідає наявності 5-ГМФ у продуктах реакції, а інші піки відповідають побічним продуктам.

#### Висновки

Синтезовано нанокаталізатори з кислотно-основними центрами в структурі на основі ГПК-силікатних каталізаторів та основних α-амінокислот.

Рентгенофлуоресцентним енергодисперсійним аналізом досліджено елементний склад створених наноката-

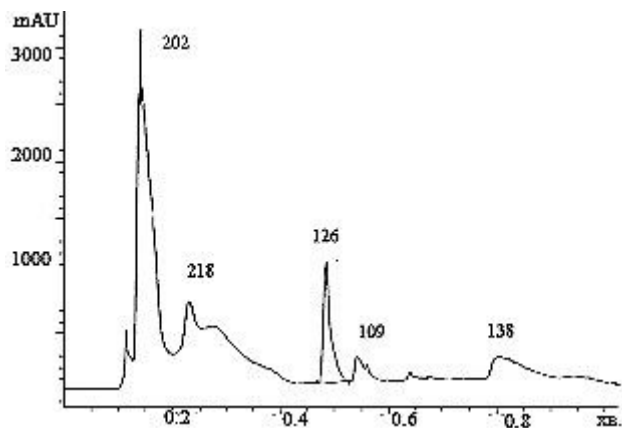


Рис. 9. Хроматограма продуктів гідролізу фруктози при 120 °С з використанням каталізатора 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>

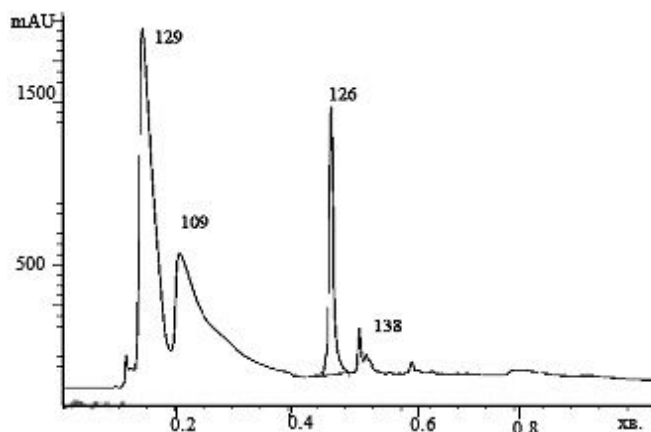


Рис. 10. Хроматограма продуктів гідролізу фруктози при 120 °С з використанням каталізатора 25 % H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>/лізин



талізаторів. Показано наявність гетерополікислот в структурі отриманих каталізаторів.

Структурно-адсорбційні дослідження показали, що всі отримані каталізатори мали мезопорувату структуру. Виявлено, що при додаванні різних амінокислот до гібридних нанокаталізаторів (25 %  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ , 25 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ) ізотерми адсорбції не змінювали свій характер і зразки залишалися мезопоруватими.

Дані ІЧ-спектрометричних досліджень свідчать про взаємодію ГПК з силікатною основою. Виявлено, що в структурі кислотно-основних нанокаталізаторів при сполученні з різними амінокислотами проходила деформація Кетгінівського аніону. Це також може свідчити про взаємодію гібридних нанокаталізаторів з привитими  $\alpha$ -амінокислотами.

Показано, що прививка різних  $\alpha$ -амінокислот до ГПК-каталізаторів по-різному впливає на вихід цільового продукту (5-ГМФ) в реакції гідролізу фруктози. Найкращий вихід 5-ГМФ (28,3 %) було отримано для каталізатора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лізін. Крім того, при використанні каталізаторів з фосфорно-молібденовою гетерополікислотою з'являлася велика кількість побічних продуктів.

*Робота виконана на основі відомчої тематики ІБОНХ НАН України 2.1.10-35 "Нові кислотно-основні нанокаталізатори для процесів гідролізу біомаси у водному середовищі".*

### Література

- Somerville C.R., Bonetta D. *Plants as Factories for Technical Materials // Plant Physiol.* – 2001. – V. 125 – P. 168–171.
- Balat M. *Global Bio-fuel Processing and Production Trends. // Energy Exploration and Exploitation.* – 2009. – V. 29, 4. – P. 153–203.
- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/756.html>.
- Elliott D.C. *Encyclopedia of Energy. Chemicals from Biomass // Battelle Pacific Northwest Division.* – 2003. – P. 177 – 138.
- Talja R.A. *Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols. // Academic dissertation.* 2007. – P. 65.
- Andrew M.A. *Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks / M.A Andrew, T. Frank, and Y. Winnie etc. // Technical report.* – 2000. – P. 44.
- Wettstein S.G. *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels / S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gurbuz, J.A Dumesic // Current Opinion in Chem. Eng.* – 2012. – V. 1. – P. 1–7.
- [http://www.epc.com/fileadmin/inhalt/downloads/pd f2011/Lebensmitteltechnologien\\_Flyer\\_ru.pdf](http://www.epc.com/fileadmin/inhalt/downloads/pd f2011/Lebensmitteltechnologien_Flyer_ru.pdf).
- Werpy T., Petersen G. *Top. Value Added Chemicals From Biomass // Pacific Northwest National Laboratory. National Renewable Energy Laboratory.* – 2004. – Vol. 1. – P. 3 – 38.
- Zhao Q., Wang H., Zheng H. *Acid–base bifunctional HPA nanocatalysts promoting heterogeneous transesterification and esterification reactions// Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P.2204–2209.
- Li H., Govind K., Kotni R. *Direct catalytic transformation of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural with acid–base bifunctional hybrid nanospheres // Energy Conversion and Management.* – 2014. – V. 88. – P. 1245–1251.

### References

- Somerville C.R., Bonetta D. *Plants as Factories for Technical Materials // Plant Physiol.* – 2001. – V. 125 – P. 168–171 [In English].
- Balat M. *Global Bio-fuel Processing and Production Trends. // Energy Exploration and Exploitation.* – 2009. – V. 29, 4. – P. 153–203 [In English].
- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/756.html> [In Russian].
- Elliott D.C. *Encyclopedia of Energy. Chemicals from Biomass // Battelle Pacific Northwest Division.* – 2003. – P. 177 – 138 [In English].
- Talja R.A. *Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols. // Academic dissertation.* 2007. – P. 65 [In English].
- Andrew M.A. *Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks / M.A Andrew, T. Frank, and Y. Winnie etc. // Technical report.* – 2000. – P. 44 [In English].
- Wettstein S.G. *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels / S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gurbuz, J.A Dumesic // Current Opinion in Chem. Eng.* – 2012. – V. 1. – P. 1–7 [In English].
- [http://www.epc.com/fileadmin/inhalt/downloads/pd f2011/Lebensmitteltechnologien\\_Flyer\\_ru.pdf](http://www.epc.com/fileadmin/inhalt/downloads/pd f2011/Lebensmitteltechnologien_Flyer_ru.pdf) [In Russian].
- Werpy T., Petersen G. *Top. Value Added Chemicals From Biomass // Pacific Northwest National Laboratory. National Renewable Energy Laboratory.* – 2004. – Vol. 1. – P. 3 – 38 [In English].
- Zhao Q., Wang H., Zheng H. *Acid–base bifunctional HPA nanocatalysts promoting heterogeneous transesterification and esterification reactions// Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P.2204–2209 [In English].
- Li H., Govind K., Kotni R. *Direct catalytic transformation of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural with acid–base bifunctional hybrid nanospheres // Energy Conversion and Management.* – 2014. – V. 88. – P. 1245–1251 [In English].

## Кислотно-основные нанокатализаторы гидролиза компонентов биомассы в водной среде

*Д.В. Молодой, А.В. Мельничук, В.А. Поважный*

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

Синтезированы кислотно-основные нанокатализаторы на основе фосфорно-вольфрамовой и фосфорно-молибденовой гетерополикислот с привитыми  $\alpha$ -аминокислотами для процесса кислотного гидролиза биомассы в водной среде. Изучены их физико-химические, структурно-адсорбционные характеристики и каталитические свойства при гидролизе компонентов биомассы в гидротермальных условиях. Методами ИК-спектроскопии установлено наличие гетерополикислот и аминокислот в структуре созданных гибридных материалов. Методом рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа подтверждено наличие гетерополикислот в структуре полученных кислотно-основных нанокатализаторов. Определены структурно-адсорбционные характеристики синтезированных катализаторов с помощью адсорбции паров азота при температуре жидкого азота. Удельная поверхность образцов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты была в пределах  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для образцов с фосфорно-молибденовой гетерополикислотой –  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных образцов соответствуют материалам с мезопористой структурой с порами размером 5–6 нм. Синтезированные кислотно-основные нанокатализаторы протестированы на примере гидролиза фруктозы. Показано, что прививка  $\alpha$ -аминокислот к гетерополикислотным катализаторам влияет на выход целевого продукта – 5-гидроксиметилфурфуrolа. Его лучший выход (28,3 %) был получен для катализатора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /лизин. Кроме того, при использовании катализаторов с фосфорно-молибденовой гетерополикислотой появляется большое количество побочных продуктов реакции.

**Ключевые слова:** гетерополикислоты, структуры Кеггина, золь-гель синтез, нанокатализатор, аминокислота, биомасса

## Acid-base nanocatalysts for hydrolysis of biomass components in the aquatic environment

*D.V. Molodyy, O.V. Melnichuk, V.A. Povazhnyi*

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

Acid-base nanocatalysts based on phosphorus-tungsten and phosphorus-molybdenum heteropolyacids with grafted  $\alpha$ -amino acids for the process of acid hydrolysis of biomass in aqueous medium have been synthesized. Their physicochemical, structural-adsorption characteristics and catalytic properties during the hydrolysis of biomass components under hydrothermal conditions have been studied. Using IR spectroscopy, the presence of heteropolyacids and amino acids in the structure of the created hybrid materials has been established. By method of X-ray fluorescent energy dispersive analysis, the presence of heteropolyacids in the structure of the obtained acid-base nanocatalysts has been confirmed. The structural adsorption characteristics of the synthesized catalysts have been determined by adsorption of nitrogen vapors at liquid nitrogen temperature. The specific surface area of samples based on phosphorus-tungsten acid made up  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ , and for samples with phosphorus-molybdenum heteropolyacid –  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . The adsorption-desorption isotherms of nitrogen of the synthesized samples correspond to materials with mesoporous structure with a pore size of 5–6 nm. The synthesized acid-base nanocatalysts have been tested using the example of fructose hydrolysis. It has been shown that grafting of  $\alpha$ -amino acids to heteropolyacids catalysts influences the yield of the target product – 5-hydroxymethyl furfural. The best yield of 5-hydroxymethyl furfural (28.3 %) has been obtained for catalyst  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /lysine. In addition, when using catalysts with phosphorus-molybdenum heteropolyacid, a large amount of reaction by-products is formed.

**Key words:** heteropolyacids, Keggin structures, sol-gel synthesis, nanocatalysts, aminoacid, biomass

Національна академія наук України

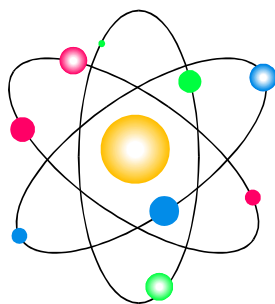


Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії

**XXXIII наукова конференція  
з біоорганічної хімії та нафтохімії**

Присвячується 100-річчю  
Національної академії наук України

16 – 17 травня 2018 р.



**ТЕЗИ**

**Київ**

УДК 631.81:631.895

## Evaluation of the role of organic raw material as part of organo-mineral composition on growth processes and physiological activity of roots of winter wheat

*M.D. Aksilenko, D.S. Kamensky, V.O. Yevdokimenko, V.I. Kashkovsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of organic and petrochemical synthesis*

The thermal method of utilization of urban sewage sludge and plant wastes with high content of active silicon into organo-mineral composition (OMC) was developed for the purpose of recycling phosphorus from the first one mentioned above in order to optimize phosphorus nutrition of plants. It was indicated on the prospects of the compatible application of these components as part of composition preparation in order to mobilize low solubility phosphates, which form the base of the phosphate soil fund. The results of researches with determination of efficiency of use of composition preparations with silicon-based component confirm the positive influence on root formation, absorption capacity of plants to use hard-soluble phosphate of sediment ash. The growth of phosphorus plant uptake rates by up to 85 % for the use of OMC can be explained by the additional absorption of phosphorus by the root system with increased surface area, absorbing activity and accelerated mobilization of absorbed compounds. Such an effect of OMC is very important, especially in the first stage of organogenesis, because plants are in dire need and actively absorb of available phosphate compounds during this period. The way of using non-traditional diverse raw materials sources for the production of agrochemical effective fertilizers is quite justified, especially in the current state of limited resource, economic and agricultural possibilities.

УДК 547.321

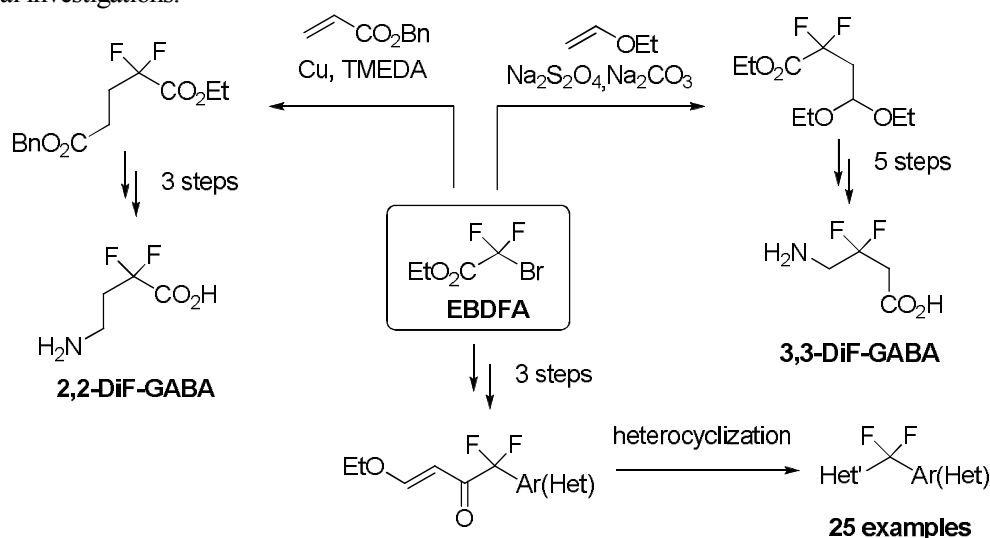
## New fluoro-containing synthons and its using for synthesis of potential bioactive compounds

*M.Ya. Bugera, K.V. Tarasenko, I.S. Kondratov*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of Fine organic chemistry*

Difluoromethylene-containing compounds are of interest to researchers in medical and bioorganic chemistry, thus the development of new effective methods for obtaining them is one of important task fluoroorganic chemistry.

Ethyl bromodifluoroacetate (EBDFA) is a useful starting compound for the preparation of CF<sub>2</sub>-containing substances. Using EBDFA we performed multigram-scale synthesis of 2,2-difluoro- and 3,3-difluoro-analogues of important neurotransmitter  $\gamma$ -aminobutyric acid (GABA). The key stages of synthesis were the addition of EBDFA to benzyl acrylate and ethyl vinyl ether. Also we used EBDFA for preparation of series aryl difluoromethylene ethoxyvinyl ketones. The latter are convenient substrate for different heterocyclizations, which afford new compounds like Ar(Het)-CF<sub>2</sub>-Het' – potential substances for medical investigations.



