

## Поверхнево-активні речовини на основі ліпідної біомаси та їх використання в технологічних системах для нафтогазовидобувної галузі

*Л.Ю. Бодачівська, А.Ю. Верба, О.І. Сафронов, Д.З. Давітадзе,  
О.О. Панейкін, І.О. Венгер*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-60-59, e-mail:bodach@ukr.net*

Синтезовано поверхнево-активні речовини на основі олійних культур і побічних продуктів від їх виробництва для використання в технологічних системах з метою підвищення нафтогазовидобутку й капітального ремонту свердловин на родовищах з ускладненими гірничо-геологічними умовами. Із використанням синтезованих поверхнево-активних речовин у поєднанні з гліцерином і відходами різних виробництв місцевої промисловості (карбонатна крихта, дистилерна рідина, солі, кислоти) розроблено інвертно-емульсійні дисперсні системи з регульованими структурно-реологічними та антикорозійними властивостями, густиною і стійкістю для буріння свердловин, розкриття продуктивних пластів; перфорації свердловин, освоєння продуктивних пластів; глушіння газових, газоконденсатних і нафтових свердловин; усунення проявів і плинину газу в свердловинах; обмеження та ліквідації водопросявів; очищення привибійної зони свердловин, інтенсифікації припливу вуглеводневої сировини. Вони випробувані в лабораторних і дослідно-промислових умовах, значна частина з них впроваджена чи апробована на газоконденсатних родовищах. Скоординовані ефективні та економічні дії, які мають сформуватись у державній енергетичній політиці України, сприятимуть розвитку нафтогазовидобувних підприємств, а саме: збільшенню видобутку власних нафти і газу; максимальному залученню потенціалу енергозбереження; диверсифікації зовнішніх джерел постачання; наближенню параметрів нафтогазовидобувної галузі до норм і стандартів Європейського Союзу.

**Ключові слова:** поверхнево-активні речовини, емульсії, рослинні фосфатиди, свердловини

### **Вступ**

Енергоозброєність, у тому числі забезпеченість вуглеводневою сировиною, є одним з основних чинників економічного росту і розвитку народного господарства будь-якої країни. Газова промисловість України розвивається на базі родовищ Передкарпатської, Дніпровсько-Донецької нафтогазових областей, Причорноморсько-Кримської нафтогазоносною провінції. Споживання газу в Україні становить 65–70 млрд м<sup>3</sup>/рік. Видобуток газу в Україні в 2018 р. становив близько 18,9 млрд м<sup>3</sup>, що забезпечує потреби країни на 29,9–32,1 %, решту газу імпортують переважно з Росії й Туркменістану. На 2020 р. заплановано видобути 28 млрд м<sup>3</sup> природного газу, з них майже 50 % – за сучасними технологіями із залученням нових інвестицій.

Спираючись на потужний інноваційний та науково-технічний потенціал, Україна спроможна вийти на європейський рівень розвитку. Інноваційні технології, втілені в конкретну стратегію та дії вчених, спеціалістів, підприємців, здатні підвищити рівень життя людей найшвидше. І навпаки, без розвитку інноваційного потенціалу його неможливо зберегти, в такому разі відставання від розвинених країн надалі стане катастрофі-

чним. Конкурентоспроможність вітчизняного виробника можуть забезпечити саме інноваційні проекти, тому що вони, як свідчить світовий досвід, дають найбільший прибуток, створюють якісну додаткову вартість, нові робочі місця, наповнюють бюджет. Світові лідери – це передусім лідери у сфері інновацій і нових екологічно ефективних наукоємних технологій.

Нафтогазовидобувна і нафтопереробна галузі – одні з найбільших споживачів, а разом з тим і забрудників довкілля хімічними продуктами впродовж усього ланцюга видобутку, транспортування, переробки, зберігання, застосування вуглеводневої сировини. Необхідність узгодження цілей їх економічного розвитку, господарської діяльності з екологічними вимогами й обмеженнями, зумовленими погіршенням стану довкілля, виснаженням природних ресурсів, постали перед країною і підприємствами в найгострішій, невідкладній формі. Розв'язання цього завдання шляхом пошуку природних екологічно сприятливих продуктів, які б повністю асимілювались біосферою, створенням такої технологічної схеми їх перетворень і застосування, щоб результат інтегральної взаємодії з біосферою обмежувався в кінцевому підсумку легкою і швидкою

біодеградацією – найактуальніша проблема сучасності.

Водночас через складні геолого-технічні умови залягання покладів, низьку ефективність технологічних процесів і відсутність належної якості хімічних реагентів спеціального призначення серйозно погіршується стан видобувних свердловин як на етапі буріння й завершення будівництва, так і в процесі експлуатації. Зростаючий попит на енергоресурси потребує постійного проведення величезного обсягу ремонтно-відновлювальних робіт, розконсервації й виведення свердловин з бездіяльного фонду, інтенсифікації припливу вуглеводневої сировини, капітального і поточного ремонту. Застосовувані технологічні системи (переважно на водній основі) не відповідають сучасним вимогам будівництва та експлуатації свердловин. Через низькі пластовий тиск і проникність колекторів глибока фільтрація значних об'ємів води часто супроводжується незворотньою кольматацією порового простору навколосвердловинної зони, зниженням продуктивності свердловин [1–3]. Відомі ж дисперсні системи на олійній (вуглеводневій) основі потребують високих концентрацій екологічно небезпечних розчинників і поверхнево-активних речовин (ПАР), підвищення седиментаційної, агрегативної й термічної стійкості емульсійно-суспензійних систем, захисту внутрішньосвердловинного обладнання від корозії [3–8].

Виходячи з концепції “збалансованого світу” та “сталого розвитку”, для вирішення цих проблем та їх комплексного розв’язання в БОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України проведено систематичну роботу з пошуку доступної відновлюваної біосировини, синтезу на її основі екологічно безпечних ПАР, створенню технологічних систем для ефективної роботи свердловин, інтенсифікації й підвищення видобутку вуглеводневої сировини.

Проведено роботу у двох взаємопов’язаних напрямках.

За першим із них, досліджено властивості й встановлено можливості як безпосереднього використання побічних продуктів очищення олій (фуз, гідрофуз, фосфатидний концентрат), так і сполук хімічних перетворень олій і фосфатидів з метою отримання багатофункціональних ПАР – емульгаторів, стабілізаторів, гідрофобізаторів, структурувальних агентів, адгезивів, інгібіторів корозії тощо.

За другим напрямом, із природних і синтезованих ПАР у поєднанні з гліцерином, відходами різних виробництв місцевої промисловості (карбонатна крихта, дистилерна рідина, солі, кислоти) створено й випробувано в лабораторних і дослідно-промислових умовах композиційні поверхнево-активні системи (ПАС) різного технологічного призначення.

***Властивості рослинних фосфатидів і синтез на їх основі багатофункціональних поверхнево-активних речовин***

Відомо, що суміш рослинних фосфатидів має специфічні фізико-хімічні властивості, які вирізняють

їх серед інших відомих ліпідів. Насамперед це стосується їх дифільної будови [9]. Через наявність у молекулах рослинних фосфатидів об’ємної гідрофільної частини, утвореної полярними залишками фосфорної кислоти та азотистих основ, фосфоліпиди здатні диспергуватися у воді, тоді як гідрофобні радикали з довгих аліфатичних ланцюгів – залишків вищих насичених і ненасичених кислот – додають їм спорідненості до органічних розчинників.

У зв’язку з цим як у вуглеводнях, так і у воді всі вивчені фосфатиди утворюють колоїдні розчини певного ступеня дисперсності внаслідок набрякання фосфатидів із формуванням ламелярних мезофаз. При механічній дії, наприклад струшуванні чи перемішуванні, при диспергуванні набряклої маси в надлишку розчинника утворюються замкнені ламели – везикули [10], а за підвищених їх концентрацій – мультиламелярні везикули з діаметром часточок від 0,1 до 100 мкм. Така пастоподібна маса має псевдоізотропну текстуру з олійними борознами.

У розбавлених органічних розчинниках фосфоліпиди формують сферичні міцели, а за наявності невеликої кількості води – в’язкі гелеподібні системи. З підвищенням концентрації до 5–7 % молекули фосфатидів видовжуються й перетворюються на циліндричні агрегати. Доведено [11], що збільшення в’язкості при додаванні води обумовлене не набряканням асоціатів молекул, а їх одновимірним зростанням та утворенням стрижнеподібних міцел, які переплітаються і формують тривимірну сітку, що за реологічними властивостями нагадує напіврозбавлені розчини полімерів.

Поєднання об’ємних біполярних частин в одній молекулі приводить до концентрування фосфатидів на межі поділу фаз або самоорганізації їх у рідиннокристалічні мезофази: гідрофуз і фуз утворюють бішарову ламелярну мезофазу прямого чи зворотного типу, кофос – гексагональну або кубічну і формують ліпосфероїди, що є комплексами бішарових структур із глобулярними міцелами [10].

Встановлено [12], що порівняно з очищеними фосфатидами, наприклад лецитином, гідрофуз, фуз і кофос зв’язують майже вдвічі більше вуглеводневих розчинників, що зумовлено утворенням змішаних структур. Характерною особливістю таких систем є здатність до структуроутворення, що відбивається змінами в’язкості й стійкості. Так, при розбавленні водою високонцентрованих емульсій прямого типу, до яких належить гідрофуз, концентрація фосфатидів зменшується, структура систем ослаблюється й емульсії переходять у текучий стан [13, 14]. При введенні в емульсію до 15 % індивідуальних вуглеводнів (октангексадекан) чи вуглеводневої суміші (дизельне паливо, газовий конденсат) утворюються додаткові емульсійні центри, вуглеводнева фаза соліоблізується потужною гідрофобною порожниною ліпосфероїдів, що супроводжується інтенсивним зростанням в’язкості. Дослідженням електропровідності встановлено, що у цьому

концентраційному діапазоні емульсійні системи залишаються прямими. Подальше збільшення вмісту розчинника приводить до обернення фаз та утворення типових інвертних систем, яким властиве закономірне зменшення в'язкості при розбавленні, тобто з підвищенням концентрації дисперсного середовища.

Встановлені закономірності зміни колоїдно-хімічних властивостей фузів і гідрофузів покладено в основу розробленої низки прямих і зворотних емульсій [13–16]. Використання ж для цього фосфатидного концентрату (кофосу), що є майже рівною сумішшю тригліцеридів (залишкова олія) і фосфатидів, економічно невиправдане через високі концентрації (до 78,5 %) [17], а стосовно тривалості проведення робіт може спричинити незворотню кольматацию присвердловинної зони продуктивного пласта, особливо за високих температур.

Підвищення активності й комплексного поліпшення емульгуючої і стабілізуючої здатності й термостабільності за одночасного зниження енергетичних і матеріальних витрат добиваються хімічною трансформацією кофосу, зокрема етаноламінами. Отримана складна суміш ПАР, переважно з алкілоламідів і аміноестерів із вмістом активної основи від 63 до 90 %, названа фосфатидином, справді виявилася ефективною [18, 19]. Проте утворення в процесі синтезу 10–37 % (за масою) нерозчинних у вуглеводнях гідрофільних гліцерину, гліцеролфосфатидів та їхніх амінних солей із неприємним амінным запахом, які не змішуються з основною масою фосфатидину і потрапляють у розряд відходів, зумовило пошук методів його усунення. Виходили з того, що при обробленні кофосу гашеним вапном чи оксидом кальцію (1,5–3,0 %) автори праці [20] добились підвищення агрегативної стійкості інвертних систем без необхідності виділення активної частини. Справді, введення нами в реакційну масу СаО внаслідок зв'язування залишкової води в кофосі й утворення Са(ОН)<sub>2</sub> не лише забезпечило майже кількісне каталітичне трансамідування гліцеридів, а й сприяло зв'язуванню фосфатидів з утворенням розчинних в основній масі поверхнево-активних алкілоламідів, кальцієвих комплексних солей. Утворена синергічна суміш сорбувалась на наповнювачах-обважнювачах (СаСО<sub>3</sub>, ВаSO<sub>4</sub>) і краплях гідрофільної фази (вода, гліцерин), формувала органогелеві захисні шари. Однак із підвищенням температури структура їх ослаблюється і вже за 45 °С через 7–10 діб, а за температури понад 80 °С упродовж доби системи розділяються на окремі фази. Малорозчинні дегідратовані фосфатиди не тільки перестають виконувати стабілізуючу функцію, а й здатні істотно погіршувати проникність порового середовища привибійної зони в процесі тривалого знаходження рідини у сверловині.

Цих недоліків вдається уникнути трансамідуванням кофосу етаноламінами за наявності оксиду кальцію як комплексоутворювача, за молярного співвідношення кофос : етаноламін : оксид кальцію = 1 : (2–3) : (0,4–1,0)

і температури 90–110 °С протягом 3,0–3,5 год [19, 21]. Уведення в реакційну суміш дрібнодисперсного порошку СаО, який утворює з водою гідроксид кальцію, з одного боку, сприяє перебігу лужного гідролізу гліцеридів і тим самим пришвидшує реакцію, а з іншого – уможливорює переведення гліцеридів фосфорної кислоти в кальцієву форму. В свою чергу, це сприяє розчиненню гліцерофосфатидів кальцію в основному продукті – алкілоламидах жирних кислот з утворенням стійкого гомогенного продукту жовто-коричневого кольору, названого кальційфосфатидином [21, 22]. Висока поверхнева активність суміші алканоламідів і амідестерів сприяє утворенню тонкодисперсних емульсій, а підвищена стабільність забезпечує формування кальційгліцерофосфатидами змішаного структурованого адсорбційно-сольватного шару, що запобігає коалесценції крапель води чи високодисперсних твердих матеріалів – карбонату кальцію, мікрокульок.

Подібного практичного результату досягнули конденсацією вищих жирних кислот, їхніх метилових естерів, олій та кофосу з аліфатичними амінами [23] чи N,N'-*bis*(оксіетил)етилендіаміном [24]. Вперше встановлено оптимальні умови перетворення олій і фосфатидів, отримано з високими виходами як окремих алкіламіноамідів і амінних солей гліцеролфосфатидів (олеодин), так і однорідної системи гідрофобних хелатних комплексів ПАР (фосфолідин). Доведено, що утворення фосфолідину зумовлено системою водневих зв'язків між гідроксидними групами ПАР і гліцеролфосфатидами. Гідрофільні поліспиртові групи разом із малополярними С–О–С–залишками гліцеридів у вуглеводневому розчині формують міцели незвичайної еліпсоїдної чи циліндричної форми, які надійно екрановані довгими вуглеводневими ланцюгами насичених і ненасичених кислот. Останні взаємодіють із вуглеводневою фазою, утворюють сольватований гідрофобний шар. У концентрованих розчинах міцели трансформуються у в'язкі високоструктуровані рідинно-кристалічні мезофази з чергуванням прошарків гідрофільної і гідрофобної (вуглеводневої) фаз, які й визначають їх специфічні властивості як ПАР комплексної дії.

Синтезовані на основі рослинної сировини ПАР практично повністю розчиняються або диспергуються в рідких аліфатичних та ароматичних вуглеводнях, легких нафтах, нафтопродуктах, газоліні, газовому конденсаті, мінеральних і рослинних оліях. Вперше встановлено, що вони утворюють незвичайну міцелярну структуру в розчині й гелеподібну структуру в адсорбційному шарі, посилюють стабілізуючу дію в емульсіях, емульсійно-суспензійних системах, тобто перешкоджають коагуляції і флокуляції глобул дисперсної фази.

Стосовно практичного використання синтезованих біоПАР найважливішими є розроблені важелі керування структурно-реологічними властивостями, густиною і стійкістю утворених ними інвертних емульсій у

широкому діапазоні зміни природи й концентрації ПАР, а також співвідношення фаз вода : вуглеводень [25]. Так, зі збільшенням кількості водної фази відносно вуглеводневої реологічні властивості зворотних емульсій змінюються від текучих легкорухливих із регульованою стійкістю до напівтвердих пастоподібних систем. Додаванням співемульгаторів полегшують приготування й підвищують стабільність дисперсій.

Порівнянню з відомими нафтохімічними реагентами, наприклад емульталом – сумішшю естерів кислот талової олії і триетаноламіну (ТУ 6-14-1035-85), ЕС-2 – продуктом взаємодії кубових залишків синтетичних жирних кислот (СЖК) і декстранину (ТУ 38201351-81), нафтохімом-1 – продуктом конденсації поліетиленполіамінів і кислот легкої талової олії (ТУ 38201463-86), чи нафтенолом – олієрозчинні солі СЖК фракції С<sub>8-24</sub> та алкілполіамінів (ТУ 2458-057-17197708-01), дисперсні системи (емульсії, суспензії) на основі нових ПАР мають високу термічну стабільність, що уможливило їх використання для розроблення технологічних систем, ефективних в ускладнених термобаричних умовах у процесах нафтогазовидобутку [26–28].

У результаті комплексних досліджень, виявлених при цьому особливостей хімічної будови й колоїдної структури синтезованих ПАР, зміни властивостей дисперсних систем, встановлення важелів їх спрямованого регулювання у поєднанні з математичним моделюванням складних технологічних процесів та умов використання, розроблено низку емульсійно-суспензійних систем, прямих і зворотних емульсій із регульованими густиною, стійкістю, структурно-механічними та іншими важливими практичними властивостями.

Оптимізацію дисперсних систем як за складом багатоконпонентних композицій, так і їх численними властивостями проводили методом математичного моделювання причинно-наслідкових залежностей між багатозначними вхідними ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) і вихідними ( $y_1, y_2, \dots, y_m$ ) параметрами. Оптимальну технологічну систему за векторним критерієм  $Y$  обирали за допомогою агрегованого критерію оптимальності  $I(X, Y)$ :

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

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

де  $v^T$  – вектор вагових коефіцієнтів  $v$  для покомпонентного зважування кількісних характеристик системи;  $Y^k$  – якісні характеристики  $k$ -ї системи;  $w^T$  – вектор вагових коефіцієнтів  $w$  для покомпонентного зважування характеристик якості системи;  $X^k$  – кількісні характеристики  $k$ -ї системи.

Знайдений критерій кількісно оцінює ефективність  $k$ -ї системи по всій множині вхідних і вихідних параметрів, тобто в усьому діапазоні концентрацій численних інгредієнтів технологічних систем.

Нижче наведено приклади оптимізованих композицій для ефективного розкриття продуктивних пластів,

запобігання флюїдопроявам і їх ліквідації, стимулювання припливу вуглеводнів, тимчасового закриття, освоєння і консервації свердловин, екологічного моніторингу, очищення доквілля від техногенних забруднень у процесі видобутку, підготовки і транспортування вуглеводневої сировини.

#### **Бурові інвертно-емульсійні дисперсні системи для розкриття продуктивних пластів з аномальним пластивим тиском**

Поняття “буровий розчин” охоплює всі робочі агенти, що їх використовують для руйнування і видалення вибуреної породи зі стовбура свердловини. Застосування наукових знань та інженерних принципів створення бурових розчинів на сучасному етапі полягає в збереженні природних ресурсів, захисті навколишнього середовища від забруднень, підвищенні безпеки буріння, зниженні вартості завдяки економії часу і матеріалів при успішному завершенні будівництва та облаштування кожної свердловини. Проблеми розбурювання відкладів із пластивим тиском 0,6–0,2 нормального гідростатичного і відкладів із високим пластивим тиском (коефіцієнт аномальності 1,5–2,5) привели до пошуку нових матеріалів і створення за їх допомогою технологічних систем, принципово відмінних від існуючих.

Для таких умов на противагу глинокарбонатно полімерним розчинам на водній основі, які забезпечують буріння за значної депресії на пласт із фільтраційними втратами промивних рідин у сотні й тисячі кубічних метрів, зяттяганням освоєння свердловин на багато місяців чи навіть із відсутністю припливу вуглеводневої сировини [1–3, 5–8, 29], розроблені й запропоновані до використання бурові інвертні емульсійно-суспензійні системи (БІС), які уможливають безаварійне розкриття продуктивних пластів за рівноважних тисків [30].

Цього добиваються введенням в інвертні емульсії, приготовлені з використанням фосфатидину, олеодину або фосфолідину, газонаповнених мікрокульок необхідної густини. Порожністі скляні мікрокульки знижують густину БІС до 490 кг/м<sup>3</sup>, а суцільні скляні мікрокульки – збільшують їх густину до 1700 кг/м<sup>3</sup>, причому густина й реологічні властивості БІС із мікрокульками легко регулюються [30, 31]. Ці рідини чудово витримують температуру 120–140 °С, високий тиск, агресивні умови, які можуть мати місце у свердловині. На відміну від багатьох відомих інвертних систем за таких температур у фільтраті відсутня вода. БІС – гідрофобні, тому фільтрат не чинить руйнівної дії на водочутливі, нестійкі глинисті й хемогенні відклади, не знижує нафтопроникності колекторів.

БІС мають високу агрегативну й седиментаційну стійкість, добрі змазувальні й протиприхватні властивості, чинять антикорозійну захисну дію на внутрішньо-свердловинне устаткування, запобігають набряканню глинистого цементу, сумісні з усіма пластивими флюїдами. З ними просто і зручно працювати як під час

Таблиця 1. Технологічні властивості полегшених і обважнених бурових розчинів

Густина, кг/м <sup>3</sup>	Умовна в'язкість, с	Фільтрація за АНІ*, см <sup>3</sup> /30 хв	Товщина фільтрацій- ної кірки, мм	Коефіцієнт тертя фільт- раційної кірки	Електро- стабіль- ність, В	Статичне напру- ження зсуву <sub>1/10</sub> , дПа, через		рН	Пластична в'язкість, МПа · с	Динамічне напружен- ня зсуву, дПа
						1 хв.	10 хв.			
625	375	1,6	0,5	0,15	190	23,9	26,3	7,45	105	119,7
700	48	1,4	0,5	0,15	210	28,0	30,0	7,60	35	98,0
800	106	1,3	0,8	0,18	280	19,2	19,2	6,95	41	110,0
1150	96	2,0	1,5	0,20	260	38,3	38,3	7,15	49	138,9
1715	233	2,0	2,0	0,25	680	67,0	67,0	6,32	141	199,0
2050	384	4,0	3,5	0,25	340	138,9	138,9	6,24	317	289,3

Примітка: \* АНІ – Американський нафтовий інститут

приготування, так і в процесі використання, а завдяки сумісності з очисним устаткуванням довго й багаторазово забезпечувати ефективне розкриття пластів бурінням або в подальших операціях завершувати будівництво свердловин.

Залежно від умов використання БІС поділяють на полегшені інвертні дисперсії (ПІД) із регульованою густиною в діапазоні 490–900 кг/м<sup>3</sup> (переважно 600–800 кг/м<sup>3</sup>) та обважнені інвертні дисперсії (ОІД) густиною 1100–2500 кг/м<sup>3</sup> (переважно 1700–2100 кг/м<sup>3</sup>).

Властивості окремих ПІД і ОІД, призначених для буріння свердловин в ускладнених умовах, наведено в табл. 1.

Система бурових розчинів на основі скляних мікрокульок уможливує розкриття високопроникних продуктивних пластів з проникністю до 2,5 мкм<sup>2</sup>, розкритими тріщинами до 3 мм за репресії 15–20 МПа без поглинання і втрати розчинів. Непроникний бар'єр, сформований твердими мікрокульками з гелеподібними адсорбційно-сольватними прошарками і глобулами емульсії вода в олії, повністю виключає можливість диференційних прихватів бурильного інструменту.

Полегшені інвертні дисперсії є альтернативою аерованим буровим розчинам. На відміну від останніх вони однорідні, нестискувані, стабільні і зручні в роботі, забезпечують добру стійкість стовбура свердловини, винесення породи, зниження вібрації, дають змогу бурити за тиску, близького до рівноважного, збалансованого, а також на депресії. Разом із низькою густиною промивного розчину ПІД проявляють несподівані властивості поліпшувати промивання стовбура свердловини під дією тіл, що знижують густиною розчину, як скрубєрів і газоочисників.

Для якісного безаварійного розкриття продуктивних інтервалів в умовах колекторів із високим пластовим тиском використовують ОІД, властивості яких добирають керуючись необхідністю створення протитиску на вибої свердловини, що на 5–10 % перевищує пластовий тиск. Їхні структурно-реологічні властивості

регулюють зміною співвідношення вуглеводневої і водної фаз, а густиною – переважно зміною концентрації суцільних мікрокульок із густиною 2200–2400 кг/м<sup>3</sup> і твердих тонкодисперсних обважнювачів, переважно карбонату кальцію в системах до 1700 кг/м<sup>3</sup> і бариту за необхідності забезпечення вищої густини.

Завдяки легкості регулювання густини і структурно-реологічних властивостей безпосередньо в процесі роботи БІС забезпечують максимальний рівень протифонтанної безпеки. Це системи багаторазового використання. Очищають їх від шламу під час буріння стандартними методами бурові бригади капітального ремонту свердловин середньої кваліфікації. Для доведення властивостей і повторного використання БІС не потрібне спеціальне устаткування й додаткове навчання персоналу.

#### **Перфорація свердловин і освоєння продуктивних пластів**

Перфорація експлуатаційної колони, або вторинне розкриття продуктивного пласта, – найвідповідальніший момент у роботі свердловини, оскільки саме воно забезпечує гідродинамічний зв'язок свердловини з продуктивним пластом. Якість розкриття пластів перфорацією (кумулятивною, кульовою, гідропіскострумінною) визначається перш за все складом і властивостями рідини, якою заповнюють колону, створюваним нею протитиском на пласт, стійкістю до ударних навантажень (70 МН і більше), проникненням у пласт фільтрату, твердої фази і продуктів розкладання перфораційного середовища.

На родовищах, де в експлуатацію залучені одночасно великі продуктивні потужності, з'єднані в один експлуатаційний об'єкт, при використанні глиняних та інших розчинів на водній основі гідродинамічний зв'язок пласта із свердловиною здійснюється тільки по високопроникних каналах, тоді як низькопроникні прошарки залишаються заблокованими водним фільтратом із вектором капілярних сил, спрямованих вглиб пластів. Саме цим обгрунтована необхідність і прово-

Таблиця 2. Технологічні параметри полегшених перфораційних середовищ з різною фільтрацією для розкриття продуктивних пластів з пластовим тиском 2,5–6,5 МПа і проникністю 0,1–2,5 мкм<sup>2</sup>

Густина, кг/м <sup>3</sup>	Умовна в'язкість, с	Фільтрація за АНІ, см <sup>3</sup> /30 хв		Товщина фільтра- ційної кірки, мм	Коефіцієнт тертя філь- траційної кірки	Електро- стабіль- ність, В	СНЗ 1/10, дПа, через		рН	Пластич- на в'язкість, МПа·с	Граничне динамічне напруження зсуву, дПа
		25 °С	140 °С				1 хв	10 хв			
ПД із низькою фільтрацією за початкової фільтрації за 60 с, що дорівнює нулю											
500–900	50–480	0	1–4	0,5–1,5	0,12–0,20	360–930	14,3–14,6	14,3–38,6	7,1–9,2	25–39	14,3–106,9
ПД із помірною фільтрацією за початкової фільтрації за 60 с, що дорівнює нулю											
500–900	40–270	3–15	15–35	0,4–1,1	0,1–0,14	680–1130	13,1–13,4	13,1–16,7	7,0–8,8	18–26	13,9–87,6
ПД із помірною загальною фільтрацією за початкової фільтрації за 60 с понад 2 мл											
500–900	30–160	5–18	20–60	0,4–0,8	0,06–0,10	770–1200	12,0–12,1	12,3–13,4	6,9–9,0	15–21	12,3–48,7

диться масовий перестріл старих інтервалів перфорації в газовому конденсаті, що підвищує насиченість присвердловинної зони пласта вуглеводневою фазою, знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз. Втім, якщо на етапі розроблення покладів із пластовим тиском 0,8–1,0 гідростатичного стабілізований газоконденсат забезпечував зміну дебіту відносно потенційно можливого на 3,2–5,5 % [1, 6, 32–33], то в сучасних умовах низького пластового тиску він виявився мало-ефективним.

З урахуванням чинників, які знижують ефективність кумулятивної перфорації, запропоновано два варіанти ефективної перфорації та освоєння свердловин у полегшених системах на вуглеводневій основі [30].

За першим із них, необхідною умовою успішного проведення робіт є очищення стовбура свердловини, резервуарів, маніфольду, засувок та інших елементів циркуляційної системи від решток бурового розчину, використання активних рідин перфорації для очищення каналів фільтрації. Двоступеневе очищення проводять 0,2–0,5%-м розчином водоолієрозчинного Твіну-80 (поліоксіетилен-20-сорбітан моноолеат) у воді, а потім 0,5–2,0%-м розчином олеодину чи фосфолідину в газоконденсаті, які внаслідок змочування та істотного зниження міжфазового натягу на межі поділу з фільтратом сприяють його видаленню. При цьому разом із рідиною частково виносяться й тверді кольматанти.

Перфорацію проводять у мікроемульсійному розчині, який готують на відфільтрованому за допомогою фторопластових фільтрів вуглеводневному розчині ПАР від попереднього промивання циркуляційної системи. Поєднанням високої агрегативної і термічної стабільності мікроемульсії з наднизьким міжфазовим натягом її на межі з пластовим флюїдом (10–1 мкН/м) продуктивність свердловин збільшено в середньому на 13,5 %. При цьому в післяремонтний період експлуатації продуктивність свердловин не знижується, як це відбувалося при використанні водорозчинних ПАР. Навпа-

ки, робота свердловин стабілізувалась, а в окремих випадках – збільшувався дебіт у часі, ймовірно, внаслідок диспергування часточок кольматантів при русі в поровому середовищі й поступового їх винесення з пласта на поверхню свердловини.

За другим варіантом, за низьких пластових тисків рекомендована технологія проведення перфораційних робіт у полегшених дисперсіях на вуглеводневій основі, приклади яких наведено в табл. 2.

Відмінними особливостями запропонованих полегшених перфораційних середовищ є:

- використання для полегшення інвертних емульсій високоміцних (до 180 МПа) газонаповнених мікрокульок, що регулюють густину ПД у діапазоні 800–490 кг/м<sup>3</sup>;
- регульована фільтрація ПД від 0 до 24 см<sup>3</sup>/30 хв (у фільтраті тільки вуглеводневе середовище або тонкодисперсна суспензія);
- висока термічна, агрегативна і седиментаційна стійкість.

#### **Глушіння газових, газоконденсатних і нафтових свердловин**

Одним із ключових проблемних питань капітального ремонту свердловин є їх надійне та якісне глушіння, тобто попереднє тимчасове припинення роботи свердловин з метою забезпечення безпечного й безаварійного виконання робіт. Процес глушіння проводять заповненням привибійної зони і стовбура свердловини спеціальними технологічними системами (ТС) (блокувальною, заповнювальною, буферною), тиск загального стовпа яких на 10–15 % перевищує пластовий тиск і тим самим перебиває як витіки газу на поверхню (рух газу в свердловині), так і фільтрацію ТС у продуктивний пласт.

Запропоновані раніше [1] широковідомі методи і способи закачування в інтервал перфорації свердловин блокувальних складів інвертних суспензій карбонату кальцію, дисперсійним середовищем яких була вугле-

воднева фаза, зокрема газовий конденсат, а дисперсною фазою – вода або водний розчин солей будь-якої мінералізації, сьогодні вже неприйнятні. Велика густина інвертних крейдяних дисперсій (ІКД), недостатні їх структурно-механічні й адгезійні властивості в умовах високопроникних колекторів і низьких пластових тисків, властивих більшості розроблених покладів і підземним сховищам газу, зумовлюють гідравлічний розрив слабозцементованих пісковиків. Значне поглинання й глибоке проникнення крейдяної суспензії в продуктивний пласт є причинами значних труднощів післяремонтного освоєння свердловин, необхідності проведення тривалих і дорогих хімічних і фізико-хімічних обробок [34–36].

Спроби блокування порового простору присвердловинної зони спеціально розробленим хімічно зшитим поліакриламідом “Поліпласт” [37] показали, що, незважаючи на зв’язування значної кількості води й об’ємного збільшення часточок полімеру в сотні й тисячі разів, він не перекриває порові канали і не виключає фільтрації води в пласт. Незалежно від методу і ступеня зшивання макромолекул на всіх відремontованих свердловинах об’єм рідин глушіння в 3–6 разів перевищував розрахований для заповнення свердловин, а після водоізоляційних робіт тривалість безводної експлуатації не перевищувала 20 діб. Збагачення водонабрякаючого полімеру гель-фракцією також не дало бажаного результату через складність регулювання співвідношення компонентів. І тільки поєднанням поліпласту з регульованим набряканням з антифільтраційними рідинами (емульсії, суспензії, емульсійно-суспензійні системи) прямого чи зворотного типу було досягнуто надійне та якісне блокування привибійної зони свердловин (ПЗС) [38, 39]. Емульсії прямого типу готували з висококонцентрованих лужних соапстоків або гідрофузу, зворотного типу – додаванням у прямі емульсії невеликих кількостей (4,2–9,4 %) чистих вуглеводневих розчинників (гексан – декан), а в промислових умовах – газового конденсату, нафти або дизельного палива. Соллобілізація вуглеводнів у гідрофузі з наступним оберненням фаз відбувається у досить вузькому інтервалі концентрацій вуглеводнів, тоді як у разі повторного додання води до рухливих малов’язких інвертних систем за концентрації фосфоліпідів понад 4 % супроводжується лише збільшенням в’язкості й переходом у пастоподібний стан. При додаванні до 87 % води, незважаючи на невелику кількість дизельного палива (1,1–4,5 %), система залишається оборотною і стійкою, що вкрай важливо в процесах глушіння, суміщених із ремонтно-ізоляційними роботами.

Розроблені у відділі поверхнево-активних речовин ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України та запропоновані іншими науковцями [40, 41] для умов аномально низьких пластових тисків (АНПТ) технології глушіння й освоєння свердловин ґрунтуються на використанні полідисперсних інвертних дисперсій (ІД), що склада-

ються з емульсійного розчину й дисперсного наповнювача у вигляді газонаповнених або суцільних скляних, алюмосилікатних чи полімерних мікрокульок [42–45]. ІД забезпечують ефективне блокування порових каналів продуктивного пласта.

Через внутрішньопорове блокування часточками мікрокульок із розмірами, меншими за діаметр пор, але більшими за третину їх прохідного перетину, часточки меншого розміру затримуються, а структуровані емульсії запобігають фільтрації дисперсійного середовища й погіршенню фільтраційно-ємнісних параметрів навколосвердловинної зони продуктивних пластів, що, у свою чергу, зменшує витрати хімічних реагентів, скорочує час глушіння та освоєння свердловин, робочий час на капітальний ремонт свердловин загалом.

З урахуванням цих завдань, ІД, як і БІС, поділяють на ПІД і ОІД. ПІД призначені для глушіння свердловин у складних геологічних умовах високопроникних колекторів і низького або АНПТ. На сьогодні вони є єдиною технологічною системою з програмним забезпеченням і автоматизованою системою добору інгредієнтів відповідно до умов приготування й використання, що забезпечує надійне та якісне глушіння свердловин [28, 43, 46].

Для існуючих рідин глушіння ґрунтується на проникному блокуванні порового простору пісковиків у присвердловинній зоні пласта. Через дефіцит пластової енергії повне деблокування зони проникнення ускладнено, тому відсутність фільтрації ПІД у пласт – ключовий чинник при ремонті свердловин із дефіцитом пластової енергії. Разом із цим циркуляція рідини і візуальний контроль рівня ПІД у свердловині забезпечує максимальний рівень протифонтанної безпеки ремонтних робіт.

Зазначені переваги ПІД підтверджено дослідно-промисловими випробуваннями технології глушіння на сеноманських газових свердловинах Ямбурського газоконденсатного родовища із поточними параметрами: пластовий тиск у свердловинах на момент проведення ремонтних робіт становив 3–4 МПа, середньозважена проникність пісковика по газу – 1,5 мкм<sup>2</sup>. Усі свердловини успішно заглушені з рівнем рідини на гирлі. При цьому середня тривалість глушіння дорівнювала 6–8 год. Після закінчення ремонтних робіт свердловини освоєні методом компресування протягом 12–18 год. Економічний ефект від упровадження ПІД – від 134 до 270 тис. дол. США на 1 свердловино-ремонт [43].

Для глушіння свердловин підземних сховищ газу (ПСГ) розроблено й випробувано на Олишівському і Богородчанському ПСГ інвертні емульсії та суспензії карбонату кальцію густиною 850–1450 кг/м<sup>3</sup>. Олійно-жирові концентрати (фуз, гідрофуз) і олеодин, забезпечили підвищену стійкість ІД в температурному інтервалі від -35 °С до +160 °С і регульовані структурно-реологічні властивості.