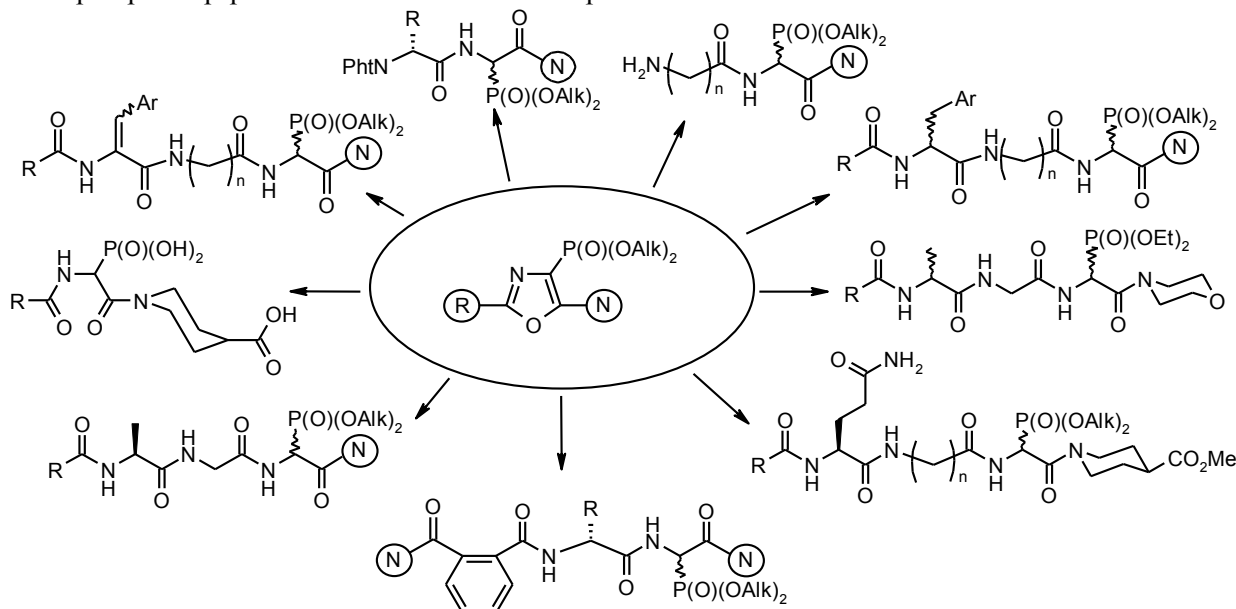
UDC 547.1'1+547.466+547.787

## New phosphono-peptido-mimetics: synthesis and properties

*O.V. Holovchenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of Chemistry of Bioactive Nitrogencontaining Heterocyclic Bases*

New strategy for the synthesis of a variety biologically active derivatives of  $\alpha$ -aminophosphonic acids, phosphorylated peptides and phosphono-peptido-mimetics have been developed.



This method is based on the property of the 4-phosphorylated 5-amino-1,3-oxazole ring to be disclosed in acidic medium. Substances with high vasodilator activity and low toxicity have been founded among the synthesized peptidomimetics.

UDC 661.123;661.682;661.689

## Production of carbide and amorphous silicon dioxide from biodiversity materials

*D.S. Kamenskyy, V.O. Yevdokymenko, T.V. Tkachenko, D.A. Matviychuk,  
V.V. Vakhrin, V.I. Kashkovsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

The widespread use of inorganic compounds of silicon, such as silicon dioxide and carbide, in various industries, still leaves open the question of creating an effective technology for obtaining these high purity materials. One of the promising sources of silicon-containing compounds is rice husk, which in turn belongs to agricultural waste. Annually in Ukraine, it is formed by about 75 thousand tons.

This work aimed to create a flexible technological scheme for the integrated processing of human-made wastes to produce useful products.

An amorphous silicon dioxide has been synthesized. It has the shape in the form of globules of an average size of 250 nm and the content of the main component at 99.9995 %.

The technology of obtaining silicon carbide in the form of particles (average diameter 10–15 microns) of the right form sticks (average length 220–250 microns) and fibre-like structure (diameter of thread 800 nm) is worked out. According to IR spectroscopy, it was found that the formation of carbide from amorphous silicon dioxide, previously obtained from rice husks, begins at a temperature of 1500 °C and above. The X-ray phase analysis confirmed the 100% presence of silicon carbide with a cubic structure with a content of 99.9998 % for the main component.

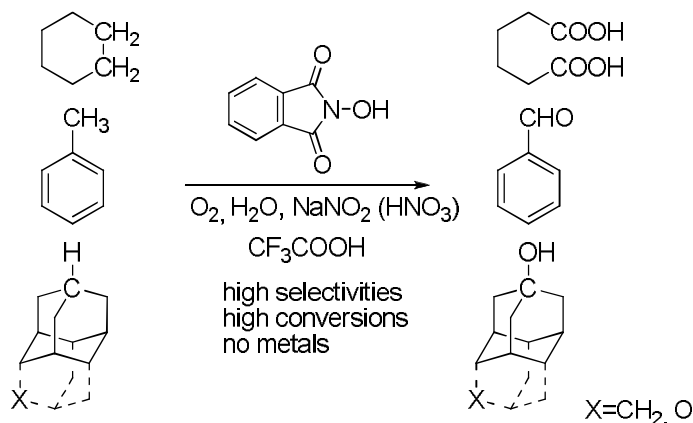
UDK 547.571+547.592.12

## Preparative Aerobic Oxidation with *N*-Hydroxyphthalimide in Trifluoroacetic Acid

*P.A. Gunchenko*<sup>1,2</sup>, *B. Liu*<sup>1</sup>, *H. Chen*<sup>1</sup>, *A.E. Pashenko*<sup>2</sup>, *V.V. Bakhonsky*<sup>2</sup>, *T.S. Zhuk*<sup>2</sup>, *A.A. Fokin*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*School of Chemistry and Material Engineering, Huizhou University, Huizhou, 516007, P.R. China*

<sup>2</sup>*Department of Organic Chemistry, Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute, Peremogy ave. 37, 03056 Kiev, Ukraine*



Partial oxidation of toluene to benzaldehyde represents a formidable challenge both for the laboratory and industry as over-oxidation to benzoic acid dominates already at the moderate conversions of starting material.

We found, that *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a catalyst and  $\text{NaNO}_2$  as promoter in highly polar trifluoroacetic acid at room temperature can selectively oxidize methylarenes to corresponding benzaldehydes under high conversions of starting material. With nitric acid as promoter oxidations of cyclohexane, adamantane, diamantane, and 3-oxadamantane gave, respectively, adipic acid, 1-hydroxyadamantane, 1-hydroxydiamantane, and 9-hydroxy-3-oxadamantane with up to 90 % selectivity.

The density functional theory computations at the M06-2X and B3LYP-D3 levels demonstrate that the polarized transition structure (TS) for the hydrogen abstraction from toluene and benzyl alcohol with highly electrophilic PINO-radical is substantially stabilized by non-covalent interactions ( $\pi$ - $\pi$  stacking). Such additional stabilization is not present in the TS for the H-abstraction from benzaldehyde thus retarding its over-oxidation to benzoic acid.

UDC 577.151.042

## Synthesis and testing the non-peptide inhibitors of furin and investigation of the effect of reactivity environment components on its activity

*V.K. Kibirev*, *T.V. Osadchuk*, *A.V. Semyroz*, *O.V. Shybyryn*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of Physiologically Active Compound Synthesis*

Screening some flavonoids and derivatives of azoles was performed to develop the new non-peptidic inhibitors of human proprotein convertase furin. We found out that these compounds, which did not contain positively charged groups in the molecule, can interact with the enzyme and inactivate it. We carried out synthesis, docking and testing of antifurine activity of some aromatic amidinohydrazone with several amidinohydrazone groups (Am-groups) in the benzene rings. It was shown that the inactivation efficiency of furin by bisamidinohydrazone depends on the position of the Am-groups in the aromatic cycle, hydrophobicity of the linker, which interconnected benzene rings and replacing the hydrogen atom of the Am-group for methyl. The most effective inhibitor of synthesized derivatives ( $K_i \sim 50$  nM) was a compound with three positively charged groups in the molecule.

The influence of the reaction environmental factors (organic solvents and ions) on the furin activity was investigated, and found that  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  (1mM) activated furin, but their affinities in comparison with  $\text{Ca}^{2+}$  were reduced by 18–150 times. The study of the influence on the enzyme of dielectric permeability of the medium, which polarity was changed by adding to the reaction mixture of organic solvents at concentrations of 0–30 %, showed, that the highest stability of furin was observed in DMSO solutions. It decreased in the series of organic solvents: DMSO > dioxane > ethanol > isopropanol > acetone.

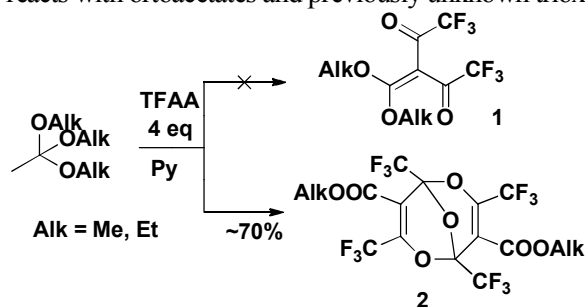
УДК 547.321

## Synthesis and properties polyfluorocontaining enones and its using for potential bioactive compounds preparation

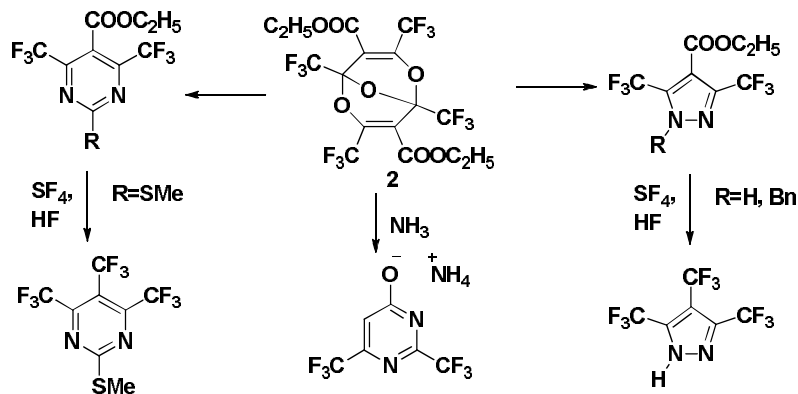
*Yu.I. Zhuk, K.V. Tarasenko, I.I. Gerus*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of Fine organic chemistry*

Structural design of fluorinated synthons among  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketons – enones like **1**, power building blocks for synthesis of fluorocontaining potential bioactive compounds is actual. We have found that the excess of trifluoroacetic anhydride reacts with ortoacetates and previously unknown trioxobicycles **2** were afforded instead of expected enones **1**.



Trioxobicycles **2** are hidden bis-trifluoroacetyl acetates and react easily with ammoniac, hydrazines and ureas with bis-trifluoromethyl containing heterocycles formation. Ester function in some pyrazoles and pyrimidine was transformed into trifluoromethyl group.



UDK 620.952

## Receiving mixed fuel and biochar from biomass wastes

*D.A. Matviychuk, V.A. Yevdokymenko, D.S. Kamensky, T.V. Tkachenko, V.I. Kashkovsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of organic and petrochemical synthesis*

The work is aimed at creating mixed fuels capable of expanding the range of products for the fuel market by attracting into their composition, in addition to the energy potential of plant biomass, the potential of organically produced waste which, when permanently stored and stored, presents an environmental hazard to the environment, namely sieges of municipal wastewater treatment facilities, the utilization of which is a problem, as well as coal dust, which in large quantities accumulates on Heat power station and lignin-sludges of cellulose production.

The resulting samples of mixed fuel are characterized by humidity not exceeding 15 %, ash content up to 8 % and calorific value of 15–21 MJ / kg.

Biogoil was obtained from a variety of biomass (cane, sorrel horse, millet, corn cobs, corn stalks), which was subjected to short-term heat treatment (1–3 min) in an inert nitrogen atmosphere at temperatures from 250 to 400 °C. The solid fuel thus obtained has a calorific value in the range of 21–24 MJ / kg and is characterized by low ash content, which allows it to be used not only for energy generation, for example in metallurgy, but also in industrial production, as a source of carbon.



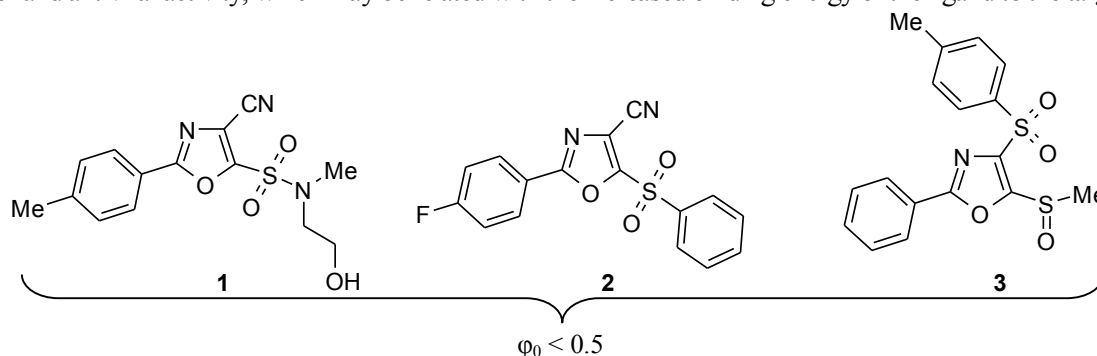
UDC 547.541.521+547.787

## Synthesis, *in vitro* and *in silico* studies of new 4,5-difunctionalized 1,3-oxazole derivatives

*M.V. Kachaeva*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of Chemistry of Bioactive Nitrogencontaining Heterocyclic Bases*

The new 1,3-oxazole derivatives with nitrile or sulfonyl groups in position 4 of oxazole ring, and amino- or mercapto- group, as well as sulfonyl or sulfinyl fragment in the position 5 have been synthesized. The introduction of electron-acceptor groups into the ring position 5: SO<sub>2</sub> (compounds **1** and **2**) and SO (compound **3**) has been shown to increase the antitumor and antiviral activity, which may be related with the increased binding energy of the ligand to the target.



This energy and the mathematical expression of biological activity are proportional to the value of the donor-acceptor parameter  $\varphi_0$  which connected with the relative position of the frontier levels (HOMO, LUMO) in the conjugated systems, and for the oxazole derivatives this value is less than 0.5.

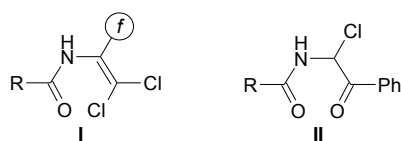
UDC 547.787.1

## Synthesis of new azaheterocycles based on condensation products of carbonic acid amides with chloral or phenylglyoxal

*S.G. Pilyo*

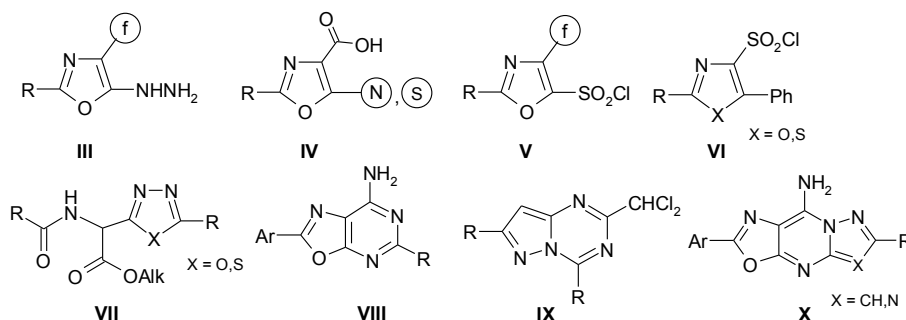
*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of Chemistry of Bioactive Nitrogencontaining Heterocyclic Bases*

Nitrogen-containing heterocycles are the components of most natural and synthetic modern drugs. In order to obtain biologically active nitrogen-containing heterocycles, acyclic reagents – enamides (**I**) and  $\alpha$ -chloralkylamides (**II**) were used as starting compounds.



R = H, Alk, Ar, Het; (f) = CN, C(O)OAlk, Alk = Me, Et.

Thus, on the basis of enamides (**I**), it have been prepared substituted 5-hydrazino-oxazoles (**III**), 4-oxazolecarboxylic acids (**IV**) with N- and S-substituents at the 5th position of oxazole ring, sulfonylchlorides (**V**) and (**VI**), sulfamides on their basis, oxadiazoles and thiadiazoles (**VII**) with amino acid fragment, nitrogen-containing bicyclic and tricyclic condensed systems (**VIII-X**).



The synthesized substances exhibited high biological activity.

UDC 547.854.5+54.057

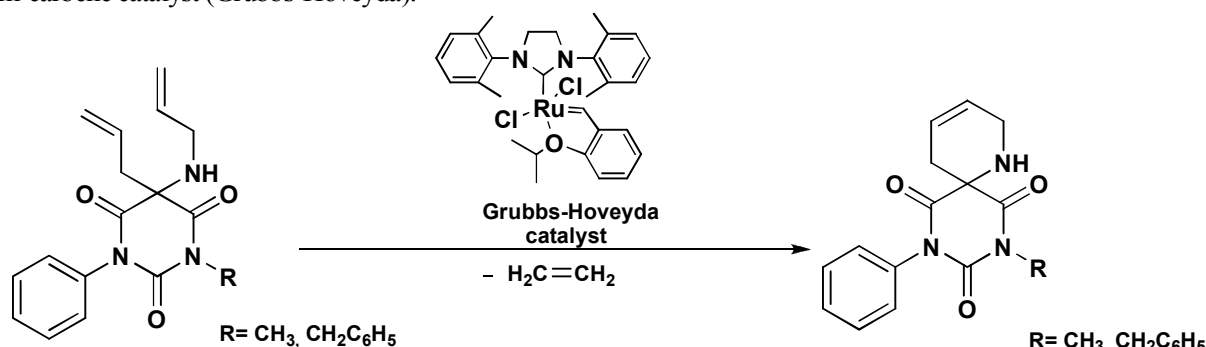
## Synthesis of new derivatives pyrimidintrione by ring-closing metathesis reactions

*N.I. Kobyzhcha, V. M. Holovatiuk, Y.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of organic and petrochemical synthesis*

A large number of 5-spiro-2,4,6-pyrimidintriones derivatives have been reported to possess biological activities that include anti-inflammatory activity, analgesic, antiviral and others.

Herein we want to report a synthesis of new spiro-pyrimidintriones by ring-closing metathesis reactions using a ruthenium-carbene catalyst (Grubbs-Hoveyda).



The chemical structures of the new synthesized compounds and their purity were confirmed by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectral data, mass spectrometry and elemental analysis.

It should be noted that obtained spirocyclic pyrimidintrione derivatives have an unsaturated bond which can be chemically transformed to various functional groups to enhance or impart of biological properties.

UDC 577.1+577.11+577.2+581.1

## Study of the effect of derivatives of pyrimidine on acceleration of the growth and development of pea plants during the vegetation period

*O.I. Shtompel, V.A. Tsygankova*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine  
Department for Chemistry of Bioactive Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds*

An actual problem for the modern agrarian sector is the development of new growth regulators for important agricultural crop – pea (*Pisum sativum* L.) cultivated in different countries around the world. Currently, the growth regulators of natural and synthetic origin are widely used in the agriculture to improve the growth and development of pea plants during the vegetation period and increase their yield. However, the great theoretical and practical interest is the elaboration of new ecologically safe plant growth regulators created on the base of low molecular weight five and six-membered heterocyclic compounds which are known to be used as a herbicides and plant growth regulating substances.

The main aim of our work was to study the stimulating effect of low molecular weight heterocyclic compounds, derivatives of pyrimidine synthesized at the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, on growth and development of pea (*Pisum sativum* L.) cultivar L35/11 middle stalwart bewhiskered during the vegetative period. It was found that the biometric indices of 21-day-old pea seedlings grown on water solution of chemical compounds, derivatives of pyrimidine used at the concentration 10<sup>-8</sup> M exceeded the biometric indices of control plants grown on distilled water in average: at the 13–24 % – by the length of the main root, and at the 12–37 % – by total number of roots. The highest growth stimulating activity revealed the chemical compounds, derivatives of dihydroimidazo[1,2-*c*]pyrimidine, their activity was differentiated depending on the substituents in their chemical structure. Obviously, that the high growth regulating activity of the investigated chemical compounds, derivatives of pyrimidine is explained by their auxin-like and cytokinin-like stimulating action on the plant cell enlargement, proliferation and differentiation, which are the main processes of plant growth and development.

The obtained results confirmed the possibility of the application in the agricultural practice of derivatives of pyrimidine used at the concentration 10<sup>-8</sup> M to improve the growth and development of pea (*Pisum sativum* L.) cultivar L35/11 middle stalwart bewhiskered during the vegetation period.

UDC 544.433.3+547.21

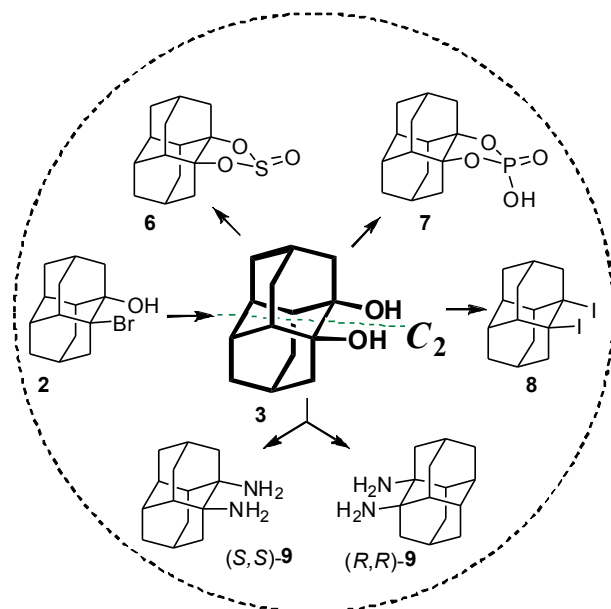
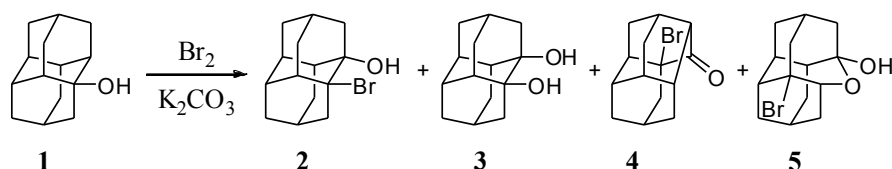
## Preparation of novel diamantane derivatives via retro-barbier fragmentations

A.E. Pashenko

Igor Sikorskiy Kyiv Polytechnic Institute,  
37, Pobeda Ave, 03056 Kiev, Ukraine; 096 165-37-74,  
e-mail: alev.pashenko@gmail.com

Functionalized diamondoids provide exceptional combination of valued properties for the preparation of new building blocks and construction of new materials due to their multivalency, topological rigidity, chemical stability, and size/shape-particle control.

We present a simple and general route to previously unavailable vicinal diamondoid bis-derivatives based on the retro-Barbier fragmentation of readily available 1-hydroxydiamantane (**1**) followed by cage reconstruction[1]. The reaction of **1** with bromine in chloroform in presence of potassium carbonate gives 1-hydroxy-2-bromodiamantane (**2**) as the main product together with minor amounts of dihydroxydiamantane (**3**), bromoprotodiamantanone (**4**), and bromooxahomodiamantanol (**5**).



Compounds **2** and **3** display distinct reactivity and we were able to prepare a series of 1,2-disubstituted diamantanes (**6–9**). The  $C_2$ -symmetric 1,2-diaminodiamantane (**9**), which may be viewed as analogue of conformationally-flexible 1,2-diaminocyclohexane – was separated to *S,S*-**9** and *R,R*-**9** enantiomeric forms with *ees* > 97%.

The 1,2-substituted diamantanes thus obtained are attractive for various applications, particularly as chiral auxiliaries for asymmetric synthesis and components of metal-based antitumor agents. The extension of this reaction towards the bridge tertiary hydroxydiamantanes have also shown to be promising strategy for the synthesis of stable diamantane cage fragmentation products. The latter are viewed as versatile precursors of currently inaccessible heterodiamondoids.

1. Fokin, A.; Pashenko, A.; Bakhonsky, V.; Zhuk, T.; Chernish, L.; Gunchenko, P.; Kushko, A.; Becker, J.; Wende, R.; Schreiner, P., *Synthesis*, 2017. **49** (09): p. 2003–2008.

## Synthesis of new thiodiazepine derivatives of isoxazoles by ring- closing metathesis reactions

*O.V. Pavliuk, Y.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky*

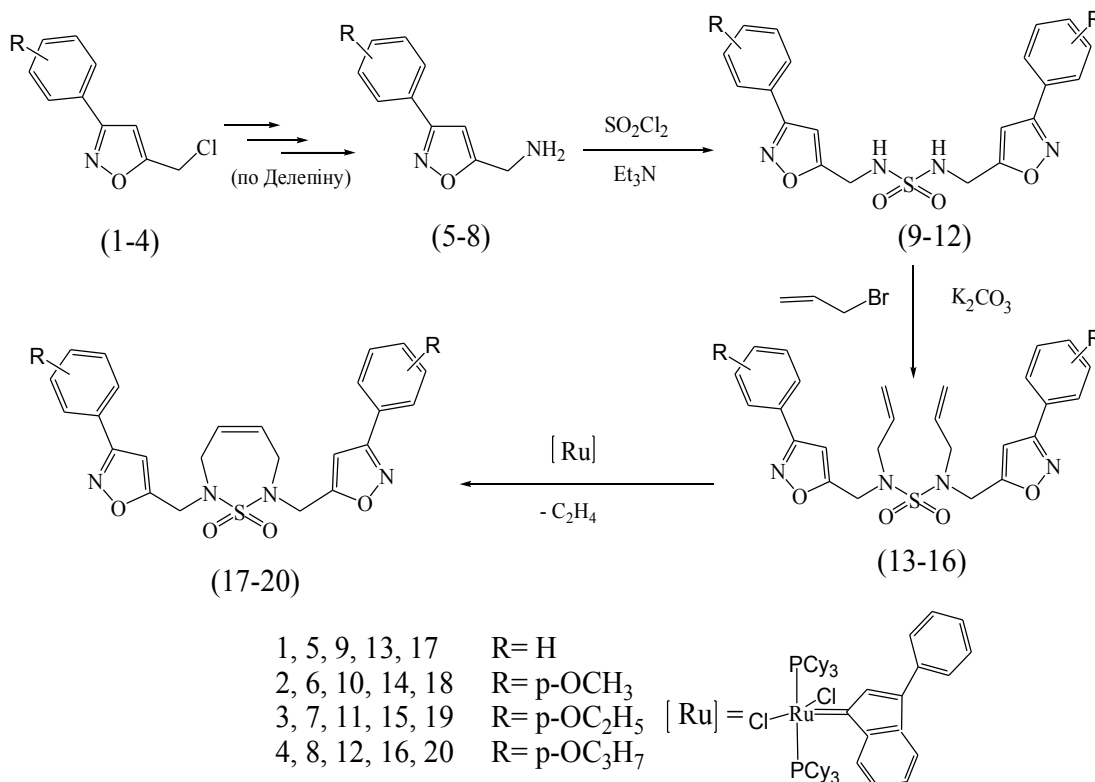
*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Department of organic and petrochemical synthesis*

Sulfonylamides are one of the important classes of bacteriostatic antibiotics that are widely used in medicine. Cyclic sulfanilamides are very promising from the standpoint of bioactivity. Thus, in particular, HIV-proteinase inhibitors were found among thiodiazepine derivatives.

On the other hand, there are considerable interest in derivatives of thiodiazepines in which there are isoxazole substituents, since this fragment is present in many molecules of biologically active substances, and those formed as a result of ring-closing metathesis reactions of the N, N' disubstituted derivatives of thiodiazepines, open up wide possibilities for further functionalization by double bonding of different pharmacophore groups.

In order to study the possibilities of obtaining such derivatives and develop methods for their synthesis, we have worked out a convenient way of obtaining a number of amines of the isoxazole series (5–8) by the Delepin reaction.

By this way of interaction of the latter with sulfonyl chloride in dichloromethane at a temperature of about 0 °C, corresponding sulfodiamides of the isoxazole series (9–12) were obtained in 66–76 % yields. Diallyl derivatives (13–16) were obtained by alkylation of the corresponding sulfodiamides (9–12) with allyl bromide in solutions of DMF in the presence of 2.5 eq. potassium carbonate at a temperature of 75–80 °C. Diallyl derivatives (13–16) were obtained in 73–81 % yields.



Ring- closing metathesis reactions of the derivative (13–16) were carried out in solutions of dry degassed dichloromethane in the atmosphere of dry argon at a temperature of 25–30 °C for 8–10 hours using a ruthenium-carbene catalyst ([Ru]) synthesized by us. Targeted isoxazole-containing thiodiazepines (17–20) were obtained in 74–85 % yields. The structure of all new compounds is confirmed by the data of elemental analysis and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectra.

Thus, a convenient way of obtaining sulfodiamides of the isoxazole series was worked out, and a number of new potentially biologically active isoxazole derivatives of thiodiazepines were synthesized for the first time by ring- closing metathesis reactions.

UDC 662.756.3+547.264+66.095.134

## Peculiarity of alkali transesterification of oil by butanol-1 and products separation

S.O. Zubenko

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

Synthesis of fatty acids butyl esters (FABE) by transesterification of triglycerides on KOH leads to yields no higher than 80–85 % and isn't followed by separation of products into glycerol and ester layers. It can be due to formation of reverse micelles, consisting of hydrophilic glycerol/water core surrounded by soap and monoglyceride molecules. Such type of colloid system is characterized by very high stability.

Using of self-prepared anhydrous solution of potassium butoxide in butanol eliminates the saponification process and leads to high FABE yields (90–95 %) and spontaneous glycerol separation. It is due to much less stability of system, containing micelles formed by glycerol surrounded only by monoglyceride molecules.

The yield of FABE continues to rise also throughout 24 hours of settling of reaction products, attended with glycerol separation. Glycerol layer collects alkali catalyst from reaction mixture. About 50 % of catalyst transfers to glycerol layer at first 12 minutes of reaction. At the same period of time increasing of FABE yield and growth of glycerol layer amount slow down sufficiently. Glycerol settled within 24 hours collects additional 20–30 % of catalyst to provide its amount in ester layer at range 20–30 % from loaded.