Особливістю цього технологічного процесу є під-

вищення якості глушіння й полегшення післяремонтного освоєння свердловин в умовах високої проникності колекторів і циклічних змін пластового тиску [47]. Результати досягають попереднім промиванням свердловин розчинами ПАР із подальшим блокуванням інтервалу перфорації інвертною дисперсією зі змінними розмірами глобул емульсії та (або) кислоторозчинних солей вугільної кислоти за спрямованого регулювання адсорбційних і структурно-реологічних властивостей.

Іншою примітною особливістю пропонованих технологічних систем є їх повна сумісність і легкість регулювання густини стовпа рідини залежно від змін пластового тиску. За тиску, близького до гідростатичного, використовують інвертну емульсію з густиною 900–1100 кг/м<sup>3</sup>.

У процесі заповнення газового сховища й підвищення пластового тиску емульсію обов'язноють добавлянням суцільних мікрокульок та (або) кислоторозчинних карбонатів кальцію чи заліза у формі мінералу сидериту (густина 3700–3900 кг/м<sup>3</sup>) або змішаного карбонату кальцію і магнію у формі мінералу доломіту (густина 2800–2900 кг/м<sup>3</sup>).

При виснаженні сховища й падінні пластового тиску емульсії полегшують добавленням газонаповнених мікрокульок густиною 200–410 кг/м<sup>3</sup> і опором до руйнування 10–30 МПа [48].

На період облаштування й очікування підключення після буріння і перфорації для консервації свердловин розроблено ІМД із використанням фосфатидину, олеодину чи фосфолідину, які не тільки забезпечують ДД тривалу стабільність й антифільтраційні властивості, запобігаючи тим самим забрудненню продуктивного пласта фільтратом і часточками твердої фази, а й захищають труби та устаткування свердловин від корозії, а в період освоєння сприяють очищенню ПЗС від залишків бурового розчину [49–51].

#### **Усунення проявів і плинну газу в свердловинах**

Через використання неякісних дисперсних систем і недосконалих технологій буріння, розкриття продуктивних пластів, освоєння та експлуатації свердловин значна частина з них потребує ремонтних робіт, спрямованих на усунення міжколонних і заколонних флюїдопроявів, газоплину різної інтенсивності, які часто посилюються форсованим видобутком вуглеводневої сировини і створенням при цьому надмірних робочих депресій. Ці негативні явища посилюються повторною перфорацією потужними кумулятивними зарядами, масованими кислотними обробками, хвильовою дією та іншими методами впливу на пласт у процесі інтенсифікації припливу вуглеводневої сировини.

Основною причиною надходження газу в міжколонний простір є незадовільне цементування експлуатаційних колон, негерметичність пакерів і різбових з'єднань, великі термобаричні навантаження на експлуатаційну колону. На газових і газоконденсатних родовищах газопрояви посилюються процесами, що відбуваються в товщі різних порід. Зокрема, теплий

технологічний розчин сприяє відтаванню порід і утворенню каналів, якими газ, що виділяється, рухається до поверхні. Негерметичність експлуатаційних колон призводить до інтенсивного газоплину і формування техногенних покладів.

Подібні процеси відбуваються і на свердловинах ПСГ, де основним джерелом проявів є вторинні газонакопичення, які виникають через формування флюїдопровідних каналів у заколонному просторі. Виникнення міжколонного тиску – результат міжколонної і заколонної міграції газу по негерметичних різбових з'єднаннях. Це зумовлено не стільки поганим кріпленням свердловин, скільки специфікою їх циклічної експлуатації, в результаті чого нестационарні термобаричні процеси видобутку і нагнітання газу неминуче спричиняють деформацію труб і різбових з'єднань, що супроводжується утворенням каналів негерметичності [1, 3, 6, 49–51].

Потенційна небезпека наявності міжколонного тиску пов'язана як з безпечною експлуатацією родовищ і ПСГ, так і з екологічними наслідками виходу газу безпосередньо на поверхню у вигляді грифонів або проникненням за межі технічної колони і насиченням ним водоносних горизонтів. У разі невчасного усунення газопроявів можливий перебіг неконтрольованих процесів, які закінчуються порушенням цілісності обсадних колон, утворенням грифонів, забрудненням питних вод, порушенням екологічної рівноваги, тому своєчасне виявлення, оцінювання і ліквідація міжколонних і заколонних тисків мають вкрай важливе значення.

Відомо багато технологічних заходів і технічних засобів, комплексне використання яких дає змогу усунути прояви і плин газу у свердловинах. У вітчизняній і закордонній практиці накопичений значний досвід запобігання міграції газу [52–54]. Ці заходи включають як удосконалення всіх етапів будівництва й експлуатації свердловин, так і розроблення нових технічних засобів для усунення газопроявів. Вибір їх визначається насамперед місцезнаходженням і розмірами ділянок негерметичності.

Ми запропонували технологію ліквідації міжколонного газоплину за допомогою ІМД, якими заповнюють затрубний простір без зупинки роботи свердловини [1, 54, 55].

За безпакерної схеми експлуатації використання затрубного простору для дозування інгібіторів та інших обмежувальних випадках для усунення газопроявів створено нові підходи, які базуються на використанні мікроемульсій та емульсійно-суспензійних систем на органічній основі (гліколи, гліцерин, олієжирові концентрати) з попередньою гідрофобізацією розгерметизованого простору. Технологія реалізується в двох варіантах.

За першим із них, після гідрофобізації тампонування здійснюють малов'язкими дисперсними системами, цілісність і склад яких у затрубному просторі підтримуються висячою гелевою пробкою з високою коге-



зійною міцністю, яка забезпечує технологічність ковазуючої заливки і попереджає забруднення і кольматацію ПЗС.

За другим варіантом, після гідрофобізації прифільтрової зону заповнюють високов'язкою блокувальною тиксотропною ІД з умовною в'язкістю – не тече і повною відсутністю фільтрації в пластових умовах, а затрубний простір заповнюють герметизувальною дисперсією під тиском, що дорівнює пластовому, з витримкою протягом 2–5 год.

Герметизуються газоплинні канали завдяки низькому міжфазовому натягу і високій проникній здатності тампонувального матеріалу на органічній основі, закупорення їх гідрофобізованими часточками твердої фази-каркаса, розміри якої змінюються від 0,1 до 100 мкм, і подальшої структуризації дисперсії. Висока міцність і тривалість герметизації обумовлені, на наш погляд, структурованістю дисперсії й міцністю її адгезійного контакту з поверхнями як металевих труб, так і порового простору ПЗС. Унаслідок міцелярної сорбції і соліобілізації води з поверхні розгерметизованих порових каналів забезпечуються добрий контакт чистої поверхні з ІД, надійна і тривала герметизація газопровідних ділянок хемосорбованими молекулами й структурованою системою з високою когезійною міцністю.

Запропоновані герметизувальні дисперсні системи й технологія виконання робіт забезпечують: високу якість і надійність ремонтних робіт із відновлення герметичності свердловин; коагуляційну і седиментаційну стабільність герметиків у температурному діапазоні від гирлових до вибійних температур; підвищену морозостійкість і збереження рухливості до температури  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; антикорозійний захист труб і устаткування свердловини; запобігають забрудненню продуктивного пласта.

#### **Обмеження та ліквідація водопроявів**

Практично немає родовищ, яких би не стосувалася проблема обмеження водопроявів. На завершальній стадії практично всі свердловини обводнені на 90–99 %, в решті випадків – обводнені свердловини становлять половину всього експлуатаційного фонду, причому темпи обводнення видобувних свердловин і складність ремонтно-відновних робіт щорічно зростають. Через високу обводненість експлуатація таких свердловин стає нерентабельною й вони активно поповнюють недіючий фонд. На сьогодні витрати на ремонтно-ізоляційні роботи найоб'ємніші серед усіх ремонтних робіт у свердловинах, а ефективність їх залишається однією з найнижчих і в середньому становить 29 % [1].

На основі оцінювання основних напрямків просування пластової води в ПЗС, всебічного аналізу результатів водоізоляційних робіт, встановлення основних чинників, що підвищують їх ефективність, ми з використанням досвіду інших науковців [56–60] та методів математичного моделювання розробили сучасні водоізоляційні склади і технологію їх застосування на родовищах, що обводнюються [61].

На підставі цих рекомендацій на початковому етапі обводненню запобігають гідрофобізацією і зміною характеру змочування породи-колектора ПЗС. Унаслідок гідрофобізації капілярний тиск, спрямований у бік незмочувальної рідини – води, перешкоджає її проникненню, тоді як опір фільтрації вуглеводневого дисперсійного середовища в невеликій за розмірами привибійній зоні пласта зменшується, що поліпшує умови припливу нафти, конденсату і газу до свердловини, підвищує ступінь видобутку вуглеводнів.

Істотною відмінністю запропонованих нами гідрофобізувальних композицій від відомих [1–6] є використання високоефективних неіоногенних і катіоактивних ПАР рослинного походження у формі розбавлених розчинів або інвертних емульсій із підвищеним вмістом вуглеводневої фази.

Технологія гідрофобізації полягає в порційному закачуванні вуглеводневих емульсій на основі кофосу, олеодину чи фосфолідину в свердловину через задані проміжки часу в режимі неповного глушіння свердловини. Після оброблення частково або повністю відновлюються фільтраційні властивості, збільшується приплив вуглеводневої продукції з пласта, у тому числі з низькопроникних прошарків, зменшується обводнення всіх оброблених свердловин.

Одним з основних моментів при обробленні привибійної зони видобувних свердловин є адаптація гідрофобізувальних композицій для кожної обраної свердловини. В лабораторних умовах для kernового матеріалу пласта конкретного родовища добирають склад і концентрацію компонентів у гідрофобізувальній композиції і тільки після цього приступають до промислових робіт з приготування технологічних систем і проведення ізоляційних робіт.

На завершальній стадії розробки покладів із низьким поточним пластовим тиском і високою проникністю (до  $2\text{ мкм}^2$ ) окремих прошарків сеноманських покладів, розкритих перфорацією протяжністю в декілька десятків метрів, через значне перевищення гідростатичного тиску стовпа цементного розчину й протискувальної рідини над пластовим тиском в процесі проведення водоізоляційних робіт традиційним методом установаження цементного моста, відбувається повне або часткове поглинання рідини і цементного розчину. При переведенні свердловини на об'єкт, що знаходиться вище, відстань між колишнім і новим інтервалом перфорації варіює від 6–10 м до сотні метрів. Це призводить до необхідності багаторазового встановлення цементних мостів, безконтрольного закупорення порових каналів необхідної частини пласта-колектора цементним розчином, істотного зниження продуктивності свердловин після освоєння.

Запобігають негативним наслідкам і подовжують період безводної експлуатації таких родовищ створенням полегшених цементних суспензій (ПЦС) на водно-органічній основі, здатних розширюватись при отвердненні.

Водоізоляційні роботи виконують в умовах, що не допускають глушіння свердловин у процесі порційного закачування ПЗС. Використання хімічно активних вихідних складів ПАР і поліуретанових полімерних розчинів низької в'язкості, здатних селективно зв'язувати воду або самотверднути в заданому інтервалі часу, забезпечує селективність проникнення, глибoku фільтрацію в пласт, високу адгезію до породи і повноту тверднення. Технологічність складів, можливість їх застосування в різних гірничо-геологічних умовах, простота виконання водоізоляційних робіт забезпечують їх високу економічну ефективність.

В ускладнених умовах, коли обводнення супроводжується різкою втратою стійкості слабозцементованих колекторів з утворенням на вибої і в стовбурі свердловини пробок із твердих часточок скелета, цементу гірських порід і технологічних рідин, в комплексі передбачено закріплення ПЗС.

Суть нової технології закріплення ослаблених колекторів полягає в нагнітанні в інтервал продуктивного пласта, утвореного піщано-глинистими мінералами, інвертної мікроемulsійної системи мономерів, які в пластових умовах полімеризуються і скріплюють колектор. Терміни об'ємного тверднення регулюють невеликими добавками ініціаторів у діапазоні часу від 6–12 год до кількох діб. Це вигідно відрізняє запропоновану технологію від відомих, у якій використовують гель силікат натрію [1, 3], що твердне після оброблення водним або водно-спиртовим розчином хлориду кальцію і метанолу.

#### ***Поверхнево-активні композиції для очищення привибійних зон свердловин та інтенсифікації припливу вуглеводневої сировини***

Ефективність експлуатації свердловин залежить від повноти використання фонду свердловин (коефіцієнт експлуатації), їх продуктивності (дебіт) та відповідності поточного дебіту потенційним можливостям розкритого продуктивного пласта. Обидва чинники безпосередньо залежать від стану ПЗС. Незважаючи на розуміння важливості підвищення фільтраційних властивостей порід після буріння, на відміну від нафтовидобувної галузі, де приплив вуглеводнів повсюдно інтенсифікують перед уведенням свердловини в розробку, газодобувні підприємства виконують ці роботи тільки в випадках простоювання чи зупинки свердловин через низький дебіт або ж супутньо з іншими ремонтними заходами. У зв'язку з цим дебіти газових і газоконденсатних родовищ у 2–6 разів нижчі за потенційно можливі [1–6]. Як зазначалося вище, причиною такого стану насамперед є незадовільна технологія розкриття пластів із використанням полімерглинистих бурових розчинів на водній основі. Останні майже повністю перекривають низькопровідні прошарки пластів, гідродинамічний зв'язок пласта із свердловиною забезпечується тільки по високопроникних каналах. Метою нашої роботи було розроблення поверхнево-активних композицій (ПАК) для декольматації ПЗС і підвищен-

ня продуктивності свердловин.

У процесі планування виходили з аналізу попередніх робіт [1], згідно з даними яких навіть за значного вмісту карбонатів (понад 20 %) у породах-колекторах використання високоактивних мінеральних кислот (соляної, плавикової, карбамідазотної) та їх сумішей було малорезультативним [1]. Продуктивність зростала від 8 до 17 тис. м<sup>3</sup> газу на добу, а успішність не перевищувала 16–37 %. Крім того, в багатьох випадках через руйнування цементного каменю фіксували масове обводнення свердловин і заколонні газопрояви.

На нашу думку, такий стан зумовлений як невідповідністю активних композицій хімічному складу порід-колекторів та умовам залягання покладів, так і недосконалістю самого технологічного процесу (необґрунтованість вибору концентрацій реагентів і рецептури об'явлювань їх призначенню, порядок закачування робочих рідин, час їх витримування тощо), відсутністю доступу кислоти до карбонатного матеріалу через блокування його не тільки полімерглинистою кіркою, яка не руйнується соляною кислотою чи повільно розчиняється плавиковою кислотою, а й бульбашками вуглекислого газу, які щільно вкривають поверхню карбонатів при активній взаємодії. Оскільки, як правило, кислотні обробки здійснювали в режимі кислотної ванни, витримування для реагування упродовж 4–6 год чи за поганої приймальності – 10–12 год, призводило до інтенсивного розчинення труб, а головне – вторинного закупорення фільтраційних каналів продуктами реакції.

Ефективність глинокислотних обробок – беззаперечна при очищенні колектора від глинистого матеріалу. Для полімерглинистої кірки ефективними декольматційними агентами є сильні окисники, наприклад фтор, які руйнують полімерні плівки і в композиції з кислотами забезпечують очисну функцію. Проте наявність солей кальцію призводить у цих випадках до утворення нерозчинного фториду кальцію, що є причиною вторинного закупорення. Дисперговані тверді часточки бурового розчину утримують у завислому стані за допомогою комплексоутворювачів типу органічних кислот (лимонна, щавелева) разом із гексаметилентетраміном. Однак ефективність таких композицій також недостатня.

З урахуванням наведених аргументів і попередніх напрацювань [62–65] ми розробили в лабораторних умовах та апробували на газоконденсатних родовищах ПАК, відпрацювали технологію їх застосування [66–69]. Істотні переваги нових композицій зазначені нижче.

1. Відмова від високоактивних кислот, заміна їх на кислі солі фосфорної й фосфенової кислот, які зв'язують іони кальцію, заліза, алюмінію, інших полівалентних металів без осадження.

2. Використання оксіетильованих фосфенових або фосфатидних кислот, які крім ефективного зв'язування іонів Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> у процесі приготування й розчинення карбонатів, залізовмісних мінералів (пірит, си-

дорит, шамозит тощо), мають ще й високу комплексоутворювальну здатність, що запобігає вторинному утворенню осаду.

3. Застосування ПАР неіонного і катіонного типів як самостійно для очищення присвердловинної зони, стовбура свердловин та обладнання від решток технологічних рідин, так і в композиції з кислими солями для поліпшення фільтрації, комплексоутворення, запобігання блокуванню пор продуктами реакції, полегшення їх вилучення з ПЗС.

Дослідно-промислові випробування розроблених композицій на численних свердловинах показали найвищу ефективність серед використовуваних на родовищах реагентних обробок. За їх допомогою десятки непрацюючих свердловин переведено в діючий фонд із високими параметрами продуктивності – 476–1438 тис. м<sup>3</sup>/добу. На сьогодні низькопродуктивних свердловин дебіти зросли на 19–66 %. При цьому температура підвищилася з 7,5–12,5 до 10,8–14,1 °С, гирлові і вибійні тиски – на 1,2–9,4 атм, а депресія знизилася на 0,71–10,5 атм. Успішність очищення ПЗС перевищила 90 %.

Така висока ефективність є результатом не тільки добре підібраних рецептур ПАК, а й пов'язана з провадженням низки технологічних прийомів із підтриманням динамічного режиму ОПЗ. Найважливішими серед них є такі:

1) попереднє помпування й витримування в ПЗС визначеного об'єму 0,05–1,0%-х розчинів оксіетильованих амідомінів для розчинення асфальтосмолопарафінових та інших органічних відкладів, а також для очищення свердловин від забруднень буровими і тампонажними розчинами;

2) закачування в промиту свердловину ПАК з протискуванням її в пласт, забезпечення постійного руху рідини в поровому просторі (свабування) через ежектор газом із сусідньої свердловини або цементувальним агрегатом;

3) освоєння й відпрацювання свердловини на смолоскип із використанням 0,05–0,1%-го розчину катіонних ПАР для видалення продуктів реакції без виведення на робочий режим;

4) завершення процесу очищення прокачуванням підігрітих ПАК в органічних розчинниках із протискуванням їх газоконденсатом і наступним промиванням ПЗС у режимі репресія ↔ депресія цементувальним агрегатом;

5) освоєння свердловин азотною установкою АГ-8 з повним видаленням продуктів взаємодії і стабілізацією гирлових параметрів.

Отже, активні фосфорорганічні ПАК мають комплекс позитивних властивостей. Кислі солі руйнують полімерглинисті утворення, поровий і поровоплівковий цемент без порушення при цьому цілісності скелета породи-колектора, а симетричні оксіетильовані залишки ПАР утворюють хелатні комплекси з полівалентними металами, запобігають вторинному осад-

женню, полегшують вилучення продуктів реакції разом із забрудненнями із свердловини [66–69].

На свердловинах підземних сховищ газу ДК “Укртрансгаз” (Богородчанське, Червонопартизанське, Олишівське) вперше впроваджено композиції поверхнево-активних систем і технологію розкольтматації ними ПЗС. Помпування й витримування у пласті підігрітого водного чи водно-органічного концентрованого розчину неіоногенних ПАР, очищення ПЗС продуванням газом на викид із наступним довідмиванням решток диспергованих забруднень водним розчином аніоноактивних ПАР низької концентрації в динамічному режимі впливу репресія–депресія забезпечують підвищення продуктивності свердловин у середньому на 12 % [70].

Важливою складовою запропонованих технологій [70] є глибинне імпульсне дренавання пласта, що підвищує ефективність розчинення і руйнування кольматантів, сприяє утриманню продуктів взаємодії комплексоутворювачами в колоїдно-завислому стані з періодичним видаленням їх на поверхню.

### Висновки

Підбиваючи підсумки виконаної роботи, слід констатувати, що незважаючи на потужний сировинний потенціал в Україні досі не виробляються і не використовуються ПАР з олій. Відсутні навіть прогнозні показники, а ті, що наводяться, не відповідають середньорічним темпам приросту ВВП, реальному стану і потребам розвитку економіки країни. Існуючі програми (Комплексна державна програма енергозбереження України, Програма державної підтримки розвитку нетрадиційних і відновлюваних джерел енергії та малої гідро- і теплоенергетики, Концепція державної енергетичної політики України на період до 2020 року) мають декларативний характер, базуються на недостатньо обґрунтованих оцінках і прогнозах, не забезпечені належним фінансуванням, технічними та організаційними ресурсами, які б відповідали обсягам і складності визначених у них завдань. Через недосконалість механізмів формування й реалізації жодна з них на сьогодні не виконується в запланованому обсязі.

Вважаємо, що ми синтезували ПАР на основі олійних культур та побічних продуктів від їх виробництва для використання в технологічних системах із метою підвищення нафтогазовидобутку й капітального ремонту свердловин на родовищах з ускладненими гірничо-геологічними умовами. Використовуючи синтезовані ПАР у поєднанні з гліцерином і відходами різних виробництв місцевої промисловості (карбонатна крихта, дистилерна рідина, солі, кислоти), розроблені інвертно-емульсійні дисперсні системи з регульованими структурно-реологічними і антикорозійними властивостями, густиною та стійкістю рекомендовані для буріння свердловин, розкриття продуктивних пластів; перфорації свердловин і освоєння продуктивних пластів; глушіння газових, газоконденсатних і нафтових свердловин; усунення проявів і плинину газу в свердловинах; обмежен-

ня та ліквідація водопровів; очищення привибійної зони свердловин й інтенсифікації припливу вуглеводневої сировини, які випробувані в лабораторних і дослідно-промислових умовах, а значна частина з них впроваджена чи апробована на газоконденсатних родовищах. Створення скоординованих, ефективних та економічних дій, які мають сформуватись в державній енергетичній політиці України, сприяли б розвитку нафтогазовидобувних підприємств, а саме: збільшення видобутку власних нафти та газу; максимальне залучення потенціалу енергозбереження; диверсифікація зовнішніх джерел постачання; наближення параметрів нафтогазовидобувної галузі до норм і стандартів Європейського Союзу.

### Література

1. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Гереш П.А. *Технико-экономический анализ результатов воздействия технологических жидкостей на призабойную зону продуктивных пластов газоконденсатных месторождений*, Москва, 1995.
2. Качмар Ю.Д., Світлицький В.М., Синюк Б.Б., Яремійчук Р.С., *Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину*, Львів, Книга перша, 2004, Книга друга, 2005.
3. Нифонтов Ю.А., Клещенко И.И. *Ремонт нефтяных и газовых скважин*, справочник в 2 т., Санкт-Петербург, 2005, т. 1, т. 2.
4. Грайфер В.И., Лисовский Н.Н., Котельников В.А., Шарбатова И.Н. Инновационные технологии ЗАО "РИТЭК-Полисил" и АО "РИТЭК". *Нефтяное хозяйство*. 2001. (11). 70–73.
5. Шелемей С.В., Захаров А.А., Тарасов С.Б., Бурмантов А.И. Технология глушения скважин в высокопроницаемых коллекторах в условиях аномально низких пластовых давлений. *НТС "Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений"*. 2001. (2). 25–32.
6. Гасумов Р.А. Перспективные технологии освоения и ремонта скважин на месторождениях и ПХГ. *Материалы научно-практической конференции ЗапСибгаза, Новый Уренгой*, 2003. 40–54.
7. Токунов В.И., Сашин В.З. *Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин*, Москва, 2004.
8. Зиновьев В.В. *Строительство и ремонт газовых скважин. Разработка. Внедрение*, Москва, 2004.
9. Боковикова Т.Н., Корнена Е.П., Арутюнян М.С. Структура фосфолипидов и механизм их гидратации. *Масложиров. пром-сть*. 2000. (3). 16–17.
10. Топалы В.П. Исследование дисперсий фосфолипидов. Модель дисперсии амфифилов. *Биофизика*. 2006. (7). 135–156.
11. Хромова Ю.Л. *Роль воды и поверхностно-активных веществ в организации полимероподобных мицелл лецитина*: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2003. 23.
12. Поп Г.С., Біленька В.І. Утилізація відходів олійноекстракційних заводів для одержання екологічно безпечних дисперсій. *Екологія и ресурсосбережение*. 2002. (5). 24–28.
13. Поп Г.С., Біленька В.І. Склад та колоїдно-хімічні важелі керування властивостями емульсій на основі фосфатидів соняшникової олії. *Каталіз и нефтехимия*. 2000. (5–6). 1–9.
14. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С. Синтез органосульфанив – поліфункціональних додатків до мастильних матеріалів. *Каталіз и нефтехимия*. 2017. **26**. 12–25.
15. Пат. № 39503, МПК С09К 8/42, Вінярський Р.В., Гаркот В.С., Лилак М.М., Гушул В.В., Манюк С.В., Лігоцький М.В. Розчин для глушіння свердловин. Україна. 15.06.2001. Бюл. № 5.
16. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л., Яцків М.П. Інвестиційно, екологічно й економічно привабливі технології використання побічних продуктів від очистки рослинних олій. *Сотрудничество для решения проблемы отходов*: материалы 1-й Междунар. конф., Харьков, 5–6 февр. 2004. Харьков, 2004, 147–150.
17. Пат. № 81369, МПК С09К 8/02, В01F 17/22, С11D 3/16. Поп Г.С., Вечерік Р.Л., Біленька В.І., Назарчук Н.М. Спосіб одержання емульгатора-стабілізатора інвертних емульсій. Україна. 26.11.2007. Бюл. № 19.
18. Пат. № 52981, МПК С09К 8/42. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Біленька В.І. Склад для закриття і завершення будівництва свердловин. Україна. 15.01.2003. Бюл. № 1.
19. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л. Поверхнево-активні речовини та композиційні системи на основі рослинних олій і фосфатидів. *Хім. пром-сть України*. 2008. (3). 39–42.
20. Пат. № 39503, МПК С09К 8/42. Вінярський Р.В., Гаркот В.С., Лимах Р.В., Гушул В.В., Манюк С.В., Лігоцький М.В. Розчин для глушіння свердловин. Україна. 15.06.2001. Бюл. № 5.
21. Пат. № 80658, МПК С09К 8/02, В01F 17/00. Поп Г.С., Біленька В.І., Вечерік Р.Л., Костів В.В., Назарчук Н.М. Спосіб одержання емульгатора-стабілізатора інвертних емульсій. Україна. 10.10.2007. Бюл. № 16.
22. Пат. № 2320403, МПК В01F 17/14, В01F 17/22, С09К 8/035, В01F 3/08, В01F 17/34. Шабо М.Д., Кухарь В.П., Поп Г.С., Кучеровский В.М. Эмульгатор-стабилизатор инвертных эмульсий и способ получения его активной основы. Российская Федерация. 27.03.2008. Бюл. № 9.
23. Бодачівська Л.Ю. Трансамідування фосфатидного концентрату високомолекулярними первинними амінами. *Каталіз и нефтехимия*. 2009. **17**. 84–90.
24. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Мала Р.І. Трансамідування жирних кислот та тригліцеридів олій ок-

сиетильованими етилендіаминами. *Каталіз и нефтехимия*. 2009. **17**. 78–83.

25. Поп Г.С., Біленька В.І. Створення поверхнево-активних систем та колоїдно-хімічні важелі керування їх властивостями. *Каталіз и нефтехимия*. 2006. **14**. 33–41.

26. Бодачівська Л.Ю. Оптимізація екотехнологічних рідин – визначальний фактор якості, ресурсозбереження й ефективності технологічних процесів. *Енергетика. Екологія. Людина*, збірник матеріалів міжнар. енергоеколог. конгресу, Київ, 27–28 бер. 2003, Київ, 2003. 86–89.

27. Пат. № 2196224, МПК E21B 43/22. Гаевой Е.Г., Магадов Р.С., Назаров А.В., Силин М.А., Хлобыстов Д.С., Рудь М.И. Инвертная эмульсия для обработки нефтяных пластов. Российская Федерация. 10.01.2003.

28. Бодачівська Л.Ю. Багатокритеріальна оптимізація технологічних систем і процесу підвищення ефективності газовидобутку. *Каталіз и нефтехимия*. 2008. **17**. 50–57.

29. Олексюк М.П., Васька І.С., Юрич А.Р. Вибір способу ліквідації флюїдопроявлень. *Technology Audit and Production Reserves*. 2014. **6-5** (20). 15–17.

30. Поп Г.С. Альтернативні екотехнології і реагенти на основі поновлюваної рослинної сировини. *Нафт. і газ. пром-сть України*. 2004. (1). 61–64.

31. Поп Г.С., Біленька В.І. Колоїдно-хімічні важелі керування властивостями полегшених інвертних дисперсій. *Каталіз и нефтехимия*. 2007. **15**. 112–116.

32. Поп Г.С., Кучеровский В.М. Повышение эффективности вскрытия продуктивных пластов в системах на углеводородной основе. *Отечественный и зарубежный опыт в газовой промышленности. Сер.: Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*. 1995. **9-10**. 11–19.

33. Гобир І.Б. Особливості проведення ремонтних робіт на нафтогазовидобувних підприємствах. *Моделюв. регіон. економіки*. 2012. **2**. 352–362.

34. Солодкий В.М., Солодкий М.А., Голуб П.С., Голуб О.Г. Методи та технологія глушіння нафтових, газових і газоконденсатних свердловин на різних етапах їх експлуатації із збереженням видобутку. *Розвідка та розробка нафт. і газ. родовищ*. 2003. **3** (8). 10–12.

35. Козлов Е.Н., Кустышев А.В., Абдуллин Р.С. Особенности глушения скважин на Талаканском нефтегазоконденсатном месторождении. *Строительство нефт. и газ. скважин на суше и на море*. 2014. **6**. 31–34.

36. Катеринчук П.О., Римчук Д.В., Цибулько С.В., Шудрик О.Л. *Освоєння, інтенсифікація та ремонт свердловин*, навч. посіб. Харків, 2018.

37. Пат. № 2158348, МПК E21B 33/138. Кучеровский В.М., Димитров И.Е., Поп Г.С., Зотов А.С., Байбурдов Т.А., Ступенькова Л.Л., Хоркин А.А., Галецкий Д.Н. Состав для изменения проницаемости пластов. Российская Федерация. 27.10.2000.

38. Пат. № 2158349. МПК E21B 33/138. Кучеров-

ский В.М., Димитров И.Е., Поп Г.С., Байбурдов Т.А., Ступенькова Л.Л., Хоркин А.А. Состав для изменения проницаемости пластов. Российская Федерация. 27.10.2000.

39. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Зотов А.С., Бодачевская Л.Ю. Комплексные технологии восстановления и капитального ремонта газовых и газоконденсатных скважин. *Новые высокие технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи СИТОГИС'2002-KUBAN*, материалы 12-го междунар. конгресса (РФ, Геленджик, 17–21 сент. 2003). Москва, 2003, **12**. 486–491.

40. Пат. № 119879. МПК E21B 43/32. Світлицький В.М., Іванків О.О. Спосіб обмеження припливу води у свердловину. Україна. 10.10.2017. Бюл. № 19.

41. Пат. № 114838. МПК E21B 33/13, C09K 8/512. Іванків О.О., Світлицький В.М., Третяк В.О., Вишневський О.І., Хомин В.Б. Розчин для глушіння та ремонту свердловин. Україна. 10.08.2017. Бюл. № 15.

42. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Зотов А.С., Бодачевская Л.Ю. Глушение скважин в условиях снижающегося пластового давления на месторождениях Западной Сибири. *Нефтепромысл. дело*. 2002. **11**. 26–29.

43. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Зотов А.С., Бодачевская Л.Ю. Экотехнологические жидкости для ремонта скважин на месторождениях с низким пластовым давлением. *Новые высокие технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи СИТОГИС'2002-KUBAN*, материалы 12-го междунар. конгресса (РФ, Геленджик, 17–21 сент. 2003). Москва, 2003, **12**. 466–472.

44. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Зинченко И.А., Зотов А.С., Бодачевская Л.Ю. Научные основы создания и опыт использования комплексной технологии глушения скважин в условиях низких пластовых давлений на Ямбургском ГКМ. *Новые высокие технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи СИТОГИС'2004-ASTRAKHAN*: материалы 14-го междунар. конгресса (РФ, Астрахань. 19–23 сент. 2005). Москва, 2005, **14**. 371–382.

45. Гейхман М.Г., Кучеровский В.М., Поп Г.С., Зотов А.С., Бебекин В.М., Зинченко И.А. Облегченные инвертные дисперсии для капитального ремонта скважин в условиях низкого пластового давления. *Газ. пром-сть*. 2006. (5). 66–69.

46. Пат. № 2319539. МПК B01F 17/00, C09K 8/28. Шабо М.Дж., Поп Г.С., Кучеровский В.М., Бодачевская Л.Ю. Облегченная инвертная дисперсия для бурения, глушения и ремонта скважин. Российская Федерация. 20.03.2008. Бюл. № 8.

47. Бодачівська Л.Ю., Поп Г.С., Бейко І.В. Оптимізація технологічних систем глушіння свердловин в умовах низьких пластових тисків. *Пробл. заг. енергетики*. 2004. **11**. 77–82.

48. Пат. № 71385, МПК E21B 43/12, C09K 7/00. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Поп В.Г., Марчук Я.С., Вечерік Р.Л., Яцків М.П. Спосіб глушіння свердловин

в умовах циклічних змін пластових тисків. Україна. 15.11.04. Бюл. № 11.

49. Пат. № 71246. МПК E21B 43/12. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Поп В.Г., Марчук Я.С., Вечерік Р.Л., Яцків М.П. Спосіб глушіння свердловин в умовах низьких пластових тисків. Україна. 15.11.04. Бюл. № 11.

50. Zheleznyi L., Pop G., Papeykin O., Venger I., Bodachivska L. Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. **3-6** (87). 9–15.

51. Бодачівська Л.Ю., Поп Г.С., Бондаренко О.М. Рациональне природокористування та збереження навколишнього середовища підприємствами паливно-енергетичного комплексу України. V Всеукр. з'їзд екологів з міжнар. участю: збірник наукових праць, Вінниця, 23–26 вер. 2015. Вінниця, 2015.

52. Пат. № 112014, МПК C09K 8/584, E21B 43/22, B01F 3/08, B01F 17/22. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Бондаренко О.М., Поган О.В. Інвертна мікроемульсія для підвищення видобутку вуглеводневої сировини. Україна. 11.07.2016. Бюл. № 13.

53. Поп Г.С. Причины возникновения и методы ликвидации газопроявлений в скважинах. *Обзор. информ. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*. 1991. 15.

54. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Димитров И.Е. Ликвидация межколонных газопроявлений в скважинах. *Отечественный и зарубежный опыт в газовой промышленности. Сер. Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*. 1995. **5-6**. 8–15.

55. Поп Г.С., Вечерік Р.Л., Хаєцький Ю.Б., Бодачівська Л.Ю. Ліквідація техногенних газопроявів у процесі експлуатації родовищ і підземних сховищ природного газу. *Наук. вісник ІФНТУНГ, спецвіт. до міжнар. конф. "Сорок років підземного зберігання газу в Україні"*. 2004. **2** (8). 173–175.

56. Пат. № 2160822. МПК E21B 33/138. Кучеровский В.М., Акульшин А.А., Поп Г.С., Байбурдов Т.А., Ступенькова Л.Л., Хоркин А.А. Состав для изоляции пластовых вод в нефтяных и газовых скважинах. Российская Федерация. 20.12.2000. Бюл. № 35.

57. Пат. № 2001133624, МПК E21B 33/13. Гейхман М.Г., Райкевич А.И., Кучеровский В.М., Поп Г.С., Зотов А.С., Ковалев А.Н. Способ изоляции водопритока в скважине. Российская Федерация. 20.08.2003.

58. Пат. № 105603. МПК C09K 8/60, E21B 43/27. Світлицький В.М., Іванків О.О., Третяк В.О., Хомин В.Б. Склад для підвищення продуктивності свердловин. Україна. 25.03.2016. Бюл. № 6.

59. Пат. № 74014, МПК E21B 43/27, C09K 8/78. Світлицький В.М., Іванків О.О., Дивоняк Ю.І. Склад для обробки привибійної зони пласта. Україна. 10.10.2012. Бюл. № 19.

60. Пат. № 72062, МПК E21B 47/00, E21B 47/10. Росляков В.О., Кривуля С.В., Коцаба В.І., Третьяков

Г.В., Семеняка О.Г., Світлицький В.М., Фесенко Ю.Л., Кутінов С.О., Когут Д.М., Бебко С.О. Спосіб визначення місця негерметичності експлуатаційної колони газових та газоконденсатних свердловин. Україна. 10.08.2012. Бюл. № 15.

61. Гейхман М., Кучеровский В., Поп Г. Технология проведения водоизоляционных работ в сеноманских скважинах колтюбинговыми установками М-10. *Колтюбинг. Технологическое приложение к журналу "Нефть и Капитал"*. 2001. **1**. 36–37.

62. Пат. № 114751, МПК E21B 33/13, C09K 8/512. Іванків О.О., Світлицький В.М., Третяк В.О., Вишневський О.І., Хомин В.Б. Спосіб блокування привибійної зони поглинаючих пластів та глушіння свердловин. Україна. 25.07.2017. Бюл. № 14.