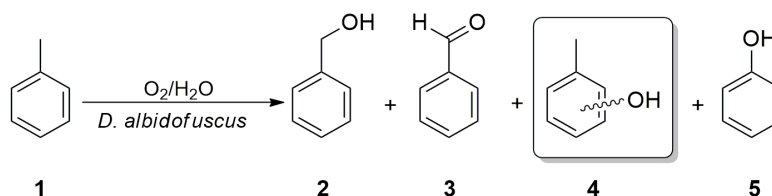
IR-spectra of settle glycerol layer is identical to IR-spectra of pure glycerol, which proofs soap, glycerides and ester absence. Chromatographic analyses show 78 % of glycerol, 2 % of butanol and trace amount of FABE. The counted quantity of potassium glyceroxide is about 20 %, due to potassium amount is 6.4 %. Potassium glyceroxide has poor solubility in non-polar reaction media, and mixture of glycerol and glyceroxide forms glycerol-glyceroxide layer.

УДК 547.571+547.592.12

## Transformation of aromatic derivatives catalyzed by basidiomycetous enzymes

T.S. Zhuk<sup>1,2</sup>, K.D. Butova<sup>2</sup>, V.I. Vorobyova<sup>2</sup>, H. Zorn<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute of Food Chemistry and Food Biotechnology, Justus-Liebig University, Giessen, Germany,<sup>2</sup>Igor Sikorskiy Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine

One of the key requirements of modern industrial organic chemistry is environmental safety. The most successful examples of environmental-friendly transformations are natural processes that continuously proceed in all organisms with the participation of biocatalysts, namely enzymes, and are characterized not only by exceptional safety and balance, but also by extraordinary efficiency under normal conditions. Among the diversity of biocatalysts, special attention is focused on the enzymes of basidiomycota, which are capable to decompose complex biopolymers, in particular lignin, and utilize it as a source of energy. Recently, we have discovered the potential of the above-mentioned enzymes for selective aerobic CH-oxidation of alkanes, the most complex objects in organic synthesis, utilizing the basidiomycetous fungus *D. albidofuscus* [1]. The next stage of the study was the oxidation of toluene under the developed conditions.



In the reaction medium, oxidation products of the methyl group, namely benzyl alcohol and benzaldehyde, as well as a mixture of cresols and phenol, were detected. The formation of the last product is unexpected, and the possible ways of its formation under these conditions are currently being investigated.

1. Zhuk, T. S.; Goldmann, M.; Hofmann, J.; Pohl, J. C. S.; Zorn, H., Preparative aerobic oxidations with basidiomycetous enzymes: CH-functionalization of adamantane. *J. Molec. Catal. B* **2015**, *122*, 87–92.

УДК 665.372 + 665.765

## Metallurgical antifriction grease on basis of the transformed product of phosphatide concentrate

*O.I. Safronov, O.O. Papeikin, I.O. Venher, L.Yu. Bodachivska*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
e-mail: safronov-o@yandex.ru*

Phosphatide concentrate is a by-product of vegetable oil production, with no clear ways to conversion it or use it. On the other hand, metallurgical greases are produced in our country in an insufficient quantity, have an oil base, which entails a number of resource and environmental problems. In this regard, the main focus of the study was to develop a method for the use of phosphatide concentrate as a raw material for the production of metallurgical greases, as well as to compare the properties of the resulting substances with known industrial products with a view to their replacement.

The proposed method includes the amidation of a phosphatide concentrate from oxyethylene ethylenediamine at a temperature of 170–180 °C. for 5–6 hours with the release of the product. In the second step, the necessary components were added to the resulting product, carbonatation was performed, and the prepared grease was produce. The process of carbonatation is quite widely known in the literature, so we took two of the most common methods and obtained samples of metallurgical greases.

Today, the most common metallurgical greases are complex lithium and complex calcium greases, for this reason they were used as a comparison.

Name of indicator, unit of measure	Test method	Complex Li grease	Complex Ca grease	Obtained greases	
				Prototype 1	Prototype 2
Dropping point, °C	GOST 6793	> 230	> 230	> 250	> 250
Penetration at 25 °C (worked 60 strokes ), mm·10 <sup>-1</sup>	GOST 5346	330	263	294	285
Ultimate strength at 20 °C, Pa	GOST 7143	240	200	325	345
Shell Roll Stability (60 °C, 6 h). Failure index, (Kφ), %	ASTM D1831, (mod. UkrNDINP “MASMA”)	96,9	84,8	60,0	52,1
Tribological characteristics on FBM: – critical load, N – welding load, N	GOST 9490	921 1646	1039 2323	1646 2546	1646 2938
Water-washout (79 °C, 1 h), %	ASTM D1264	1,0	7,5	2,7	2,5
Increase acid number (150 °C, 10 h), mg KOH/g	GOST 5734	1,20	1,65	0	0
Protective properties under dynamic conditions. Corrosion rate, mm/year	UkrNDINP “MASMA” “Dinacorrotest”	3,9×10 <sup>-4</sup>	9,3×10 <sup>-4</sup>	3,4×10 <sup>-4</sup>	3,5×10 <sup>-4</sup>

Test results indicate the possibility of using phosphatide concentrate as a raw material for the production of metallurgical greases to replace existing commercial products.

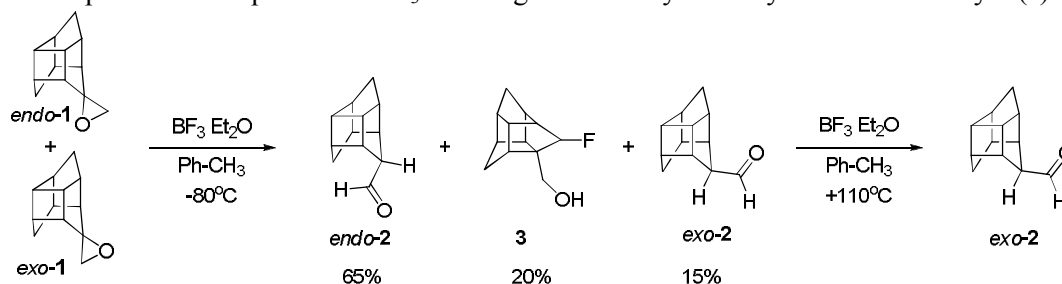
UDC 547.422.02+547.412.722+547.597

## $C_5$ -trishomocubane-based epoxides transformations induced by $BF_3 \cdot Et_2O$

*A.V. Gaidai, M.V. Bondarchuk, O.Yu. Nosovska, I.A. Levandovskiy, A.A. Fokin*

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",  
37, Prosp. Peremohy, 03056 Kyiv, Ukraine; laba123@bigmir.net

It was found that epoxy-derivatives **1**, based on pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane ( $C_5$ -trishomocubane) hydrocarbon cage, in presence of  $BF_3$  etherate at  $-80^\circ C$  isomerized to the kinetical mixture of products with *endo*- $C_5$ -trishomocubyl-8-carbaldehyde as major component. At the same time, in these conditions, a significant amount of  $D_3$ -trishomocubane fluoroalcohol **3** is formed, whose structure was determined by NMR and X-Ray analysis. Mixture obtained in abovementioned conditions at elevated temperatures in the presence of  $BF_3$  etherate gives thermodynamically favored *exo*-aldehyde (**2**) exclusively.



Although 1,2-fluoroalcohols are common byproducts in rearrangement reactions of epoxides in the presence of  $BF_3$  etherate, in very few cases formation of 1,3-fluoroalcohols is mentioned. Transformation of **3** into *exo*-**2** is the first case of more stable  $D_3$ -trishomocubane hydrocarbon cage isomerization to less favorable  $C_5$ -trishomocubane. The result of established quantum-chemical calculations shows an existence of common zwitter-ionic intermediate for all the products of reaction (aldehydes **2** and fluoroalcohol **3**). However, calculated activation barrier of reverse aldehyde to zwitter-ion transformation was high enough for explanation of thermodynamical product (*exo*-**2**) formation.

UDC 621.351

## Carbon carriers obtained by the method of template synthesis as the basis of catalytic systems

*O.V. Melnichuk*

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Tel: (044) 573-25-52; [melnichuk@bpci.kiev.ua](mailto:melnichuk@bpci.kiev.ua)

In recent decades the nanostructured carbon materials have been intensively developed and studied. Some of them have already been introduced into production. Nanoporous carbon adsorbents have been received by method of template synthesis, using commercial silica gel SG-60 which is now widely used in biochemistry as a template. Methods of chemical modification of surface of nanoporous carbon adsorbents by precursors of various nature have been developed. It has been shown that after chemical modification of the surface, the latter is very highly specific and the synthesized carbon adsorbents, by others parameters, completely meet requirements of biochemists to such type of materials. Highly effective methods of mono- and polylayer modification of the high-porous nanostructured carbon materials that enable preparation of highly effective adsorbents, catalysts and other materials to be applied in modern biochemistry, biotechnology, pharmacology and liquid chromatography have been developed. Chemical modification of surface of nanostructured carbon materials by organic polylayers confers the necessary specificity to the material surface with preservation of high values of the surface activity. Content and thermo stability of carbon materials functional groups have been studied depending on conditions of their oxidation on the surface of nanoporous materials with friable and compact structure of carbon framework, active carbon on synthetic and natural base and the nonporous colloidal graphite. Calculation of activation energy of oxides thermal destruction on the carbon surface with carbon dioxide emission has been carried out by Cvetanovic method. Thermogravimetric studies of nanoporous carbon materials have been carried out. The main purpose of thermogravimetric studies of the synthesized and initial samples of nanoporous carbon materials was to establish of their thermal stability and, if possible, to obtain mathematical relationships that describe them.



## Фотодеградація бензолу у водному розчині на допованому нітрогеном $\text{TiO}_2$ , нанесеному на силікагель

О.В. Санжак, Д.В. Браженик, Ф.А. Азімов, В.О. Зажигалов

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13;  
E-mail: Sanzhakalena@bigmir.net

Процес фотокаталітичної деструкції бензолу досліджували на серії  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторів. Синтез зразків проводили методом одностадійного нанесення  $\text{TiO}_2$  з використанням  $\text{TiCl}_4$  та сечовини на поверхню силікагелю марки КСГС. Було досліджено вплив температурної обробки (300–600 °С) на властивості отриманих зразків. Фізико-хімічними методами встановлено утворення на поверхні носія нанорозмірного шару нітрогеновмісного оксиду титану. Показано, що синтезовані нанесені зразки проявляють фотокаталітичну активність в деградації бензолу при опроміненні видимим світлом, на відміну від масивного оксиду титану, який є неактивним в цьому діапазоні. Встановлено залежність фотоактивності зразків від температури їх термообробки. Високу активність відмічено для зразка, прожареного при 500 °С. Підвищення температури термічної обробки до 600 °С веде до зниження активності синтезованих зразків, що може бути пов'язано як зі зменшенням кількості нітрогену в матриці оксиду титану, так і з агломерацією частинок оксиду та його частковим переходом в неактивний в фотопроцесах рутил.

**Ключові слова:**  $\text{N-TiO}_2$ , силікагель, бензол, фотокаталітична деструкція, допування

### Вступ

Однією з важливих проблем сьогодення є очищення стічних і промислових вод. Промислові стоки можуть містити практично всі існуючі хімічні речовини: важкі метали, феноли, формальдегіди, органічні розчинники (ксилол, бензол, толуол). Фотокаталітичне окиснення є однією з найбільш екологічно чистих технологій переробки органічних токсичних забруднюючих речовин безпосередньо під дією сонячного опромінення.

Відомо, що  $\text{TiO}_2$  є одним з ефективних фотокаталізаторів для деструкції екологічно небезпечних речовин. Він демонструє високу фотокаталітичну активність, стабільні хімічні властивості і має відносно низьку вартість [1]. Основним недоліком цього каталізатора є поглинання лише в УФ зоні спектру, яка складає менше 5 % всього сонячного випромінювання [2], що значно звужує його практичне використання. Для підвищення його ефективності у видимій області спектру, одним з перших, було запропоновано його допування катіонами перехідних металів [3, 4], але основними недоліками отриманих матеріалів були їх низька термічна стабільність та схильність до формування центрів рекомбінації носіїв заряду [5]. Після публікації роботи [6], значну увагу привернула перспектива допування діоксиду титану атомами неметалів (зокрема такими як N [7], C [8], S [9], P [10] та F [11]). Серед цих домішок нітроген вважається найбільш ефективним

допантом завдяки тому, що має близький до кисню розмір, здатність утворювати метастабільні центри  $A\dot{X}$  та малу енергію іонізації [12].

З іншого боку, при фотокаталізі під дією опромінення знаходиться лише зовнішня поверхня каталізатора, тому масивний каталізатор фактично відіграє роль носія. Виходячи з цього, перспективним є створення нанесених систем, на поверхні яких знаходиться фотоактивна фаза, а як носії можуть бути використані механічно міцні гранули та пласкі профільні композити. Використання нанесених каталізаторів дає можливість збільшити їх робочу поверхню, в першу чергу зовнішню поверхню, на яку потрапляє випромінювання, підвищити їх термічну і механічну стійкість та полегшити їх видалення з реакційної суміші.

У даній роботі реалізовано одностадійний синтез нітрогеновмісного діоксиду титану, нанесеного на силікагель, та досліджено його каталітичну активність в реакції фотодеструкції бензолу.

### Матеріали та методи

Як оксидний носій використовували силікагель марки КСГМ ( $S_{num} = 530 \text{ м}^2/\text{г}$ ) з діаметром гранул 1–3 мм, попередньо оброблений в розчині  $\text{HNO}_3$  та промитий 3 рази дистильованою водою. В колбі (на льодяній бані) змішували 2 мл  $\text{TiCl}_4$  (5,6 М) з 40 мл насиченого розчину сечовини (при одержанні зразка  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  сечовину не додавали) та при постійному перемішуванні додавали 50 г силікагелю (теоретична кількість діокси-

Таблиця 1. Структурно-сорбційні характеристики синтезованих зразків

Зразок	$S_{\text{пгг}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{сум}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мікро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$R_{\text{пор}}, \text{ нм}$
SiO <sub>2</sub>	530	0,46	0,41	0,02	1,68
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	488	0,39	0,36	0,02	1,62
N-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 400	470	0,35	0,33	0,02	1,61
N-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 500	478	0,41	0,38	0,02	1,71
N-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 600	498	0,45	0,40	0,02	1,80

ду титану становить близько 0,9 ваг. %). Після перемішування протягом 1 год зразки сушили при 90 °С та прожарювали на повітрі при 400–600 °С впродовж 3 год. (Символ при зразку визначає температуру його попередньої обробки).

Властивості синтезованих зразків досліджували з використанням ІЧ-спектроскопії, низькотемпературної адсорбції нітрогену та спектроскопії в УФ та видимій області. ІЧ-ФП спектри реєстрували при кімнатній температурі в атмосфері повітря на спектрометрі Spectrum One (Perkin Elmer) в діапазоні 4500–400 см<sup>-1</sup> в режимі пропускання (масове співвідношення зразок/КBr = 1:20). Ізотерми адсорбції–десорбції азоту при 77 К одержано з використанням приладу NOVA-2200e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome Corp., США). За даними адсорбції методом BET та з кривих десорбції за методом ВІН розраховано питому поверхню та розподіл пор за розмірами. Для дослідження оптичних властивостей зразків використовували спектроскопію в УФ та видимій області (UV-2450 Shimadzu). В зв'язку з тим, що діоксид титану є непрямим напівпровідником [13], ширину забороненої зони зразків оцінювали по дотичним лініям на графіку, побудованому в координатах модифікованої функції Кубелки-Мунка та довжини випромінювання. В цьому випадку оціночний розрахунок можна зробити, використовуючи рівняння  $E_g = hc/\lambda$ , де  $h$  – стала Планка,  $c$  – швидкість світла та  $\lambda$  – довжина хвилі червоного зсуву.

Морфологія поверхні зразків досліджена методом скануючої електронної мікроскопії на приладі JSM-6490 при попередньому напиленні на поверхню зразків наночастинок золота.

Дослідження складу поверхні методом рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФЕС) проводили на спектрометрі, обладнаному напівсферичним аналізатором (SES R 4000, GammaData Scienta) та відкаліброваному згідно з ISO 15472:2001 (ІКФХП ПАН, м. Краків, Польща). Для збудження зразка застосовували анод з магнію, з енергією K<sub>a</sub>-лінії 1253,6 еВ. Спектри калібрували по лінії C 1s-електронів з енергією зв'язку електронів 285 еВ. Спектри було проаналізовано та обчислено за допомогою програмного забезпечення CasaXPS 2.3.10. Фон апроксимували за алгоритмом Ширлі, а детальні спектри описували за допомогою функції Фойта.

Активність синтезованих зразків була досліджена в

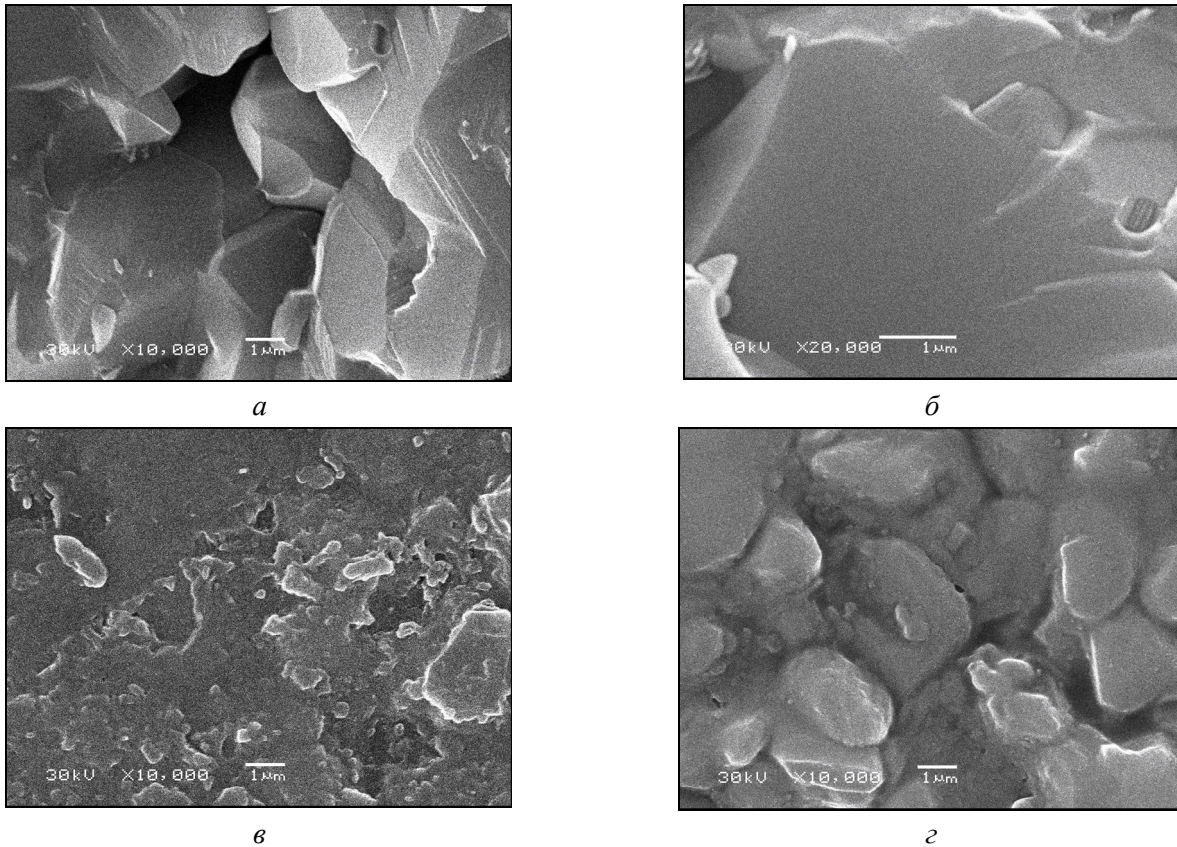
реакції фотодеструкції водних розчинів бензолу (50 ГДК). Аналіз вмісту бензолу у вихідній суміші та після проведення фотокаталітичної реакції проводили на газовому хроматографі SelmiChrom-1, обладнаному ПД. Для аналізу використовували метрову колонку, заповнену Porapak-Q, яка дозволяє аналізувати не лише бензол, але й інші органічні продукти його окиснення.

Для досліджень фотокаталітичної активності було сконструйовано експериментальну установку з декількох послідовно з'єднаних кварцових трубок, які було заповнено каталізатором. Сумарна кількість каталізатора у реакційних трубках становила 15 г. Ці кварцові трубки розміщували по периметру, біля стінок циліндричного реактору, в центрі якого було джерело опромінення, в якості яких використовували 125 Вт ртутну або 70 Вт натрієву лампи високого тиску, вертикально розміщені в кварцовому проточному холодильнику. Для досягнення сорбційної рівноваги усі зразки витримували у темряві при подачі робочого розчину впродовж 60 хв. Циркуляцію робочого розчину (бензол–вода) у реакторі (кварцових трубках з каталізатором) та охолодження холодильника здійснювали за допомогою перистальтичного насоса з паралельними каналами.

#### Результати та їх обговорення

Результати дослідження структурно-сорбційних параметрів синтезованих зразків наведено у табл. 1. З наведених даних видно, що нанесення на поверхню силікагелю як чистого, так і нітрогенвмісного TiO<sub>2</sub> та його обробка при різних температурах практично не впливають на структурно-сорбційні властивості носія. Незначне зменшення значення питомої поверхні, об'єму пор та їх середнього радіуса ( $R_{\text{пор}}$ ), у порівнянні з вихідним носієм, може бути пов'язано з тим, що нанесений активний компонент лише частково покриває макро та мезопори, звужуючи їх. Таким чином, одержані результати показують, що основна маса активного компонента знаходиться на зовнішній поверхні носія.

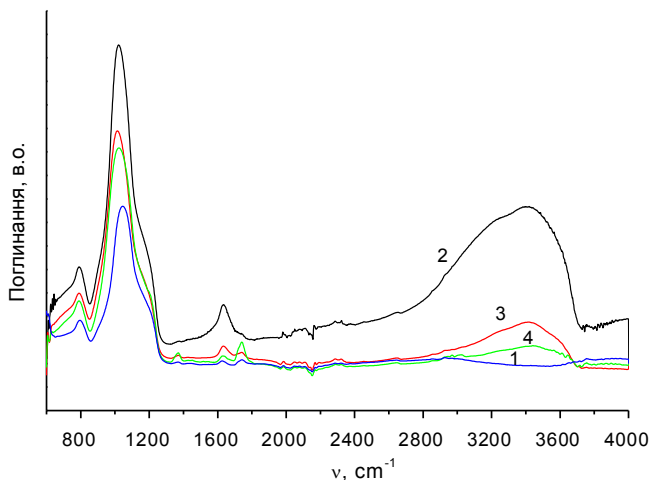
Покриття поверхні носія активним компонентом демонструють також дані, одержані методом СЕМ (рис. 1). Як можна побачити, поверхня вихідного зразка TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> практично покрита активним компонентом (рис. 1, б), але його термічна обробка веде до деякого відновлення морфології вихідного носія, при цьому на поверхні носія залишається шар активного компонента, що можна побачити з порівняння даних, представлених на рис. 1, а та г). Теоретичний розраху-



**Рис. 1.** Мікрофотографії поверхні зразків (СЕМ): *а* – вихідний  $\text{SiO}_2$ , *б* –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , *в* –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  400, *г* –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  500

нок покриття поверхні носія оксидом титану, проведений з даних про питому поверхню зразка, кількість нанесеного титану та прийнятого з кристалографічних даних  $\text{TiO}_2$  розміру однієї структурної одиниці  $\text{O-Ti-O}$  –  $0,5 \text{ nm}^2$ , показує, що на поверхні носія знаходиться близько 100 моношарів оксиду. Це еквівалентно покриттю оксидом титану товщиною близько 40–50 нм.

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри нанесених на силікагель зразків  $\text{TiO}_2$ . В ІЧ-діапазоні всі зразки мають прак-



**Рис. 2.** ІЧ-спектри зразків  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  та  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$ , прожарених при 400–600 °С. 1 –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  400; 3 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  500; 4 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  600

тично ідентичні смуги коливань. Інтенсивний пік в межах  $600\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  може бути віднесений до сильних поздовжніх коливань зв'язків  $\text{Ti-O}$  та  $\text{Ti-O-Ti}$ . Піки, що знаходяться при  $3400$  і  $1620 \text{ cm}^{-1}$  відносяться до коливань гідроксильних груп на поверхні і зв'язку  $\text{O-H}$  у складі дисоційованої чи молекулярно-сорбованої води, відповідно [14]. Варто відмітити, що інтенсивність даних піків у зразка  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  400 значно вища, ніж у випадку інших зразків, що вказує на більшу кількість поверхнево-сорбованої води та гідроксильних груп, що відіграють важливу роль у фотокаталітичних реакціях. Відомо, що гідроксильні групи можуть захоплювати фотоіндуковані дірки ( $h^+$ ) при опроміненні та утворювати гідроксильні радикали ( $\cdot\text{OH}$ ), яким притаманна висока окисна здатність. Інтенсивний пік в межах  $1020\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$  може бути віднесений до атомів нітрогену, вбудованих в матрицю діоксиду титану [15], а піки при  $1740 \text{ cm}^{-1}$  відповідають оксигенвмісним сполукам нітрогену ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ) [15].

Результати дослідження зразків методом РФЕС наведено у табл. 2. Вони показують, що для спектру  $\text{Si } 2p$ -електронів не фіксується жодних змін при нанесенні оксиду титану чи нітрогенвмісного оксиду титану.

Лише один пік з  $E_{\text{зв}}$ , яка дорівнює  $104,0 \pm 0,3 \text{ eV}$ , і має значення, характерне для оксиду кремнію, фіксується у всіх досліджених зразках. Для спектру  $\text{O}1s$ -електронів, як вихідного носія, так і зразка з нанесеним

Таблиця 2. Характеристики синтезованих зразків за методом РФЕС та ширина забороненої зони

Зразок	Енергія зв'язку електронів, еВ (РФЕС)			E <sub>зв</sub> , еВ
	O 1s	Ti 2p <sub>3/2</sub>	N 1s	
P-25	Не досліджували			3,3
SiO <sub>2</sub>	529,7; 531,4; 534,4	–	–	Не досліджували
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	529,9; 531,6; 534,7	459,2	–	2,7
N–TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 400	527,6; 529,6; 531,3; 534,2; 535,8	457,9; 459,1; 460,3	396,1; 398,2; 400,3	2,53
N–TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 500	527,9; 529,9; 531,7; 534,6; 536,0	458,0; 459,1; 460,5	398,4; 400,5	2,12
N–TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 600	528,0; 530,0; 531,6; 534,7	458,3; 459,3	400,2	2,06

оксидом титану, характерна наявність трьох піків, які відповідають кисню решітки оксидів ( $529,7 \pm 0,2$  еВ), карбонатному кисню C=O ( $531,4 \pm 0,3$  еВ) та кисню гідроксильних груп ( $534,4 \pm 0,3$  еВ), який має найбільшу інтенсивність. Після одночасного впровадження нітрогену та оксиду титану в спектрі O1s-електронів одержаного зразка (після його прогріву при 400 °C) фіксується наявність 5 піків, при цьому три з них за значенням енергії зв'язку електронів відповідають ідентифікованим вище. Одночасно, в спектрі з'являється пік з  $E_{зв} = 535,8$  еВ, який характерний для адсорбованого зарядженого кисню (O<sup>-</sup> чи O<sub>2</sub><sup>-</sup>), та пік з низьким значенням енергії зв'язку ( $527,6$  еВ). Останній пік може бути пов'язаний з існуванням N–O-зв'язків, з трансфером електронної густини з азоту на кисень. Про утворення подібних угруповань може свідчити також і наявність в спектрі N 1s-електронів піку з енергією зв'язку більше ніж 400 еВ. Одночасно, в спектрі Ti 2p-електронів було зафіксовано наявність піку з  $E_{зв} = 457,9$  еВ, який може характеризувати присутність оксинітридів титану. Про це свідчить також величина розщеплення між основним піками 2p<sub>3/2</sub>- та 2p<sub>1/2</sub>-електронів, яка дорівнює 5,3 еВ, що значно менше ніж у титану у вигляді металу (6,2 еВ) або його оксиду (5,7 еВ), але більше ніж для його нітриду (4,8 еВ).

Одночасно, в спектрі Ti 2p<sub>3/2</sub>-електронів існує пік з енергією зв'язку 459,1 еВ (оксид титану), характерний і для TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, та з'являється низько інтенсивний пік з  $E_{зв} = 460,3$  еВ, для якого значення величини розщеплення дорівнює 4,9 еВ, що може свідчити про формування нітриду титану. На користь цього свідчить і наявність піку N 1s-електронів з енергією зв'язку 396,1 еВ (пік з  $E_{зв} = 398,2$  еВ може бути віднесений до елементного азоту чи C–N-зв'язків), який має значення, характерне для нітридів металів.

При збільшенні температури обробки зразка до 500 °C практично не відбувається змін в спектрах O1s-, Ti 2p<sub>3/2</sub>-електронів, лише в інтенсивності окремих компонентів, а в спектрі N 1s-електронів фіксується відсутність піку, пов'язаного з нітридом титану.

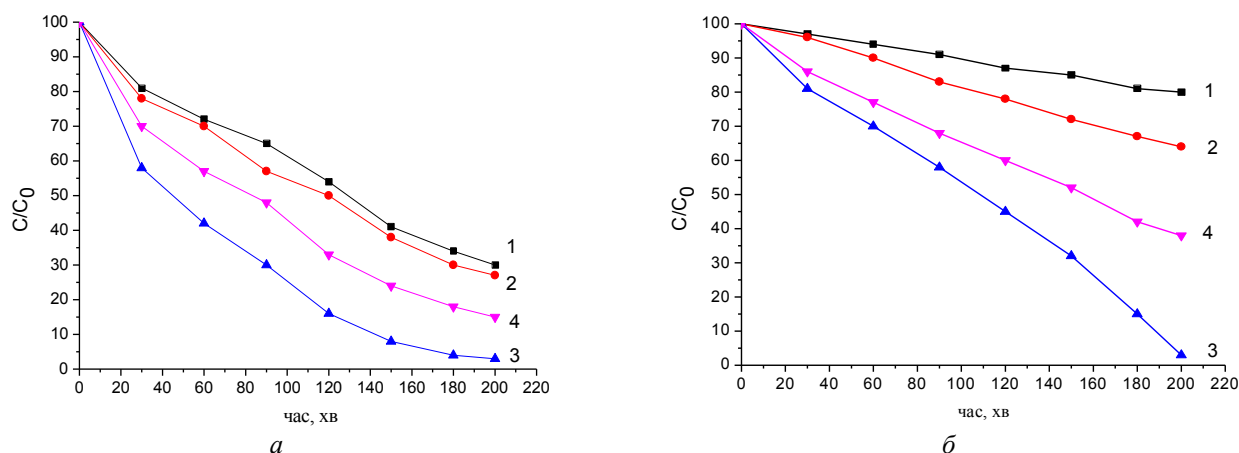
Температурна обробка зразка при 600 °C веде до зміни спектрів всіх цих елементів. Так, в спектрі O 1s-електронів зникає пік, пов'язаний з присутністю адсор-

бованих заряджених форм кисню ( $535,8 \pm 0,2$  еВ), дуже низьку інтенсивність має пік з  $E_{зв} = 528,0$  еВ (N–O), а максимальну інтенсивність демонструє пік кисню решітки оксидів (530,0 еВ). В спектрі N 1s-електронів спостерігається дуже слабкий (на рівні шуму) сигнал при 400,2 еВ від N–O груп. Одночасно, в спектрі Ti 2p-електронів присутні піки при 459,3 еВ (величина розщеплення 5,9 еВ) та 458,3 еВ (величина розщеплення 5,5 еВ). Перший з них характеризує наявність оксиду титану (максимальна інтенсивність) а другий – оксинітриду титану. Деякий зсув  $E_{зв}$  оксинітриду до 458,3 еВ при одночасному збільшенні величини розщеплення, може свідчити про збільшення вмісту кисню в оксинітриді титану.