63. Пат. № 105984. МПК E21B 43/00, E21B 43/25. Іванків О.О., Світлицький В.М., Третяк В.О., Хомин В.Б. Піноутворюючий склад для видалення рідини з вибою свердловини. Україна. 11.04.2016. Бюл. № 7.

64. Пат. № 78501, МПК F16T 1/00. Кривуля С.В., Саприкін С.О., Сенишин Я.І., Світлицький В.М., Савчук М.Т., Шапар І.О., Шимановський Р.В., Коляденко В.А., Шейна З.В., Рузіна І.М. Пристрій для видалення рідини з внутрішньої порожнини трубопроводу. Україна. 25.03.2013. Бюл. № 6.

65. Пат. № 72082. МПК E21B 43/12. Воловик Л.В., Гнітко А.В., Коцаба В.І., Кривуля С.В., Світлицький В.М., Фесенко Ю.Л., Кутінов С.О., Когуч Д.М., Жмурков В.І. Спосіб видалення рідини зі свердловини. Україна. 10.08.2012. Бюл. № 15.

66. Поп Г.С., Кучеровский В., Бодачевская Л.Ю. Комплексные технологии восстановления и капитального ремонта газовых и газоконденсатных скважин. *Газ. пром-сть*. 2002. (9). 41–43.

67. Пат. № 2065036. МПК C09K 8/78, E21B 43/27. Гребенников В.Т., Кучеровский В.М., Димитров И.В., Поп Г.С. Способ удаления кольматирующих образований из углеводородсодержащих пластов. Российская Федерация. 10.08.96. Бюл. № 22.

68. Гребенников В.Т., Кучеровский В.М., Поп Г.С. Результаты экспериментальных реагентных обработок скважин Ямбургского газоконденсатного месторождения. *Нефт. хоз-во*. 1995. (3). 80–81.

69. Поп Г.С., Кучеровський В.М. Поверхнево-активні композиції для очистки Привибійної зони свердловин на Ямбурському газоконденсатному родовищі. *"Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин в нафтогазовидобутку"*, матеріали наук.-техн. конф. (Івано-Франківськ, 27–30 бер. 2000). Івано-Франківськ, 2000. 82–85.

70. Пат. № 71386, МПК E21B 43/22. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Марчук Я.С., Вечерік Р.Л., Яцків М.П. Спосіб підвищення продуктивності й приймальності свердловин. Україна. 15.11.2004. Бюл. № 11.

## References

1. Pop G.S., Kucherovskij V.M., Geresh P.A. *Tehniko-*

ekonomicheskij analiz rezul'tatov vozdeystvija tehnologicheskikh zhidkostej na prizabojnuju zonu produktivnyh plastov gazokondensatnih mestorozhdenij. Moskva, 1995. [In Russian].

2. Kachmar Ju.D., Svitlyc'kyj V.M., Synjuk B.B., Jaremijchuk R.S. *Intensyfikacija pryplyvu vuglevodniv u sverdlovynu*. L'viv, Knyga persha 2004.; Knyga druga 2005. [In Ukrainian].

3. Nifontov Ju.A., Kleshhenko I.I. *Remont nefjtjanyh i gazovyh skvazhin (Spravochnik v 2-h tomah)*. Sankt-Peterburg, 2005. T. 1, T. 2. [In Russian].

4. Grajfer V.I., Lisovskij N.N., Kotel'nikov V.A., Sharbatova I.N. Innovacionnye tehnologii ZAO "RITJeK-Polisil" i AO "RITJeK". *Nefjtjanoe hozjajstvo*. 2001. (11). 70–73. [In Russian].

5. Shelemej S.V., Zaharov A.A., Tarasov S.B., Burmantov A.I. Tehnologija glushenija skvazhin v vysokopronicaemyh kollektorah v uslovijah anomal'no nizkikh plastovyh davlenij. *NTS "Geologija, burenie, razrabotka i jekspluatacija gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij"*. 2001. 2. 25–32. [In Russian].

6. Gasumov R.A. Perspektivnye tehnologii osvoenija i remonta skvazhin na mestorozhdenijah i PHG. *Materialy nauchno-prakticheskoy konferencii ZapSibgaza*. Novyj Urengoj, 2003. 40–54. [In Russian].

7. Tokunov V.I., Sashin V.Z. *Tehnologicheskie zhidkosti i sostavy dlja povyshenija produktivnosti nefjtjanyh i gazovyh skvazhin*. Moskva, 2004. [In Russian].

8. Zinov'ev V.V. *Stroitel'stvo i remont gazovyh skvazhin. Razrabotka. Vnedrenie*. Moskva, 2004. [In Russian].

9. Bokovikova T.N., Kornena E.P., Arutjunjan M.S. *Struktura fosfolipidov i mehanizm ih gidratacii. Maslozhirov. prom-st'*. 2000. 3. 16–17. [In Russian].

10. Topaly V.P. Issledovanie dispersij fosfolipidov. Model' dispersii amfifilov. *Biofizika*. 2006. 7. 135–156. [In Russian].

11. Hromova Ju.L. *Rol' vody i poverhnostno-aktivnyh veshhestv v organizacii polimeropodobnyh micell lecitina*: avtoref. dis. ... kand. him. nauk: 02.00.04. In-t himii DVO RAN. Vladivostok, 2003. 23. [In Russian].

12. Pop G.S., Bilen'ka V.I. Utylizacija vidhodiv olijnoekstrakcionnyh zavodiv dlja oderzhannja ekologichno bezpechnykh dyspersij. *Ekologija i resursoberezhenie*. 2002. (5). 24–28. [In Ukrainian].

13. Pop G.S., Bilen'ka V.I. Sklad ta koloidno-himichni vazheli keruvannja vlastyvoztjamy emul'sij na osnovi fosfatydiv sonjashnykovoji olii. *Kataliz i neftehimija*. 2000. (5–6). 1–9. [In Ukrainian].

14. Bodachivs'kyj Yu.S., Pop H.S. Syntez orhanosul'faniv – polifunktsional'nykh dodatkov do mastyl'nykh materialiv. *Katalyz y neftekhymyja*. 2017. 26. 12–25. [In Ukrainian].

15. *Pat. № 39503*. MPK C09K 8/42. Vinjars'kyj R.V., Garkot V.S., Lylak M.M., Gushul V.V., Manjuk S.V., Ligoc'kyj M.V. Rozchyn dlja glushinnja sverdlovyn. Ukraina. 15.06.2001. Bjul. № 5. [In Ukrainian].

16. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Vecherik R.L., Jackiv M.P. Investycijno, ekologichno j ekonomichno pryvablyvi tehnologii vykorystannja pobichnyh produktiv vid ochystky roslynyh olij. *Sotrudnichestvo dlja reshenija problemy othodov*: Mater. 1-j Mezhdunar. konf., Har'kov, 5–6 fevr. 2004. Har'kov, 2004. 147–150. [In Ukrainian].

17. *Pat. № 81369*. MPK C09K 8/02, B01F 17/22, C11D 3/16. Pop G.S., Vecherik R.L., Bilen'ka V.I., Nazarchuk N.M. Sposib oderzhannja emul'gatorastabilizatora invertnyh emul'sij. Ukraina. 26.11.2007. Bjul. № 19. [In Ukrainian].

18. *Pat. № 52981*. MPK C09K 8/42. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Bilen'ka V.I. Sklad dlja zakryttja i zavershennja budivnyctva sverdlovyn. Ukraina. 15.01.2003. Bjul. № 1. [In Ukrainian].

19. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Vecherik R.L. Poverhnevo-aktyvni rechovyny ta kompozycijni systemy na osnovi roslynyh olij i fosfatydiv. *Him. prom-st' Ukrainy*. 2008. (3). 39–42. [In Ukrainian].

20. *Pat. № 39503*, MPK C09K 8/42. Vinjars'kyj R.V., Garkot V.S., Lymak R.V., Gushul V.V., Manjuk S.V., Ligoc'kyj M.V. Rozchyn dlja glushinnja sverdlovyn. Ukraina. 15.06.2001. Bjul. № 5. [In Ukrainian].

21. *Pat. № 80658*, MPK C09K 8/02, B01F 17/00. Pop G.S., Bilen'ka V.I., Vecherik R.L., Kostiv V.V., Nazarchuk N.M. Sposib oderzhannja emul'gatorastabilizatora invertnyh emul'sij. Ukraina. 10.10.2007. Bjul. № 16. [In Ukrainian].

22. *Pat. № 2320403*, MPK B01F 17/14, B01F 17/22, C09K 8/035, B01F 3/08, B01F 17/34. Shabo M.D., Kuhar' V.P., Pop G.S., Kucherovskij V.M. Emul'gatorstabylyzator invertnyh emul'sij y sposob poluchenija ego aktyvnoj osnovy. Rossyjskaja Federacyja. 27.03.2008. Bjul. № 9. [In Russian].

23. Bodachivs'ka L.Ju. Transamiduvannja fosfatydnogo koncentratu vysokomolekuljarnymy pervynnymy aminamy. *Kataliz i neftehimija*. 2009. 17. 84–90. [In Ukrainian].

24. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Mala R.I. Transamiduvannja zhyrnyh kyslot ta tryglycerydiv olij oksyetyl'ovanymy etylendiaminamy. *Kataliz ineftehimija*. 2009. 17. 78–83. [In Ukrainian].

25. Pop G.S., Bilen'ka V.I. Stvorennja poverhnevo-aktyvnyh system ta koloidno-himichni vazheli keruvannja ih vlastyvoztjamy. *Kataliz i neftehimija*. 2006. 14. 33–41. [In Ukrainian].

26. Bodachivs'ka L.Ju. Optyimizacija ekotehnologichnyh ridyn – vyznachal'nyj faktor jakosti, resursoberezhenja i efektyvnosti tehnologichnyh procesiv. *Energetyka. Ekologija. Ljudyna*: zbimyk materialiv mizhnar. energoekolog. kongresu, Kyiv, 27–28 ber. 2003. Kyiv, 2003. 86–89. [In Ukrainian].

27. *Pat. № 2196224*, MPK E21B 43/22. Gaevoj E.G., Magadov R.S., Nazarov A.V., Silin M.A., Hlobystov D.S., Rud' M.I. Invertnaja emul'sija dlja obrabotki nefjtjanyh plastov. Rossyjskaja Federacyja. 10.01.2003. [In Russian].

28. Bodachivs'ka L.Ju. Bagatokryterial'na optyimizacija

tehnologichnyh system i processu pidvyshhennja efektyvnosti gazovydobutku. *Kataliz i neftehimija*. 2008. **17**. 50–57. [In Ukrainian].

29. Oleksjuk M.P., Vas'ka I.S., Jurych A.R. Vybir sposobu likvidacii fljuidoprojavlen'. *Technology Audit and Production Recerves*. 2014. **6-5** (20). 15–17. [In Ukrainian].

30. Pop G.S. Al'ternatyvni ekotehnologii i reagenty na osnovi ponovljuvanoj roslynnoi syrovyny. *Naft. i gaz. prom-st' Ukrainy*. 2004. (1). 61–64. [In Ukrainian].

31. Pop G.S., Bilen'ka V.I. Koloidno-himichni vazheli keruvannja vlastyvostryamy polegshenyh invertnyh dyspersij. *Kataliz i neftehimija*. 2007. **15**. 112–116. [In Ukrainian].

32. Pop G.S., Kucherovskij V.M. Povyshenie jeffektivnosti vskrytija produktivnyh plastov v sistemah na uglevodorodnoj osnove. *Otechestvennyj i zarubezhnyj opyt v gazovoj promyshlennosti. Ser. Geologija, burenie, razrabotka i jekspluacija gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij*. 1995. **9-10**. 11–19. [In Russian].

33. Gobyry I.B. Osoblyvosti provedennja remontnyh robit na naftogazovydobuvnyh pidpryjemstvah. *Modeljuvannja regional'noi ekonomiky*. 2012. **2**. 352–362. [In Ukrainian].

34. Solodkyj V.M., Solodkyj M.A., Golub P.S., Golub O.G. Metody ta tehnologija glushinnja naftovyh, gazovyh i gazokondensatnyh sverdlovyh na riznyh etapah ih ekspluatacii iz zberezhenjam vydobutku. *Rozvidka ta rozrobka naft. i gaz. rodovyshh*. 2003. **3** (8). 10–12. [In Ukrainian].

35. Kozlov E.N., Kustyshev A.V., Abdullin R.S. Osobnosti glushennja skvazhin na Talakanskom neftegazokondensatnom mestorozhdenii. *Stroitel'stvo naft. i gaz. skvazhin na sushe i na more*. 2014. **6**. 31–34. [In Russian].

36. Katerynchuk P.O., Rymchuk D.V., Cybul'ko S.V., Shudryk O.L. *Osvojennja, intensyfikacija ta remont sverdlovyh*, navch. posib. Harkiv, 2018. [In Ukrainian].

37. *Pat. № 2158348*. MPK E21B 33/138. Kucherovskij V.M., Dimitrov I.E., Pop G.S., Zotov A.S., Bajburdov T.A., Stupen'kova L.L., Horkin A.A., Galeckij D.N. Sostav dlja izmenenija pronicaemosti plastov. Rossijskaja Federacija. 27.10.2000. [In Russian].

38. *Pat. № 2158349*. MPK E21B 33/138. Kucherovskij V.M., Dimitrov I.E., Pop G.S., Bajburdov T.A., Stupen'kova L.L., Horkin A.A. Sostav dlja izmenenija pronicaemosti plastov. Rossijskaja Federacija. 27.10.2000. [In Russian].

39. Pop G.S., Kucherovskij V.M., Zotov A.S., Bodachevskaja L.Ju. Kompleksnye tehnologii vosstanovlenija i kapital'nogo remonta gazovyh i gazokondensatnyh skvazhin. *Novye vysokie tehnologii gazovoj, nefljanaj promyshlennosti, jenergetiki i svjazi CITOGIC'2002-KUBAN*: materialy 12-go mezhdun. kongressa (RF, Gelendzhik, 17–21 sent. 2003). Moskva, 2003, **12**. 486–491. [In Russian].

40. *Pat. № 119879*, MPK E21B 43/32. Svitlyc'kyj

V.M., Ivankiv O.O. Sposib obmezhenija pryplyvu vody u sverdlovyh. Ukraina. 10.10.2017. Bjul. № 19. [In Ukrainian].

41. *Pat. № 114838*. MPK E21B 33/13, C09K 8/512. Ivankiv O.O., Svitlyc'kyj V.M., Tretjak V.O., Vyshnevs'kyj O.I., Homyn V.B. Rozchyn dlja glushinnja ta remontu sverdlovyh. Ukraina. 10.08.2017. Bjul. № 15. [In Ukrainian].

42. Pop G.S., Kucherovskij V.M., Zotov A.S., Bodachevskaja L.Ju. Glushenie skvazhin v uslovijah snizhajushhegosja plastovogo davlenija na mestorozhdenijah Zapadnoj Sibiri. *Neftepromysl. delo*. 2002. **11**. 26–29. [In Russian].

43. Pop G.S., Kucherovskij V.M., Zotov A.S., Bodachevskaja L.Ju. Jekotehnologicheskie zhidkosti dlja remonta skvazhin na mestorozhdenijah s nizkim plastovym davleniem. *Novye vysokie tehnologii gazovoj, nefljanaj promyshlennosti, jenergetiki i svjazi CITOGIC'2002-KUBAN*, materialy 12-go mezhdun. kongressa (RF, Gelendzhik, 17–21 sent. 2003). Moskva, 2003, **12**. 466–472. [In Russian].

44. Pop G.S., Kucherovskij V.M., Zinchenko I.A., Zotov A.S., Bodachevskaja L.Ju. Nauchnye osnovy sozdanija i opyt ispol'zovanija kompleksnoj tehnologii glushenii skvazhin v uslovijah nizkih plastovyh davlenij na Jamburgskom GKM. *Novye vysokie tehnologii gazovoj, nefljanaj promyshlennosti, jenergetiki i svjazi CITOGIC'2004-ASTRAKHAN*: materialy 14-go mezhd. kongressa (RF, Astrahan', 19–23 sent. 2005). Moskva, 2005, **14**. 371–382. [In Russian].

45. Gejhman M.G., Kucherovskij V.M., Pop G.S., Zotov A.S., Bebekin V.M., Zinchenko I.A. Oblegchjonnye invertnye dispersii dlja kapital'nogo remonta skvazhin v uslovijah nizkogo plastovogo davlenija. *Gaz. prom-st'*. 2006. (5). 66–69. [In Russian].

46. *Pat. № 2319539*, MPK B01F 17/00, C09K 8/28. Shabo M.Dzh., Pop G.S., Kucherovskij V.M., Bodachevskaja L.Ju. Oblegchjonnaja invertnaja dispersija dlja burenija, glushenija i remonta skvazhin. Rossijskaja Federacija. 20.03.2008. Bjul. № 8. [In Russian].

47. Bodachivs'ka L.Ju., Pop G.S., Bejko I.V. Optyimizacija tehnologichnyh system glushinnja sverdlovyh v umovah nyz'kyh plastovyh tysktiv. *Probl. zag. energetyky*. 2004. **11**. 77–82. [In Ukrainian].

48. *Pat. № 71385*. MPK E21B 43/12, C09K 7/00. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Pop V.G., Marchuk Ja.S., Vecherik R.L., Jackiv M.P. Sposib glushinnja sverdlovyh v umovah cyklichnyh zmin plastovyh tysktiv. Ukraina. 15.11.04. Bjul. № 11. [In Ukrainian].

49. *Pat. № 71246*. MPK E21B 43/12. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Pop V.G., Marchuk Ja.S., Vecherik R.L., Jackiv M.P. Sposib glushinnja sverdlovyh v umovah nyz'kyh plastovyh tysktiv. Ukraina. 15.11.04. Bjul. № 11. [In Ukrainian].

50. Zheleznyi L., Pop G., Papeykin O., Venger I., Bodachivska L. Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids. *Eastern-European*



*Journal of Enterprise Technologies*. 2017. 3–6 (87). 9–15.

51. Bodachivs'ka L.Ju., Pop G.S., Bondarenko O.M. Racional'ne pryrodokorystuvannja ta zberezhennja navkolysn'ogo seredovyshha pidpryjemstvamy palyvno-energetychnogo kompleksu Ukrainy. V *Vseukr. z'izd ekologiv z mizhnar. uchastju*: zbirnyk nauk. prac', Vynnycja, 23–26 veresnja 2015. Vynnytsya, 2015. [In Ukrainian].

52. *Pat.* №112014. MPK C09K 8/584, E21B 43/22, B01F 3/08, B01F 17/22. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Bondarenko O.M., Pogan O.V. Invertna mikroemul'sija dlja pidvyshhennja vydobutku vuglevodnevoi syrovyny. Ukraina. 11.07.2016. *Bjul.* № 13. [In Ukrainian].

53. Pop G.S. Prichyny vzniknovenija i metody likvidacii gazoprojavlenij v skvazhinah. *Obz. inform. Serija: Razrobotka i jekspluatacija gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij*. 1991. 15. [In Russian].

54. Pop G.S., Kucherovskij V.M., Dimitrov I.E. Likvidacija mezhkolonnyh gazoprojavlenij v skvazhinah. *Otechestvennyj i zarubezhnyj opyt v gazovoj promyshlenosti. Ser. Geologija, burenie, razrobotka i jekspluatacija gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij*. 1995. 5–6. 8–15. [In Russian].

55. Pop G.S., Vecherik R.L., Hajec'kyj Ju.B., Bodachivs'ka L.Ju. Likvidacija tehnogennyh gazoprojaviv u procesi ekspluatacii rodovyshh i pidzemnyh shovyshh pryrodnogo gazu. *Nauk. visnyk IFNTUNG, specvyp. do mizhnar. konf. "Sorok rokiv pidzemnogo zberigannja gazu v Ukraini"*. 2004. 2 (8). 173–175. [In Ukrainian].

56. *Pat.* № 2160822, MPK E21B 33/138. Kucherovskij V.M., Akul'shin A.A., Pop G.S., Bajburdov T.A., Stupen'kova L.L., Horkin A.A. Sostav dlja izoljacii plastovyh vod v neftjanih i gazovyh skvazhinah. Rossijskaja Federacija. 20.12.2000. *Bjul.* № 35. [In Russian].

57. *Pat.* № 2001133624. MPK E21B 33/13. Gejhman M.G., Rajkevich A.I., Kucherovskij V.M., Pop G.S., Zotov A.S., Kovalev A.N. Sposob izoljacii vodopritoka v skvazhine. Rossijskaja Federacija. 20.08.2003. [In Russian].

58. *Pat.* № 105603, MPK C09K 8/60, E21B 43/27. Svitlyc'kyj V.M., Ivankiv O.O., Tretjak V.O., Homyn V.B. Sklad dlja pidvyshhennja produktyvnosti sverdlovyh. Ukraina. 25.03.2016. *Bjul.* № 6. [In Ukrainian].

59. *Pat.* № 74014, MPK E21B 43/27, C09K 8/78. Svitlyc'kyj V.M., Ivankiv O.O., Dyvonjak Ju.I. Sklad dlja obrobky pryvybijnoi zony plasta. Ukraina. 10.10.2012. *Bjul.* № 19. [In Ukrainian].

60. *Pat.* № 72062, MPK E21B 47/00, E21B 47/10. Rosljakov V.O., Kryvulja S.V., Kocaba V.I., Tretjakov G.V., Semenijaka O.G., Svitlyc'kyj V.M., Fesenko Ju.L., Kutinov S.O., Kogut D.M., Bebko S.O. Sposib vyznachennja miscja negermetychnosti ekspluacijnoi kolony gazovyh ta gazokondensatnyh sverdlovyh. Ukraina. 10.08.2012. *Bjul.* № 15. [In Ukrainian].

61. Gejhman M., Kucherovskij V., Pop G. Tehnologija

provedenija vodoizoljacionnyh robot v senomanskih skvazhinah koltjubingovymi ustanovkami M-10. *Koltjubing. Tehnologicheskoe prilozhenie k zhurnalu "Neft' i Kapital"*. 2001. 1. 36–37. [In Russian].

62. *Pat.* № 114751. MPK E21B 33/13, S09K 8/512. Ivankiv O.O., Svitlyc'kyj V.M., Tretjak V.O., Vyshnevs'kyj O.I., Homyn V.B. Sposib blokuvannja pryvybijnoi zony poglynajuchyh plastiv ta glushinnja sverdlovyh. Ukraina. 25.07.2017. *Bjul.* № 14. [In Ukrainian].

63. *Pat.* № 105984. MPK E21B 43/00, E21B 43/25. Ivankiv O.O., Svitlyc'kyj V.M., Tretjak V.O., Homyn V.B. Pinoutvorjuyuchyj sklad dlja vydalennja ridyny z vyboju sverdlovyh. Ukraina. 11.04.2016. *Bjul.* № 7. [In Ukrainian].

64. *Pat.* № 78501. MPK F16T 1/00. Kryvulja S.V., Saprykin S.O., Senyshyn Ja.I., Svitlyc'kyj V.M., Savchuk M.T., Shapar I.O., Shymanovs'kyj R.V., Koljadenko V.A., Sheina Z.V., Ruzina I.M. Prystrij dlja vydalennja ridyny z vnutrishnoi porozhnyny truboprovodu. Ukraina. 25.03.2013. *Bjul.* № 6. [In Ukrainian].

65. *Pat.* № 72082. MPK E21B 43/12. Volovyk L.V., Gnitko A.V., Kocaba V.I., Kryvulja S.V., Svitlyc'kyj V.M., Fesenko Ju.L., Kutinov S.O., Koguch D.M., Zhmurkov V.I. Sposib vydalennja ridyny zi sverdlovyh. Ukraina. 10.08.2012. *Bjul.* № 15. [In Ukrainian].

66. Pop G.S., Kucherovskij V.S., Bodachevskaja L.Ju. Kompleksnye tehnologii vosstanovlenija i kapital'nogo remonta gazovyh i gazokondensatnyh skvazhin. *Gaz. prom-st'*. 2002. (9). 41–43. [In Russian].

67. *Pat.* № 2065036. MPK C09K 8/78, E21B 43/27. Grebennikov V.T., Kucherovskij V.M., Dimitrov I.V., Pop G.S. Sposob udalenija kol'matirujushhij obrazovanij iz uglevodorodsoderzhashhijh plastov. Rossijskaja Federacija. 10.08.96. *Bjul.* № 22. [In Russian].

68. Grebennikov V.T., Kucherovskij V.M., Pop G.S. Rezul'taty jeksperimental'nyh reagentnyh obrabotok skvazhin Jamburgskogo gazokondensatnogo mestorozhdenija. *Neft. hoz-vo*. 1995. 3. 80–81. [In Russian].

69. Pop G.S., Kucherovs'kyj V.M. Poverhnevo-aktyvni kompozicii dlja ochystky Pryvybijnoi zony sverdlovyh na Jamburs'komu gazokondensatnomu rodovyshhi. "Pidvyshhennja efektyvnosti vykorystannja poverhnevo-aktyvnyh rehovyn v naftogazovydobutku": materialy nauk.-tehn. konf. (Ivano-Frankivs'k, 27–30 ber. 2000). Ivano-Frankivs'k, 2000. 82–85. [In Ukrainian].

70. *Pat.* № 71386. MPK E21B 43/22. Pop G.S., Bodachivs'ka L.Ju., Marchuk Ja.S., Vecherik R.L., Jackiv M.P. Sposib pidvyshhennja produktyvnosti j pryjmal'nosti sverdlovyh. Ukraina. 15.11.2004. *Bjul.* № 11. [In Ukrainian].

Надійшла до редакції 01.04.2019

## **Поверхностно-активные вещества на основе липидной биомассы и их использование в технологических системах для нефтегазодобывающей отрасли**

*Л.Ю. Бодачевская, А.Ю. Верба, О.И. Сафронов, Д.З. Давитадзе,  
А.А. Папейкин, И.А. Венгер*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-60-59, e-mail:bodach@ukr.net*

Синтезированы поверхностно-активные вещества на основе масличных культур и побочных продуктов их производства для использования в технологических системах с целью повышения нефтегазодобычи и капитального ремонта скважин на месторождениях с осложненными горно-геологическими условиями. С использованием синтезированных поверхностно-активных веществ в сочетании с глицерином и отходами различных производств местной промышленности (карбонатная крошка, дистиллерная жидкость, соли, кислоты) разработаны инвертно-эмульсионные дисперсные системы с регулируемыми структурно-реологическими и антикоррозионными свойствами, плотностью и устойчивостью для бурения скважин, вскрытия продуктивных пластов; перфорации скважин, освоения продуктивных пластов; глушения газовых, газоконденсатных и нефтяных скважин; устранения проявлений и утечки газа в скважинах; ограничения и ликвидации водопроявлений; очистки призабойной зоны скважин и интенсификации притока углеводородного сырья. Они испытаны в лабораторных и опытно-промышленных условиях, значительная часть из них внедрена или апробирована на газоконденсатных месторождениях. Скоординированные, эффективные и экономические действия, которые должны сформироваться в государственной энергетической политике Украины, будут способствовать развитию нефтегазодобывающих предприятий, а именно: увеличению добычи собственных нефти и газа; максимальному привлечению потенциала энергосбережения; диверсификации внешних источников; приближению параметров нефтегазодобывающей отрасли к нормам и стандартам Европейского Союза.

**Ключевые слова:** поверхностно-активные вещества, эмульсии, растительные фосфатиды, скважины

## Surfactants based on lipoid biomass and their use in technological systems for gas and crude oil production

*L.Yu. Bodachivska, A.Yu. Verba, O.I. Safronov, D.Z. Davitadze,  
O.O. Papeikin, I.O. Venger*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-60-59, e-mail:bodach@ukr.net*

Surfactants synthesized from vegetable oils and residues of oilseed crops are employed to varied technological systems to improve the level of gas and crude oil production, and for the major crude oil-well reconstruction. These approaches have been tested on deposits with complex mining and geological conditions. The concepts of formation of two-layer structures of phosphatides in water and carbohydrate environments were developed. Synthesized surfactants in combination with glycerol and waste from various production facilities in the local industry (carbonate crumb, distiller liquid, salts, acids) were used to develop invert-emulsion disperse systems with adjustable structural-rheological and anticorrosion properties, density and stability for wells drilling, productive strata exposing; perforation of wells and development of productive strata; killing of gas, gas condensate and oil wells; elimination of gas show and gas escape in wells; limitation and elimination of water seepage; cleaning of well hollow zone and intensification of inflow of hydrocarbon raw materials. The invert-emulsion disperse systems have been tested in laboratory and experimental industrial conditions, and a significant part of these systems has been introduced or tested on gas condensate fields. Creation of coordinated, effective and economical actions that should be formed in the state energy policy of Ukraine would facilitate the development of oil and gas companies, namely: increase of own oil and gas production; maximizing the potential of energy saving; diversification of external sources of supply; approximation of parameters of the oil and gas industry to the norms and standards of the European Union.

**Keywords:** surfactants, emulsions, vegetable phosphatides, wells

## Ефективність паладійвмісних цеолітів типу MFI в ізомеризації *n*-гексану

Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко, М.М. Крилова, Л.К. Патрляк, А.В. Яковенко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: 044 292-01-39*

Цеолітні каталізатори ізомеризації з нанесеними благородними металами широко використовують у хімічній промисловості. Останнім часом значну увагу приділяють питанням максимальної дисперсності металічної фази, тоді як часто не враховується локалізація та рівномірність розподілу частинок металу на носії, які також суттєво впливають на активність і селективність каталізаторів. Метою даної роботи була оцінка впливу послідовності стадій синтезу паладійвмісних цеолітів типу MFI (синтез кислотної форми та відновлення металу) на розмір одержуваних частинок металу і їх локалізацію, а також активність/селективність каталізаторів в ізомеризації *n*-гексану. Синтезовано низку паладійвмісних каталізаторів на основі HMFI і NH<sub>4</sub>MFI зі вмістом металічної компоненти, введеної просочуванням, від 0,1 до 1,0 % мас. Дослідження методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту показали малий вплив модифікування паладієм на текстурні характеристики зразків. Методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що розмір частинок паладію збільшується зі зростанням кількості нанесеного металу. Практично для всіх зразків зафіксовано нанорозмірні частинки паладію. Найактивнішими та найселективнішими виявилися зразки із паладієм, нанесеним на водневу форму пентасилу у кількості 0,5 та 1,0 % мас., однак односторонньої залежності ефективності каталізатора від розміру частинок металу не спостережено.

**Ключові слова:** цеоліт, паладій, ізомеризація *n*-гексану, активність, селективність

### Вступ

Ізомеризація лінійних алканів, як відомо, відбувається на біфункціональних каталізаторах з кислотною і гідруюче-дегідруючою функціями [1]. У ролі таких каталітичних систем з успіхом виступають цеоліти, до складу яких введено металічну компоненту [2–8]. Незважаючи на численні дослідження, спрямовані на заміну дорогих платини, паладію, золота, рутенію, срібла, що виступають металічною компонентою біфункціональних каталізаторів ряду процесів нафтопереробки та нафтохімії, перше місце все ще залишається за металами платинової групи. Тому основним напрямком вдосконалення каталізаторів є зменшення кількості металічної компоненти за рахунок її використання у дрібнодисперсному стані, оскільки висока дисперсність металічної фази, як правило, сприяє зростанню каталітичної активності та селективності матеріалу [9, 10]. Однак при цьому металічні частинки та кислотні центри не повинні втрачати просторовий контакт. Так, в роботі [6] на прикладі каталізаторів гідрування толуолу було показано, що зближення кластерів Pt і кислотних центрів у цеоліті Pt/HBEA призводить до зростання його каталітичної активності. А згідно із запропонованим у [11] механізмом реакції ізомеризації *n*-алканів, активний центр цеолітного каталізатора має

поєднувати у собі аж три складові – кислотні центри Бренстеда та Льюїса, а також металічний паладій, тобто всі три мають бути зосереджені один біля одного.

Отже, важливою є не тільки висока дисперсність металічної фази, але й локалізація і рівномірність розподілу частинок металу на носії. Ці параметри суттєво впливають на активність і селективність каталізаторів. Вивчення характеру цього впливу залишається актуальним завданням, незважаючи на численні дослідження, проведені на цей час.

Метою даної роботи була оцінка впливу послідовності стадій синтезу паладійвмісних цеолітів типу MFI (одержання кислотної форми та відновлення металу) на розмір одержуваних частинок металу і їх локалізацію та активність/селективність каталізаторів в ізомеризації *n*-гексану.

### Експериментальна частина

Для одержання каталізаторів використано цеоліт NaЦВМ порошкоподібний, типу MFI, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=41 (ТУ 38.102168-85, АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, РФ). Статична ємність за парами води – 0,07 см<sup>3</sup>/г, гептану – 0,18 см<sup>3</sup>/г.

Було синтезовано дві серії зразків. У першій серії основою слугувала воднева форма цеоліту, на яку наносили паладій; у другій – амонійна. При цьому вважали, що

бренстедові кислотні центри в каталізаторах другої серії виникатимуть у результаті часткового деамоніювання під час відновлення паладію (380 або 500 °C).

Натрієву форму цеоліту (фракція 1–2 мм) перевели в амонійну шляхом іонного обміну з 3М розчином нітрату амонію у співвідношенні твердої та рідкої фаз 1 : 5. Тривалість обміну – 3 год, температура – 85 °C. Після закінчення обробки цеоліт відмивали дистильованою водою до відсутності нітрат-аніонів та сушили на повітрі. Ступінь обміну контролювали формаліновим методом. Він становив  $95 \pm 2\%$ . Для одержання водневої форми цеоліту (НМFI) цеоліт прожарювали впродовж 3 год при 500–600 °C.

Процедура нанесення паладію (0,1, 0,5 та 1,0 % мас.) полягала у наступному. Дегідратовані зразки (380 °C, 2 год) просочували за вологоємністю розрахованою кількістю розчину  $\text{PdCl}_2$  в 0,5M HCl і сушили на повітрі при кімнатній температурі. Використання паладію вважали 100 %-вим. У результаті одержано зразки 1Pd/0.1, 2Pd/0.5, 3Pd/1.0 на основі водневої форми та 4Pd/0.1, 5Pd/0.5, 6Pd/1.0 – на основі амонійної форми цеоліту.

Імпрегнувану амонійну форму використовували в каталітичних експериментах як таку (зразок 6Pd/1.0), або ж з одержанням водневої форми до/під час/після відновлення (зразки 6Pd1/1.0, 6Pd2/1.0 і 6Pd3/1.0 відповідно).

Відновлення Pd здійснювали у потоці водню (20  $\text{cm}^3/\text{хв}$ , 380 °C, швидкість підйому температури 1–3 град/хв) впродовж 6 год в мікрокаталітичній установці *in situ*, або окремо в проточній установці при підготовці зразків до зняття ізотерм адсорбції/десорбції та дослідження методом TEM.

Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції ( $T = -196$  °C) азоту знімали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e<sup>®</sup> після дегідратації зразків у муфелі (380 °C, 2 год) з наступним вакуумуванням *in situ* (250 °C, 1 год). Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVWin<sup>™</sup>.

За одержаними ізотермами багатоточковим методом BET було розраховано питому площу поверхні  $S^{\text{BET}}$ , t-методом – площу зовнішньої поверхні  $S^t$  і об'єм мікропор  $V_{\text{мікро}}^t$ ; поверхню мікропор  $S_{\text{мікро}}$  розраховували як різницю  $S^{\text{BET}} - S^t$ . Сумарний об'єм пор  $V_{\Sigma}$  визначали за об'ємом адсорбованого азоту при  $p/p_s > 0,991$ , середній розмір пор  $R$  – за формулою  $R = 2V_{\Sigma}/S^{\text{BET}}$ , виходячи із припущення про їх циліндричну форму, а розмір пор  $R^{\text{DFT}}$  – за теорією функціоналу густини.

Мікрофотографії зразків одержували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEOL JEM-1230. Зразки готували суспендуванням у воді з етиловим спиртом за допомогою ультразвукової бані впродовж 20 хв.

Каталітичні досліді проводили на установці з мікрореактором на базі хроматографа ЦВЕТ 104. Деталь-

но установку і порядок роботи на ній описано в [12, 13]. Реакцію досліджували в температурному інтервалі 200–350 °C.

### Результати та обговорення

#### Адсорбційні характеристики зразків

Для ізотерм усіх досліджених зразків, як і у випадку нікельвмісних каталізаторів на основі НМFI [13], характерний невеликий гістерезис (рис. 1). Останній виникає внаслідок утворення незначної кількості мезопор, очевидно, під час одержання водневої форми в процесі йонного обміну та прожарювання. Введення паладію в каталізатори відбувається без помітної втрати мікропористості (табл. 1). Спостерігається лише деяке збільшення середнього розміру пор, а також зменшення питомої поверхні за BET і поверхні мікропор в міру зростання кількості нанесеного металу.

Слід відмітити також зменшення на 10 % розміру пор за DFT для каталізатора 5Pd/0.5, що може свідчити про локалізацію паладію у цьому зразку всередині цеолітних пор, на відміну від решти каталізаторів, де він зосереджується переважно на зовнішній поверхні мікросталів.

Загалом, аналіз адсорбційних даних демонструє збереження пористої структури каталізаторів у процесі модифікування цеолітів паладієм незалежно від природи вихідної основи та кількості металічної компоненти.

#### Дослідження каталізаторів з використанням TEM

Розмір частинок паладію на каталізаторах після відновлення останнього в потоці водню оцінювали методом TEM. На рис. 2 наведено мікрофотографії зразків із паладієм, нанесеним на водневу форму, а на рис. 3 – на амонійну форму цеоліту. Узагальнені на основі мікрофотографій характеристики металічних утворень і розміри частинок паладію зведено у вигляді табл. 2.

Оцінений розмір кристалітів металу в синтезованих зразках дав змогу виявити такі особливості їх формування: i) частинки на каталізаторах збільшуються зі зростанням кількості нанесеного металу; ii) розмір частинок дещо менший для зразків у амонійній формі; iii) на каталізаторах з найменшою і найбільшою кількістю Pd (0,1 і 1 % мас.) зафіксовано нанорозмірні (діаметром близько 3–5 нм) частинки металу; у випадку каталізатора з найбільшим вмістом паладію вони з'являються у досить великій кількості разом з великими плямистими утвореннями на поверхні цеолітних кристалів; iv) на зразку 5Pd/0.5 частинок паладію на зовнішній поверхні кристалів не зафіксовано; як і зменшення радіусу пор для цього каталізатора, це свідчить про входження паладію всередину цеолітних каналів.

#### Каталітичні випробування

Вплив особливостей синтезу зразків та кількості нанесеного металу на ефективність каталізаторів оцінювали у реакції ізомеризації лінійного гексану.

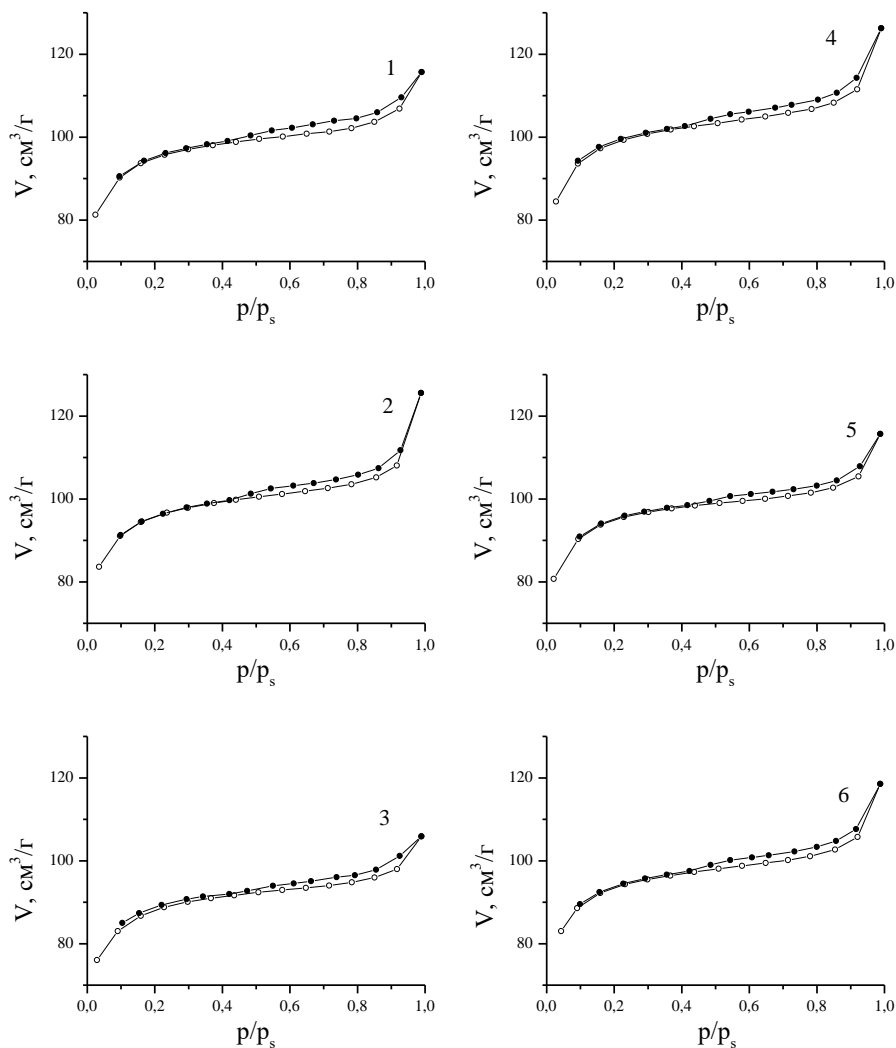


Рис. 1. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту на каталізаторах 1Pd/0.1, 2Pd/0.5, 3Pd/1.0, 4Pd/0.1, 5Pd/0.5, 6Pd/1.0 (1–6 відповідно)

Активність каталізаторів першої серії зі вмістом 0,1 і 0,5 % мас. паладію практично однакова (рис. 4, а). Однак перший зразок демонструє вищий вихід продуктів крекінгу (рис. 4, б). Конверсія гексану дещо зростає лише на каталізаторі 3Pd/1.0 з 1 % мас. металу. За виходами ізомерів гексану та селективністю за ними найкращими показниками характеризуються зразки з 0,5 та 1,0 % вмістом паладію.

З-поміж зразків другої серії за активністю виділяється каталізатор 5Pd/0.5 з 0,5 % мас. Pd, який переважає зразки з 0,1 і 1 % мас. металу. Позитивним моментом є те, що до 300–325 °С крекінг на цих каталізаторах дуже невиразний, і практично весь гексан конвертує на них до цільових продуктів – ізомерів гексану  $iC_6$  (рис. 4, б, в). Найнижчу селективність за  $iC_6$  демонструють ті ж самі найменш активні каталізатори на

Таблиця 1. Параметри пористої структури Pd-вмісних цеолітних каталізаторів

Зразок	$S_{\text{BET}}^I$ , м <sup>2</sup> /г	$S^I$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{micro}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{micro}}^I$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$ , %	$R^{\text{DFT}}$ , нм	$R$ , нм
HMFI	371	14,5	356	0,18	0,15	83	0,97	0,99
1Pd/0.1	343	14,5	329	0,18	0,144	80	0,93	1,04
2Pd/0.5	345	15,6	329	0,19	0,145	76	0,97	1,13
3Pd/1.0	317	12,0	305	0,16	0,135	84	0,97	1,03
4Pd/0.1	356	16,6	340	0,19	0,149	78	0,97	1,10
5Pd/0.5	343	12,9	331	0,18	0,144	80	0,89	1,04
6Pd/1.0	335	15,7	319	0,18	0,141	78	1,01	1,10

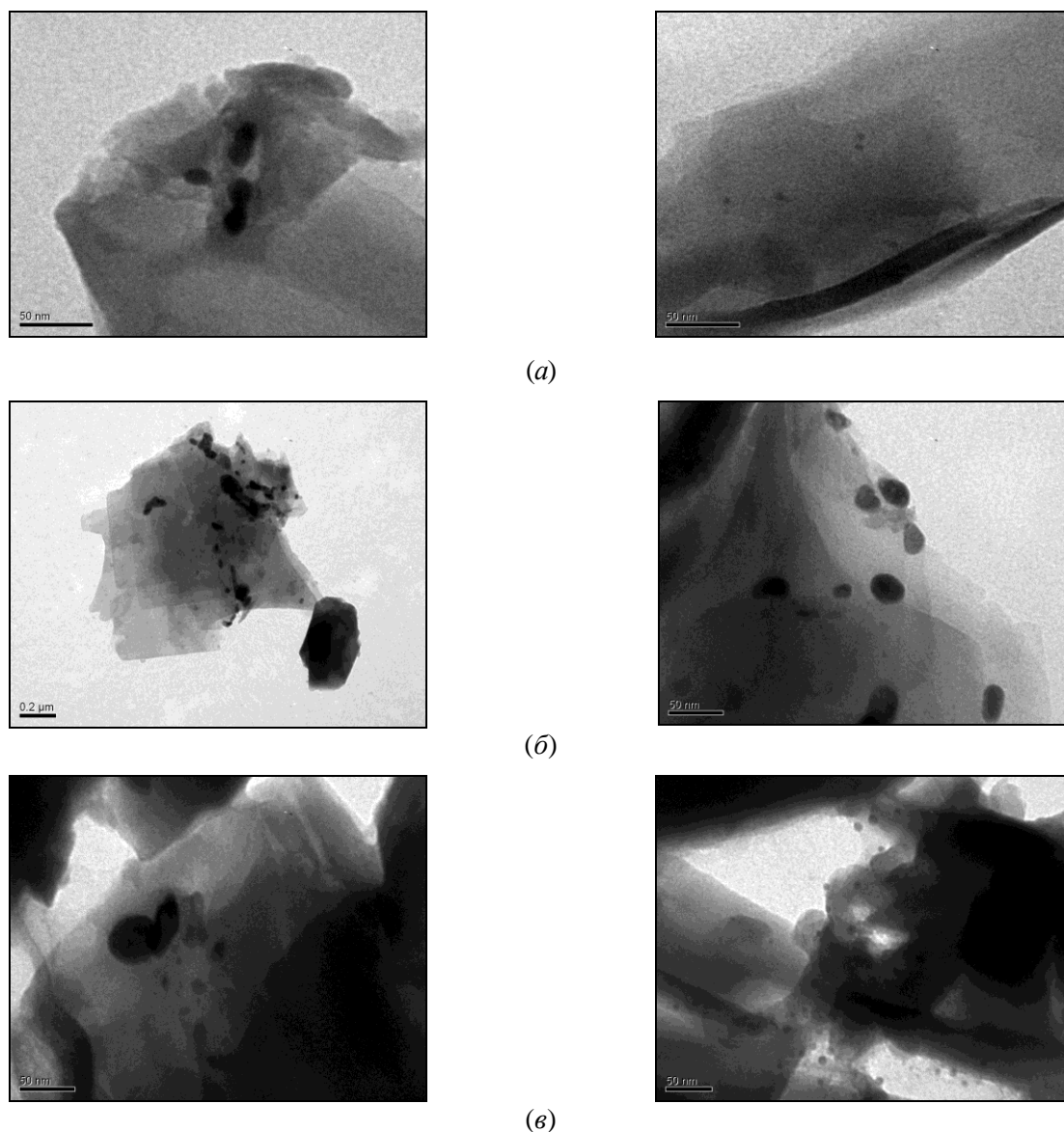


Рис. 2. ТЕМ-зображення зразків 1Pd/0.1 (а), 2Pd/0.5 (б) та 3Pd/1.0 (в)

основі амонійної форми MFI 4Pd/0.1 і 6Pd/1.0 (рис. 4, з).

Причиною низької селективності зразків 4Pd/0.1 і 6Pd/1.0 може бути низький вміст гідруюче-дегідруючих центрів, що зрозуміло для першого зі зразків. Однак на другому зразку 6Pd/1.0 вміст паладію суттєво вищий. Для нього, як і загалом для зразків у амонійної форми, менша активність може бути спричиненою утворенням важковідновлюваного різновиду тетрааміаку паладію в процесі одночасного деамоніювання та відновлення металу. Так, потенційно кількість аміаку, вивільненого внаслідок розкладу іонів амонію, становить близько 0,4 ммоль/г каталізатора [13]. Водночас утворення аміаку із паладію, нанесеного на зразок у кількості 1 % мас. (~0,1 ммоль/г), вимагає також 0,4 ммоль аміаку на 1 г каталізатора. Частина його може виявитись асоційованою із силанольними групами цеоліту і потребувати вищої температури відновлення (430–450 °С) [14]. Проте адсорбційні

дані свідчать про незначні структурні руйнування, а тому про помітний вклад невідновленого паладію навряд чи можна говорити.

Другою причиною низької ізомеризуючої здатності каталізаторів у амонійній формі бути низький вміст кислотних центрів. Дійсно, ефективність паладійвмісних каталізаторів на основі амонійної форми цеоліту покращується після переведення її у водневу прожарюванням при температурі 500–600 °С. Це ілюструють результати тестування каталізаторів, одержаних прожарюванням зразка 6Pd/1.0 до (6Pd1/1.0), під час (6Pd2/1.0) або після (6Pd3/1.0) відновлення металу (рис. 5).

Деамоніювання, незалежно від послідовності здійснення, має однаковий вплив на ступінь перетворення гексану, зокрема шляхом крекінгу (рис. 5 а, б). Щодо власне ізомеризації, незначну перевагу має зразок 6Pd1/1.0, прожарений до відновлення паладію (рис. 5,

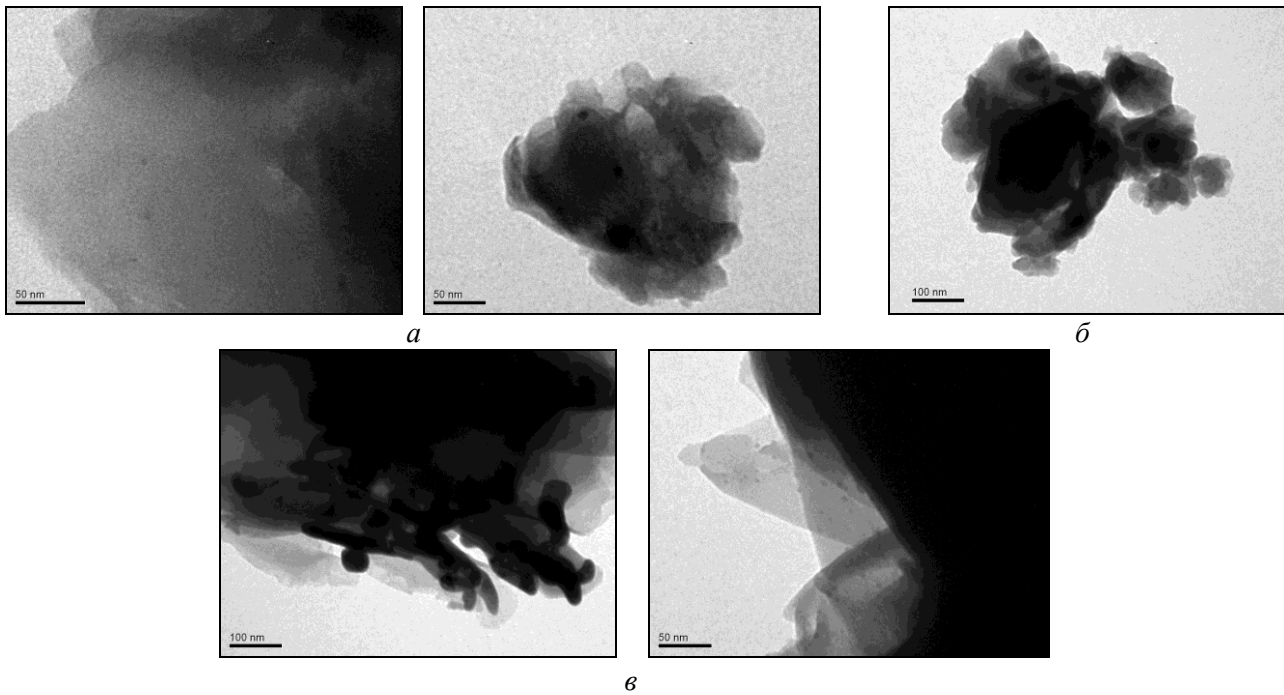


Рис. 3. ТЕМ-зображення зразків 4Pd/0.1 (а), 5Pd/0.5 (б) та 6Pd/1.0 (в)

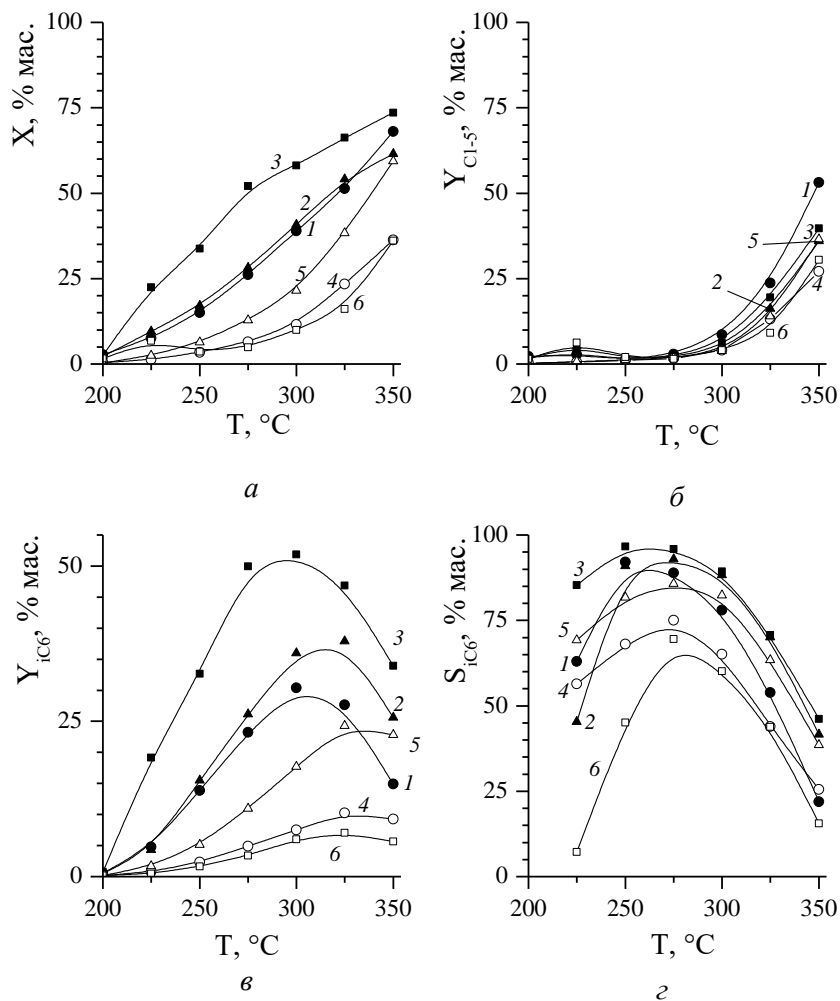


Рис. 4. Конверсія *n*-гексану  $X$  (а), вихід продуктів крекінгу  $Y_{C1-5}$  (б) й ізомерів гексану  $Y_{C6}$  (в) і селективність за ізогексанами  $S_{C6}$  (г) для каталізаторів з різним вмістом паладію 1Pd/0.1, 2Pd/0.5, 3Pd/1.0, 4Pd/0.1, 5Pd/0.5, 6Pd/1.01 (криві 1–6 відповідно)



Таблиця 2. Характеристика металічних утворень на поверхні каталізаторів за даними ТЕМ

Каталізатор	Розмір частинок Pd, нм	Опис
1Pd/0.1	5, 19	Мала кількість частинок двох типів: світліші малого розміру і темніші – більшого
2Pd/0.5	20–35	Густише розташування на поверхні кристалів, покриття досить рівномірне, розмір однорідний, правильної форми
3Pd/1.0	≤10, 40–130	Великий розкид за розмірами: густо розташовані малі – правильної форми, великі – плямоподібні
4Pd/0.1	5–10	Аналогічно зразку 1Pd/0.1
5Pd/0.5	–	Окремих утворень в полі зору не виявлено
6Pd/1.0	3, 50	Аналогічно зразку 4Pd/0.1, але є й концентровані плями неправильної форми, і видовжені утворення, а також досить багато дуже малих частинок

в, з). На ньому спостерігається вихід ізомерів і селективність, вищі приблизно на 6 і 10 % порівняно з рештою каталізаторів цієї серії. Якщо припустити, що причиною цього ефекту [15] є більша агрегованість металічної компоненти і, як наслідок, зменшення активної по-

верхні металу в них, можна зробити висновок, що, перше, паладій у нуль-валентному стані агрегується сильніше, ніж у вигляді сполуки, якою просочували каталізатор (сильна агрегація частинок Pd<sup>0</sup> підтверджується даними електронної мікроскопії і адсорбційними

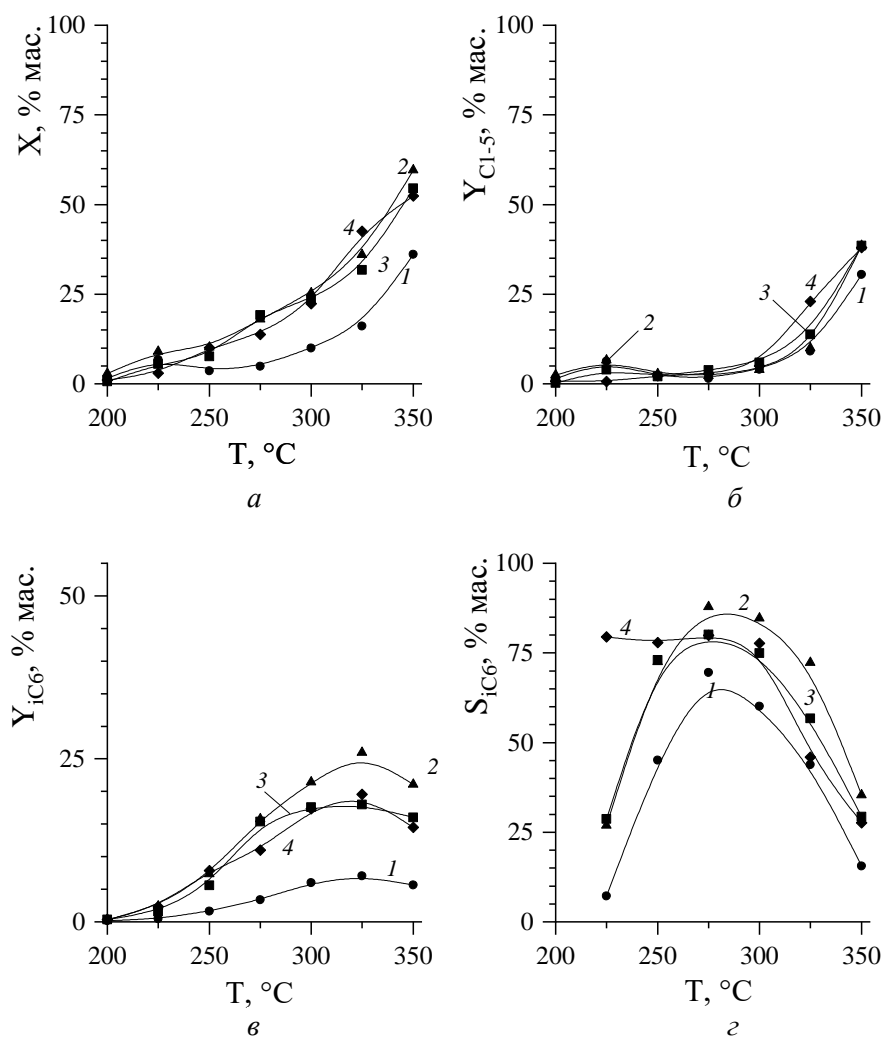


Рис. 5. Конверсія *n*-гексану  $X$  (а), вихід продуктів крекінгу  $Y_{C1-5}$  (б) й ізомерів гексану  $Y_{iC6}$  (в) і селективність ізогексанами  $S_{iC6}$  (з) для каталізаторів зі вмістом паладію 1 % мас., одержаних варіюванням послідовності процедур відновлення і прожарювання: 1 – 6Pd/1.0, 2 – 6Pd1/1.0, 3 – 6Pd2/1.0, 4 – 6Pd3/1.0

даними). По-друге, поєднання відновлення з деамоніюванням в одній стадії не є достатньо ефективним через високу температуру (500 °C), що сприяє агрегації металічних частинок. І беззаперечно, в обох випадках наявність катіонів амонію сприяє цим процесам агломерації.

Загалом же, використання амонійної форми цеоліту негативно вплинуло на каталітичну ефективність паладійових зразків, незважаючи на менший розмір частинок металу, характерний для цієї серії. На відміну від нікелю, для якого найменший розмір частинок у 8–9 нм [13] забезпечив однозначно кращі результати в каталізі, паладій такої тенденції не демонструє. Його проникнення всередину цеолітних пор у зразку 5Pd/0.5, окрім зменшення розміру частинок, має наслідком тісніший їх контакт із кислотними центрами Бренстеда та Льюїса, що і може бути причиною дещо вищої селективності цього каталізатора порівняно зі зразком 6Pd/1.0 з більшим вмістом гідруюче-дегіруючої компоненти.

### Висновки

Методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту встановлено незначний вплив модифікування паладієм на цілісність цеолітної структури та пористі характеристики каталізаторів. Визначено розміри частинок металу за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії. Виявлено, що розмір частинок паладію збільшується зі зростанням кількості нанесеного металу і є дещо меншим для зразків у амонійній формі. Нанорозмірні частинки паладію виявлено майже для усіх досліджених зразків. Найактивнішими та найселективнішими виявилися зразки із паладієм, нанесеним на водневу форму пентасилу у кількості 0,5 та 1,0 % мас. Однозначної залежності ефективності каталізатора від розміру частинок металу не спостережено.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф84/147-2019.

### Література

1. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я. *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*. Минск: Наука и техника. 1989. 310 с.
2. Poursaeidesfahani A., de Lange M.F., Khodadadian F., Dubbeldam D., Rigutto M., Nair N., Vlught Th.J.H. Product shape selectivity of MFI-type, MEL-type, and BEA-type zeolites in the catalytic hydroconversion of heptane. *J. Catal.* 2017. **353**. 54–62.
3. Farrusseng D., Tuel A. Perspectives for Zeolite-encapsulated Metal Nanoparticles and their Applications in Catalysis. *New J. Chem.* 2016. **40**. 3933–3949.
4. Bayati B., Ejtemaei M., Aghdam N.Ch., Babaluo A.A., Haghghi M., Sharafi A. Hydroisomerization of n-Pentane over Pt/Mordenite Catalyst: Effect of Feed Com-

position and Process Conditions. *Iranian J. Oil Gas Sci. Tech.* 2016. **5** (2). 84–99.

5. Anaya F., Zhang L., Tan Q., Resasco D.E. Tuning the acid–metal balance in Pd/ and Pt/zeolite catalysts for the hydroalkylation of *m*-cresol. *J. Catal.* 2015. **328**. 173–185.

6. Mendes P., Lapisardi G., Bouchy Ch., el Rivallan M., Silva J., Ribeiro F. Hydrogenating activity of Pt-zeolite catalysts focusing acid support and metal dispersion influence. *Appl. Catal., A*. 2015. **504**. 17–28.

7. Martins G.S.V., dos Santos E.R.F., Rodrigues M.G.F., Pecchi G., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. N-Hexane Isomerization on Ni-Pt/Catalysts Supported on Mordenite. *Modern Research in Catalysis*. 2013. **2** (4). 119–126.

8. Sousa B.V., Brito K.D., Alves J.J.N., Rodrigues M.G.F., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. n-Hexane isomerization on Pt/HMOR: effect of platinum content. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2011. **102**. 473–485.

9. Стрижак П.Е. Наноразмерные эффекты в гетерогенном катализе. *Теорет. експерим. химия*. – 2013. **49** (1). 1–19.

10. Kim J., Han S.W., Kim J.-Ch., Ryoo R. Supporting nickel to replace platinum on zeolite nanosponges for catalytic hydroisomerization of *n*-dodecane. *ACS Catal.* 2018. **8** (11). 10545–10554.

11. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G., Levchuk M.M., Il'in V.G., Yakovenko O.M., Manza I.A., Tsupryk I.M. Ukrainian mordenite-clinoptilolite rocks as a base for linear hexane isomerization catalyst. *Appl. Catal. A, Gen.* 1998. **174**. 187–198.

12. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И., Коровицина А.С., Лихневский Р.В. Исследование механизма изомеризации гексана с использованием микроимпульсного режима. *Теорет. експерим. химия*. 2003. **39**. 255–259

13. Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *J. Porous Materials*. 2019. **26**. 861–868.

14. Roldán R., Beale A.M., Sánchez-Sánchez M., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C., Gómez J.P., Sankar G. Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes. *J. Catal.* 2008. **254**. 12–26.

15. Kinger G., Vinek H. n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA. *Appl. Catal., A*. 2001. **218** (1–2). 139–150.

### References

1. Egiazarov Yu.G., Savchits M.F., Ustilovskaya E.Ya. *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*. Минск: Наука и техника. 1989. 310 p. [in Russian].
2. Poursaeidesfahani A., de Lange M.F., Khodadadian

- F., Dubbeldam D., Rigutto M., Nair N., Vlugt Th.J.H. Product shape selectivity of MFI-type, MEL-type, and BEA-type zeolites in the catalytic hydroconversion of heptane. *J. Catal.* 2017. **353**. 54–62.
3. Farrusseng D., Tuel A. Perspectives for Zeolite-encapsulated Metal Nanoparticles and their Applications in Catalysis. *New J. Chem.* 2016. **40**. 3933–3949.
4. Bayati B., Ejtemaei M., Aghdam N.Ch., Babaluo A.A., Haghghi M., Sharafi A. Hydroisomerization of *n*-Pentane over Pt/Mordenite Catalyst: Effect of Feed Composition and Process Conditions. *Iranian J. Oil Gas Sci. Tech.* 2016. **5** (2). 84–99.
5. Anaya F., Zhang L., Tan Q., Resasco D.E. Tuning the acid–metal balance in Pd/ and Pt/zeolite catalysts for the hydroalkylation of *m*-cresol. *J. Catal.* 2015. **328**. 173–185.
6. Mendes P., Lapisardi G., Bouchy Ch., el Rivallan M., Silva J., Ribeiro F. Hydrogenating activity of Pt-zeolite catalysts focusing acid support and metal dispersion influence. *Appl. Catal., A*. 2015. **504**. 17–28.
7. Martins G.S.V., dos Santos E.R.F., Rodrigues M.G.F., Pecchi G., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. *n*-Hexane Isomerization on Ni-Pt/Catalysts Supported on Mordenite. *Modern Research in Catalysis*. 2013. **2** (4). 119–126.
8. Sousa B.V., Brito K.D., Alves J.J.N., Rodrigues M.G.F., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. *n*-Hexane isomerization on Pt/HMOR: effect of platinum content. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2011. **102**. 473–485.
9. Strizhak P.Ye. Nanorazmernyye efekty v geterogennom katalize. *Teoret. eksperim. khimiya*. 2013. **49** (1). 2–21. [in Russian].
10. Kim J., Han S.W., Kim J.-Ch., Ryoo R. Supporting nickel to replace platinum on zeolite nanosponges for catalytic hydroisomerization of *n*-dodecane. *ACS Catal.* 2018. **8** (11). 10545–10554.
11. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G., Levchuk M.M., Il'in V.G., Yakovenko O.M., Manza I.A., Tsupryk I.M. Ukrainian mordenite-clinoptilolite rocks as a base for linear hexane isomerization catalyst. *Appl. Catal., A, Gen.* 1998. 174. 187–198.
12. Patrilyak L.K., Manza I.A., Vypiraylenko V.I., Korovitsina A.S., Likhnevskiy R.V. Issledovaniye mekhanizma izomerizatsii geksana s ispol'zovaniyem mikroimpul'snogo rezhima. *Teoret. eksperim. khimiya*. 2003. **39**. 263–267. [in Russian].
13. Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *J. Porous Materials*. 2019. 26. 861–868.
14. Roldán R., Beale A.M., Sánchez-Sánchez M., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C., Gómez J.P., Sankar G. Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes. *J. Catal.* 2008. 254. 12–26.
15. Kinger G., Vinek H. *n*-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA. *Appl. Catal., A*. 2001. 218 (1–2). 139–150.

Надійшла до редакції 08.10.2019

## Эффективность палладийсодержащих цеолитов типа MFI в изомеризации *n*-гексана

Ю.Г. Волошина, А.П. Пертко, М.Н. Крылова, Л.К. Патрылак, А.В. Яковенко

Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044) 292-01-39

Цеолитные катализаторы изомеризации с нанесенными благородными металлами широко используются в химической промышленности. Последнее время значительное внимание уделяют вопросам максимальной дисперсности металлической фазы, тогда как часто не учитывается локализация и равномерность распределения частиц металла на носителе, что также существенно влияет на активность и селективность катализаторов. Целью данной работы была оценка влияния последовательности стадий синтеза палладийсодержащих цеолитов типа MFI (синтез кислотной формы и восстановление металла) на размер получаемых частиц металла и их локализацию, а также на активность/селективность катализаторов в изомеризации *n*-гексана. Синтезирован ряд палладийсодержащих катализаторов на основе HMF1 и NH<sub>4</sub>MFI с содержанием металлической компоненты, введенной пропиткой, от 0,1 до 1,0 % масс. Исследования методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показали слабое влияние модифицирования палладием на текстурные характеристики образцов. Методом трансмиссионной электронной микроскопии установлено, что размер частиц палладия увеличивается с ростом количества нанесенного металла. Практически для всех образцов были зафиксированы наноразмерные частицы палладия. Наиболее активными и селективными оказались образцы с палладием, нанесенным на водородную форму пентасила в количестве 0,5 и 1,0 % масс., однако однозначной зависимости эффективности катализатора от размера частиц металла не найдено.

**Ключевые слова:** цеолит, палладий, изомеризация *n*-гексана, активность, селективность.

## The efficiency of palladium-containing MFI zeolites in the isomerization of *n*-hexane

Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko, M.M. Krylova, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine  
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 292-01-39

Noble metal supported zeolite isomerization catalysts are widely used in chemical industry. Recently, considerable attention has been paid to the question of maximum metal phase dispersion, while localization and uniformity of the distribution of metal particles on the support are often not taken into account. The last significantly affects on the activity and selectivity of the catalysts. The aim of this work was to assess the effect of the sequence of synthesis stages of palladium-containing MFI zeolites (synthesis of the acid form and metal reduction) on the size of metal particles and their localization, as well as the activity/selectivity of the catalysts in isomerization of *n*-hexane. A number of palladium-containing catalysts based on HMF1 and NH<sub>4</sub>MFI with a metal component content from 0.1 to 1.0 wt. % has been synthesized by impregnation. The study of samples by nitrogen low-temperature adsorption/desorption method showed a weak effect of palladium modification on the texture characteristics of the samples. It was found using transmission electron microscopy that the particle size of palladium increases with increase in amount of metal deposited. For almost all samples nanosized palladium particles have been recorded. The samples with palladium deposited on the hydrogen form of pentasil in the amount of 0.5 and 1.0 wt. % turned out to be the most active and most selective, however, no unequivocal dependence of the catalyst efficiency on the size of the metal particles was found.

**Key words:** zeolite, palladium, *n*-hexane isomerization, activity, selectivity

## Особенности концентрационной зависимости несущей способности этанольных растворов карбоновых сфероидальных нанокластеров

*В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева, Я.А. Березницкий*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-71-81, e-mail: pilvs@ukr.net*

Использование этанола в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания наряду с позитивными моментами имеет и отрицательные стороны. Существенными недостатками этанола в таком качестве являются невысокие противоизносные свойства из-за низкой несущей способности. Низкая несущая способность этанола не позволяет обеспечить гидродинамический режим трения во фрикционных узлах топливоподающей аппаратуры и тем самым сокращает ресурс их работы. Рассмотрена суть понятия несущей способности, показано, что для жидких сред оно аналогично характеристике твердости для твердых тел. Оба эти свойства характеризуют пригодность материалов для эксплуатации в тех или иных условиях. В то же время, результаты исследований по изменению этих свойств в зависимости от варьирования состава материала, внешних условий и воздействий дают возможность устанавливать механизмы и закономерности превращений в объеме или в поверхностных слоях исследуемых материалов под влиянием различных факторов. Для повышения несущей способности в качестве присадок к этанольным топливам предложено использовать наноразмерные карбоновые кластеры сфероидального строения. Выявлен немонотонный мономодальный характер зависимости несущей способности этанольных растворов от содержания наноразмерных (5–40 нм) карбоновых сфероидальных кластеров. Показано, что с увеличением количества наночастиц в растворе несущая способность возрастает и достигает максимума при их массовой доле 0,01 %. При превышении этой пороговой концентрации несущая способность раствора уменьшается и приближается к значению, характерному для этанола без добавки. Обнаруженный экстремальный характер зависимости объяснили перестройкой надмолекулярной структуры жидкости под влиянием карбоновых наночастиц.

**Ключевые слова:** этанольное моторное топливо, двигатели внутреннего сгорания, карбоновые нанокластеры, несущая способность смазочных материалов, сольватация, надмолекулярная структура растворов

В связи с ужесточением экологических требований к выбросам двигателей внутреннего сгорания, а также с целью расширения сырьевой базы, перспективно использование этанола в качестве моторного топлива. Однако при работе двигателей на этанольных топливах сокращается ресурс узлов трения топливной аппаратуры из-за низкой несущей способности этанола [1, 2].