Як відомо, TiO<sub>2</sub> має значну ширину забороненої зони (3,0–3,3 еВ), що дозволяє йому брати участь у фотокаталітичних процесах лише під дією УФ-випромінення. Допування діоксиду титану нітрогеном дозволяє зменшити значення ширини забороненої зони [16]. Встановлено, що для синтезованих зразків нанесення діоксиду титану та модифікування TiO<sub>2</sub> сечовиною і прожарювання його при різних температурах веде до значного звуження ширини забороненої зони (для порівняння в табл. 2 наведені дані для відомого найбільш активного TiO<sub>2</sub> фотокалізатора – P-25 фірми Degussa). Необхідно відмітити, що одержані результати не зовсім узгоджуються з літературними даними [17–20], одержаними для масивних зразків TiO<sub>2</sub>, допованих нітрогеном, для яких розрахована величина ширини забороненої зони була близькою до значення TiO<sub>2</sub>. Причиною цього може бути формування на поверхні носія тонкого нанорозмірного шару активного компоненту, який містить крім оксиду нітрид та оксинітрид титану. Одночасно відомо, що властивості нанорозмірних структур можуть значно відрізнятися від їх масивних аналогів (TiO<sub>2</sub>) [21].

Результати, одержані при фотокаталітичній деградації бензолу в його водному розчині, наведено на рис. 3. Слід вказати, що жодних проміжних органічних сполук деградації (окиснення) бензолу в продуктах реакції не було встановлено, а хроматографічний аналіз оксидів вуглецю у водному розчині при низькій вихідній концентрації бензолу не дає змоги отримати





**Рис. 3.** Фотодеструкція водних розчинів бензолу (50 ГДК) при опроміненні УФ (а) та видимим (б) світлом. 1 –  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  400; 3 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  500; 4 –  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  600

кількісні дані. Встановлено, що під дією УФ- та видимого випромінювання серед синтезованих зразків нанесених каталізаторів найменшу активність демонструє зразок, який не містить нітрогену. Одночасно слід відмітити, що на відміну від масивного  $\text{TiO}_2$  він виявляє активність при опроміненні видимим світлом. Допування нітрогеном збільшує активність нанесених зразків, серед яких найменшу активність виявляє прожарений при  $400^\circ\text{C}$ . Варто відмітити, що після прожарювання даний зразок відрізнявся інтенсивним коричневим забарвленням, що може свідчити про наявність в поверхневому шарі нітриду титану (дані РФЕС). Найбільшу активність при використанні обох джерел випромінювання було зафіксовано на зразку  $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2$  500. Двократне зменшення вмісту бензолу у розчині при опроміненні ртутною лампою було досягнуто менш ніж за 60 хв, в той час як при опроміненні натрієвою лампою – лише за дві години. В той же час, повне перетворення бензолу, незалежно від типу опромінення, досягається після 3,5 год реакції. Таке підвищення активності каталізатора при опроміненні видимим світлом може бути пов'язано з активацією активних центрів каталізатора в процесі реакції.

Як показують дані, наведені на рис. 3, підвищення температури термічної обробки до  $600^\circ\text{C}$  негативно впливає на активність каталізатора, його активність нижча ніж у зразка, термічно обробленого при  $500^\circ\text{C}$ . Це може бути пов'язано як з частковим заміщенням титану [21], що власне і показують дані РФЕС, а також з фазовим переходом оксиду титану у рутил та агрегацією частинок  $\text{TiO}_2$  [22, 23].

Таким чином, встановлено, що формування нітридів та оксинітридів, їх відносний вміст в поверхневому шарі нанесених каталізаторів (після температурної обробки) впливає на фотокаталітичні властивості синтезованих зразків.

#### Висновки

У даній роботі показано, що нанесений на силікагель нітрогенвмісний  $\text{TiO}_2$  демонструє високу фотока-

талітичну активність в реакції деградації бензолу у водному розчині при опроміненні видимим світлом, на відміну від масивного діоксиду титану. Встановлено, що температура прожарювання зразків суттєво впливає на їх активність в процесі фотодеструкції бензолу у водному розчині. Показано, що оптимальною температурою термічної обробки зразків є  $500^\circ\text{C}$ , що може бути пов'язано з формуванням оптимального шару оксинітриду титану на поверхні носія.

#### Література

1. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 2009. 147. 1–59.
2. X. Qiu, C. Burda. Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles. *Chemical Physics*. 2007. 339. 1–10.
3. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemannt. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995. 95(1). 69–96.
4. C. Wang, D.W. Bahnemannt, J.K. Dohrmann. A novel preparation of iron-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 2000. 16. 1539–1540.
5. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 1998. 98(51). 13669–13679.
6. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*. 2001. 293(5528). 269–271.
7. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  powders. *J. Phys. Chem. B*. 2003. 107(23). 5483–5486.
8. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Carbon-doped anatase  $\text{TiO}_2$  powders as a visible-light sensitive photo-

catalyst. *Chem. Lett.* 2003. 32(8). 772–773.

9. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.* 2002. 81. 454–456.

10. L. Lin, W. Lin, Y.X. Zhu, B.Y. Zhao, Y.C. Xie. Phosphor-doped titania – a novel photocatalyst active in visible light. *Chem. Lett.* 2005. 34(3). 284–285.

11. Xiaoxia Lin, Fei Rong, Degang Fu, Chunwei Yuan. Enhanced photocatalytic activity of fluorine doped TiO<sub>2</sub> by loaded with Ag for degradation of organic pollutants. *Powder Tech.* 2012. 219. 173–178.

12. C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei. Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Phys. Rev. B.* 2002. 66. 073202.

13. F.P. Koffyberg, K. Dwight, A. Wold. Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. *Solid State Comm.* 1979. 30(7). 433–437.

14. L. Ren, X. T. Huang, F. L. Sun, H. Xe. Preparation and characterization of doped TiO<sub>2</sub> nanodandelion. *Mat. Lett.* 2007. 61. 427–431.

15. H. Li, J. Li, Y. Huo. Highly Active TiO<sub>2</sub>N Photocatalysts Prepared by Treating TiO<sub>2</sub> Precursors in NH<sub>3</sub>/Ethanol Fluid under Supercritical Conditions. *J. Phys. Chem. B.* 2006. 110(4). 1559–1565.

16. A. Y. Choi, Ch.-Hee Han. FTIR Investigation of Sonochemically N-Doped TiO<sub>2</sub> Nano Powder. *JNN.* 2016. 16(10). 11109–11112.

17. Colmenares J. C., Xu Y. *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*. Berlin, Springer, 2016. 419 p.

18. G. Wei, M. Tingli. *Low-cost nanomaterials*. London, Springer, 2014. 488 p.

19. M. Bellardita, M. Addamo, A. Di Paola. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems. *Journal of Hazardous Materials.* 2010. 174(1–3). 707–713.

20. Anderson C., Bard A. An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis. *Journal of Physical Chemistry.* 1995. 99(24). 9882–9885.

21. Крюков А.И., Строюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Нано-фотокатализ. К.: Академперіодика, 2013. – 618 с.

22. V.-C. Nguyen, T.-V. Nguyen. Photocatalytic decomposition of phenol over N-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst under natural sunlight. *Journal of Experimental Nanoscience.* 2009. 4(3). 233–242.

23. Geshan Zhang, Yong Cai Zhang, Mallikarjuna Nadagouda, Changseok Han, Kevin O'Shea, Said M. El-Sheikh, Adel A. Ismail, Dionysios D. Dionysiou. Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO<sub>2</sub> for photocatalytic destruction of microcystin-LR. *Appl. Catal. B.* 2014. 144. 614–621.

24. Chee Yang Teh, Ta Yeong Wu, Joon Ching Juan. Facile sonochemical synthesis of N,Cl-codoped TiO<sub>2</sub>: Synthesis effects, mechanism and photocatalytic performance. *Catal. Today.* 2015. 256(2). 365–374.

## References

1. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today.* 2009. 147. 1–59.

2. X. Qiu, C. Burda. Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles. *Chemical Physics.* 2007. 339. 1–10.

3. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995. 95(1). 69–96.

4. C. Wang, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann. A novel preparation of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 2000. 16. 1539–1540.

5. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 1998. 98(51). 13669–13679.

6. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science.* 2001. 293(5528). 269–271.

7. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> powders. *J. Phys. Chem. B.* 2003. 107(23). 5483–5486.

8. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chem. Lett.* 2003. 32(8). 772–773.

9. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.* 2002. 81. 454–456.

10. L. Lin, W. Lin, Y.X. Zhu, B.Y. Zhao, Y.C. Xie. Phosphor-doped titania – a novel photocatalyst active in visible light. *Chem. Lett.* 2005. 34(3). 284–285.

11. Xiaoxia Lin, Fei Rong, Degang Fu, Chunwei Yuan. Enhanced photocatalytic activity of fluorine doped TiO<sub>2</sub> by loaded with Ag for degradation of organic pollutants. *Powder Tech.* 2012. 219. 173–178.

12. C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei. Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Phys. Rev. B.* 2002. 66. 073202.

13. F.P. Koffyberg, K. Dwight, A. Wold. Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. *Solid State Comm.* 1979. 30(7). 433–437.

14. L. Ren, X. T. Huang, F. L. Sun, H. Xe. Preparation and characterization of doped TiO<sub>2</sub> nanodandelion. *Mat. Lett.* 2007. 61. 427–431.

15. H. Li, J. Li, Y. Huo. Highly Active TiO<sub>2</sub>N Photocatalysts Prepared by Treating TiO<sub>2</sub> Precursors in NH<sub>3</sub>/Ethanol Fluid under Supercritical Conditions. *J. Phys. Chem. B.* 2006. 110(4). 1559–1565.

16. A. Y. Choi, Ch.-Hee Han. FTIR Investigation of Sonochemically N-Doped TiO<sub>2</sub> Nano Powder. *JNN.* 2016. 16(10). 11109–11112.

17. Colmenares J. C., Xu Y. *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*. Berlin,

Springer, 2016. 419 p.

18. G. Wei, M. Tingli. *Low-cost nanomaterials*. London, Springer, 2014. 488 p.

19. M. Bellardita, M. Addamo, A. Di Paola. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. 174(1–3). 707–713.

20. Anderson C., Bard A. An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis. *Journal of Physical Chemistry*. 1995. 99(24). 9882–9885.

21. Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Kuchmii S.Ya, Pokhodenko V.D. Nanophotocatalysis (Rus). К., Akadempriodika, 2013. – 618 p.

22. V.-C. Nguyen, T.-V. Nguyen. Photocatalytic decomposition of phenol over N-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst under natural sunlight. *Journal of Experimental Nanoscience*.

2009. 4(3). 233–242.

23. Geshan Zhang, Yong Cai Zhang, Mallikarjuna Nadagouda, Changseok Han, Kevin O'Shea, Said M. El-Sheikh, Adel A. Ismail, Dionysios D. Dionysiou. Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO<sub>2</sub> for photocatalytic destruction of microcystin-LR. *Appl. Catal. B*. 2014. 144. 614–621.

24. Chee Yang Teh, Ta Yeong Wu, Joon Ching Juan. Facile sonochemical synthesis of N,Cl-codoped TiO<sub>2</sub>: Synthesis effects, mechanism and photocatalytic performance. *Catal. Today*. 2015. 256(2). 365–374.

Надійшла до редакції 24.10.2018

## Фотодеградация бензола в водном растворе на допированном азотом TiO<sub>2</sub>, нанесенном на силикагель

*Е.В. Санжак, Д.В. Бражник, Ф.А. Азимов, В.А. Зажигалов*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13;  
e-mail: Sanzhakalena@bigmir.net*

Процесс фотокаталитической деструкции бензола исследован на серии N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов. Для синтеза образцов использован метод одностадийного нанесения TiO<sub>2</sub> с применением смеси TiCl<sub>4</sub> и мочевины на поверхность силикагеля марки КСГС. Изучено влияние термообработки (300–600 °С) на свойства полученных образцов. Физико-химическими методами установлено формирование наноразмерного слоя оксида титана, в котором присутствует азот, на поверхности носителя. Показано, что синтезированные нанесенные образцы проявляют фотокаталитическую активность в деградации бензола при освещении видимым светом, в отличие от массивного оксида титана, который является неактивным в этом диапазоне. Установлена зависимость фотоактивности образцов от температуры их термообработки, высокую активность показал образец, прокаленный при 500 °С. Повышение температуры термической обработки до 600 °С ведет к снижению активности синтезированных образцов, что может быть связано как с уменьшением количества азота в матрице оксида титана, так и с агрегацией частиц оксида и его частичным переходом в неактивный в фотопроцессах рутил.

**Ключевые слова:** N-TiO<sub>2</sub>, силикагель, бензол, фотокаталитическая деструкция, допирование



## Photodegradation of benzene in aqueous solution using nitrogen doped TiO<sub>2</sub> supported on silica gel

*O.V. Sanzhak, D.V. Brazhnyk, F.A. Azimov, V.A. Zazhigalov*

*Institute for sorption and problems of endoecology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine;  
E-mail: Sanzhakalena@bigmir.net*

The purification of industrial wastewater is one of the most important problems nowadays. Industrial wastes can contain practically all existing chemical substances: heavy metals, phenols, formaldehyde, organic solvents (xylene, benzene, and toluene) etc. The photocatalysis is one of the environmental friendly technologies used for the removal (degradation) of the toxic organic pollutants which can be realized directly under the solar radiation. As result, great attention is paid to the use of titanium dioxide as effective photocatalyst for hazardous substances destruction. The disadvantage of this catalyst connected with its absorption of UV radiation, which is only 5 % of the sunshine spectrum. So, one of the main goals for an increase of the TiO<sub>2</sub> usage as effective photocatalyst is the shift its absorption spectrum in the visible region. Consequently the intensive studies are connected with titania doping by various impurities, including nitrogen. Another technological disadvantage of TiO<sub>2</sub> is its using in form of dispersed (particles with mm or μm size) powders.

The photocatalytic decomposition of benzene was carried out on N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. For the synthesis of samples, the method of one-step deposition of TiO<sub>2</sub> using a mixture of TiCl<sub>4</sub> and urea on the surface of silica gel was used. The effect of heat treatment (300–600 °C) on the properties of the obtained samples was studied. Physicochemical methods established the formation of a nanosized layer of titanium oxide, in which nitrogen is present, on the surface of the support. It was shown that the synthesized supported samples exhibit photocatalytic activity in the degradation of benzene under visible light irradiation, unlike massive titanium oxide, which is inactive in this range. From the comparison of photocatalytic activity of N-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> samples prepared by different annealing temperature, it was found that sample annealed at 500 °C was the most active. Increasing of the heat treatment temperature to 600 °C leads to a decrease in the activity of the synthesized samples. This may be due to both a decrease in the amount of nitrogen in the titanium oxide matrix and the aggregation of oxide particles and its partial transformation to inactive rutile phase.