Несущая способность – важное свойство жидких смазочных материалов, которое состоит в их способности воспринимать динамическое механическое нагружение во фрикционном зазоре без нарушения сплошности жидкого слоя [3].

Характеристикой несущей способности жидкости является предельная нагрузка, до которой не происходит разрыв жидкостного слоя между контактирующими поверхностями при стандартизированных условиях процесса трения (скорость скольжения, температура испытаний, время нагружения). Чем выше несущая

способность смазочного материала, тем до более жестких условий сохраняется в паре трения гидродинамический режим, тем меньше вероятность повреждения фрикционных поверхностей и тем больше долговечность узлов трения при эксплуатации.

Понятие несущей способности для жидких сред аналогично понятию твердости для твердых тел. Оба эти понятия являются характеристиками материалов, определяющими их пригодность для эксплуатации в тех или иных условиях. В то же время результаты исследований изменения этих характеристик в зависимости от варьирования состава материала, внешних условий и воздействий позволяют устанавливать механизмы и закономерности превращений в объеме или в поверхностных слоях исследуемых материалов под влиянием различных факторов.

Принципиальная возможность повышения несущей способности этанола введением наноразмерных частиц

была доказана нами экспериментально на примере модельных соединений с известными химической структурой и молекулярной массой [4, 5]. В работе [5] методами молекулярного моделирования показано, что вокруг вводимых в раствор наночастиц создаются оболочки из молекул этанола, радиально ориентированных к поверхности наночастиц. В результате такого локального упорядочения раствора его несущая способность повышается более, чем в 2 раза.

В настоящее время большой интерес исследователей в области нанобъектов привлекают вопросы синтеза и перспективы использования карбоновых наноматериалов различного строения. Одними из таких объектов являются луковичные (онионоподобные) структуры, к которым относятся карбоновые кластеры, представляющие собой многослойные сферические или сфероидальные наноматериалы, образованные либо слоями графена (состоящими из гексагонов, сформированных  $sp^2$ -связанными атомами углерода), либо имеющие структуру, подобную фуллеренам (т. е. содержащие как пентагоны, так и гексагоны) [6, 7].

Карбоновые нанокластеры не содержат серы, хлора, фосфора и могут быть эффективными в качестве присадок к смазочным материалам при очень низких концентрациях. Как показано нами в работе [8], введением минимальных доз (мас. доля порядка 0,01 %) карбоновых сфероидальных наночастиц в этанолсодержащие моторные топлива можно существенно увеличить несущую способность жидкости, а использование этого эффекта в этанольных топливах повышает надежность работы узлов двигателей.

Для широкого практического применения такого пути повышения долговечности двигателей внутреннего сгорания при работе на этанолсодержащих топливах необходимо выяснение закономерностей влияния химического строения наночастиц, их размеров и концентраций на величину эффекта повышения несущей способности этанольных растворов. Неясны также побочные негативные последствия от возможного изменения физико-химических свойств топлив при внесении наноразмерных частиц. Так, при повышении вязкости ухудшится фильтруемость и испаряемость этих топлив, что, в свою очередь, может повысить вероятность отказов двигателей.

**Цель работы** – выяснение зависимости несущей способности этанольного раствора от концентрации карбоновых сфероидальных наночастиц.

#### **Объекты и методики исследования**

Наночастицы в виде многослойных сфероидальных карбоновых кластеров размерами 5–40 нм были получены высокочастотным электроразрядным импульсным методом в газовой среде пропан–бутана при атмосферном давлении [9].

Выделение сфероидальных карбоновых нанокластеров из продуктов синтеза и фракционирование наночастиц по размерам осуществляли последовательной

экстракцией в различных растворителях. Для повышения растворимости наночастиц в спиртовых растворах проводили их бромирование при комнатной температуре в избытке жидкого брома. По результатам химического анализа массовая доля связанного брома в полученных кластерах составляла около 25 %.

Несущую способность этанольных растворов оценивали по методике ASTM D2783 (ГОСТ 9490–75) на четырехшариковом трибометре по величине критической нагрузки. Этот показатель представляет собой максимальное значение осевой нагрузки, до которой не возникает задиров при трении в исследуемой жидкости стандартизированных металлических шариков из стали ШХ15 (микротвердость 64–66 HRC, параметр шероховатости  $Ra < 0,25$  мкм). Условия испытаний: частота вращения –  $1500 \text{ мин}^{-1}$ , температура –  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , время испытаний – 10 с. При каждой нагрузке проводили не менее трех испытаний. Погрешность измерения критической нагрузки составляла  $\pm 5 \text{ Н}$ .

Относительную вязкость этанола и его растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра (диаметр капилляра 0,37 мм) при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  по времени истечения стандартного объема.

Распределение по размерам сольватированных частиц в исследованных растворах определяли методом динамического рассеяния света [10]. Данный метод основан на измерении средней скорости диффузии дисперсных частиц в жидкости путем регистрации флуктуаций интенсивности рассеянного света – спектральной плотности (временной корреляционной функции) рассеянного света. Коэффициент диффузии дисперсных частиц однозначно связан с их размером, поэтому метод динамического рассеяния света в настоящее время является одним из наиболее используемых прямых методов измерения размеров таких частиц в растворах [10]. Интервал определяемых размеров частиц в растворах составлял 0,001–6 мкм.

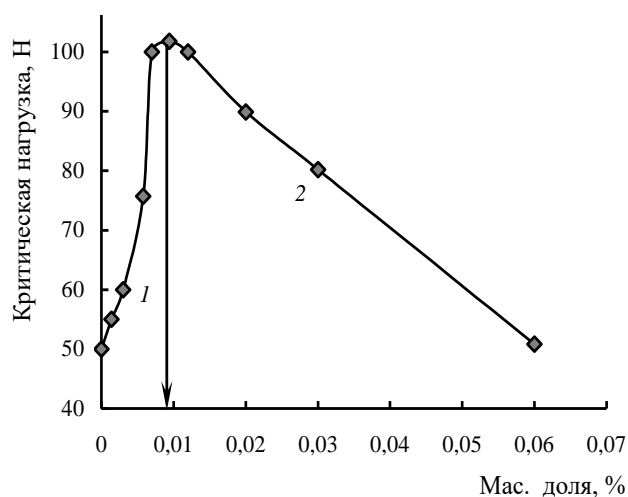
#### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость несущей способности этанольных растворов от содержания в них карбоновых нанокластеров.

В исследованном интервале концентраций добавки несущая способность растворов изменяется нелинейно и немонотонно: существуют две области, которые различаются характером изменения критической нагрузки при увеличении содержания наночастиц в растворе.

В первой области, соответствующей низкой концентрации добавки, наблюдалось резкое двукратное повышение  $P_k$  (от 50 Н для чистого этанола до 100 Н для раствора с массовой долей наночастиц 0,01 %) при повышении содержания добавки.

Во второй концентрационной области (мас. доля наночастиц свыше 0,01 %) с увеличением количества наночастиц в исследованных растворах критическая нагрузка уменьшается по сравнению с экстремальным



**Рис. 1.** Зависимость несущей способности этанольных растворов от концентрации карбоновых сфероидальных нанокластеров

максимальным значением.

Повышение несущей способности раствора при введении наночастиц можно объяснить несколькими причинами.

Во-первых, если при добавлении наночастиц в этаноле образуется коллоидный раствор, то это должно приводить к повышению вязкости. В соответствии с формулой Эйнштейна, вязкость таких растворов зависит от концентрации дисперсной фазы [11]:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha j),$$

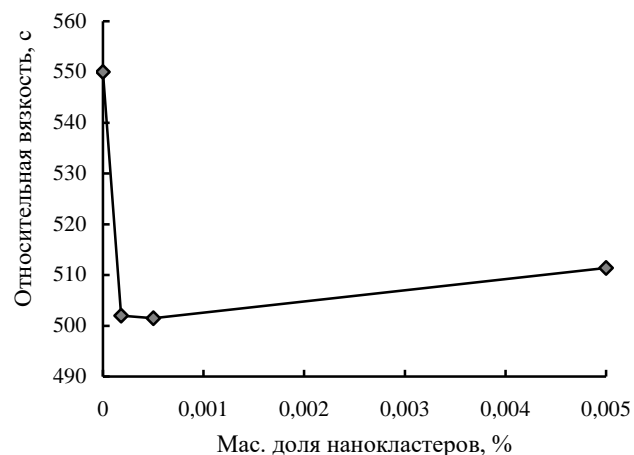
где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды (чистого растворителя);  $j$  – объемная доля дисперсной фазы (наночастиц);  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от формы частиц (для частиц круглой формы  $\alpha = 2,5$ , удлиненной формы  $\alpha > 2,5$ ).

Симбатно с повышением вязкости раствора должна возрастать и его несущая способность [12].

Однако как следует из данных, представленных на рис. 2, введение синтезированных нанокластеров в этанол приводит не к увеличению, а, наоборот, к снижению вязкости раствора в области минимальных концентраций добавки (мас. доля от 0 до пороговых значений 0,01 %).

В связи с этим рост несущей способности раствора в этом диапазоне концентраций не может быть объяснен изменением вязкости. В соответствии с представлениями П.А. Ребиндера [11], снижение вязкости в жидких средах всегда связано с разрушением некоторой структуры. Вероятно, наблюдаемый нами эффект обусловлен разрушением сетки водородных связей между молекулами этанола в объеме и началом перестройки надмолекулярной структуры раствора в другие объединения.

Во-вторых, частицы карбоновых нанокластеров могут адсорбироваться на металлических поверхностях трения и формировать защитную пленку, которая способна вносить дополнительный вклад в предотвраще-



**Рис. 2.** Зависимость относительной вязкости этанольного раствора от концентрации карбоновых нанокластеров

ние металлического контакта при нагружении фрикционных поверхностей [13, 14] и в повышение несущей способности трибосопряжения.

Если бы несущая способность контакта действительно увеличивалась за счет осаждения карбоновых нанокластеров на поверхностях трения, то чем больше таких частиц будет введено в раствор, тем легче должен формироваться этот слой и тем больше должна увеличиваться несущая способность с ростом концентрации наночастиц в растворе. Однако экспериментальные данные не подтвердили такой механизм, поскольку при повышении содержания наночастиц в растворе выше порогового значения (мас. доля 0,01 %) несущая способность далее не растет, а падает (рис. 1).

Немонотонный характер зависимости эффекта от дозы добавки, по-видимому, обусловлен тем, что под действием внесенных наночастиц в растворах низкой концентрации (разбавленных растворах) происходят преобразования, в которых наночастицы играют роль организатора таких изменений.

Мономодальность (с одним максимумом) установленной зависимости свидетельствует, что вначале изменения в жидкой среде (ответ системы на воздействие) в области низких концентраций добавки соразмерны силе воздействия на эту систему, которая пропорциональна количеству вводимых наночастиц. После достижения порогового воздействия (предельной дозы наночастиц) из-за истощения адаптационных возможностей системы ответная реакция системы вначале снижается, а затем сменяется на противоположную. Какие же преобразования, приводящие к такому инверсионному характеру изменений несущей способности, могут происходить в этаноле при растворении наночастиц?

Для объяснения механизма таких преобразований важны, на наш взгляд, результаты исследований, выполненных под руководством академика РАН

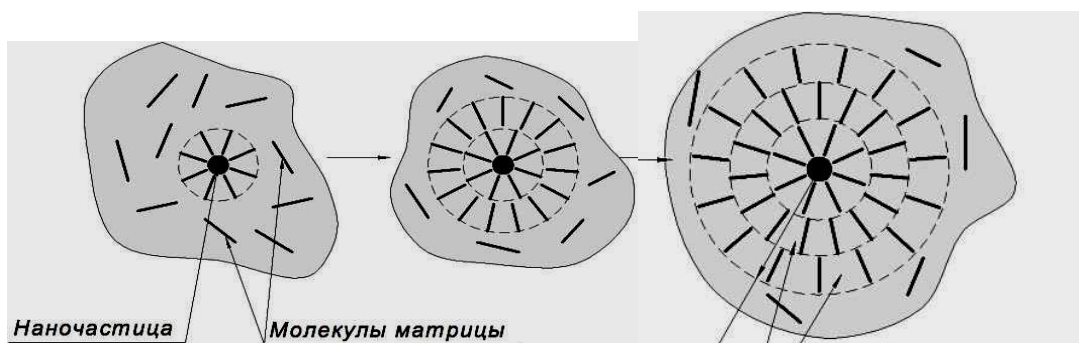


Рис. 3. Последовательное наращивание слоев ориентированных молекул этанола вокруг отдельной наночастицы

А.И. Коновалова [15, 16] методом динамического светорассеяния водных разбавленных растворов ряда соединений различной химической и биологической природы. При наличии электромагнитных полей слабой интенсивности в таких растворах в интервале малых и сверхмалых концентраций (от  $10^{-2}$  до  $10^{-20}$  М) наблюдалось образование наноразмерных молекулярных ансамблей-наноассоциатов, размеры которых (средний гидродинамический диаметр) достигали 400–500 нм.

Формирование наноразмерных супрамолекулярных структур в воде под воздействием малых и сверхмалых доз растворенного вещества было изучено и другими авторами. Так, в работах [17, 18] в связи с имеющимися в литературе данными о различных кластерных структурах в воде предложена и проанализирована концепция образования гигантских гетерофазных кластеров воды (ГТКВ). Авторы сделали вывод о том, что в состав ГТКВ могут входить кластеры воды малых размеров. В образовании и стабилизации ГТКВ, по мнению академика НАН Украины В.В. Гончарука и его сотрудников [18], важную роль играет наличие дейтерия, содержащегося в воде в виде HDO.

На основании полученных экспериментальных результатов и анализа литературных данных нами в работах [19–21] было высказано предположение о возникновении в этанольных растворах под действием вводимых наночастиц упорядоченных областей из молекул этанола.

Действительно, при оценке бромированных карбоновых нанокластеров методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии было выявлено, что синтезированные карбоновые наночастицы имели разброс диаметров в диапазоне 5–40 нм. Последующее детальное уточнение с помощью атомно-силовой микроскопии размеров выделенных образцов карбоновых наноматериалов показало, что средний размер наночастиц составлял 5–10 нм.

При исследовании растворов синтезированных наночастиц методом динамического когерентного рассеяния света установлено [21], что гидродинамический диаметр карбоновых нанокластеров, сольватированных в различных растворителях, значительно превы-

шал размеры индивидуальных порошковых наночастиц. Для этанола этот диаметр находился в пределах 100–1000 нм при среднем значении 400 нм.

#### Средний размер сольватированных нанокластеров в растворителях

Растворитель	Размер сольватной оболочки вокруг наночастиц, нм
Этанол	100–1000
N,N-Диметилформамид	220
1,4-Диоксан	28
Бензиловый спирт	21

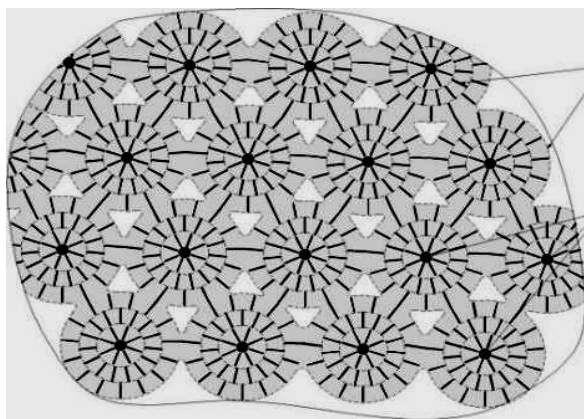
В средах, в молекулярном строении которых содержится шестичленное кольцо (бензиловый спирт, 1,4-диоксан), молекулы растворителя формируют вокруг наночастиц фуллероидного типа только монослой. Эти кольца в силу подобия плоским шестичленным структурным фрагментам карбоновых кластеров располагаются планарно к таким фрагментам наночастиц и блокируют их ненасыщенные двойные связи C=C с повышенной электронной плотностью.

В этаноле, молекулы которого имеют линейное строение, вокруг карбоновых нанокластеров формируются многослойные сольватные оболочки вследствие наведенной поляризации молекул растворителя. Такие локализованные упорядоченные области (домены) состоят из молекул этанола, ориентированных радиально к центру введенной наночастицы (рис. 3), и находятся в жидкой матрице с первоначальной хаотической структурой.

С повышением концентрации наночастиц в области I (рис. 1) увеличивается доля объема жидкости, занимаемая такими доменами. При достижении определенной пороговой концентрации наночастиц домены полностью заполняют объем жидкости и соприкасаются друг с другом (рис. 4), происходит полное структурирование раствора.

Значение пороговой концентрации наночастиц, соответствующей полному структурированию раствора, должно определяться размерами наночастиц, их полярностью и поляризуемостью, а также строением и





**Рис. 4.** Полное структурирование раствора при пороговой концентрации наночастиц

поляризуемостью молекул модифицируемой жидкой матрицы.

При максимальном насыщении раствора доменными структурами в биконтинуальной жидкостной системе формируются жесткие дорожки из ориентированных в одном направлении соприкасающихся цепочек молекул этанола. Скорость передачи импульса движения (скорость звука) вдоль таких дорожек достигает максимальных значений и поэтому, в соответствии с результатами работ [21, 22], в таких условиях реализуется максимальная динамическая несущая способность.

При дальнейшем повышении концентрации наночастиц в растворе и превышении порогового значения (соответствующего контактированию доменов) отдельные наночастицы сближаются на расстояние, при котором происходит ассоциация (объединение) наночастиц между собой (рис. 5).

При этом размер домена из молекул среды вокруг ассоциата наночастиц остается на уровне размера домена вокруг индивидуальной наночастицы, но ориентация молекул этанола в различных доменах становится более хаотичной и параллельность их ориентации в дорожках нарушается. В связи с этим влияние дополнительных вводимых доз наночастиц на изменение макросвойств раствора сначала уменьшается, а затем меняется на обратное.

Таким образом, первоначально инверсия влияния дополнительных порций наночастиц на несущую способность раствора при переходе через пороговые значения концентрации обусловлена, по-видимому, дезориентацией молекул этанола в отдельных доменах. Действительно, несовпадение ориентации молекул этанола в соседних контактирующих доменах (вносимые при агрегации наночастиц внутри этих доменов) должны приводить к снижению скорости передачи упругого взаимодействия вдоль таких искаженных дорожек из молекулярных цепочек, а значит, и к снижению несущей способности среды.

При дальнейшем повышении концентрации нано-

**Рис. 5.** Ассоциация наночастиц внутри доменов в растворе при превышении пороговой концентрации

частиц происходит агрегирование их между собой в более крупные объединения с высвобождением из раствора, что сопровождается распадом надмолекулярной доменной структуры в растворе и снижением его несущей способности вплоть до значений, соответствующих растворителю без добавки наночастиц (рис. 1).

#### **Выводы**

1. Выявлен немонотонный экстремальный характер концентрационной зависимости несущей способности этанола от содержания в нем карбоновых сфероидальных нанокластеров.

2. Показано, что максимальный эффект повышения несущей способности таких растворов достигается в области малых концентраций добавки (мас. доля до 0,01 %).

3. Мономодальный характер данной зависимости объяснен перестройкой надмолекулярной структуры раствора: под влиянием карбоновых нанокластеров в области их низких концентраций разрушается трехмерная сетка водородных связей в этаноле и вокруг отдельных наночастиц или их ассоциатов формируется система локализованных упорядоченных областей (доменов) из ориентированных молекул спирта.

4. При превышении пороговых концентраций наночастиц в этаноле происходит агрегация наночастиц между собой, что сопровождается разрушением строго регулярной системы доменов и снижением несущей способности раствора.

5. Установлено, что введение в этанол карбоновых сфероидальных нанокластеров в наиболее эффективных минимальных дозах не приводит к росту вязкости, а значит, не ухудшает фильтруемость и тонкость распыления этанольных растворов при использовании их в качестве моторного топлива в двигателях.

6. Результаты выполненных исследований важны для понимания механизмов возникновения в жидких средах с наноразмерными частицами выделенных направлений, по которым преимущественно происходит скольжение при сдвиговой деформации (определяющее вязкость) и осуществляется передача импуль-

са движения в потоке жидкости (обеспечивающая динамическую несущую способность жидкостного слоя).

7. Полученные в работе данные найдут применение для решения практических проблем улучшения эксплуатационных свойств этанолсодержащих моторных топлив.

### Литература

1. Пилявський В.С., Гайдай О.О., Кирпач К.О., Полункін Є.В., Трошин П.А., Мараховський В.П., Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів. *Каталіз і нафтехімія*. 2012. (21). 162–167.
2. Емельянов В.Е., Никитина Е.А., Асяев А.Н., Биотанольное топливо Е-85. *Мир нефтепродуктов*. 2005. 8. 34–37.
3. Пилявский В.С., Полункин Е.В., Каменева Т.М. О кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей. *Каталіз і нафтехімія*. 2013. 22. 37–41.
4. Полункин Е.В., Каменева Т.М., Пилявский В.С., Жила Р.С., Гайдай О.А., Трошин П.А. Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов. *Каталіз і нафтехімія*. 2012. 20. 70–74.
5. Божко Е.А., Есилевский С.А., Чернявский Е.К., Шелудько Е.В., Пилявский В.С., Полункин Е.В., Богомолов Ю.И. Повышение несущей способности этанола как компонента альтернативного моторного топлива: эксперимент и молекулярное моделирование. *Доп. НАН України*. 2016. 2. 79–86.
6. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Malkov I.L., Titov V.M. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chem. Phys. Lett.* 1994. 222 (4). 343–347.
7. Bartelmeß Ju., Giordani S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2014. 5. 1980–1998.
8. Polunkin E.V., Piljavsky V.S., Zhila R.S., Kameneva T.M., Troshyn P.A. The antioxidative and tribological properties of modified fullerenes in liquid mediums. *5th Int. Conf.: Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Kyiv, Ukraine, May 21–24. 2010. 305.
9. Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М., Зелинская Г.М., Белый Н.М. Структурно-энергетические аспекты синтеза углеродных наноматериалов высоковольтными электроразрядными методами. *Химия и химическая технология*. 2013. 56(7). 99–104.
10. Vogel R., Willmott G., Kozak D., Roberts G., Anderson W., Groenewegen L., Glossop B., Barnett A., Turner A., Trau M. Quantitative sizing of nanoparticulates with a tunable elastomeric pore sensor. *Analyt. Chem.* 2011. 83(9). 3499–3506.
11. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. *Коллоидная химия. Избранные труды*. Москва. Наука. 1978. 368.
12. Бакли Д. *Поверхностные явления при адгезии и трении*. Москва. Машиностроение. 1986. 360.
13. Кулиев А.М. *Химия и технология присадок к маслам и топливам*. Ленинград. Химия. 1985. 312.
14. Гаркунов Д.Н. *Триботехника*. Москва. Изд-во МСХА. 2001. 616.
15. Коновалов А.И., Рьжжина И.С. Образование наноассоциатов – ключ к пониманию физико-химических и биологических свойств высокодисперсных водных растворов. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2014. 1. 1–14.
16. Коновалов А.И., Мальцева Е.Л., Рьжжина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Каспаров В.В., Пальмина Н.П. Образование наноассоциатов – фактор, определяющий физико-химические и биологические свойства высокодисперсных водных растворов. *Докл. РАН*. 2014. 456 (5). 561–564.
17. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды. *Журнал структурной химии*. 2006. 47. 5–35.
18. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В., Маляренко В.В. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды. *Химия и технология воды*. 2007. 29 (1). 3–17.
19. Haidai O., Pilyavskiy V., Shelud'ko Y., Polunkin Y. Improvement of performance characteristics of ethanol motor fuels through use of additives based on nanoscale carbon clusters. *EUREKA: Physical Sciences and Engineering*. 2016. 6. 3–10.
20. Полункин Е.В., Гайдай О.А., Пилявский В.С., Стельмах А.У. Влияние углеродных нанокластеров на триботехнические характеристики моторных топлив. Сб. тезисов: *Межд. научно-техническая конференция. "Триботехника – 2015"*. Гомель. ИММС НАНБ. 2015. 187.
21. Гайдай О.О., Пилявський В.С., Полункін Є.В. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сферодальних нанокластерів, *Наукоємні технології (Science-based technologies)*. 2016. 1 (29). 3–8.
22. Павлинов Л.И., Рабинович И.Б., Погорелко В.З., Рябов А.В. Скорость звука и сжимаемость сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой. *Высокомолекулярные соединения*. 1968. 6. 1270–1276.

### References

1. Pylyavs'kyu V.S., Hayday O.O., Kyrpach K.O., Polunkin Ye.V., Troshyn P.A., Marakhovskiy V.P. Ekspluatatsiini vlastyosti alternatyvnykh motornykh palyv na osnovi oksyhenativ. *Kataliz i neftekhimia*. 2012. (21).

162–167. [In Ukrainian].

2. Emelianov V.E., Nykutyina E.A., Asiaev A.N. Bioetanolnoe toplivo E-85. *Mir nefteproduktov*. 2005. 8. 34–37. [In Russian].

3. Pyliavskiy V.S., Polunkin Ye.V., Kameneva T.M. O kineticheskoy prirode nesushchei sposobnosti maloviazkikh zhydkostei. *Kataliz i neftekhimiya*. 2013. 22. 37–41. [In Russian].

4. Polunkyn E.V., Kameneva T.M., Pyliavskiy V.S., Zhyla R.S., Haidai O.A., Troshyn P.A. Antyokyslytelnye i protyvozadymnye svoystva halohenirovannykh fullerenov. *Kataliz i neftekhimiya*. 2012. 20. 70–74. [In Russian].

5. Bozhko E.A., Esylevskiy S.A., Cherniavskiy E.K., Sheludko E.V., Pyliavskiy V.S., Polunkyn E.V., Bohomolov Yu.Y. Povyshenie nesushchei sposobnosti etanola kak komponenta alternatyvnogo motornogo topliva: eksperyment i molekuliarnoe modelirovanie. *Dop. NAN Ukrainy*. 2016. 2. 79–86. [In Russian].

6. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Malkov I.L., Titov V.M. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chem. Phys. Lett.* 1994. 222(4). 343–347.

7. Bartelmess Ju., Giordani S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2014. 5. 1980–1998.

8. Polunkin E.V., Piljavskiy V.S., Zhila R.S., Kameneva T.M., Troshin P.A. The antioxidative and tribological properties of modified fullerenes in liquid mediums. *5th Int. Conf.: Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Kyiv, Ukraine, May 21–24. 2010. 305.

9. Rud A.D., Kuskova N.Y., Bohuslavskiy L.Z., Kyrian Y.M., Zelynskaia H.M., Belyi N.M. Strukturno-energeticheskie aspekty synteza uhlerodnykh nanomaterialov vysokovoltynymi elektrorazriadnymi metodami. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2013. 56 (7). 99–104. [In Russian].

10. Vogel R., Willmott G., Kozak D., Roberts G., Anderson W., Groenewegen L., Glossop B., Barnett A., Turner A., Trau M. Quantitative sizing of nanomicroparticles with a tunable elastomeric pore sensor. *Analyt. Chem.* 2011. 83 (9). 3499–3506.

11. Rebynder P.A. *Poverkhnostnye yavleniya v dispersnykh sistemakh*. Kolloidnaya khimiya. Izbrannyye trudy. M. Nauka. 1978. 368. [In Russian].

12. Bakly D. *Poverkhnostnye yavleniya pri adgezii i friktsionnom vzaimodeystvii*. M. Mashynostroenye. 1986. 360. [In Russian].

13. Kuliyyev A.M., *Khimiya i tekhnologiya prisadok k maslam i toplivam*. Leningrad. Khimiya. 1985. 312. [In Russian].

14. Harkunov D.N. *Trybotekhnika*. Moskva. Izd-vo MSKhA. 2001. 616. [In Russian].

15. Konovalov A.I., Ryzhkina I.S. Obrazovaniye nano-assotsiatov – klyuch k ponimaniyu fiziko-khimicheskikh i biologicheskikh svoystv vysokorazbavlennykh vodnykh rastvorov. *Izv. RAN. Ser. khim.* 2014. 1. 1–14. [In Russian].

16. Konovalov A.I., Mal'tseva Ye.L., Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Yu.V., Kasparov V.V., Pal'mina N.P. Obrazovaniye nanoassotsiatov – faktor, opredelyayushchiy fiziko-khimicheskiye i biologicheskiye svoystva vysokorazbavlennykh vodnykh rastvorov. *Dokl. RAN*. 2014. 456 (5). 561–564. [In Russian].

17. Malenkov H.H., *Struktura i dinamika zhydkoi vody. Zhurnal strukturnoy khimii*. 2006. 47. 5–35. [In Russian].

18. Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V., Klastery i gigantskiye geterofaznyye klastery vody. *Khimiya i tekhnologiya vody*. 2007. 29 (1). 3–17. [In Russian].

19. Haidai O., Pilyavskiy V., Shelud'ko Y., Polunkin Y. Improvement of performance characteristics of ethanol motor fuels through use of additives based on nanoscale carbon clusters. *EUREKA: Physical Sciences and Engineering*. 2016. 6. 3–10.

20. Polunkin Ye.V., Gayday O.A., Pilyavskiy V.S., Stel'makh A.U. Vliyaniye uglerodnykh nanoklasterov na tribologicheskiye kharakteristiki motornykh topliv. Sb. tezisov: *Mezhd. nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya. "Polikomtrib – 2015"*. Gomel'. IMMS NANB. 2015. 187. [In Russian].

21. Gayday O.O., Pilyavskiy V.S., Polunkin Ye.V., Polipshennya ekspluatatsiynykh vlastyvostry etanol'nykh motornykh palyv mikrodozamy karbonovykh sferoidal'nykh nanoklasteriv, Naukoemni tekhnologii (*Science-based technologies*). 2016. 1 (29). 3–8. [In Ukrainian].

22. Pavlinov L.I., Rabinovich I.B., Pogorelko V.Z., Ryabov A.V., Skorost' zvuka i szhimayemost' sopolimerov metilmetakrilata s metakrilovoy kislotoy. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*. 1968. 6. 1270–1276. [In Russian].

Поступила в редакцію 11.06.2019 з.

## Особливості концентраційної залежності несучої здатності етанольних розчинів карбонових сфероїдальних нанокластерів

*В.С. Пилявський, Є.В. Полункін, Т.М. Каменєва, Я.О. Березницький*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 559-71-81, e-mail: pilvs@ukr.net*

Використання етанолу як моторного палива для двигунів внутрішнього згоряння разом із позитивними моментами має й негативні боки. Істотним недоліком етанолу в такій якості є невисокі протизношувальні властивості через низьку несучу здатність. Низька несуча здатність етанолу не дає змоги забезпечити гідродинамічний режим тертя у фрикційних вузлах паливної апаратури і тим самим скорочує ресурс їх роботи. Розглянуто суть поняття несучої здатності, показано, що для рідких середовищ воно аналогічне характеристичній твердості для твердих тіл. Обидві ці властивості характеризують придатність матеріалів для експлуатації у тих чи інших умовах. Водночас результати досліджень зміни цих властивостей залежно від варіювання складу матеріалу, зовнішніх умов і навантажень уможливають встановлення механізмів і закономірностей перетворень в об'ємі або в поверхневих шарах досліджуваних матеріалів під впливом різних чинників. Для підвищення несучої здатності етанольних палив як присадки до них запропоновано використовувати нанорозмірні карбонові кластери сфероїдальної будови. Виявлено немонотонний мономодальний характер залежності несучої здатності етанольних розчинів від вмісту нанорозмірних (5–40 нм) карбонових сфероїдальних кластерів. Показано, що зі збільшенням кількості наночастинок у розчині несуча здатність зростає та досягає максимуму за їх масової частки 0,01 %. При перевищенні цієї порогової концентрації несуча здатність розчину зменшується і наближається до значення, характерного для етанолу без добавки. Виявлений екстремальний характер залежності пояснили перебудовою надмолекулярної структури рідини під впливом карбонових наночастинок.

**Ключові слова:** етанольне моторне паливо, двигуни внутрішнього згоряння, карбонові нанокластери, несуча здатність мастильних матеріалів, сольватація, надмолекулярна структура розчинів

## Features of concentration dependence of load-carrying performance of spheroidal carbonic nanoclusters ethanol solutions

*V.S. Pilyavsky, Ye.V. Polunkin, T.M. Kameneva, Ya.A. Bereznitsky*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-71-81, e-mail:pilvs@ukr.net*

Though having significant advantages, use of ethanol as motor fuel for internal combustion engines entails a number of drawbacks. Substantial disadvantages of ethanol as such are its low anti-wear properties due to low load-carrying performance. Low load-carrying performance of ethanol does not allow for hydrodynamic friction mode in frictional nodal points of the fuel-delivery equipment and thereby shortens their operational life. The essence of concept of load-carrying performance has been analyzed. It has been shown that load-carrying performance for liquid media is similar to the characteristic of hardness for solid bodies. Both of these properties characterize suitability of materials for operation in certain conditions. At the same time, results of studies on changes that occur in these properties depending on variation of material composition, external conditions and influences enable to determine mechanisms and consistent patterns of transformations in volume or in surface layers of the studied materials under the influence of different factors. To increase load-carrying performance, we proposed to use nano-sized carbonic clusters of spheroidal structure as additives to ethanol fuels. The nonmonotone monomodal nature of dependence of load-carrying performance of ethanol solutions from the content of nano-sized (5–40 nm) spheroidal carbonic clusters has been established. It has been demonstrated that with increase in solution concentration of nanoparticles the load-carrying performance escalates and reaches a maximum with their mass fraction of 0.01 %. When concentration of nanoparticles exceeds this threshold value, the load-carrying performance of the solution starts to decline and approaches a value that is characteristic of additive-free ethanol. The established extreme nature of dependence has been accounted for reorganization of liquid supramolecular structure under the influence of carbonic nanoparticles.

**Key words:** motor ethanol fuel, internal combustion engines, carbonic nanoclusters, load-carrying performance of lubricants, solvation, solutions supramolecular structure

## Взаємодія молочної кислоти та етиллактату з альдегідами

*М.Є. Шаранда, Є.А. Бондаренко*

*Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 594-02-39*

Досліджено взаємодію молочної кислоти та етиллактату з альдегідами – етаналем та бутаналем над іонообмінною смолою за температури 20–100 °С в проточному реакторі. В реакцію вступає як спиртовий гідроксил молочної кислоти, так і гідроксил карбоксильної групи. Продуктами реакції є переважно повні внутрішні циклічні ацеталі – оксоланони. При реакції з альдегідом, як самої молочної кислоти так і її етилового або метилового естеру, утворюються однакові продукти: 5-метил-2-пропіл-1,3-диоксолан-4-он – при взаємодії з бутаналем та 2,5-диметил-1,3-диоксолан-4-он – при взаємодії з етаналем.

Однією з важливих тенденцій сучасної хімії є використання відновлюваної сировини взамін видобувної [1, 2]. Останнім часом досягнуто значного прогресу в синтезі молочної кислоти та її естерів з глюкози [3–5]. Тому синтези на основі молочної кислоти стають дедалі більш перспективними. Молочна кислота як представник альфа- оксикарбонових кислот поєднує в собі властивості як кислот, так і спиртів. Реакції спиртів з альдегідами, що приводять до утворення ацеталей, добре вивчені [6–8]. Каталізатором реакції виступають, зокрема, тверді кислоти. Водночас можна знайти лише небагато робіт, пов'язаних із взаємодією альдегідів з карбоновими кислотами. Зокрема відомим є утворення етилідендіацетату (ацеталі) взаємодією ацетальдегіду з оцтовою кислотою [9]. Свого часу ця реакція мала промислове значення. Його термічне розкладання дає оцтовий ангідрид, а каталітичне елімінування оцтової кислоти приводить до вінілацетату [10]. Етилідендіацетат є важливою проміжною сполукою, значно більш реакційноздатною у порівнянні з аналогічним ацеталем – діетоксіетаном. Проте існує дуже мало інформації щодо взаємодії альдегідів з оксикислотами, зокрема з молочною кислотою. Наявність двох гідроксильних груп – карбоксильної та спиртової (в альфа-положенні) створює нові можливості протікання реакції. Так неможливо апріорі сказати, по якому з двох гідроксилів протікатиме реакція молочної кислоти з альдегідом. Натомість, якщо в реакцію вступає не сама кислота, а її складний естер, то взаємодія може відбуватись лише за участі спиртового гідроксилу.

**Мета роботи** полягає у вивченні взаємодії молочної кислоти та її естеру з альдегідом на деяких твердих кислотних каталізаторах.

### **Експериментальна частина**

В роботі було використано молочну кислоту 80 % кваліфікації “ч.д.а”, етиллактат та метиллактат фірми “SAFC”. В якості альдегідів були вибрані ацетальдегід та бутаналь (фірма “Merck”), які необмежено змішу-

ються з молочною кислотою.