**Key words:** N-TiO<sub>2</sub>, silica, benzene, photocatalytic decomposition, doping

## Пам'яті професора К.І. Патриляка (до 80-річчя з дня народження)

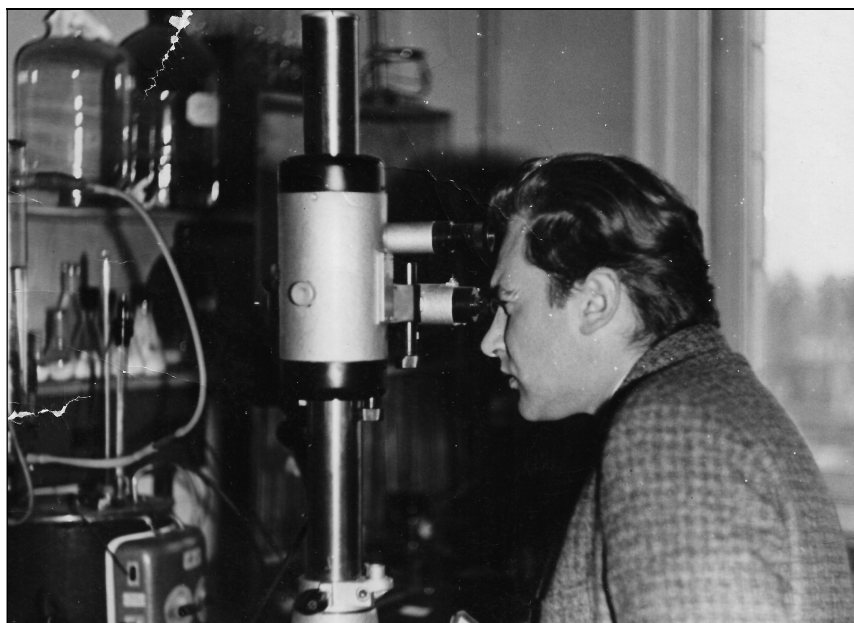
16 грудня 2018 р. виповнюється 80 років від дня народження відомого українського вченого-нафтохіміка, доктора хімічних наук, професора, академіка Нафтогазової академії наук **Патриляка Казимира Івановича**.



Корені його родини сягають Сяноцького повіту Ряшівського воєводства (Польща). У мальовничому лемківському селі Воля Сенькова народилася його мати Марія Михайлівна Леньо, а родина батька Івана Михайловича Патриляка мешкала у с. Нагоряни, в якому і народився Казимир Іванович. Під час другої світової війни їхнє помешкання було зруйноване. По закінченні бойових дій батьки розпочали нове будівництво, проте переїхати в нову оселю їм не судилося. Розпочалася операція з так званого “обміну” населенням між Польською народною республікою та УРСР, що згодом переросла у сумнозвісну операцію “Вісла”. Родина потрапила в число перших переселенців. Волею долі навесні 1946 р. вони опинилися на Тернопільщині в селі Гаї Розтоцькі Зборівського району. Тут Казимир Іванович у віці восьми років пішов до школи, де проявив неабиякі здібності до навчання. Закінчивши середню школу зі срібною медаллю, у 1956 р. К.І. Патриляк вступив на Нафтовий факультет Львівського політехнічного інституту.

По закінченні кафедри хімічної технології нафти та газу К.І. Патриляк був направлений до м. Києва в Інститут хімії полімерних матеріалів (ІХПМ) АН УРСР. Казимир Іванович ніколи не забував свою alma mater та продовжував підтримувати тісні зв'язки з рідною кафедрою: відвідував усі конференції, що проводилися у Львівській політехніці, опонував дисертації.

Практично все своє життя Патриляк К.І. пропрацював у Секторі нафтохімії та Відділенні нафтохімії, які лише змінювали своє підпорядкування від ІХПМ АН України та Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України до Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ) НАН України. Загалом в академії наук України він пройшов шлях від інженера до завідувача відділу. Був знаний серед колег як віртуозний хімік-експериментатор, який, будучи захопленим своєю роботою, міг тижнями не виходити із лабораторії. Своїми руками зробив та налагодив цілий ряд установок, виготовлених як зі скла, так і з металів, що дозволило виконати не лише його власні дисертаційні роботи, але й цілий ряд робіт учнів та послідовників. Маючи золоті руки, відзначався й особливим підходом до подачі результатів дослідження. Його роботи ніколи не були сухими науковими працями, а вирізнялися живим літературним стилем. При цьому він надзвичайно скрупульозно відточував кожне слово у звітах,



Робота над кандидатською дисертацією.  
Дослідження улюблених сполук включення

доповідях та статтях. Вважав, що наукова робота є тим заняттям, за яке варто покласти життя. Захоплювався поезією. Колеги пам'ятають його яскраві віршовані вітання. Мав непоганий художній смак, був заядлим фотографом, що міг днями просидіти над проявкою та друком фотографій.

На підставі проведеної експериментальної роботи в області карбамідних сполук включення в Інституті нафтохімічних процесів ім. Ю.Г. Мамедалієва АН Азербайджанської РСР (м. Баку) в 1969 році ним було захищено кандидатську дисертацію “Дослідження утворення та розкладу комплексу карбамід-октан”, а в 1986 р. в тому ж Інституті – докторську дисертацію “Сполуки включення та наукові основи інтенсифікації процесів карбамідної депарафінізації”.

Після катастрофи на Чорнобильській АЕС у квітні 1986 р. очолюваний К.І. Патриляком новостворений відділ фізико-технічних проблем нафтохімії активно долучився до ліквідації наслідків катастрофи. Було розроблено способи пилопригнічення та запобігання пилінню курних територій (ріллі, піщаних пустирів, кар'єрів, доріг та узбіч). Працювати доводилося в зоні відчуження ЧАЕС. Результатом стало закріплення понад 5 тис. га курних площ різних типів, курних узбіч, сотень кілометрів шосейних та ґрунтових доріг. Завдяки цьому рівень радіації повітряного басейну знизився в десятки разів.

В 1970–1980 рр. на замовлення КБ “Південне” (м. Дніпропетровськ) було розроблено методику прискореного тестування полімерних матеріалів та проведено розшифровку газових фонів ракетних пускових шахт.



Симпозіум “Сучасні проблеми нанокаталізу”  
Ужгород, 24–28 вересня 2012 р.



Закріплення ґрунту шляхом дернування. “Піщане плато” (зона відчуження ЧАЕС) станом на 20.04.1988 р., після виходу посівів із зими. К. Патриляк (зліва) та В. Благоев (справа)

У 1990 р. відділ фізико-технічних проблем нафтохімії було злито із відділом каталітичного синтезу, який К.І. Патриляк очолював 25 років.

Казимир Патриляк є автором та співавтором понад 200 наукових праць, зокрема 2 монографій (“Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий”, 1987 р., “Алкилирование на цеолитах”, 1991 р.), понад 20 патентів на винаходи. Серед основних його наукових досягнень – виявлення закономірності аномальної зміни тиску насиченої пари над речовиною у масивному та кластерному станах і аналіз наслідків цього феномену; відкриття явища коливальної адсорбції і його ролі як перемикального механізму ряду коливальних процесів; розробка низки целітних каталізаторів для основних процесів нафтопереробки. Його роботи досі продовжують цитувати провідні вчені у престижних зарубіжних наукових виданнях.

Окрім наукової діяльності значну увагу проф. К.І. Патриляк приділяв викладацькій роботі та підготовці наукової зміни. З 2000 р. був професором кафедри Хімічної технології неорганічних речовин та загальної

хімічної технології Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” (НТУУ “КПІ”), де читав курс лекцій з каталітичних процесів у нафтопереробці. Живо переймався проблемою розвитку нафтохімії в Україні. Був автором “Концепції розвитку нафтопереробки та нафтохімії в Україні на 1995–2000 рр.”. Підготував 10 кандидатів наук, 1 доктора наук, понад 20 інженерів-технологів і магістрів. Був членом Спеціалізованих вчених рад ІБОНХ НАН України та Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України із захисту кандидатських і докторських дисертацій, багато років входив до державної екзаменаційної комісії НТУУ “КПІ”. Входив до складу редколегій журналів “Теоретическая и экспериментальная химия”, “Нефтехимия” (Російська АН), збірника “Каталіз и нефтехимия”, був надзвичайно професійним, принциповим і вимогливим науковим редактором цього Збірника. Упродовж 1993–1996 рр. був членом експертної ради з хімії ВАК України.

Нагороджений трьома медалями, грамотами Урядової комісії з питань ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС, Почесною грамотою Президії НАН України, Грамотою Верховної Ради України.

*Світлу пам'ять про професора Патриляка К.І. зберігають його колеги, учні та послідовники.*





## Поп Григорій Степанович

*Життєвий шлях: від нафтохімії до усталених зелених технологій*

Григорій Степанович Поп народився 4 березня 1945 р. у місті Хуст. У 1963 р. закінчив школу-інтернат, а в 1968 р. – хімічний факультет Ужгородського державного університету. З 1969 р. працював в Академії Наук України: старшим інженером, молодшим (1970), старшим (1979) і провідним науковим співробітником (1986), завідувачем лабораторії фізико-хімії та застосування поверхнево-активних речовин (ПАР, 1991), завідувачем відділу ПАР (1999–2018) Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. У 1976 р. Григорій Степанович захистив кандидатську дисертацію “Синтез і властивості поліамідокислот та їхніх солей у розчинах” за спеціальністю “Хімія високомолекулярних сполук”, у 1999 р. докторську дисертацію – “Наукові основи створення і застосування поверхнево-активних систем для підвищення видобутку нафти та газу” за двома спеціальностями “Нафтохімія та вуглехімія” і “Колоїдна хімія”.

Григорій Степанович охоплював низку наукових знань, що вирізнялися глибоким розумінням процесів: від формування молекул і міжфазної поверхні до проектування та впровадження багатотонажних промислових процесів. Серед головних напрямків його науково-практичної діяльності були синтез органічних/неорганічних молекул і матеріалів, дослідження їхньої будови, фізико-хімічних властивостей та, в кінцевому рахунку, їхнє застосування у промислово-технологічних системах. Такому широкому науковому кругозору Григорій Степанович неодноразово завдячував своєму науковому керівнику П.О. Демченку – учню видатного хіміка А.В. Думанського. Саме П.О. Демченко надихав молодого вченого на сумлінну наукову працю, що в результаті становила Григорія Степановича як дослідника, фундаменталіста, практика.

Здобуті знання, досвід і безмежний ентузіазм Григорій Степанович спрямував у розвиток нафтогазовидобувної та нафтохімічної галузей. За його участі й, надалі, керівництва розроблено низку науково-технічних програм з проведення ремонтно-відновлювальних робіт й підвищення видобутку вуглеводневої сировини в свердловинах нафтогазо-конденсатних родовищ Західного Сибіру. Зокрема він розробив та впровадив низку високоефективних, безпечних і безаварійних технологій глушіння свердловин, усунення міжколонних флюїдо-проявів, декільмататції привибійної зони, відновлення герметичності свердловин та інтенсифікації видобутку нафти і газу із застосуванням перемінних тисків та/або інвертних дисперсних систем. Приведені технології збільшували виходи вуглеводневої сировини на мільйони кубометрів і перевершували очікувані економічні показники у десятки, а подеколи в сотні разів. Григорій Степанович згадував, що часом інвестори просто не могли повірити у досягнені результати.



*Проведення ремонтних робіт на Ямбурзькому газо-конденсатному родовищі*



*Г.С. Пон (зліва) під час ліквідації аварії ЧАЕС*

Григорій Степанович як справжній науковець завжди шукав пояснень виявлених практично-важливих ефектів і постійно продовжував поглиблені фундаментальні дослідження. Зокрема, розроблені ним теоретичні основи формування міжфазної поверхні й досягнення наднизьких міжфазних натягів розкрили сутність формування багатьох нанодисперсних систем. Науковець вперше запропонував і довів незвичайну двошарову структуру міцел сформованих ПАР з двома алкільними ланцюгами (наприклад, з використанням дізононілфенолів, діацилгліцеридів, діацилфосфоліпідів та ін.). Інші напрями досліджень були присвячені перебігу гетерофазних реакцій в мікроемulsійних системах з утворенням мікро- та наночастинок різного хімічного складу і форми. Такі підходи уможливили прогнозування властивостей колоїдних систем і дозволили розробити низку функціональних матеріалів різного технічного призначення. У травні 1986 р. ці напрацювання реалізовано також при ліквідації аварії на ЧАЕС.

Хоча життєвий шлях Григорія Степановича тісно переплітався з нафтогазовидобувною і нафтохімічною галузями, він чітко усвідомлював, що мінеральні ресурси є невідновлювальними і шкідливими для довкілля і що світле майбутнє людства потребує пошуку альтернативних ресурсів для виробництва комерційних продуктів. Хто як не фахівець-нафтохімік міг завчасно усвідомити екологічну та економічну кризу, що чекає на суспільство після нафтової епохи? З метою вирішення цієї проблеми з 2000-х років Григорій Степанович бере участь у розробленні низки проектів і програм з пошуку доступної рослинної сировини для синтезу промислово-важливих матеріалів, як відновлювальних і зелених аналогів до нафтопродуктів. З цього часу відділ ПАР за його керівництва активно займається синтезом функціональних продуктів на основі ліпідів, насамперед, з відходів сільського господарства. Основними розробками відділу є виробництво ПАР, палив, мастильних олів, пластичних мастил та мастильно-холодильних технічних засобів з поліпшеними екологічними та експлуатаційними характеристиками (порівняно до нафтопродуктів). Науковець передбачав також комплексну й безвідходну утилізацію біомаси з виготовленням не тільки паливно-мастильних матеріалів, а й природних барвників, антиоксидантів для харчової промисловості, цукрів, спиртів, паливних гранул (брикетів), органомінеральних добрив, комбікормів та ін. Бережливе відношення до природних ресурсів та мінімізація відходів, створення системи промислового екоменеджменту і формування екологічно-відповідальної свідомості при переході індустріально-споживацького суспільства до сталого розвитку – основні принципи роботи Григорія Степановича.

Внесок Григорія Попа у розвиток науки і промисловості визнано на національному та міжнародному рівнях, відзначено численними нагородами і дипломами на багатьох конкурсах: ВХТ імені Д.І. Менделєєва (Київ, Україна), НТТ імені І.М. Губкіна (Москва, Росія), ВО “Уренгойгазпром” (РАТ “Газпром”, Росія), земельної комісії штату Каліфорнія (Лонг Біч, США), Інституту американських конференцій (Лос-Анджелес, США), VI Міжнародного конгресу по емульсіях

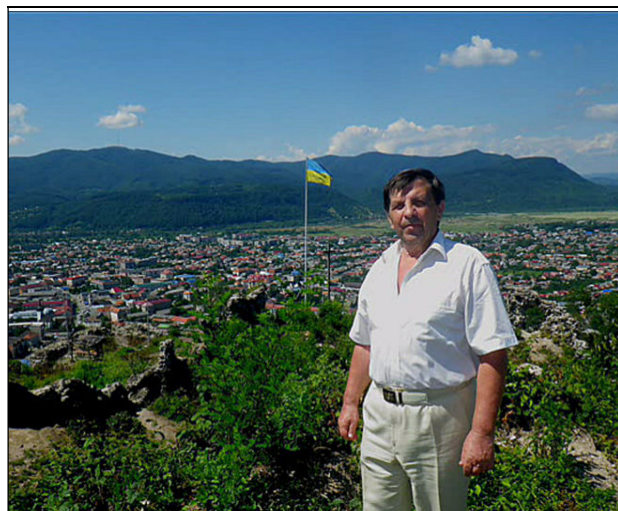
(Ліон, Франція), XI Міжнародної конференції з енергетичних проблем сучасності (університет Гренада, Іспанія). Товариство нафтовиків-технологів SPE (*Society of Petroleum Engineers*) у 1997 р. нагородило Г. Попа медаллю “Realization and implementation of new technologies” (*переклад: реалізація та впровадження нових технологій*). У 2014 р. він отримав диплом хімотологів (Національний авіаційний університет, Київ, Україна), а в 2016 р. – нафтохіміків (Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна) “За вклад у розвиток фундаментальних і прикладних досліджень”.

Григорій Поп був членом експертної ради ВАК України (2006–2014), членом вченої ради Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (2001–2018), спеціалізованих рад із захисту кандидатських і докторських дисертацій за спеціальностями: “Нафтохімія і вуглехімія”, “Колоїдна хімія”, “Мастильні матеріали та екологічна безпека”; членом Міжнародної академії технологічних наук і Нью-Йоркської академії наук, Міжнародного товариства інженерів нафтовиків і газовиків, редколегії наукового збірника “Катализ и нефтехимия”. Він автор монографії “Нефть и газ в современной экономике” (2014), численних науково-технічних оглядів з проблемних питань розвитку нафтохімії й олеохімії, основ розроблення та застосування композиційних матеріалів. Він опублікував понад 250 наукових праць, отримав 110 авторських свідоцтв і патентів.

Григорій Степанович був знавцем української культури і мови, а також української історії та літератури. Він завжди пишався, що є українцем, працюючи в умовах рідної Академії Наук чи на теренах інших країн, де з щирим серцем ділився багатствами українських звичаїв. Любив активний відпочинок і подорожі, а особливо сплави на байдарках, походи на лижах, чи веломарафони мальовничими закутками України. Він був учасником Помаранчевої революції та Революції гідності, завжди мав свідому громадську позицію й вірив у світле майбутнє незалежної української держави.

***Важко переоцінити вклад Григорія Степановича у розвиток науки та промисловості. На превеликий жаль, видатного вченого, гарної людини, прекрасного керівника та друга більше немає з нами. Проте залишаються його незмірний доробок та безцінні ідеї, які примножуються і реалізуються на шляху сталого розвитку.***

*Учні, друзі, колектив відділу ПАР*





## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В Сборник принимаются только не опубликованные ранее и не предназначенные для одновременной публикации в других изданиях материалы: обзоры; статьи, обобщающие экспериментальные и теоретические исследования; серийные работы, объединенные общим названием; рецензии; информация о конференциях, семинарах; краткие сообщения по проблемам катализа и нефтехимии, сведения по истории катализа и нефтехимии, коммерческая реклама новых технологий и материалов. Рукописи принимаются на украинском, русском или английском языке.

Рукописи, поступающие в Сборник, должны иметь утвержденное в установленном порядке экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати. В редакцию предоставляются 2 экземпляра рукописи с подписью автора(ов) и идентичная печатному варианту электронная версия.

Предоставляемые рукописи должны отвечать следующим требованиям:

1. Содержать информацию о месте работы (адрес, телефон, факс, электронную почту) автора(ов).  
2. Печатный вариант – на белой бумаге формата А4 (книжная ориентация) с использованием шрифта Times New Roman или Arial в редакторе Microsoft Word в формате (\*.doc) или (\*.rtf), кегль 13, полуторный межстрочный интервал, без переносов, на одной стороне листа в один столбец. В левом верхнем углу первой страницы текста должен быть указан индекс УДК.

3. Объем рукописи (в том числе таблицы, список цитируемой литературы, рисунки, подписи к рисункам) не должен превышать для обзоров – 60 тыс. знаков (30 страниц), статей – 40 тыс. знаков (20 стр.), сообщений и рецензий – 10–12 тыс. знаков (5–6 стр.), тезисов – 2 тыс. знаков (1 стр.); доля рисунков – 1/4 объема статьи.

4. Материал должен быть структурирован – содержать разделы: введение, цель работы, материалы и методы, результаты исследования и их обсуждение, выводы, список использованной литературы. При необходимости – таблицы, рисунки, подписи к рисункам.

5. Аннотация (на украинском, русском и английском языках, каждая не менее 1800 символов) должна содержать: заглавие статьи, фамилию и инициалы автора(ов), место работы, адрес, телефон, структурированный текст (повторить структуру статьи), ключевые слова (не более 10).

6. Чертежи и графики должны быть выполнены в графическом редакторе Microsoft Excel или Origin и представлены 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), названия химических элементов набираются прямо, а не курсивом. Все химические формулы выполняются в ChemDraw или ISIS/Draw, математические – в Microsoft Equation и предоставляются в формате, доступном для редактирования.

9. Размерности величин предпочтительно указываются в международной системе СИ.

10. Нумеруются только те схемы, формулы, уравнения, на которые имеются ссылки в тексте.

11. Список использованной литературы оформляется на отдельном листе в порядке упоминания. Ссылки в тексте выполняются цифрами в квадратных скобках. В ссылках указываются все авторы. Цитируемая литература должна быть представлена в виде двух блоков. Блок 1 (Литература) – список литературы на языке оригинала, Блок 2 (References) – тот же список в латинской транслитерации с указанием в скобках языка-оригинала. После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и статей (система BGN/PCGN; рекомендуемые программы-транслитераторы <http://www.slovyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>) в квадратных скобках приводится их англоязычный перевод.

12. Образцы оформления списка цитируемой литературы

12.1. Литература.

Книги, монографии:

Фамилия и инициалы автора(ов). *Название книги*. Место издания, год. Количество страниц.

Статьи в журнале, сборнике, книге:

1. Фамилия и инициалы автора(ов). Название публикации. *Название журнала*. Год. Том (номер). Интервал страниц.

2. Фамилия и инициалы автора(ов). Название публикации. *Название сборника*. Год. Номер. Интервал страниц.

3. Фамилия и инициалы автора(ов). Название раздела. *Название книги*. Место издания: издательство, год. Количество страниц.

4. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название сборника*, *Тезисы докладов*, Город, год, страницы.

Тезисы докладов, материалы конференций:

Фамилия и инициалы автора(ов). Название доклада (тезисов). *Название конференции*: Материалы (труды) (Ме-

сто проведения конференции, дата). Место издания материалов, год. Интервал страниц.

Авторефераты диссертаций, диссертации:

Фамилия и инициалы автора. *Название*: автореф. дис. ... указатель, по какой специальности и на соискание какого научного звания защищалась диссертация / Учреждение. Место издания, год. Количество страниц.

Фамилия и инициалы автора. *Название*: дис. ... указатель, по какой специальности и на соискание какого научного звания защищалась диссертация / Учреждение. Место издания, год.

Патенты:

*Вид* и номер документа. Индекс международной классификации изобретений. Фамилия и инициалы автора(ов). *Название*. Страна патентования. Дата опубликования. Номер бюллетеня.

Электронные издания из Интернет:

Фамилия и инициалы автора(ов), *Название документа* (дата публикации), [WWW документ], URL – полный электронный адрес ресурса (дата просмотра документа).

Электронные ресурсы удаленного доступа:

Фамилия и инициалы автора(ов) (если есть). *Название документа*. *Название ресурса*. URL: [http://www ...](http://www...) (дата просмотра документа: ЧЧ.ММ.ГГГГ).

## 12.2. References

Books, monographs:

Familiya i initials avtora(ov). *Nazvaniye knigi (Book title.)* Place of publication, year. Number of pages. [In what language].

Articles in the journal, digest, book:

1. Familiya i initials avtora(ov). *Nazvaniye publikatsii.* (Title of publication). *Journal title.* Year. **Volume** (number). Pages. [In what language].

2. Familiya i initials avtora(ov). *Nazvaniye publikatsii* (Title of publication). *Digest name.* Year. Number. Pages. [In what language].

3. Familiya i initials avtora(ov). *Nazvaniye knigi (Title of the book)*, Place of publication, Publisher, year, pages. [In what language].

4. Familiya i initials avtora(ov), *Nazvaniye sbornika (Title of the digest)*, *Tezisy dokladov (Abstracts)*, City, year, pages. [In what language].

Theses of reports, materials of a conference:

Familiya i initials avtora(ov). *Nazvaniye doklada (tezisev).* (Title of report (theses)). *Nazvaniye konferentsii: Materialy (trudy) (The name of the conference: Materials (proceedings))* (Place of the conference, date). Place of publication of materials, year. Pages. [In what language].

Abstracts of dissertations, dissertations:

Familiya i initials avtora. *Nazvaniye: avtoref. dis. ... ukazatel', po kakoy spetsial'nosti i na soiskaniye kakogo nauchnogo zvaniya zashchishchayetsya dissertatsiya (Title: Author's abstract. dis. ... an index on which specialty and for which academic title is defended the thesis) / Institution.* Place of publication, year. Pages. [In what language].

Familiya i initials avtora. *Nazvaniye: dis. ... ukazatel', po kakoy spetsial'nosti i na soiskaniye kakogo nauchnogo zvaniya zashchishchayetsya dissertatsiya (Title: dis. ... an index on which specialty and for which academic title is defended the thesis) / Institution.* Place of publication, year. [In what language].

Patents:

*Type* and number of the document. Index of the International Classification of Inventions. Familiya i initials avtora(ov). *Nazvaniye.* (Name and initials of the author (s). Title.) The country of patenting. Date of publication. Number of the bulletin. [In what language].

Electronic publications from the Internet:

Familiya i initials avtora(ov), *Nazvaniye dokumenta* (Document title) (date of publication), [WWW document], URL – full e-mail address of the resource (document viewing date). [In what language].

Remote access electronic resources:

Familiya i initials avtora(ov) (yesli yest'). *Nazvaniye dokumenta.* *Nazvaniye resursa.* (Surname and initials of the author (s) (if any). Document's name. Resource name.) URL: <http://www...> (date of document viewing: HH.MM.YYYY). [In what language].

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.

## Содержание

<b>Зубенко С.А., Патриляк Л.К., Коновалов С.В.</b> Сравнение физико-химических и эксплуатационных свойств биодизельного топлива на основе метанола и биоспиртов .....	1
<b>Варварин А.М., Левицкая С.И., Брей В.В.</b> Конверсия этиллактата в лактид на кислотном SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторе .....	19
<b>Божко Е.А., Качковский А.Д., Калашиникова Л.Е., Годына Д.Н., Каменева Т.М.</b> <b>Шелудько Е.В., Полункин Е.В.</b> Иницированное окисление бензилового спирта и циклогексиламина в присутствии металлокомплексов. Кинетика и квантово-химическое моделирование .....	25
<b>Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В., Мисчанчук А.В., Диук В.Е.</b> Синтез, термодесорбционные и каталитические свойства серосодержащего углеродного волокна .....	34
<b>Донцова Т.А., Назирняк С.В., Кримец Г.В., Мельничук А.В.,</b> <b>Баишаков И.В., Складанний Д.М.</b> Альтернативный способ синтеза силикагеля из украинского сырья .....	41
<b>Матвийчук Д.А., Евдокименко В.А., Каменских Д.С., Ткаченко Т.В.,</b> <b>Аксиленко М.Д., Каишковский В.И.</b> Смесевое топливо на основе органических отходов .....	47
<b>Молодой Д.В., Мельничук А.В., Поважний В.А.</b> Кислотно-основные нанокатализаторы гидролиза компонентов биомассы в водной среде .....	54
XXXIII научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (тезисы) .....	64
<b>Санжак Е.В., Бражник Д.В., Азимов Ф.А., Зажигалов В.А.</b> Фотодеградация бензола в водном растворе на допированном азотом TiO <sub>2</sub> , нанесенном на силикагель .....	76
<b>Памяти профессора К.И. Патриляка</b> (к 80-летию со дня рождения) .....	84
<b>Поп Григорий Степанович.</b> Жизненный путь: от нефтехимии к стабильным зеленым технологиям.....	87
Правила для авторов .....	90

## Зміст

<i>Зубенко С.О., Патриляк Л.К., Коновалов С.В.</i> Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів .....	1
<i>Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В.</i> Конверсія етиллактату в лактид на кислотному $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі .....	19
<i>Божко О.О., Качковський О.Д., Калашинікова Л.Є., Година Д.М., Каменєва Т.М., Шелудько Є.В., Полункін Є.В.</i> Ініційоване окиснення бензилового спирту та циклогексиламіну у присутності металокомплексів. Кінетика та квантово-хімічне моделювання .....	25
<i>Грищенко Л.М., Безугла Т.М., Вакалюк А.В., Місчанчук О.В., Дюк В.Є.</i> Синтез, термодесорбційні та каталітичні властивості сірковмісного вуглецевого волокна .....	34
<i>Донцова Т.А., Назірняк С.В., Кримець Г.В., Мельничук О.В., Башмаков І.В., Складанний Д.М.</i> Альтернативний спосіб синтезу силікагелю з української сировини .....	41
<i>Матвійчук Д.А., Євдокименко В.О., Каменських Д.С., Ткаченко Т.В., Аксиленко М.Д., Кашковський В.І.</i> Сумішеві палива на основі органічних відходів .....	47
<i>Молодий Д.В., Мельничук О.В., Поважний В.А.</i> Кислотно-основні нанокаталізатори гідролізу компонентів біомаси у водному середовищі .....	54
XXXIII наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (тези) .....	64
<i>Санжак О.В., Бражник Д.В., Азімов Ф.А., Зажигалов В.О.</i> Фотодеградація бензолу у водному розчині на допованому нітрогеном $\text{TiO}_2$ , нанесеному на силікагель .....	76
<i>Пам'яті професора К.І. Патриляка</i> (до 80-річчя з дня народження) .....	84
<i>Поп Григорій Степанович.</i> Життєвий шлях: від нафтохімії до усталених зелених технологій .....	87
Правила для авторів .....	90

## Contents

<b>Zubenko S.O., Patrylak L.K., Konovalov S.V.</b> Comparison of physicochemical and performance properties of biodiesel fuel based on methanol and bioalcohols .....	1
<b>Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V.</b> Conversion of ethyllactate into lactide over acid SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> catalyst .....	19
<b>Bozhko Ye.O., Kachkovsky O.D., Kalashnikova L.E., Hodyna D.M., Kamenieva T.M., Sheludko Ye.V., Polunkin Ye.V.</b> Initiated oxidation of benzyl alcohol and cyclohexylamine in the presence of Me-complexes. Kinetics and quantum-chemical modeling .....	25
<b>Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., Mischanchuk O.V.</b> Synthesis, thermodesorption and catalytic properties of sulfur-containing carbon fiber .....	34
<b>Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Krynets G.V., Melnichuk O.V., Bashmakov I.V., Skladannyy D.M.</b> An alternative method of silica gel synthesis of Ukrainian raw materials .....	41
<b>Matviychuk D.A., Yevdokymenko V.A., Kamensky D.S., Tkachenko T.V., Aksylenko M.D., Kashkovsky V.I.</b> Mixed fuel based on organic waste .....	47
<b>Molodyy D.V., Melnichuk O.V., Povazhnyi V.A.</b> Acid-base nanocatalysts for hydrolysis of biomass components in the aquatic environment .....	54
XXXIII Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry. Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine (thesis) .....	64
<b>Sanzhak O.V., Brazhnyk D.V., Azimov F.A., Zazhigalov V.A.</b> Photodegradation of benzene in aqueous solution using nitrogen doped TiO <sub>2</sub> supported on silica gel .....	76
<b>In memory of Professor K.I. Patryliak</b> (to the 80th anniversary of his birthday).....	84
<b>Pop Grigory Stepanovich.</b> Life way: from petrochemicals to established green technologies.....	87
Regulations for authors .....	90