Як кислотні каталізатори були застосовані іонообмінні смоли КУ-2.8 (“Азот”, Черкаси) та Amberlite IRC 7481 “Supelco”. Більш сильні кислотні центри ( $H_0 = -5,6$ ) характерні для КУ-2.8, тоді як Amberlite IRC 7481 містить менш сильні кислотні сульфогрупи ( $H_0 = -3,0$ ) [11]. Реакцію проводили в проточному реакторі з нержавіючої сталі з фіксованим шаром каталізатора. Робочу суміш подавали в реактор за допомогою шприц-помпи Orion model 361 з об'ємною швидкістю 0,5–2 год<sup>-1</sup>. Температура в реакторі варіювалась в межах 20–100 °С.

Продукти реакції аналізували за допомогою <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400), та газової хроматографії (Chrom 5 з колонкою 20 м з привитою поліметилфенілсилоксановою фазою та полум'яно іонізаційним детектором).

Для ідентифікації продуктів за ЯМР спектрами користувались даними AIST Spectral Database [12], та розрахунковими спектрами, одержаними за допомогою програми NMR predict [13], а також NMRShiftDB.

Конверсію альдегіду і етиллактату (та молочної кислоти) вираховували за співвідношенням молярних концентрацій цих реагентів у продуктах реакції та в стартовій суміші, визначених з інтенсивності їх сигналів <sup>13</sup>C ЯМР:

$$K_i = 100 \cdot (1 - M_{\text{пр}}/M_0)$$

де  $M_{\text{пр}}$  та  $M_0$  – молярність (моль/1000 г) альдегіду або етиллактату відповідно до реакції та після реакції.

Селективність вираховували, як співвідношення мольної концентрації даного продукту до суми мольних концентрацій всіх продуктів, визначених з інтенсивності їх сигналів <sup>13</sup>C ЯМР:

$$S_i = 100 \cdot (C_i / \sum_{1-n} C_i)$$

де  $C_i$  – мольна концентрація  $i$ -го компоненту

### **Результати досліджень та їх обговорення**

Після пропускання через каталізатор КУ-2.8 сумішей “альдегід – молочна кислота” та “альдегід – етиллактат”

Таблиця 1. Сигнали  $^{13}\text{C}$  ЯМР продуктів взаємодії молочної кислоти та етиллактату з ацетальдегідом і бутаналем

Суміш	Спостережувані сигнали
Молочна кислота / бутаналь 1 : 1, 40 °С	176,2; 171,5; 103,1; 102,9; 99,6; 72,4; 67; 34; 21,4; 20,4; 19; 14; 39; 35; 26; 19
Молочна кислота / бутаналь 2 : 1, 80 °С	176,2; 173,0; 103,1; 102,9; 100,5; 72,0; 34; 21,4; 26,2; 20,4; 19; 193; 159; 141; 66; 39; 35; 26; 14
Молочна кислота / ацетальдегід 1 : 1, 80 °С	176,2; 173,9; 101,8; 71,0; 20,5; 16,0
Етиллактат / ацетальдегід 1 : 1, 60 °С	175,8; 172,0; 171,4 93,6; 98,7; 100,9; 66,9; 71,2; 58,0; 16,3; 20,8; 20,3; 17,7; 16,0; 195; 156; 58,9; 18,0
Етиллактат / ацетальдегід 1 : 1, 80 °С	175,8; 172,0; 102,0; 67,0; 69,8; 71,3; 61,5; 58,9; 20,4; 18,9; 195; 156; 56,2
Етиллактат / бутаналь 1 : 1, 80 °С	172,1; 173,9; 103,1; 101,8; 72,3; 71,0; 58,0; 20,5; 21,4; 26,2; 16,0; 14,0; 193; 159; 39; 35; 26; 19
Етиллактат / бутаналь 1 : 3, 80 °С	172,3; 102,3; 66,9; 58; 31,7; 21,4; 20,4; 19; 14; 193; 159; 39; 35; 26; 19
Метиллактат / бутаналь 1 : 1, 40 °С	172,3; 102,3; 66,9; 51; 31,7; 21,4; 19; 20,4; 19; 14; 193; 159; 39; 35; 26; 19

в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах поряд з сигналами вихідних речовин спостерігалась поява сигналів, котрі відповідають певним продуктам реакції, як подано в табл. 1.

Для з'ясування природи утворених продуктів ми порівняли ці ЯМР спектри з відомими, а також з розрахованими спектрами сполук, котрі можуть утворюватися за схемами перетворень, поданими на рис. 1 та рис. 2. Так, взаємодія молочної кислоти з альдегідами (схема на рис. 1) може здійснюватись як за участі альфа-гідроксилу з утворенням напівацеталу (A1), так і з гідроксилом карбоксильної групи з утворенням напівацеталу (A2).

В обох структурах наявні дві гідроксильні групи, і при їх конденсації може утворюватися внутрішній ацеталь – діоксоланон, п'ятичленна циклічна структура Б. При використанні ацетальдегіду повинен утворюватися 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-он, а у випадку бутаналу – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он. Відомо, що утворення повних ацеталей протікає на кислих катализаторах за низьких температур [6–8]. За нашими даними [11], у випадку циклічних ацеталей – диметилдіоксоланів оптимальна температура становить 20–40 °С. Подібна циклізація спостерігалась також після

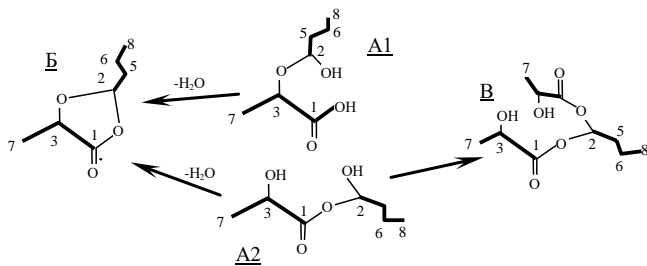


Рис. 1. Схема можливої взаємодії бутаналу з молочною кислотою

першої стадії гідролізу диметилацеталу глюкози [6] за кімнатної температури. Тому формування гетероциклу за наявності в напівацеталі близько розташованих гідроксильних груп видається цілком ймовірним. В табл. 2 подано розрахункові значення хімічних зсувів у спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР для структур A1, A2, B1, B2, одержані за допомогою програм NMR predict і NMRShiftDB, а також дані для вихідних сполук, доступні із бази AIST Spectral Database ([https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)).

Отже, сигнали 173,9; 101,8; 71,0; 20,5; 16,0 м.ч. в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах продуктів взаємодії ацетальдегіду з молочною кислотою, а також ацетальдегіду з етиллактатом слід віднести до 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону, а сигнали 171,5; 102,3; 66,9; 20,4 відповідають структурі В.

Утворення структури В – повного нециклічного ацеталу є можливим маршрутом реакції при взаємодії напівацеталу A2 з другою молекулою молочної кислоти.

З наведених в табл. 2 розрахунків видно, що найбільш чутливими до структурних перетворень є атоми 1–5. Так, при утворенні напівацеталу за участі етиллактату (структура A3, рис. 2) сигнал від атома C2 альдегіду зміщується від 200 до 92,8 м.ч., а при утворенні

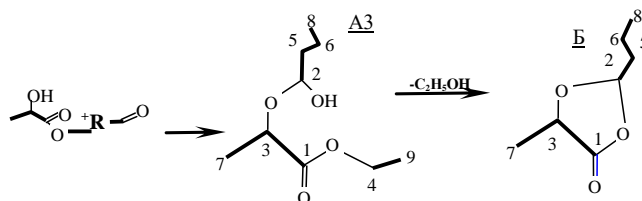


Рис. 2. Схема можливої взаємодії альдегіду з етиллактатом

Таблиця 2. Розраховані хімічні зсуви  $^{13}\text{C}$  ЯМР вихідних сполук та структур за участі ацетальдегіду, бутанолу, етиллактату, молочної кислоти

Речовина / структура	C <sub>1</sub> *	C <sub>2</sub> *	C <sub>3</sub> *	C <sub>4</sub> *	C <sub>5</sub> *	C <sub>6</sub> *	C <sub>7</sub> *	C <sub>8</sub> *	C <sub>9</sub> *
Вихідні речовини (дані з AIST Spectral Database), м.ч.									
Етиллактат	175,8	–	66,9	61,5	–	–	20,4	–	14,2
Молочна кислота	176,2	–	65,7	–	–	–	20,3	–	–
Ацетальдегід		199,9	–	–	30,9	–	–	–	
Бутаналь	–	202,8	–	–	45,8	15,7	–	13,7	–
Структури за участі ацетальдегіду та молочної кислоти									
Структура А1	172,0	101,1	72,4	–	19,9	–	20,4	–	–
Структура А2	172,0	102,0	71,0	–	20,3	–	20,4	–	–
Структура Б1	173,9	101,8	67,0	–	20,5	–	16,0	–	–
Структура В	171,5	102,3	66,9	–	20,5	–	20,4	–	–
Структури за участі бутанолу та молочної кислоти									
Структура А1	176,7	92,8	72,4	–	31,7	24,4	17,6	13,9	–
Структура А2	171,5	92,5	66,9	–	31,7	24,4	20,4	13,9	–
Структура Б2	172,1	103,1	71,0	–	31,7	24,4	17,6	13,9	–
Структура В	171,5	102,0	66,9	–	31,7	24,4	20,4	13,9	–
Структури за участі ацетальдегіду та етиллактату									
Структура А3	171,5	92,8	66,9	61,9	20,3	–	17,6	–	14,1
Структура Б1	173,9	101,8	71,0	–	20,5	–	16,0	–	–
Структури за участі бутанолу та етиллактату									
Структура А3	171,6	92,8	72,4	61,9	31,7**	24,4	17,6	13,9	14,1
Структура Б2	172,1	103,1	71,0	–	31,7**	24,4	17,6	13,9	–

\* – індекси відповідають положенням атомів вуглецю в структурах, зображених на рис. 1 і рис. 2

діоксоланової структури Б – до 101–103 м.ч. При цьому сигнал від атома в  $\alpha$ -положенні альдегіду (C<sub>5</sub>) зміщується від 30 до 20 м.ч. (у випадку ацетальдегіду) та від 45,8 до 30–31 у випадку бутанолу. Сигнал від атома карбоксильної групи (C<sub>1</sub>) зміщується з  $176 \pm 0,5$  м.ч. до  $172 \pm 1$  м.ч. Сигнал від атома C<sub>4</sub> (61,5 м.ч.) етиллактату при утворенні структури А3 (рис. 2) майже не змінюється, а при утворенні структури Б проявляється як сигнал вільного етанолу 58 м.ч.

На відміну від молочної кислоти етиллактат може взаємодіяти з альдегідами лише за участі гідроксилу в альфа-положенні з утворенням напівацеталу (структура А3, рис. 2). За певних умов елімінування спирту із лактату (етанолу або метанолу) може привести до утворення діоксоланового циклу (структура Б), ідентичного тому, що утворюється за участі молочної кислоти.

При взаємодії етиллактату з ацетальдегідом сигнал  $^{13}\text{C}$  ЯМР 93,6 м.ч., характерний для напівацеталу (структура А3), є мало інтенсивним. Найбільш інтенсивними є сигнали 173; 100; 71,2; 20,8; 16,3 м.ч., котрі згідно розрахунків (табл. 2) відповідають структурі Б (2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-он). Також наявні сигнали 58,0 та 18,0 м.ч., котрі відповідають етанолу. Оскільки молекула 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону має відносно жорстке оксоланове плоске кільце (рис. 3) та несиметричний атом карбону, в спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР спостерігається розщеплення сигналів від атома карбону

карбоксильної групи (172,87 та 172,81) м.ч. та від оксоланового атома карбону (100,5 та 100,0) м.ч., котрі слід віднести до *цис*- та *транс*- ізомерів. Таке ж розщеплення спостерігали і в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах *цис*- і *транс*-2,5 заміщених діоксоланонів [14], а також в  $^{13}\text{C}$  ЯМР 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану [15].

Переважає утворення структури Б (5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он) спостерігається і при взаємодії етиллактату, а також метилактату з бутаналем. Метанол, що при цьому елімінується, вступає в реакцію з надлишком бутанолу, утворюючи 1,1-диметоксибутан, що сприяє збільшенню конверсії.

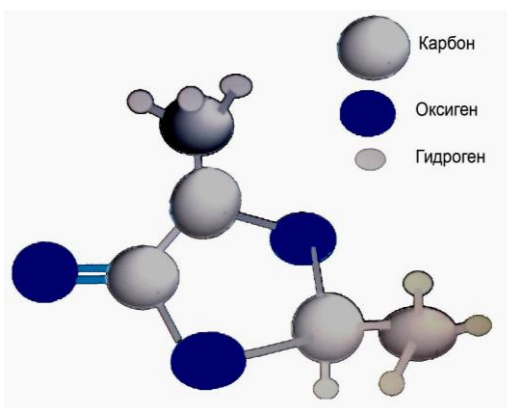


Рис. 3. Модельне зображення 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону



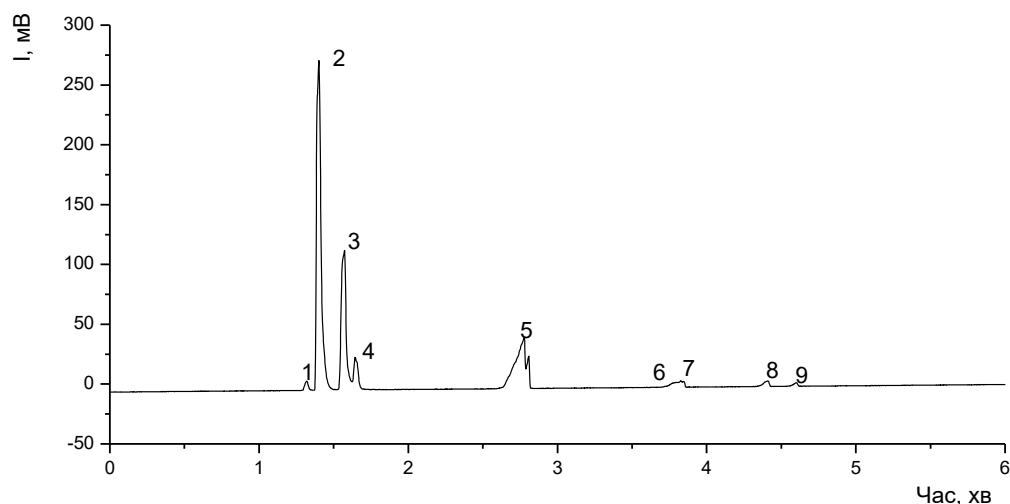


Рис. 4. Хромотограма продукту взаємодії метилаклату та пропаналю (1 : 2 моль) над КУ-2,8, 40 °С, 1 год<sup>1</sup> :

1 – метанол, 2 – бутаналь, 3 – метилаклат, 4 – 1,1-диметоксибутан, 5 – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он, 6–9 – побічні продукти альдольної конденсації

На хромотограмі рис. 4 спостерігається розщеплення піка 5, що відповідає *цис*- та *транс*- ізомерам 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону.

Побічна реакція альдольної конденсації бутаналю приводить до утворення декількох продуктів, вміст яких зростає при підвищенні температури реакції (табл. 3). За температур 60–100 °С в ЯМР спектрах фік-

суються інтенсивні сигнали 193, 159, 141, 129, 34, 26, 19, 14 м.ч., котрі відповідають продуктам альдольної конденсації. Крім того, реакція утворення оксоланонів, а також реакція альдольної конденсації супроводжуються виділенням води. Це приводить до часткового гідролізу вихідного естеру і зміщення рівноваги в сторону вихідних речовин. Також негативним є вплив

Таблиця 3. Конверсія та селективність за продуктами реакції при взаємодії альдегідів з молочною кислотою та етилаклатом

Т, °С	Альд : Лакт <sup>1</sup> , моль : моль	LHSV <sup>2</sup> , год <sup>-1</sup>	Конв <sup>3</sup> . альд, % моль	Конв <sup>4</sup> . лакт, % моль	Селективність, % моль				
					А (напів- ацеталь)	Б (діоксо- ланон)	В (ацеталь)	Діалкіл ацеталь	Інші продукти
Етилаклат – Ацетальдегід									
60	1 : 1	1	85	54	5	35	–	22	38
80	1 : 1	1	87	57	4	32	–	21	43
100	1 : 1	1	91	63	3	28	–	13	56
Етилаклат – Бутаналь									
20	1 : 1	1	43	38	5	80	–	14	1
80	1 : 1	1	84	50	3	32	–	23	33
80	1 : 2	1	74	22	2	25	–	22	44
Метилаклат – Бутаналь									
40	1 : 2	1	50	53	3	68	–	14	15
40	1 : 2	0.5	62	55	3	66	–	14	17
40	1 : 2	2	48	52	8	67	–	12	15
Молочна кислота – Бутаналь									
40	1 : 1	1	64	45	7	53	16	0	24
40	1 : 2	1	60	42	5	50	23	0	22
80	1 : 1	1	80	81	2	36	14	0	48

<sup>1</sup> – мольне співвідношення альдегіду і лактату або молочної кислоти; <sup>2</sup> – об'ємна швидкість подачі розчину;

<sup>3</sup> – конверсія альдегіду; <sup>4</sup> – конверсія лактату або молочної кислоти

температури на утворення 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону, тому реакцію доцільно проводити за температури 40 °C та нижче. Так, при 20 °C селективність перетворення етиллактату в 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он сягає 80 % за конверсії в 38 %.

Після вакуумної дистиляції летких компонентів (бутанало, спирту та лактату) при зростаючій температурі від 40 до 80 °C і тиску в 4 кПа одержано основний продукт – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он. Вихід за витраченим лактатом склав 31 %.

При взаємодії бутанало з молочною кислотою також переважає структура Б – 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он. Крім структури Б утворюється повний ацеталь (бутиліденділактат, структура В). Тобто, взаємодія з альдегідом здійснюється як по спиртовому гідроксилу (переважно), так і по гідроксилу карбоксильної групи (в меншій мірі). Структури проміжних – напівацеталі та напівацеталі наявні лише в малих кількостях.

На виході з реактора суміш розшаровується на дві фази: верхня фаза (близько 40 % по масі) складається переважно з нерозчинного в воді циклічного 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону та повного ацеталю (бутиліденділактату). Останній при охолодженні до -12 °C викристалізовується. Нижня фаза (60 % мас всього продукту) містить переважно молочну кислоту (45 %), воду і, в невеликій кількості, напівацеталь, ацеталь і діоксоланон.

Після кріофільтрації та вакуумної дистиляції одержано 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-он з чистотою 95 %. Вихід за витраченою молочною кислотою при 40 °C складає 24 %, тобто нижчий, ніж при використанні етиллактату.

Цей діоксоланон нерозчинний в воді, кипить за температури в 212 °C. В нейтральному середовищі може переганятись з водяною парою за температури 65–80 °C/4кПа. При нагріванні з 1 % водним розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протягом 30 хв при 70 °C повністю гідролізується до молочної кислоти і бутанало (1 : 1 моль).

Було здійснено спробу розкриття діоксоланового кільця з метою одержання нового полімеру. Однак, нагрівання з 2 % октоату олова (відомим каталізатором полімеризації лактиду [16]) протягом 30 хв. при 180 °C не привело до змін діоксоланону.

В продукті, одержаному на каталізаторі Amberlist IRC 7381 (40 °C), практично відсутні сигнали від продуктів альдольної конденсації бутанало, що ймовірно пов'язане з меншою силою кислотних центрів. Водночас, і конверсія етиллактату не перевищує 20 %.

#### Висновки

1. В реакцію молочної кислоти з альдегідами вступають обидві гідроксильні групи оксикислоти. Основними продуктами реакції є повні ацеталі.

2. Взаємодія молочної кислоти з ацетальдегідом приводить до утворення 2,5-диметил-1,3-діоксолан-4-ону, а з бутаналем – до 5-метил-2-пропіл-1,3-діоксолан-4-ону.

#### Література

1. Bozell J.J., Petersen G.R. *J. Green Chem.*, 2010, (12), 539–554.
2. Zhang X., Wilson K., Lee Heterogeneously A. F. *Chem. Rev.*, 2016. 116 (19), 12328–12368
3. Zhibao Huo, Yan Fang, Dezhang Ren, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 20142122765-2771
4. Wenjie Dong, Zheng Shen, Boyu Peng, *Sci. Rep.* 2016. (6), 26713.
5. Liu C., Zhang C., Liu K., *Biomass and Bioenergy*, 2015. (72), 189–199.
6. Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. *Химия ацеталей*, Москва, Наука, 1975.
7. Capeletti M. R., Balzano L., Puente G., *Appl. Catal. A: General.* 2000. 198 (1–2), 1–4.
8. Silva V., Rodrigues A. E., *J. Chem. Eng. Science.* 2001. (56), 1255–1263.
9. Гольдштейн Р., *Химическая переработка нефти*, Москва, Изд-во иностранной литературы, 1961.
10. Долгов Б.Н., *Каталіз в органічеськой химии*, Ленинград, Госхимиздат, 1969.
11. Бондаренко Є.А., Шаранда М.Є., Брей В.В., *Фізика, хімія і технологія поверхні*. 2015. (6), 520–526.
12. [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
13. <https://www.nmrdb.org>.
14. Brettell R., Logan Ian D., *J. Chem. Soc.*, 1973. (2), 687–689.
15. Шаранда М.Є., *Каталіз и нефтехимия*. 2015. (24), 82–86.
16. Nijenhuis A.J., Grijpma D.W., Pennings A.J., *Kinetics and mechanism of the bulk polymerization*. *Macromolecules*. 1992. (25), 6419–6424.

#### References

1. Bozell J.J., Petersen G.R. *J. Green Chem.*, 2010, (12), 539–554.
2. Zhang X., Wilson K., Lee Heterogeneously A. F. *Chem. Rev.*, 2016. 116 (19), 12328–12368.
3. Zhibao Huo, Yan Fang, Dezhang Ren, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 20142122765-2771.
4. Wenjie Dong, Zheng Shen, Boyu Peng, *Sci. Rep.* 2016. (6), 26713.
5. Liu C., Zhang C., Liu K., *Biomass and Bioenergy*, 2015. (72), 189–199.
6. Yanovskaya L.A., Yufit S.S., Kucherov V.F. *Khimiya atsetaley*, Moskva, Nauka, 1975. (In Russian).
7. Capeletti M. R., Balzano L., Puente G., *Appl. Catal. A: General.* 2000. 198 (1–2), 1–4.
8. Silva V., Rodrigues A. E., *J. Chem. Eng. Science.* 2001. (56), 1255–1263.
9. Gol'dshteyn R., *Khimicheskaya pererabotka nefiti*, Moskva, Izd-vo inostr. literatury, 1961. (In Russian).
10. Dolgov B.N., *Kataliz v organicheskoy khimii*, Leningrad, Goskhimizdat, 1969.
11. Bondarenko Ye.A., Sharanda M.Ye., Brey V.V.,

*Fizyka, khimiya i tekhnolohiya poverkhni.* 2015. (6), 520–526.

12. [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).

13. <https://www.nmrdb.org>.

14. Brettle R., Logan Ian D., *J. Chem. Soc.*, 1973. (2), 687–689.

15. Sharanda M.Ye., *Kataliz i neftekhimiya* 2015.

(24), 82–86.

16. Nijenhuis A.J., Grijpma D.W., Pennings A.J., *Kinetics and mechanism of the bulk polymerization.* *Macromolecules.* 1992. (25), 6419–6424.

Надійшла до редакції 05.09.2019

## Взаимодействие молочной кислоты и этиллактата с альдегидами

*М.Е Шаранда, Е.А. Бондаренко*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 594-02-39*

Исследовано взаимодействие молочной кислоты и этиллактата с альдегидами – этаналь и бутаналь над ионообменной смолой при температуре 20–100 °С в проточном реакторе. В реакцию вступает как спиртовой гидроксил в альфа положении молочной кислоты, так и гидроксил карбоксильной группы. Продуктами реакции являются преимущественно полные внутренние циклические ацетали – оксоланоны. При реакции с альдегидом, как самой молочной кислоты, так и ее этилового или метилового эфира, образуются одинаковые продукты: 5-метил-2-пропил-1,3-диоксолан-4-он – при взаимодействии с бутаналем и 2,5-диметил-1,3-диоксолан-4-он – при взаимодействии с этаналем.

## Interaction of lactic acid and ethyllactate with aldehydes

*M.Ye. Sharanda, Ye.A. Bondarenko*

*Institute for Sorption and Endoecology Problems, the National Academy of Sciences of Ukraine,  
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, (044) 594-02-39*

Lactic acid is important representative of alpha-hydroxycarboxylic acids. It combines properties both acids and alcohols. Interaction of alcohols with aldehydes that lead to formation of acetals is well known whereas only a few communication about interaction carbonic acids with aldehydes may be found. It is difficult to predict which hydroxyl group will react with alcohol. However, in case of esters of lactic acid alpha-hydroxyl is only available. We have investigated the interaction of lactic acid and ethyl lactate with aldehydes – ethanal and butanal over ion exchange resin as a strong acidic catalyst at a temperature range of 20–100 °C and 0.1 MPa in a fixed bed flow reactor. Gas chromatography and <sup>13</sup>C NMR have been used for reaction products identification. The reaction enters both an alcohol hydroxyl in the alpha position of lactic acid and hydroxyl of the carboxyl group to form hemiacetals. Subsequent reaction is elimination of water or alcohol and formation of oxolane cycle. The final reaction products are mainly complete internal cyclic acetals – oxolanones. In the reaction with the aldehyde, both lactic acid itself and its ethyl or methyl ester produce the same products. 5-methyl-2-propyl-1,3-dioxolan-4-one was formed in reaction of lactic acid or ethyl lactate or methyl lactate with butanal and 2,5-dimethyl-1,3-dioxolan-4-one – in the reaction with ethanol. High selectivity toward 5-methyl-2-propyl-1,3-dioxolan-4-one (up to 80 %) is observed at low temperature (below 40 °C) and lactate conversion is 38 %. At higher temperature selectivity decreases because of byproducts formation such as aldol condensation products as well as acetal of aldehyde and alcohol to be eliminated. In addition, formation of butyldenlactate was observed in minor quantities.

## Кількісні закономірності в ході амідування триацилгліцеринів рослинних олій

Л.М. Шкаранута, Л.Л. Митрохіна, Л.О. Тищенко, Л.А. Шевченко, І.П. Морозова

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

Показано доцільність одержання обґрунтованих оцінок витрати вихідних речовин і виходу алкіламідів рослинних олій за умови нехтування відмінностей між  $k_1$  і  $k_2$ ,  $k_1$  і  $k_3$  ( $k_1 = k_2 = k_3$ ). При цьому похибка визначення виходу цільового продукту не перевищує 10 % (соняшникова олія) і 13 % (соєва олія). В присутності каталізатора NaOH алгоритм розрахунку оцінок кінетичних констант зводиться до визначення переддекспоненти константи швидкості некаталітичної реакції амідування триацилгліцеринів і побудови залежності енергії активації від вмісту NaOH за співвідношенням  $E(C) = -RT \ln[k(C,T) / k_{01}]$  і кількісного розрахунку з використанням розв'язувача ode 45.

**Ключові слова:** амідування, рослинні олії, триацилгліцерини, алгоритм розрахунку, оцінка виходу цільового продукту

### Вступ

Стрімке зменшення запасів нафти і збільшення її вартості стимулює використання відновлювальної сировини при одержанні поверхнево-активних речовин (ПАР) для підвищення продуктивності видобувних свердловин і виробництва миючих засобів, косметичних та фармацевтичних препаратів, тощо. Відомою альтернативою одержання ПАР з нафтопродуктів є процеси, що орієнтовані на амідування рослинних олій амінами. Проте, робіт, що присвячені виявленню кількісних співвідношень процесів амідування триацилгліцеринів, критично мало. Це призводить до реалізації в промисловості нераціональних, практично лабораторних, умов синтезу, зайвої витрати вихідних речовин і часу, низької якості цільових продуктів.

**Мета роботи:** розробити ефективний алгоритм розрахунку оцінок витрати вихідних речовин і виходу цільового продукту каталітичного амідування триацилгліцеринів соєвої олії, уточнити опис закономірностей амідування триацилгліцеринів соняшникової олії.

**Об'єкти дослідження:** процеси амідування триацилгліцеринів соєвої та соняшникової олій.

Характерним прикладом складнощів, що виникають при кількісному аналізі таких процесів є робота досвідчених фахівців [1] з амідування триацилгліцеринів соєвої олії. Авторами досліджено кінетику амідування триацилгліцеринів (ТАГ) соєвої олії моноетаноламіном (МЕА) при температурах 373–423 К. Показано, що при цьому відбуваються реакції з утворенням ацилгліцеринів (МАГ, ДАГ) і моноетаноламідів (АА) жирних кислот. Знайдено константи швидкості, визначено термодинамічні параметри реакцій.

На жаль, в роботі [1] не наводиться розв'язок запропонованої авторами кінетичної моделі (1)

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ТАГ}}}{d\tau} &= -K_1 \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_A \\ \frac{dC_{\text{ДАГ}}}{d\tau} &= -K_2 \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_A + K_1 \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_A \\ \frac{dC_{\text{МАГ}}}{d\tau} &= -K_3 \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_A + K_2 \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_A \\ \frac{dC_{\text{АА}}}{d\tau} &= K_1 \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_A + K_2 \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_A + K_3 \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_A \\ \frac{dC_{\text{ГЛ}}}{d\tau} &= K_3 \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_A \\ \frac{dC_A}{d\tau} &= -K_1 \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_A - K_2 \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_A - K_3 \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_A \end{aligned} \quad (1)$$

та співставлення результатів аналітичного прогнозу з експериментом (рис. 1).

Нами була зроблена спроба розрахунку кінцевих значень ( $\tau = 12000$  с) ТАГ, МЕА та АА при  $T = 373$  К і зазначених в [1]  $k_1 = 1,81 \cdot 10^{-4}$ ;  $k_2 = 0,38 \cdot 10^{-4}$ ;  $k_3 = 0,02 \cdot 10^{-4}$  1/(м.ч. с). Використовувався відомий метод розв'язку систем нелінійних диференціальних рівнянь ode 45. Тут і далі прийнято  $y(1) = [\text{ТАГ}]$ ;  $y(2) = [\text{МЕА}]$ ;  $y(3) = [\text{ДАГ}]$ ;  $y(4) = [\text{МАГ}]$ ;  $y(5) = [\text{АА}]$ ;  $y(6) = [\text{ГЛ}]$ .

Розв'язувач:

```
[x,y]=ode45(@mono653,[0 12000],[0 5 0 5 0 0 0])
plot(x,y)
grid on
```

М-файл:

```
>> function dy=mono68(x,y);
dy=zeros(5,1);
dy(1)=-1.81e-4.*y(1).*y(2);
```

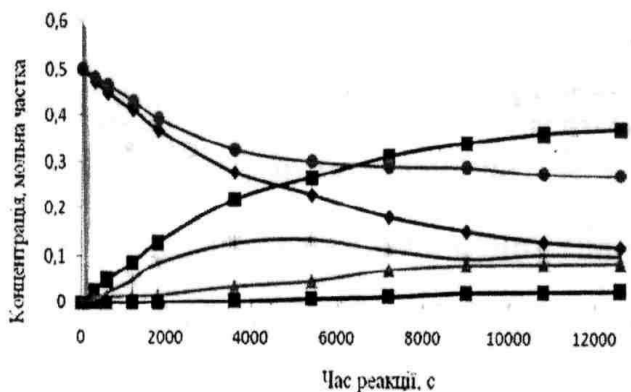


Рис. 1. Зміна концентрацій інгредієнтів в ході амідування триацилгліцеринів соєвої олії [1]:  $\blacklozenge$  – моноетаноламіни (МЕА),  $\blacktriangle$  – моноацилгліцерини (МАГ),  $\blacksquare$  – гліцерин (ГЛ),  $\blacklozenge$  – моноетаноламіди (АА) жирних кислот,  $*$  – діацилгліцерини (ДАГ),  $\bullet$  – триацилгліцерини (ТАГ)

$$\begin{aligned} dy(2) &= -1.81e-4 \cdot y(1) \cdot y(2) - 0.38e-4 \cdot y(3) \cdot y(2) - 0.02e-4 \cdot y(4) \cdot y(2); \\ dy(3) &= +1.81e-4 \cdot y(1) \cdot y(2) - 0.38e-4 \cdot y(3) \cdot y(2); \\ dy(4) &= +0.38e-4 \cdot y(3) \cdot y(2) - 0.02e-4 \cdot y(4) \cdot y(2); \\ dy(5) &= +1.81e-4 \cdot y(1) \cdot y(2) + 0.38e-4 \cdot y(3) \cdot y(2) + 0.02e-4 \cdot y(4) \cdot y(2); \end{aligned}$$

Результати розрахунку наведено на рис. 2.

Співставлення рис. 1 і 2 свідчать про дуже низьку точність аналітичного прогнозу (табл. 1).

На нашу думку, причиною розходжень є висока жорсткість системи рівнянь (1), коефіцієнти якої відрізняються в 5–90 разів. Спроба використання програм, що орієнтовані на розв’язок жорстких рівнянь (ode 153; ode 21t; ode 23tb), не привела до збільшення точності розрахунку. На часі розробка більш потужних математичних методів. Однак, з огляду на суттєві похибки (до 15 %) при визначенні кінетичних констант, плинність характеристик промислових партій рослинних олій, актуально одержання в рамках поширених математичних методів добре обґрунтованих оцінок кількісних показників процесу амідування.

Для інженерних цілей виправданий запропонований нами в роботі [2] підхід: для визначення виходу цільового продукту доцільне нехтування відмінностями між кінетичними константами  $k_1 = k_2 = k_3$ . Так, похибка при амідуванні триацилгліцеринів соняшникової олії не перевищувала 10 %, в присутності каталізатора

Таблиця 1. Точність визначення інгредієнтів при  $k_1 \neq k_2 \neq k_3, \tau = 12000$  с

Сполука	Концентрація, мол. частка		Похибка аналітичного визначення, %
	Експеримент, [1]	Розрахунок ode 45	
ТАГ	0,27	0,244	9,6
МЕА	0,12	0,225	88,0
АА	0,38	0,275	27,6

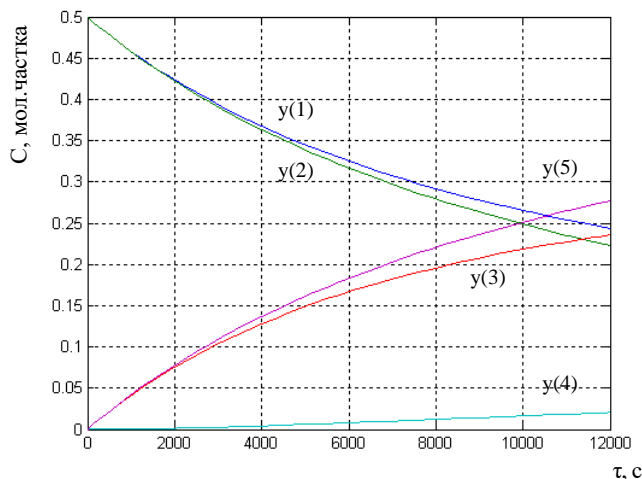


Рис. 2. Зміна концентрацій в ході амідування за умов  $k_1 = 1,81 \cdot 10^{-4}; k_2 = 0,38 \cdot 10^{-4}; k_3 = 0,02 \cdot 10^{-4} 1/(\text{м.ч.} \cdot \text{с})$

(NaOH) – 3–4 % [2].

Розв’язок системи (1) здійснювали за допомогою розв’язувача (2) і

М-файла:

```
function dy=mono618(x,y);
dy=zeros(5,1);
dy(1)=-1.81e-4.*y(1).*y(2);
dy(2)=-1.81e-4.*y(1).*y(2)-1.81e-4.*y(3).*y(2)-1.81e-4.*y(4).*y(2);
dy(3)=+1.81e-4.*y(1).*y(2)-1.81e-4.*y(3).*y(2);
dy(4)=+1.81e-4.*y(3).*y(2)-1.81e-4.*y(4).*y(2);
dy(5)=+1.81e-4.*y(1).*y(2)+1.81e-4.*y(3).*y(2)+1.81e-4.*y(4).*y(2);
```

Результати розв’язку рівнянь системи (1) при  $k_1 = k_2 = k_3 = 1,81 \cdot 10^{-4} 1/(\text{м.ч.} \cdot \text{с})$  наведено на рис. 3.

Як випливає з табл. 2, похибки прогнозу зменшено вдвічі.

Таким чином, запропонований підхід дає змогу не лише суттєво підвищити точність аналітичного прогнозу, але і значно скорочує обсяг кінетичних досліджень, дозволяє прогнозувати вихід цільового продукту з похибкою близькою до 13 %.

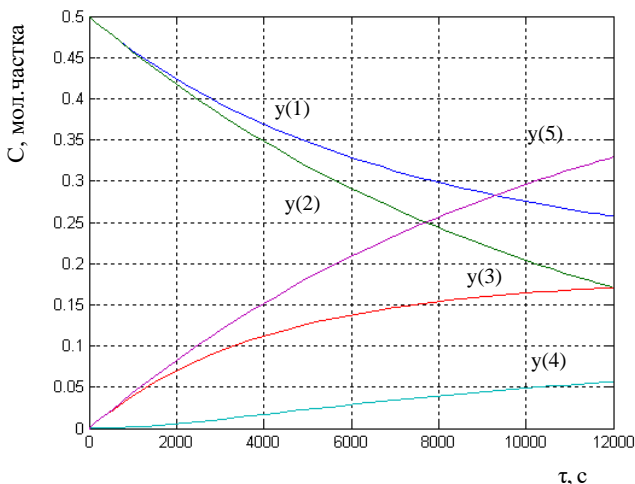


Рис. 3. Зміна концентрацій в ході амідування за умов  $k_1 = k_2 = k_3 = 1,81 \cdot 10^{-4} 1/(\text{м.ч.} \cdot \text{с})$

Таблиця 2. Точність визначення інгредієнтів при  $k_1 = k_2 = k_3 = 1,81 \cdot 10^{-4} 1/(\text{м.ч.}\cdot\text{с})$

Сполука	Концентрація, мол. частка		Похибка, аналітичного визначення, %
	Експеримент, [1]	Розрахунок ode 45	
ТАГ	0,27	0,257	4,8
МЕА	0,12	0,171	42,5
АА	0,38	0,329	13,0

При визначенні константи швидкості реакції амідування триацилгліцеринів соняшникової олії [2] замість кінетичної константи  $k(403) = 0,0154 \text{ кг}/(\text{моль}\cdot\text{хв})$  було помилково використано значення початкової швидкості витрати моноетиленаміну  $dy(2)_0/dt = 0,0454 \text{ кг}/(\text{моль}\cdot\text{хв})$ . З метою оцінки впливу допущеної помилки на твердження про спроможність запропонованого підходу математичного опису амідування триацилгліцеринів соняшникової олії було повторно визначено  $k_0$  і залежність енергії активації каталітичної реакції  $E(C)$  від  $C \equiv [\text{NaOH}]$ . Так, виходячи з співвідношення Арреніуса, отримали константу швидкості реакції амідування соняшникової олії  $k_1 = 37,67 \exp(-26142/RT)$ .

Використовуючи уточнені значення констант  $k_{01}$  та  $k_1(403 \text{ K})$ , за допомогою співвідношення [2]  $E(C) = -RT \cdot \ln[k_1(C,T)/k_{01}]$  були скореговані значення констант некаталітичного амідування ( $k_{01}$  і  $E$ )

```
NaOH=[0 0 0.041 0.041 0.041 0.061 0.0602]
k=[51 154 167 333 400 552 728]/10000
T=[353 403 353 383 403 383 403]
k0=37.6676
E=-8.3143*T.*log(k./k0)
format short
plot(NaOH,E,'*')
grid on
xlabel('[NaOH], mol/kg')
ylabel('E_j/mol')
```

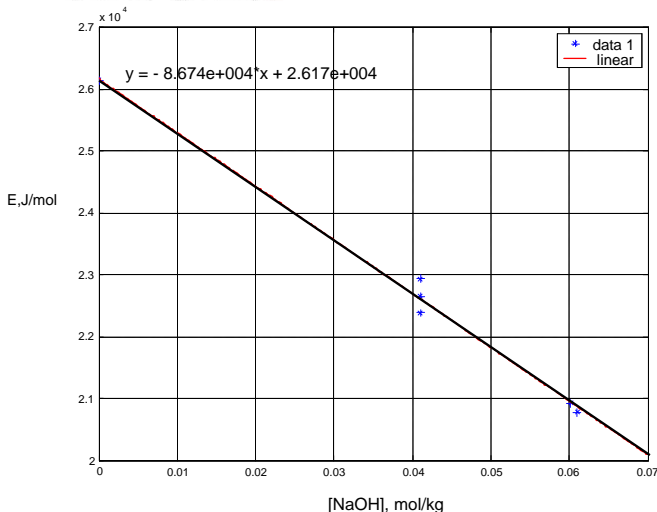


Рис. 4. Залежність енергії активації каталітичної реакції

амідування соняшникової олії від вмісту NaOH

Таблиця 3. Розрахунок концентрацій інгредієнтів

$\tau$	y(1)	y(2)	y(3)	y(4)	y(5)
0	0,9790	2,9360	0	0	0
0,0005	0,9789	2,9359	0,0001	0,0000	0,0001
0,0009	0,9789	2,9359	0,0001	0,0000	0,0001
0,0014	0,9788	2,9358	0,0002	0,0000	0,0002
176,1624	0,0099	0,2241	0,0455	0,1044	2,7119
178,0812	0,0097	0,2216	0,0449	0,1035	2,7144
180,0000	0,0096	0,2191	0,0444	0,1026	2,7169

побудовано залежність  $E(C) = f[\text{NaOH}]$  (рис. 4) та визначено, що  $E(C) = (2,6 - 8,7 \cdot [\text{NaOH}]_0) \cdot 10^4$ , а не як помилково зазначено в роботі [2]  $E(C) = 24000 - 88000 \cdot [\text{NaOH}]$ .

Для оцінки спроможності запропонованих співвідношень було визначено константу швидкості процесу амідування при 393 K і вмісті 0,04078 моль/кг каталізатора NaOH.

$k = 37,6678 \cdot \exp(-26168 - 86737 \cdot 0.04078) / (8.3143 \cdot 393) = 0,0370$

З урахуванням одержаних результатів було побудовано розв'язувач:

```
[x,y]=ode45(@mono631,[0 180],[0.979 2.936 0 0 0])
plot(x,y)
grid on
xlabel('Time, min')
ylabel('C, mol/kg')
```

і M-файл:

```
function dy=mono631(x,y);
dy=zeros(5,1);
dy(1)=-370e-4.*y(1).*y(2);
dy(2)=-370e-4.*y(1).*y(2)-370e-4.*y(3).*y(2)-370e-4.*y(4).*y(2);
dy(3)=+370e-4.*y(1).*y(2)-370e-4.*y(3).*y(2);
dy(4)=+370e-4.*y(3).*y(2)-370e-4.*y(4).*y(2);
dy(5)=+370e-4.*y(1).*y(2)+370e-4.*y(3).*y(2)+370e-4.*y(4).*y(2);
```

Нижче наведено фрагменти розв'язку, табл. 3.

Вихід цільового продукту склав  $y(5)_{180} \cdot 100 / y(2)_0 = 2,7169 \cdot 100 / 2,936 = 92,54 \%$ . Корекція кінетичних констант  $k_1(403 \text{ K})$  і  $k_{01}$  дозволила дещо зменшити похибку прогнозу виходу цільового продукту в ході каталітичного амідування триацилгліцеринів соняшникової олії з 3–4 % до 2,5 %.

Була досліджена можливість використання процедури [2] для кількісного опису каталітичного амідування триацилгліцеринів соєвої олії. В якості аміну використовували моноетаноламін (МЕА фірми BASF з масовою часткою основної речовини 99,79 %) та соєва олія (за ДСТУ 4534-2006) при мольному співвідношенні 3:1 та їдкий натр (чистота 96 %). Визначення

Таблиця 4. Кінетичні константи за різних умов

[NaOH]·10 <sup>4</sup> , моль/кг	T, K	y(2) <sub>0</sub> /y(1) <sub>0</sub>	Апроксимуючий вираз y(2) = f(τ)	k·10 <sup>4</sup> , кг/(моль·хв)	E·10 <sup>-4</sup> , Дж/моль
0	373	3,1	y(2)=2,8537-0,0168τ+0,000486τ <sup>2</sup>	63	4,80
0	373	3,1	y(2)=2,784-0,0707τ	62	4,81
410	413	3,0	y(2)=2,7893-0,1432τ+0,00316τ <sup>2</sup>	544	4,57
434	373	3,1	y(2)=3,021-0,01456τ+0,00325τ <sup>2</sup>	131	4,57
599	373	3,0	y(2)=2,7635-0,03797τ+1,8·10 <sup>-5</sup> τ <sup>2</sup>	147	4,53
618	413	3,0	y(2)=2,7962-0,04217τ+2,3·10 <sup>-5</sup> τ <sup>2</sup>	671	4,50
552	373	3,0	y(2)=2,8404-0,0374τ+0,001853τ <sup>2</sup>	143	4,54
0	373	3,7	y(2)=3,3427-0,0182τ	61	4,81
0	373	3,0	y(2)=2,7494-0,01547τ	59	4,82
0	413	3,0	y(2)=2,7828-0,068195τ-0,000268τ <sup>2</sup>	268	4,81
0	413	3,0	y(2)=2,7911-0,06781τ-0,000273τ <sup>2</sup>	275	4,80
565	373	3,0	y(2)=2,769-0,301τ+0,0013τ <sup>2</sup>	116	4,61

вмісту МЕА проводили за відомою методикою [4].

Алгоритм розрахунку кінетичних констант передбачав побудову експериментальних точок в координатах  $y(2) = f(\tau)$ , їх апроксимацію поліномом, аналітичне визначення початкової швидкості  $dy(2)/dt|_0$  і розрахунок за очевидним рівнянням

$$k_1 = -(y(1)_0 y(2)_0)^{-1} dy(2)/dt|_0,$$

де:  $y(1)_0$  та  $y(2)_0$  – відповідно початкові концентрації ТАГ і МЕА;

$y(2)$  – поточна концентрація МЕА.

Як приклад нижче наведено розрахунок константи швидкості реакції отримання діацилгліцерину  $k_1$  при температурі 413 К і концентрації NaOH 0,041 моль/кг.

```
>> mm=100.598% g Soevoe.M 18.06.18. Magazin,
T=140, 3/1, NaOH
```

```
Nmm=mm/886 % mol
```

```
mMEA=21.01 % g
```

```
Nmea=mMEA/61.08 % mol
```

```
N0=Nmea/Nmm
```

```
mNaOH=0.2 % g
```

```
M=mm+mMEA+mNaOH % g
```

```
C0=1000*Nmea/M % mol/kg
```

```
Cm0=1000*Nmm/M
```

```
CNaOH0=1000*mNaOH/40/M % mol/kg
```

```
MEA0=100*mMEA/M % %
```

```
NaOH0=mNaOH/M % part
```

```
t=[0 5 10 15 20] % min
```

```
V=[10.1 6.8 6.6 5.3] % ml titrant
```

```
n=[0.486 0.403 0.469 0.457] % g mass sample
```

```
g=0.006108*V % 0.1*V*E/1000, g, mass MEA
```

```
P=100*g/n % % MEA
```

```
MEA=[MEA0 P]
```

```
C=10*MEA./61.08 % mol/kg
```

```
N=Nmea+Nmm
```

```
W0=0.14325% nachal. skorost,mol/(kg*min)
```

```
k=W0./C0./Cm0, kg/(mol*min)
```

```
plot(t,C,'*')
```

grid on

xlabel('t,min')

За умови, що mm = 100.598; mMEA = 21.010;

mNaOH = 0.200 і при

t = 0 5 10 15 20

V = 10.10 6.80 6.60 5.30

n = 0.486 0.403 0.469 0.457

отримали Nmm = 0.1135; Nmea = 0.344; N0 =

3.0295; M = 121.808; C0 = 2.8239; Cm0 = 0.9321;

CNaOH0 = 0.041; MEA0 = 17.2485; NaOH0 =

0.0016

MEA = 17.2485 12.6936 10.3063 8.5955 7.0837

C = 2.8239 2.0782 1.6873 1.4072 1.1597

W0 = 0.1432; k = 0.0544

Таким же чином було одержано константи швидкості реакції амідування соєвої олії за умов 373 К ≤ T ≤ 413 К і 0 ≤ [NaOH]<sub>0</sub> ≤ 618 моль/кг. В подальшому, використовуючи наведений в роботі [2] вираз  $E(C) = -RT \ln[k_1(C, T) / k_{01}]$ , було визначено  $E(C)$  як функцію вмісту каталізатора, табл. 4. Аналіз одержаних результатів (рис. 5) показує доцільність оцінки витрати вихідних

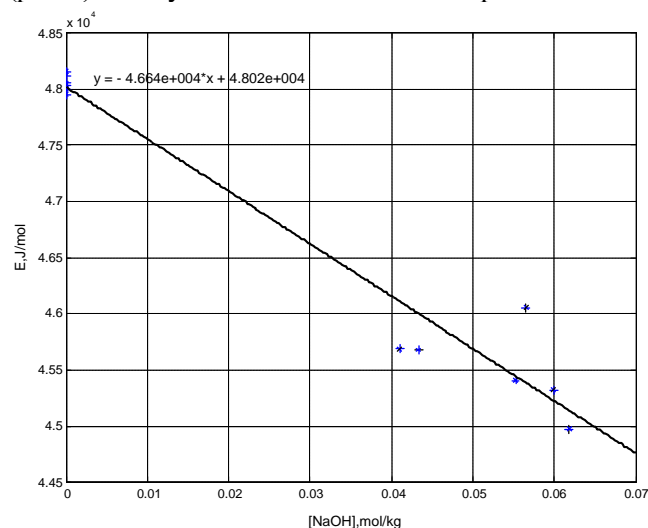


Рис. 5. Залежність енергії активації реакції амідування від

початкової концентрації NaOH матеріалів і виходу цільового продукту при амідюванні соєвої олії, виходячи із лінійної залежності енергії активації від вмісту каталізатора  $E(C) = (4,8-4,7 [NaOH]_0) \cdot 10^4$ .

#### Висновки

Дослідження амідювання триацилгліцеринів соняшникової та соєвої олій свідчить, що для одержання обґрунтованих оцінок витрати вихідних речовин і виходу цільових продуктів є доцільним нехтування відмінностей між  $k_1$  і  $k_2$ ,  $k_1$  і  $k_3$  ( $k_1 = k_2 = k_3$ ). При цьому похибка визначення виходу цільового продукту не перевищує 10 % (соняшникова олія) і 13 % (соєва олія). В присутності каталізатора NaOH алгоритм розрахунку оцінок витрати вихідних речовин та виходу цільових продуктів зводиться до визначення передекспоненти константи швидкості некаталітичної реакції амідювання триацилгліцеринів, побудови залежності енергії активації від вмісту NaOH за співвідношенням  $E(C) = -RT \ln[k(C,T) / k_{01}]$  і кількісного розрахунку з використанням розв'язувача ode 45.

#### Література

1. Мельник А.П., Марценюк Т.І., Малік Г.С. Кінетика амідювання соєвої олії моноетаноламіном. *Вестник НТУ "ХПИ"*. 2011. 24. 16–19.
2. Шкарапуга Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П. Амидирование триацилглицеринов подсолнечно-

го масла. *Каталіз и нефтехимия*. 2017. 26. 53–58.

3. Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла. *Вестник ВГУ, сер.: химия, биология, фармация*. 2013. 2. 39–41.

4. Діхтенко К.М. *Технологія отримання моноацилгліцеринів амідюванням ріпакової олії*: дис...канд. техн. наук. Харків: НТУ "Харківський політехнічний інститут", 2008.

#### References

1. Melnyk A.P., Martsenyuk T.I., Malik H.S. Kinetyka amiduvannya soyevoyi oliyi monoetanolaminom. *Vestnyk NTU "KhPP"*. 2011. 24. 16–19. [in Ukrainian].
2. Shkaraputa L.N., Mitrokhina L.L., Morozova I.P. Amidirovaniye triatsilglitserinov podsolnechnogo masla. *Kataliz i neftekhimiya*. 2017. 26. 53–58. [in Russian].
3. Karpeyeva I.E., Zorina A.V., Shikhaliyev Kh.S. Sintez amidov zhirnykh kislot podsolnechnogo masla. *Vestnik VGU, ser.: khimiya, biologiya, farmatsiya*. 2013. 2. 39–41. [in Russian].
4. Dikhtenko K.M. *Tekhnolohiya otrymannya monoatsylhlitseryniv amiduvannyam ripakovoyi oliyi*. Dys...kand. tekhn. nauk. Kharkiv: NTU "Kharkivs'kyu politekhnichnyy instytut". 2008. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 24.09.2019

## Количественные закономерности в ходе амидирования триацилглицеринов растительных масел

Л.Н. Шкарапуга, Л.Л. Митрохина, Л.А. Тищенко, Л.А. Шевченко, И.П. Морозова

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

Показана целесообразность получения обоснованных оценок расхода исходных веществ и выхода алкиламидов растительных масел при условии пренебрежения различий между кинетическими константами  $k_1$  и  $k_2$ ,  $k_1$  и  $k_3$  ( $k_1 = k_2 = k_3$ ). При этом погрешность определения выхода целевого продукта не превышает 10 % (подсолнечное масло) и 13 % (соевое масло). В присутствии каталізатора NaOH алгоритм расчета оценок кинетических констант сводится к определению предэкспоненты константы скорости некаталітической реакции амидирования триацилглицеринов и построения зависимости энергии активации от содержания NaOH по соотношению  $E(C) = -RT \ln[k(C,T) / k_{01}]$  и количественного расчета с использованием решателя ode 45.

**Ключевые слова:** амидирование, растительные масла, триацилглицерины, алгоритм расчета, оценка выхода целевого продукта



## Quantitative patterns during the amidation of triacylglycerols of vegetable oils

*L.M. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina, L.O. Tyshchenko, L.A. Shevchenko, I.P. Morozova*

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

The relevance of the study is due to the rapid decrease in oil reserves and an increase in its cost, which stimulates the use of renewable raw materials, in particular vegetable oils for the production of surface-active substances, which are used to intensify oil production and the production of products from various industries. However, there are critically few works devoted to identifying quantitative ratios of amidation processes of vegetable oils. This leads to the implementation of irrational synthesis conditions, the waste of starting materials and time. The article analyzes the difficulties encountered in the quantitative analysis of such processes. An analysis of the quantitative ratios during the amidation of triacylglycerols of sunflower and soybean oils suggests that neglecting the differences between  $k_1$  and  $k_2$ ,  $k_1$  and  $k_3$  ( $k_1 = k_2 = k_3$ ) is justified in calculating the estimates of the consumption of starting materials and the yield of target products. Moreover, the error in determining the yield of the target product does not exceed 10 % (sunflower oil) and 13 % (soybean oil), which, taking into account errors during kinetic experiments, the mobility of properties of industrial oils composition, and serious difficulties in the numerical analysis of rigid systems of differential equations, seems completely acceptable. In the presence of the NaOH catalyst, the algorithm for calculating the estimates of the consumption of starting materials and the yield of the target products reduces to determining the preexponents of the rate constant of the non-catalytic amidation of triacylglycerols, building the dependence of the activation energy on the content of NaOH taking into account the ratio  $E(C) = -RT \ln [k(C, T) / k_{01}]$  and quantitative calculation using the solver ode 45.

**Keywords:** amidation, vegetable oils, triacylglycerines, calculation algorithm, estimation of the yield of the target product

## Вплив продукту піролізу відходів полімерів на реологічні властивості високов'язкої нафти

О.А. Коновал, А.С. Макаров, Т.М. Димитрюк

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,  
Україна, 03142 Київ, бул. Академіка Вернадського, 42, тел. (044) 424-01-96,  
e-mail: himikjus@ukr.net

Високов'язка (важка) нафта чинить значний опір, що впливає на ефективність її транспортування трубопроводами. Доставка нафти від свердловин до переробних заводів є причиною витрат енергії при транспортуванні трубопроводами. Щоб знизити ці витрати, використовують різні методи: нагрівання, розбавляння, ультразвуковий вплив, емульгування у воді. Ми досліджували вплив продукту піролізу відходів гуми на реологічні та фізичні характеристики високов'язкої нафти з метою зменшення її в'язкості, й отже, зниження опору системи при транспортуванні трубопроводом. Встановлено, що добавка 5 % продукту піролізу вже за 20 °С значно знижує в'язкість нафти і зменшує її тиксотропність. Найнижчу в'язкість нафта має за температури 30 °С, а за 40 °С цей ефект нівелюється.

**Ключові слова:** високов'язка нафта, продукт піролізу, реологічні властивості, тиксотропність, в'язкопружність

### Вступ

Нафта є одним із найпоширеніших енергетичних ресурсів. Із ходом розробок родовищ легкої нафти залишається дедалі менше. Серед розвіданих запасів сьогодні переважають важкі нафти [1].

Високов'язка (важка) нафта створює чимало проблем при її видобутку. В процесі видобутку стикаються також із проблемами, зумовленими міжремонтним періодом свердловин та обладнання, пов'язаного з розробкою.

Головною причиною виходу з ладу обладнання є наявність у нафті парафінів і смолистих речовин, які більшою мірою перетворюють систему з ідеального розчину на емульсію (органіка з високою молекулярною масою у легкій органіці). Вони ж накопичуються на деталях насосів і транспортувальних трубах, що тягне за собою частіші ремонти і, як наслідок, простої.

Не останнім чинником, що впливає на рентабельність виробництва, є транспортування нафти – чим вища в'язкість і температура застигання, тим більше потрібно енергії на підтримування її у рідкому стані.

На практиці такий параметр, як в'язкість нафти, використовують значно частіше за інші реологічні характеристики. У зв'язку з цим праці багатьох дослідників присвячені вивченню чинників, що впливають на в'язкість нафти.

Нафти з густиною 880–980 кг/м<sup>3</sup> і в'язкістю 10–100 мПа·с прийнято вважати важкими, а нафти з в'язкістю 100–10000 мПа·с і густиною більш як 1000 кг/м<sup>3</sup> – надважкими [2].

Використання продукту піролізу полімерів (ПП) для зниження в'язкості нафти при її видобутку і транс-

портуванні може мати сенс, оскільки собівартість таких продуктів низька.

**Метою роботи** було визначення впливу ПП на реологічні властивості високов'язкої нафти за різних температур.

Рідини, поведінка яких не підлягає закону в'язкого тертя Ньютона, називають неньютонівськими [3]. Для опису властивостей неньютонівських рідин застосовують параметр ефективної в'язкості  $\eta_e$ . Ефективну в'язкість нафти за різних швидкостей і напруг зсуву описує формула

$$\eta_e = \tau / \dot{\gamma},$$

де  $\tau$  – миттєве значення напруги зсуву, Па;

$\dot{\gamma}$  – миттєве значення швидкості зсуву, 1/с.

Ефективна в'язкість це деяка умовна характеристика, яку визначають як відношення напруги зсуву до швидкості зсуву. Цей параметр широко використовують у реології, він дає змогу розглядати неньютонівські рідини як системи зі змінною в'язкістю, що залежить від швидкості (напруги) зсуву. Таку залежність в'язкості від швидкості зсуву називають аномалією в'язкості. Рідини зі змінною в'язкістю вважають аномально в'язкими (або аномальними).

Рідини, для яких за сталої швидкості зсуву напруга зсуву та ефективна в'язкість зменшуються через поступове руйнування просторової структури, називають тиксотропними.

Рідини, які виявляють властивості як рідини, так і твердого тіла, а їх в'язкість і пружність є двома боками здатності матеріалу реагувати на прикладене напруження зсуву, належать до в'язкопружних [3].

В'язкопружні властивості деяких нафт вперше були

виявлені в 1970-х роках [4]. На той час були добре вивчені в'язкопружні властивості дисперсних систем і полімерів, однак з'ясувалося, що і деякі важкі нафти мають подібні властивості. У праці [4] наведено результати дослідження впливу в'язкопружних властивостей нафти на процес її фільтрації – крізь пористе середовище. Автори зазначили, що під час руху нафти крізь пористе середовище, що є складною системою каналів нерегулярної форми, у нафті виникають пружні напруження зсуву, що призводить до збільшення її ефективної в'язкості у пористому середовищі. Дослідженнями газованої в'язкопружної нафти встановлено, що в'язкопружні властивості газованої рідини істотно впливають на втрату напору. Технологічне питання підтверджує важливість і доцільність розробок методів регулювання реологічних властивостей таких систем, а саме – зменшення їх в'язкості.

### Матеріали і методи досліджень

Для досліджень було взято нафту з різних родовищ Івано-Франківської області.

Підготовка нафти для подальших досліджень складалась з наступних етапів: 1 – зневоднення, 2 – знесолення, 3 – стабілізація [5]. Стабілізацію проводили за температури 110–120 °С у колбі Вюрца. Отриманий продукт мав наступні характеристики.

#### Склад нафти

Параметр	Значення
Густина рідини за 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,964
Вміст вільної води, %	–
Вміст кристалогідратної води за Діном – Старком, %	<0,03
Сумарний вміст смол, %	15,66
Вміст лінійних смол, %	3,19
Вміст фенолоформальдегідних смол, %	10,12
Вміст нафтових смол, %	1,20
Вміст асфальтенів, %	0,91
Вміст парафінів, %	0,93
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,68
Вміст сірководню (за S <sup>2-</sup> ), %	3,21·10 <sup>-4</sup>
Вміст меркаптанів (за S <sup>2-</sup> ), %	~1,48·10 <sup>-4</sup>
Втрата рухливості за температури, °С	29,8
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	10,085
Механічні домішки, %	0,52
Фракційний склад (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
до 40	0,295
40–60	1,151
60–90	3,294
90–120	4,34
120–180	4,305
180–230	10,759
230–305	32,692
305–400	19,04
400–450	13,299
> 450 (500)	10,347
Залишок після прожарювання (500 °С)	0,478

Засоленість води (засоленість нафти), г/см <sup>3</sup>	1,0031
---	--------

Для дослідження впливу на в'язкість нафти використовували продукт піролізу автомобільних покришок наступного складу.

#### Склад продукту піролізу

Параметр	Значення
Густина рідини за 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,8897
Вміст вільної води, %	–
Вміст кристалогідратної води за Діном – Старком, %	< 0,03
Сумарний вміст смол, %	13,66
Вміст лінійних смол, %	3,19
Вміст бітумів, %	0,007
Вміст нафтових смол, %	4,698
Вміст асфальтенів, %	0,014
Вміст парафінів, %	0,41
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,89
Вміст сірководню (за S <sup>2-</sup> ), %	4,13·10 <sup>-4</sup>
Вміст меркаптанів (за S <sup>2-</sup> ), %	1,73·10 <sup>-4</sup>
Втрата рухливості за температури, °С	< 5
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	12,652
Механічні домішки, %	0,385
Фракційний склад (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
до 40	11,55
40–60	12,01
60–90	20,054
90–120	2,682
120–180	3,938
180–230	10,932
230–305	19,319
305–400	6,858
400–450	4,113
> 450 (500)	7,76
Залишок після прожарювання (500 °С)	0,781
Засоленість води (засоленість нафти), г/см <sup>3</sup>	1,0021

Основні реологічні параметри отриманих систем – ефективну в'язкість  $\eta$  і напругу зсуву  $\tau$  (Па) визначали за допомогою "Rheotest-2" з вимірювальною системою S/S<sub>1</sub> (коаксіальні гладенькі циліндри) у діапазоні швидкостей зсуву  $D_r = 1,0\text{--}1312\text{ c}^{-1}$ .

#### Результати досліджень та їх обговорення

Досліджувана нафта є типowo ньютонівською рідиною. За реологічними характеристиками це в'язкопружна система, оскільки в усьому інтервалі зміни напруги зсуву від 1,13 до 129,36 Па (швидкість зсуву 3–1312 c<sup>-1</sup>) за 30 °С не виявлено лінійної залежності і лише з підвищенням температури до 40 °С і вище за напруги зсуву понад 4,24 Па нафта поводить майже як ньютонівська рідина (рис. 1).

Вплив ПП на реологічні характеристики нафти досліджено також за температури, нижчої від точки втрати текучості, а саме за 20 °С. На рис. 2 наведено характерні для подібних систем петлі гістерезису.

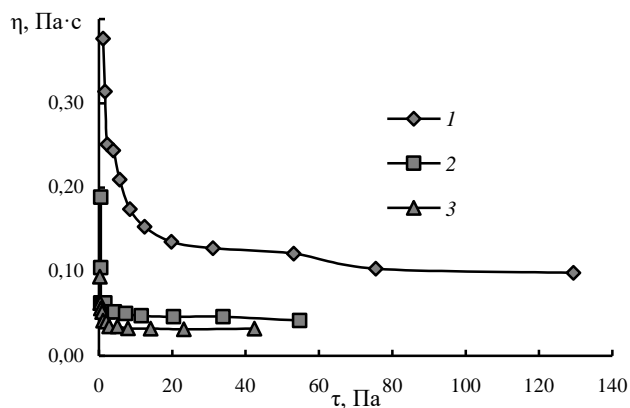


Рис. 1. Залежність в'язкості нафти від напруги зсуву за температури 30 (1), 40 (2) і 50 (3) °С

Той факт, що лінія прямого ходу не повторює лінію зворотного ходу, підтверджує наявність у нафти тиксотропної структури, але присутність ПП значно зменшує напругу зсуву і площу гістерезисної петлі, що вказує на зменшення тиксотропності системи.

Через тиксотропні властивості нафти її фільтрація припиняється в пластових зонах, віддалених від свердловин, коли градієнти тисків виявляються недостатніми для руйнування внутрішньої структури нафти і початку процесу фільтрації. Цей чинник збільшує обсяг пласта, не залученого в розробку.

Щоб визначити момент утворення евтектики і, можливо, ідеальних розчинів, нафту з вмістом 20 % ПП охолоджували до втрати текучості.

За результатами досліджень, температура застигання становила 27,2 °С, що ілюструє рис. 3. Різниця температур втрати рухливості нафти і нафти з ПП становила лише 2,6 °С. Це означає, що евтектики як такі не утворювались, а ПП виявився лише як емульсійне середовище й частково як розчинник.

Вельми цікаві результати отримано під час вивчення реологічних характеристик нафти і нафти з ПП за 30 °С (рис. 4).

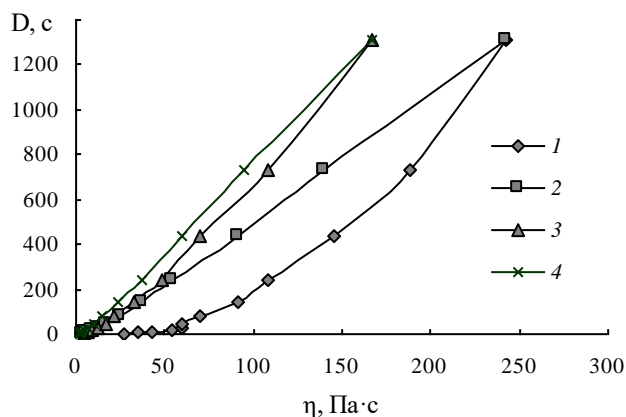


Рис. 2. В'язкість нафти за температури 20 °С (1 – прямий хід, 2 – зворотній хід) і за додаванням 5 % продукту піролізу (3 – прямий хід, 4 – зворотній хід)

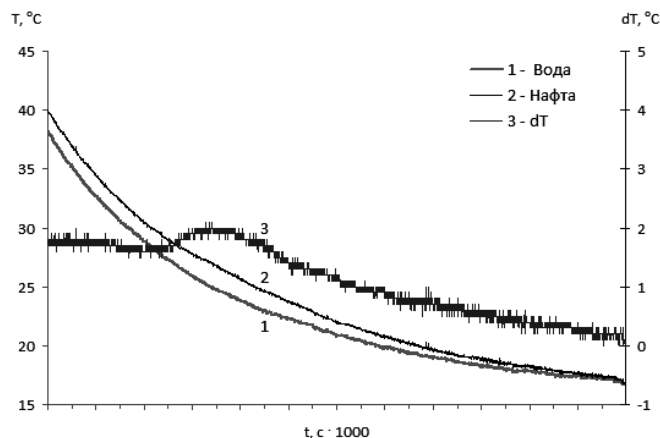


Рис. 3. Температура застигання нафти з масовою часткою продукту піролізу 20 %

У системах від нафти без ПП до нафти з поступовим додаванням ПП до концентрації 20 % простежувалась майже лінійна залежність зниження в'язкості за напруги зсуву більш як 10 Па.

Сам же характер систем нафти із ПП графічно не сильно відрізняється від нафти без ПП. Водночас, якщо нафта мала динамічну в'язкість 153 мПа·с за напруги зсуву 10 Па, то в'язкість нафти з вмістом 20 % ПП знижувалась до 73 мПа·с. При цьому системи залишалися тиксотропними і схильними до структурування (значне зменшення в'язкості в інтервалі від 0 до 27 Па).

З підвищенням температури до 40 °С вплив ПП значно ослаблювався і за напруги зсуву більш як 10 Па нафта і системи нафти з ПП мали в'язкість 37–50 мПа·с (рис. 5).

Із загальної залежності за зниженням в'язкості за наявності ПП дещо виділяється система з вмістом 5 % останнього. В'язкість цієї системи більша, ніж нафти в усьому діапазоні швидкостей зсуву.

Подібний “феномен”, ймовірно, можна пояснити тим, що продукт піролізу містить значну кількість ненасичених вуглеводнів із дещо більшою полярністю порівняно з алканами й отже більшою розчинною здатністю смолистих речовин [6, 7].

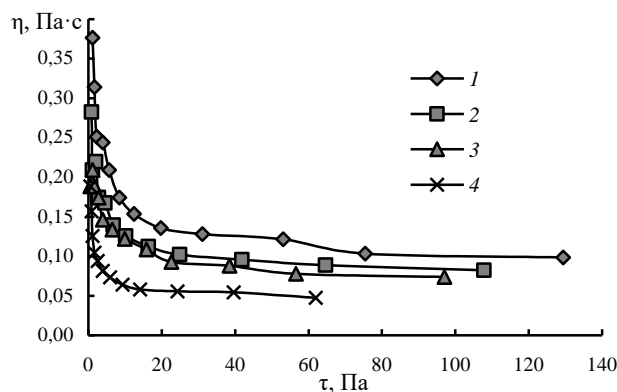


Рис. 4. В'язкість нафти за 30 °С (1), та за масові частки продукту піролізу 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4)

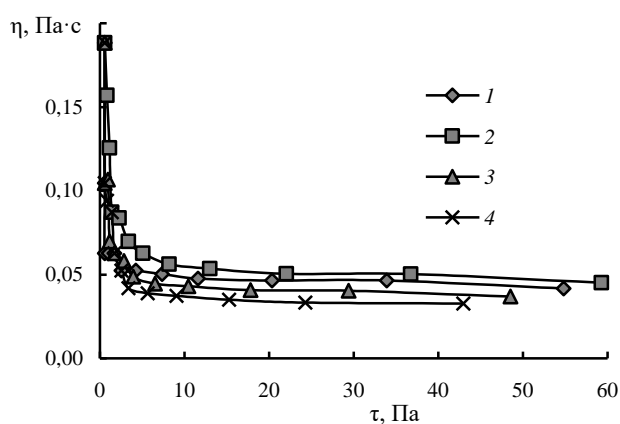


Рис. 5. В'язкість нафти за 40 °С (1) та з масовими частками продукту піролізу 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4)

### Висновки

У ході проведених досліджень встановлено, що добавка 5 % продукту піролізу вже за 20 °С значно знижує в'язкість високов'язкої нафти, цей ефект також дуже помітний за 30 °С й лише за 40 °С нівелюється.

Хоча температура застигання продукту піролізу нижча за 5 °С, його добавка в кількості 20 % (за масою) знижує температуру застигання системи лише на 2,6 °С, тобто хоча при піролізі й утворюються ненасичені леткі вуглеводні, вміст серед них ароматичних сполук дуже низький.

Отримані системи залишаються тиксотропними і мають неньютонівський характер, тобто парафіни і смолисті речовини не утворюють із продуктом піролізу істинних розчинів і евтектик. Задля отримання останніх як рішення може бути введення поверхнево-активних речовин.

### Література

1. Башкирцева Н.Ю., Высоковязкие нефти и природные нефти, *Вестн. технол. ун-та. Казан. нац. иссл. технол. ун-т*, 2014, **17**, вып. 19, 296–299.
2. Briggs P.J., Baron P.R., Rulleylove R.J., Develop-

ment of Heavy-Oil Reservoirs, *J. Petrol. Technol.*, 1988, February, 206–214.

3. Рогачев М.К., Кондрашева Н.К., *Реология нефти и нефтепродуктов, учеб. пособие*, Уфа, 2000.

4. Рузин Л.М., Чупров И.Ф., под ред. Н.Д. Цхадая, *Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов*, Ухта, 2007.

5. Коршак А.А., Шаммазов А.М., *Основы нефтегазового дела, учебник для вузов*, Уфа, 2005.

6. Mitchell D.L., Speight J.G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents, *Fuel*, 1973, **52**, (2), 149–152.

7. Speight J.G., Long R.B., Trowbridge T.D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks, *Fuel*, 1984, **63** (5), 616–620.

### References

1. Bashkirtseva N.Y., Vysokovjazkie nefiti i prirodnye nefiti, *Vestn. tehnol. un-ta. Kazan. nats. issled. tehnol. un-t.* 2014, **17**, 19, 296–299. [In Russian].

2. Briggs P.J., Baron P.R., Rulleylove R.J., Development of Heavy-Oil Reservoirs, *J. Petrol. Technol.*, 1988, February, 206–214.

3. Rogachov M.K., Kondrasheva N.K., *Reologiya nefiti i nefteproduktov, Ucheb. posobie*, Ufa, 2000. [In Russian].

4. Ruzin L.M., Chuprov I.F., pod red. Tshadaya N.D., *Tehnologicheskie printsipy razrabotki zalezhey anomal'no vyazkih neftey i bitumov*, Uhta, 2007. [In Russian].

5. Korshak A.A., Shammazov A.M., *Osnovy neftegazovogo dela, Uchebnyk dlya vuzov*, Ufa, 2005, 196–198. [In Russian].

6. Mitchell D.L., Speight J.G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*, 1973, **52** (2), 149–152.

7. Speight J.G., Long R.B., Trowbridge T.D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks, *Fuel*, 1984, **63** (5), 616–620.

Надійшла до редакції 04.07.2019

## Влияние продукта пиролиза отходов полимеров на реологические свойства высоковязкой нефти

*А.А. Коновал, А.С. Макаров, Т.Н. Димитрюк*

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,  
Украина, 03142 Киев, бул. Академика Вернадского, 42, тел. (044) 424-01-96,  
e-mail: himikjus@ukr.net*

Высоковязкая (тяжелая) нефть оказывает значительное сопротивление, влияющее на эффективность транспортировки по трубопроводам. Доставка нефти от скважин до перерабатывающих заводов является причиной затрат энергии при транспортировке по трубопроводам. Чтобы снизить эти расходы, используют различные методы: нагрев, разбавления, ультразвуковое воздействие, эмульгирование в воде. Мы исследовали влияние продукта пиролиза отходов резины на реологические и физические характеристики высоковязкой нефти с целью уменьшения ее вязкости, и, следовательно, снижения сопротивления системы при транспортировке по трубопроводу. Установлено, что добавка 5 % продукта пиролиза уже при 20 °С значительно снижает вязкость нефти и уменьшает ее тиксотропность. Самую низкую вязкость нефть имеет при температуре 30 °С, а при 40 °С этот эффект нивелируется.

**Ключевые слова:** высоковязкая нефть, продукт пиролиза, реологические характеристики, тиксотропность, вязкоупругость

## The influence of a polymer waste pyrolysis product on rheological properties of high viscosity oil

*O.A. Konoval, A.S. Makarov, T.M. Dymytryuk*

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine,  
42, Academician Vernadsky Boul., 03142 Kyiv, Ukraine, Tel.: +38 (044) 424-01-96,  
e-mail: himikjus@ukr.net*

Highly viscous (heavy) oil shows low mobility, which affects the efficiency of its pipeline transportation. The delivery of oil from wells to refineries has long been the cause of energy expenditures during pipeline transportation. Various methods are employed to reduce these expenditures: heating, dilution, ultrasonic exposure and emulsification in water. We have studied the influence of rubber waste pyrolysis product on rheological and physical characteristics of high-viscosity oil in order to reduce its viscosity and, as a consequence, to reduce the system resistance during pipeline transportation. The results have shown that addition of 5 % pyrolysis product significantly reduces viscosity and thixotropy of high-viscosity oil at temperature as low as 20 °C. The greatest effect of viscosity reduction was observed at the temperature of 30 °C, while this effect was leveled out at 40 °C. However, when increase in shear stress surpassed 10 Pa, an almost linear dependence was observed in viscosity reduction in the range from 5 % to 20 % both for oil and for oil systems with the pyrolysis product. At the same time, when shear stress and temperatures changed, the nature of flow of oil systems with the pyrolysis product almost completely corresponded to the behavior of oil. In general, given the lower viscosity of the pyrolysis product, behavior of the systems is regular, with the exception of the oil system plus 5 % pyrolysis product at the temperature of 40 °C, when the dynamic viscosity is higher than the oil viscosity across the entire range of shear rates. However, results of the study show that the systems are unlikely to form eutectics because the chilling temperature of the test oil was 29.8 °C, the chilling temperature of the pyrolysis product was below 5 °C, and the chilling temperature of oil : pyrolysis product system (80 : 20) was 27.2 °C. The resulting systems remain thixotropic and have a non-Newtonian nature of the flow, that is, paraffins and resinous substances do not form solutions and eutectics with the pyrolysis product.

**Key words:** high viscosity oil, pyrolysis product, rheological properties, thixotropy, viscoelasticity

## Вплив водневого показника на сорбційні характеристики органічних індикаторів нафтою у трасерних дослідженнях

О.А. Коновал<sup>1</sup>, В.О. Нікітін<sup>2</sup>, А.Ю. Верба<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Україна, 03142, Київ, бул. Академіка Вернадського, 42, тел. 044 424-01-96, e-mail: himikjus@ukr.net;

<sup>2</sup>Інститут гідромеханіки НАН України,

Україна, 03680 Київ, вул. Желябова, 8/4, тел. 456-43-13;

<sup>3</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс +38(044) 292-01-39

У ході розробки нафтового родовища нафтовидобувні свердловини втрачають тиск. Щоб дебет видобутку нафти хоча б не знижувався, деякі видобувні свердловини переводять у нагнітальний режим. Для цього використовують технічну, морську або стічну воду. Заводнення свердловин є великою проблемою. Щоб не качати воду по колу, одним із методів визначення впливу водонагнітальної свердловини на видобувні є трасерні дослідження. Найчастіше використовують як трасери флуоресцентні барвники, а також органічні сполуки. У цій статті розглянуто вплив рН середовища на сорбційні характеристики флуоресцеїну динатрію, етакридину лактату, родаміну С, родаміну Ж і роданіду натрію. Встановлені залежності абсорбції й десорбції маркерів у нафті при зміні водневого показника пластових вод. Особливу увагу приділено ураніну та його десорбції за наявності азотовмісних сполук.

**Ключові слова:** трасерні дослідження, абсорбція, десорбція, уранін, катіонні флуоресцентні барвники, роданід натрію

### Вступ

Із розвитком технологій дедалі доступнішими для проведення трасерних досліджень стають хроматографічні методи визначення речовин і методи капілярного електрофорезу. Водночас у зв'язку з простотою вимірювань застосовують колориметричні та люмінесцентні методи для визначення недорогих речовин або речовин за їх дуже низьких концентрацій (флуоресцентних барвників). Серед них солі нітратної, тіоціанової, фосфатної кислот, сечовина, тіосечовина, флуоресцеїн динатрію, еозин, родамін С, родамін Ж.

Основні вимоги, що пред'являються до маркерних речовин. Хімічні сполуки мають:

- добре розчинятися у досліджуваній рідині й не розчинятися в інших флюїдах, що насичують пласт;
- зберігати свої фізико-хімічні властивості в пластових умовах;
- не входити до складу пластових рідин;
- не порушувати своєю наявністю природного потоку;
- строго переміщуватись разом із гідродинамічним носієм;
- з високими точністю і швидкістю фіксуватися в широкому діапазоні зміни концентрації, починаючи з незначної;
- бути безпечними для персоналу, що проводить дослідження;
- не забруднювати територію і водойми, в які скидають промислові стічні води;

– за ціною забезпечувати економічну ефективність індикаторних досліджень.

Ці вимоги, на жаль, задовольняють не всі зазначені вище маркери. Так, тринатрій- і динатрійфосфат із пластовими водами, що містять солі кальцію, утворюють нерозчинні фосфати. З барвниками у разі сильно мінералізованої пластової води ситуація не ліпша – рН таких вод становить 6,0–7,5. Динатрієві солі флуоресцеїну та еозину втрачають катіони, унаслідок чого на 2–3 порядки знижується не лише їх розчинність у воді, а й зростає абсорбція нафтою. Такий самий результат дають і родаміни, з тією лише відмінністю, що вони втрачають не катіони, а аніони.

У праці [1] описано сорбцію роданідів парафінистою нафтою. Ми дослідили абсорбцію й десорбцію нафтою роданіду натрію, флуоресцеїну, родамінів С і Ж та катіонного (за властивостями аналогічного родаміну) барвника – етакридину лактату.

### Мета роботи

Визначити доцільність використання аніоно- й катіоноактивних флуоресцентних барвників, роданіду натрію у трасерних дослідженнях за різних рН та високої мінералізації води абсорбцією і десорбцією за наявності нафти, а також визначення умов, за яких ефективність цих маркерів підвищується.

### Матеріали і методи досліджень

На підготовленій пластовій воді (мінералізація 38 г/дм<sup>3</sup>) рН 6,7; 7,0; 7,3, готували розчини флуоресцеїну динатрію, етакридину лактату, родамінів С і Ж з

концентрацією 1 мг/дм<sup>3</sup>. Розчин роданіду натрію концентрацією 1 мг/дм<sup>3</sup> готували на підготовленій пластовій воді з рН 7,0.

Розчини індикаторів перемішували магнітною мішалкою за наявності нафти родовища Північні Бузачі. Для дослідження поведінки розчину роданіду натрію використовували також нафту родовища Узень. Співвідношення вода : нафта становило 10 : 3. Склад нафт обох родовищ, які знаходяться в західній частині Республіки Казахстан (РК), наведено нижче.

Склад нафти родовища Північні Бузачі:

Параметр	Значення
Температура рідини під час заміру, °С	25,9
Густина рідини за температури заміру 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,9385
Вміст води в органічній речовині за Діном – Старком, %	28,2
Справжній вміст води, %	1,52
Вміст вільної води, %	–
Вміст солей у рідині (за NaCl), мг/кг	19485,117
Густина солей у рідині нафти, г/см <sup>3</sup>	1,0963
Сумарний вміст смол, %	26,9
Вміст нафтових смол, %	8,35
Вміст органічних сполук заліза, %	4,1
Вміст асфальтенів, %	0,15
Вміст церезину і парафінів, %	4,4
Вміст фенолоформальдегідних сполук, %	9,2
Вміст бітумів, %	0,7
Сумарний вміст сірки, %	3,5
Вміст сполук сірководню (за S <sup>2-</sup> ), %	<3,36·10 <sup>-4</sup>
Вміст сполук меркаптанів (за S <sup>2-</sup> ), %	< 2,0·10 <sup>-4</sup>
Кінематична в'язкість (рідина) за 20,8 °С, мм <sup>2</sup> /сек	108,688
Динамічна в'язкість (рідина) за 20, 8 °С, мПа·сек	106,351
Втрата рухливості за температури, °С	< 9,0
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	2,064
Механічні домішки, %	0,07
Фракційний склад органічної рідини (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
Втрати за кімнатною температури (27,7 °С), %	
До 40	0,16
40–60	5,19
60–90	7,813
90–120	11,47
120–200	19,725
200–350	23,108
350–400	13,232
400–450	9,459
450–500	4,142
Залишок після прожарювання (500 °С), %	3,147

Густина органічної рідини за 20,0 °С, г/см <sup>3</sup>	0,9380
Густина нафти, г/см <sup>3</sup>	0,8758
Густина води, г/см <sup>3</sup>	1,0525

Склад нафти родовища Узень:

Параметр	Значення
Вміст нафти, %	95,0
Вміст вільної води, %	5,0
Вміст води в органічній речовині за Діном – Старком, %	37,4
Сумарний вміст смол, %	15,664
Вміст лінійних смол, %	3,195
Вміст фенолоформальдегідних смол, %	12,12
Вміст нафтових смол, %	1,20
Вміст асфальтенів, %	0,91
Вміст парафінів, %	0,33
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,68
Вміст сполук сірководню (за S <sup>2-</sup> ), %	3,21·10 <sup>-4</sup>
Вміст сполук меркаптанів (за S <sup>2-</sup> ), %	~ 1,48·10 <sup>-4</sup>
Втрата рухливості за температури, °С	32,6
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	2,49
Механічні домішки, %	0,16
Фракційний склад органічної рідини (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
До 40	2,563
40–60	14,419
60–90	5,738
90–120	14,112
120–180	12,210
180–230	12,634
230–305	10,652
305–400	14,703
400–450	9,610
450–500	0,832
Залишок після прожарювання (500 °С)	2,527
Густина органічної рідини за 20,0 °С, г /см <sup>3</sup>	0,9600
Густина нафти, г/см <sup>3</sup>	0,8862
Густина води, г/см <sup>3</sup>	1,0253

Флуоресцеїн десорбували за наявності гідроксиду натрію за рН 10, піридину, водних розчинів аміаку і хлороформу; етакридину лактату, родамінів С і Ж – за наявності хлоридної й ацетатної кислот за рН 4, роданіду натрію – з додаванням гідроксиду натрію за рН 8.

Концентрацію роданіду натрію визначали за допомогою колориметра КФК-3, флуоресцеїну динатрію, етакридину лактату, родамінів С і Ж – за допомогою Флуората 02-5М.



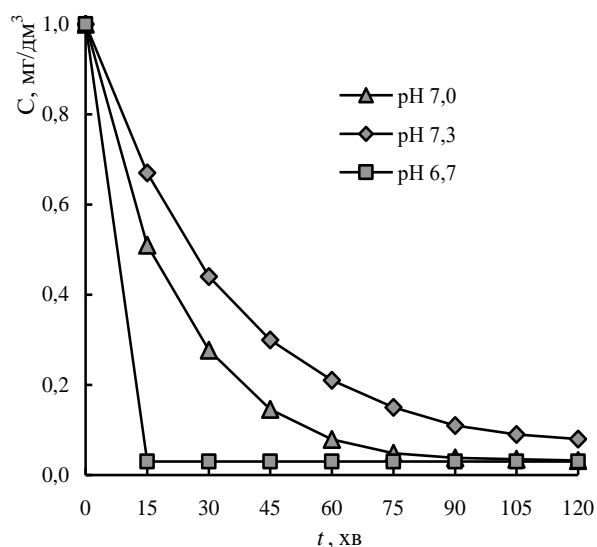


Рис. 1. Залежність абсорбції флуоресцеїну нафтою від рН середовища

### Результати дослідження та їх обговорення

Флуоресцеїн є флуоресцентним барвником, який використовують частіше за інші. Вперше він був синтезований Адольфом Байєром (Adolf von Baeyer) у 1871 р. [2], перші згадки про його використання як маркера датуються початком ХХ ст. [3].

За результатами аналізу великого обсягу проведених робіт на родовищах Узень і Каражанбас РК ми встановили, що пластові води нафтових родовищ мають рН 5,5–7,0. Згідно з дослідженнями [4], перехід флуоресцеїну в біаніонну форму відбувається за рН 6,31–6,80. У цьому ж інтервалі рН квантовий вихід флуоресцеїну максимально зростає під впливом на нього світла. Втім три константи дисоціації флуоресцеїну  $pK_1 = 1,95$ ,  $pK_2 = 5,05$  і  $pK_3 = 7,00$  в  $1,10^{-3}$ -мольном розчині [5], дещо відрізняються від наведеного у попередньому джерелі. Нейтральна форма знаходиться в межах  $pK_1$  і  $pK_2$ , у сильнокислому середовищі ( $pH < 2$ ) флуоресцеїн поводить ся, як катіон.

Згідно з іншими дослідженнями [6] зміни  $lg Kow$  залежно від рН для флуоресцеїну, рівноважне співвідношення розчинності октанол : вода знаходиться в діапазоні рН 7,0–7,5. Ми встановили (рис. 1), що флуоресцеїн динатрію активно абсорбується нафтою навіть за рН 7,3, не останню роль відіграє сильна мінералізація пластової води. Кінцева концентрація після сорбції впродовж 2 год знижується у 30 разів.

Варто зауважити, що пластові води родовищ Узень і Каражанбас не лише насичені гідрокарбонатами, а й містять також розчинений вуглекислий газ. Згідно з літературними даними, реальна константа дисоціації для карбонатної кислоти становить 3,88 [7], що значно нижче за  $pK_3$  і  $pK_2$  флуоресцеїну й, очевидно, з цієї причини флуоресцеїн не лише дуже погано розчиняється у гідрокарбонатній пластовій воді, а й дуже активно мігрує в нафту. Це цілком логічно з огляду на довідкові дані  $lg Kow = 3,35$  [8].

Таблиця 1. Абсорбція маркерів за різних умов (тривалість перемішування 120 хв)

Найменування маркера	Умови і початкова концентрація до абсорбції, мг/дм³	Концентрація після абсорбції, мг/дм³
Флуоресцеїн динатрію	рН 6,7; 1,0	0,016
	рН 7,0; 1,0	0,03
	рН 7,3; 1,0	0,085
Етакридину лактат	рН 6,7; 1,0	0,002
	рН 7,0; 1,0	0,001
	рН 7,3; 1,0	0,001
Родамін С	рН 6,7; 1,0	0,002
	рН 7,0; 1,0	0,001
	рН 7,3; 1,0	0,001
Родамін Ж	рН 6,7; 1,0	0,001
	рН 7,0; 1,0	0,001
	рН 7,3; 1,0	0,000
Роданід натрію	рН 7,0 (Узень); 1,0	0,747
	рН 7,0 (Бузачі); 1,0	0,894

У випадку з етакридину лактатом, родамінами С і Ж за тих самих умов, що й флуоресцеїном, їх концентрація в пластовій воді вже через 15 хв перемішування зменшується більш як у 100 разів незалежно від рН середовища, а в ході подальшого перемішування особливо не змінюється.

Аналогічні експерименти з роданідом натрію показали, що за використання нафти з родовища Узень після 15 хв перемішування його концентрація знизилася на 25 %, а нафти з родовища Каражанбас – на 10 %, подальше перемішування на концентрацію роданіду натрію особливо не впливало (табл. 1).

Оскільки трасерні дослідження проводять вивчення руху потоків не лише води, а й нафти (нафторозчинні трасери) [9], було вивчено можливість десорбції перелічених речовин із нафти для їх фотометричного визначення (табл. 2).

Таблиця 2. Десорбція маркерів за різних умов (тривалість перемішування 120 хв)

Найменування маркера	Концентрація після абсорбції, мг/дм³	Умови і концентрація після десорбції, мг/дм³
Флуоресцеїн динатрію	0,085	рН 10,0, NaOH; 0,512
		рН 10,0, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N; 0,616
		рН 10,0, NH <sub>4</sub> OH; 0,687
Етакридину лактат	0,002	рН 4,0, CH <sub>3</sub> COOH; 0,002
		рН 4,0, HCl; 0,002
Родамін С	0,002	рН 4,0, CH <sub>3</sub> COOH; 0,003
		рН 4,0, HCl; 0,004
Родамін Ж	0,001	рН 4,0, CH <sub>3</sub> COOH; 0,001
		рН 4,0, HCl; 0,001
Роданід натрію	0,747 (Узень)	рН 8,0; 0,76
	0,894 (Бузачі)	рН 8,0; 0,902

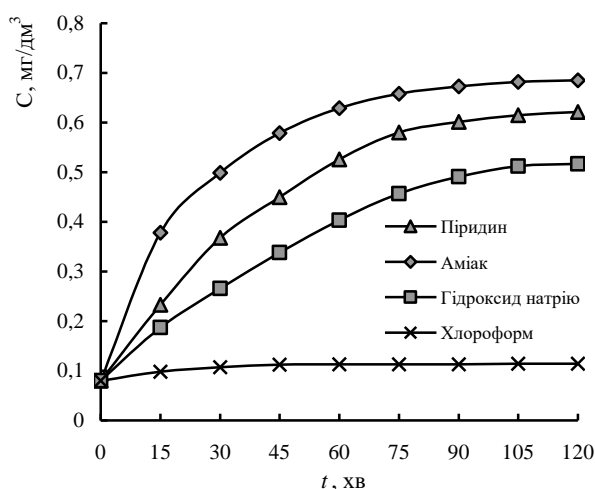


Рис. 2. Залежність десорбції флуоресцеїну з нафти за наявності домішок

У випадку з роданидом натрію експерименти не дали скільки-небудь позитивних результатів, що, ймовірно, пов'язано не з абсорбцією як такою, а з хемосорбцією, тобто із взаємодією ненасичених органічних сполук нафти з роданидом за місцем подвійних зв'язків із наступним розчиненням у нафті.

Катіонні барвники також дали погані результати – десорбція в пластовій воді, як для промислових досліджень, практично неможлива і не дає вагомих позитивних результатів (отримано дані в межах похибки методики). У випадку з роданидом С у разі використання дистильованої води з додаванням оцтової або соляної кислоти були отримані результати з великим розкидом даних за дуже незначного виходу катіонного барвника.

Добрі результати отримано в дослідженнях із застосуванням флуоресцеїну (рис. 2). Найліпші – за добавлення розчину аміаку. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що аміак здатний розчинятися у нафті, зв'язуватися з флуоресцеїном і надалі підвищувати його міграцію у воду.

Деяко гірші результати отримано за використання піридину. Водночас встановлено, що його можна застосовувати для дослідження проб зі свердловин, в яких візуально вода практично відсутня. За добавлення 5–10 % (за об'ємом) він сприяє розділенню емульсії вода в нафті упродовж 2–3 діб, а також значно (на ~ 62 %) підвищує десорбцію флуоресцеїну з нафти.

Для деемульгування також можна використовувати хлороформ (~ 5–10 % за об'ємом), оскільки він знижує як в'язкість нафти, так і сприяє “виштовхування” полярних речовин із нафти.

#### Висновки

1. Використання таких катіонних флуоресцентних барвників, як етакридину лактат, роданинів С і Ж для проведення трасерних досліджень недоцільне через дуже значну міграцію останніх у нафту.

2. За використання солей тіоціанової кислоти як трасера слід враховувати, що 10–20 % солі, що прохо-

дить крізь пласт, може “потрапити” у нафту.

3. За використання флуоресцеїну динамію необхідно, щоб трасувальна рідина була лужною. Флуоресцеїн також можна застосовувати для визначення руху нафти від водонагнітальної свердловини.

#### Література

1. Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И., Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов, Москва, Недра, 1986.
2. Baeyer A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1871, (4), 555–558.
3. Dole, R.B., Use of Fluorescein in the Study of Underground Waters, *USGS Water Supply Paper*, 1906, (160), 73–85.
4. Lavis L.D., Rutkovski T.J., Raines R.T., Tuning the pKa of fluorescein to optimize binding assays, *Anal. Chem.*, 2007, **79** (17), 6775–6782.
5. Zanker V., Peter W., Die prototropen Formen des Fluoresceins, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1958, (91), 572–580.
6. <https://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/pdf/4606/46060517.pdf> *Geochemical Journal*, Vol. 46, pp. 517 to 520, 2012, Octanol-water partition coefficients (Kow) vs. pH for fluorescent dye tracers (fluorescein, eosin Y), and implications for hydrologic tracer tests Y. Oba and S. R. Poulson.
7. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов, СПб., АНО НПО “Профессионал”, 2004.
8. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.15968.html>.
9. Utilizing Oil Soluble Tracers to Understand Stimulation Efficiency Along the Lateral Raven A. Goswick, Apache Corp. and Jon L. LaRue, Ph.D.; Spectrum Tracer Services, llc; SPE 170929.

#### References

1. Sokolovskiy E.V., Solov'yov H.B., Trenchikov Y.I., Indikatornye metody izucheniya neftegasonosnyh plastov., Moskva, Nedra, 1986. (In Russian).
2. Baeyer A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1871, (4), 555–558.
3. Dole, R.B., Use of Fluorescein in the Study of Underground Waters, *USGS Water Supply Paper*, 1906, 160, 73–85.
4. Lavis L.D., Rutkovski T.J., Raines R.T. Tuning the pKa of fluorescein to optimize binding assays, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, (17), 6775–6782.
5. Zanker V., Peter W., Die prototropen Formen des Fluoresceins, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1958, 91, 572–580.
6. <https://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/pdf/4606/46060517.pdf> *Geochemical Journal*, Vol. 46, pp. 517 to 520, 2012 Octanol-water partition coefficients (Kow) vs. pH for fluorescent dye tracers (fluorescein, eosin Y), and implica-

tions for hydrologic tracer tests Y. Oba and S. R. Poulson.

7. Noviy spravochnik himika i tehnologa. Himicheskoe ravnovesie. Svoystva rastvorov, SPb, ANO NPO "Professional", 2004. (In Russian).

8. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.15968.html>.

9. Utilizing Oil Soluble Tracers to Understand Stimula-

tion Efficiency Along the Lateral Raven A. Goswick, Apache Corp. and Jon L. LaRue, Ph.D.; Spectrum Tracer Services, llc; SPE 170929.

Надійшла до редакції 04.07.2019 р.

## Влияние водородного показателя на сорбционные характеристики органических индикаторов нефтью в трассерных исследованиях

*А.А. Коновал<sup>1</sup>, В.А. Никитин<sup>2</sup>, А.Ю. Верба<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт коллоидной химии и химии воды им А.В. Думанского НАН Украины,  
Украина, 03142 Киев, бул. Академика Вернадского, 42, тел. 044 424-01-96, e-mail: himikjus@ukr.net;

<sup>2</sup>Институт гидромеханики НАН Украины,  
Украина, 03680 Киев, ул. Желябова, 8/4, тел. 456-43-13;

<sup>3</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел./факс +38(044) 292-01-39

В ходе разработки нефтяного месторождения нефтедобывающие скважины теряют давление. Чтобы дебет добычи нефти хотя бы не снижался, некоторые добывающие скважины переводят в нагнетательный режим. Для этого используют техническую, морскую или сточную воду. Заводнение скважин является большой проблемой. Чтобы не качать воду по кругу, одним из методов определения влияния водонагнетательной скважины на добывающие являются трассерные исследования. Чаще всего в качестве трассеров используют флуоресцентные красители, а также органические соединения. В статье рассмотрено влияние рН среды на сорбционные свойства флуоресцеина натрия, этакридина лактата, родамина С, родамина Ж и роданида натрия. Установлены зависимости абсорбции и десорбции маркеров в нефти при изменении водородного показателя пластовых вод. Особое внимание уделено уранину и его десорбции при наличии азотсодержащих соединений.

**Ключевые слова:** трассерные исследования, абсорбция, десорбция, уранин, катионные флуоресцентные красители, роданид натрия

## The influence of pH on sorption characteristics of organic indicators in tracer analysis

*O.A. Konoval<sup>1</sup>, V.O. Nikitin<sup>2</sup>, A.Yu. Verba<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Boul., 03142 Kyiv, Ukraine, Phone: +38 (044) 424-01-96, e-mail: himikjus@ukr.net;*

<sup>2</sup>*Institute of Hydromechanics of NAS of Ukraine,*

*8/4, Zhelyabova Str., 03680 Kiev, Ukraine, Phone: +38 (044) 446-43-13;*

<sup>3</sup>*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, 1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Phone: +38 (044) 558-53-88*

In the process of oil field development, oil wells are losing pressure. In order to maintain the existing oil yield, some extraction wells are transferred to the injection mode. For this purpose technical water, seawater or sewage water is used. Well water flooding is posing a serious challenge. In order to minimize water recirculation, tracer analyses are employed to determine impact of a water-injection well on extraction wells. Fluorescent dyes and organic compounds are commonly used as the tracers. The article deals with influence of pH on sorption characteristics of fluorescein disodium, ethacridine lactate, rhodamine B, rhodamine 6G and sodium rhodanate. The dependences of absorption and desorption of markers in oil upon change of hydrogen index of formation water have been demonstrated. Emphasis is made on uranine, its absorption and desorption in the presence of nitrogen-containing compounds. Thus, the analyses have revealed that fluorescein disodium is actively absorbed by oil even at pH = 7.3, the concentration of which in the formation water has decreased 30-fold. Uranine absorption is due in no small part to high mineralization of formation water. During desorption, the best results have been obtained in the presence of ammonia. Thus, to obtain good results in tracer analyses when using fluorescein disodium, the tracer fluid must be transferred to the alkaline region. Fluorescein can also be used to determine oil movement from a water-injection well. The use of such cationic fluorescent dyes as ethacridine lactate, rhodamine B, and rhodamine 6G for carrying out tracer analyses is not advisable due to significant migration of the latter into oil. If salts of thiofulminic acid are used as tracers, it should be considered that 10–20 % of the salt can “escape” into oil when passing through the formation.

**Key words:** tracers research, absorption, desorption, uranine, cationic fluorescent dyes, sodium rhodanide

# Вирощування монокристалів подвійного поліфосфату $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ та його структура

*Р.В. Лаврик<sup>1</sup>, В.В. Трачевський<sup>2</sup>, В.А. Діамант<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України, Україна, 03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 17, e-mail: ruslan\_lav@ukr.net;

<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Україна, 03142 Київ, бул. Академіка Вернадського, 36;

<sup>3</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Україна, 03142 Київ, просп. Палладіна, 32/34

Підібрані оптимальні умови для вирощування монокристалів сполуки  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ . Проведено повне рентгеноструктурне дослідження синтезованого поліфосфату  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ . Структура сполуки відноситься до орторомбічної сингонії, просторова група  $P2_12_1$ , і має параметри кристалічної решітки:  $a = 14,446(2)$ ,  $b = 14,463(2)$ ,  $c = 14,522(3)$  Å,  $V = 3034$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{виррах}} = 2,757$  г/см<sup>3</sup>. Встановлені особливості будови синтезованого фосфату. Сполука досліджена методами рентгеноструктурного аналізу, диференційного термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, проведено її повний хімічний аналіз.

**Ключові слова:** подвійні фосфати, ІЧ-спектроскопія, РСА, вирощування монокристалів, кристалізація з розплаву

## Вступ

За останній час проведено багато різнобічних досліджень з синтезу і властивостей фосфатів [1–3]. Фосфатні сполуки лужних та полівалентних металів можуть мати цінні електрофізичні характеристики, особливо ті з них, що мають в своєму структурному каркасі атоми фосфора, з'єднані через вершини октаедра полівалентного елемента [4]. Це ряд фосфатних сполук, що мають структуру дуже відомого нелінійно-оптичного кристалу КТР [5] та подвійні фосфати різних типів –  $M^I M^{II}(\text{PO}_3)_3$ ,  $M^I M^{II} \text{PO}_4$ ,  $M^I_2 M^{II} \text{P}_2 \text{O}_7$ ,  $M^I_2 M^{II}(\text{PO}_3)_4$  та  $M^I \text{Mn}_6(\text{P}_3 \text{O}_{10})(\text{P}_2 \text{O}_7)_2$  [6]. Дослідження властивостей фосфатних сполук, синтез нових матеріалів на їх основі завжди становить інтерес вчених [7–9]. Фосфатні сполуки мангану мають фізико-хімічні властивості, завдячуючи яким вони виступають в ролі каталізаторів органічного синтезу. Часто вони використовуються як сировина для виготовлення каталітичної композиції для процесів гідро обробки вуглеводневої сировини. Каталітичні властивості деяких складних подвійних нових фосфатів наведені у роботі [10].

Відомий і найбільш поширений спосіб отримання подвійних фосфатів лужних та 3d-металів є метод синтезу сполук з розплавів фосфатних та фторидфосфатних систем лужних металів, шляхом спонтанної кристалізації при повільному охолодженні [11, 12]. Відомо, що розплави типу  $M_2 \text{O} - \text{P}_2 \text{O}_5 - \text{Me}_x \text{O}_y$ , де М – одновалентний метал (Li, Na, K), Me – двох- чи трьохвалентний метал, є не тільки універсальними розчинниками оксидів полівалентних металів, але й виступають реакційним середовищем для синтезу різних подвійних фос-

фатів. Такий метод синтезу має деякі суттєві переваги в порівнянні з іншими (ПФК, твердофазний синтез [12, 13]), і при програмованому охолодженні дає змогу отримувати речовини у вигляді якісних і високочистих кристалів, з високими виходами продуктів взаємодії. Це відображається на фізико-хімічних характеристиках синтезованих речовин та перспективах створення матеріалів на їх основі.

**Мета роботи** – встановити оптимальні умови синтезу подвійного поліфосфату  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$  та дослідити його фізико-хімічні характеристики.

## Експериментальна частина

Взаємодію та розчинність оксиду мангану (III) в системі  $\text{Na}_2 \text{O} - \text{P}_2 \text{O}_5 - \text{Mn}_2 \text{O}_3$  вивчали у діапазоні температур 650–900 °С. Мольні співвідношення  $\text{Na}_2 \text{O} : \text{P}_2 \text{O}_5$  змінювали в інтервалі від 0,5 до 1,5. Концентрацію  $\text{Mn}_2 \text{O}_3$  у вихідних розплавах досліджуваної системи змінювали в інтервалі 5,0–27,0 % мас.

Вихідні суміші системи  $\text{Na}_2 \text{O} - \text{P}_2 \text{O}_5 - \text{Mn}_2 \text{O}_3$  готували, використовуючи безводні реагенти  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7$  та  $\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{PO}_4$  або  $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ , змішуючи їх в розрахованих кількостях, з наступним обезводненням та сплавленням за температур 750–800 °С. У розплави з різним співвідношенням  $\text{Na}_2 \text{O} : \text{P}_2 \text{O}_5$  вносили  $\text{Mn}_2 \text{O}_3$  і сплавили їх при підвищеній температурі в платинових тиглях до гомогенного стану протягом 2–4 год при періодичному перемішуванні. Гомогенні розплави витримували при відповідних температурах протягом 6–7 год до встановлення рівноваги між рідкою та кристалічною фазами.

Фазові рівноваги досліджувались візуально-полі-

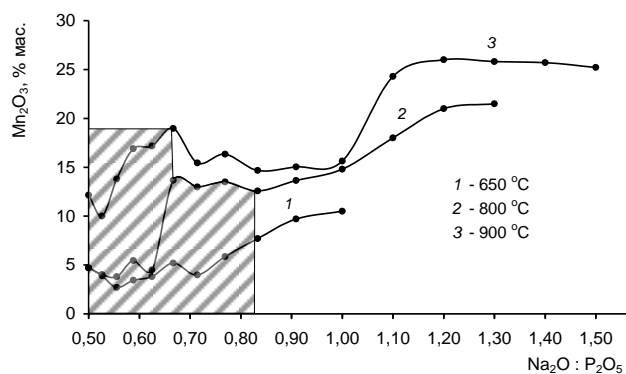


Рис. 1. Ізотерми розчинності  $Mn_2O_3$  в системі  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$

термічним методом. Рівноважні рідкі фази відділяли від кристалічних шляхом зливання, а рештки розплаву відмивали розбавленими розчинами мінеральних кислот. Тверді кристалічні фази ідентифікували з використанням кількісного хімічного та фізико-хімічних методів аналізу. У злитих рівноважних рідких фазах визначали вміст оксиду мангану (III).

Вміст  $Mn_2O_3$  в рівноважних рідких фазах системи  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  при різних мольних співвідношеннях  $Na_2O : P_2O_5$  за температур 650, 800 та 900 С наведений на рис. 1. На кривих розчинності оксиду мангану (III) спостерігається декілька чітко виражених екстремумів, які свідчать про складну хімічну взаємодію в системі. Максимальна розчинність  $Mn_2O_3$  в системі  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  становить 26,0 % мас. для розплаву з мольним співвідношенням  $Na_2O : P_2O_5$  рівним 1,20. При мольних співвідношеннях  $Na_2O : P_2O_5$  від 0,5 до 0,83 (заштрихована частина) утворюється подвійний триметафосфат  $NaMn(PO_3)_3$ . Підібрано оптимальні умови для вирощування його монокристалів.

Розплави масою 8 г, з мольним співвідношенням  $Na_2O : P_2O_5$  рівним 0,5, насичували оксидом мангану (III) (1,5 г) при температурі 900° С та гомогенізували 3–4 год. При поступовому пониженні температури з 900 до 700° С за 24 год з розплавів відкрystalізували монокристали  $NaMn(PO_3)_3$ , відмивали їх від залишків розтопу розчином розбавленої соляної кислоти та промивали водою, висушували при кімнатній температурі. Отримували біло-рожеві кристали розмірами від 0,5 до 2 мм, які не розчинялися в  $HCl$  та  $HNO_3$ .

Кристалічну будову нового подвійного фосфату  $NaMn(PO_3)_3$  було встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Рентгеноструктурне дослідження білих кристалів ромбічного габітусу розмірами  $0,1 \times 0,019 \times 0,2$  мм проведено на дифрактометрі “Siemens P3/PC” в молібденовому випромінюванні з графітовим монохроматором.

В результаті рентгеноструктурного дослідження одержано 3018 рефлексів, з яких 2113 рефлекси з  $F > 4\delta$  (F). Інтегральні інтенсивності вимірювали  $2\theta : \theta$  методом в інтервалі кутів  $4,88^\circ \leq 2\theta \leq 50,14^\circ$  при

Таблиця 1. Дані хімічного аналізу синтезованого подвійного поліфосфату  $NaMn(PO_3)_3$  (% мас.)

Формула сполуки	$Na_2O$		$MnO$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$NaMn(PO_3)_3$	9,84	9,91	22,54	22,57	67,62	67,52

швидкості сканування 2–28 град/хв. Остаточне значення фактору розбіжності становить  $R_w = 0,0547$ . Параметри кристалічної решітки уточнені по 36 рефлексах у діапазоні кутів  $16,0^\circ \leq \theta \leq 32,0^\circ$ .

#### Результати та їх обговорення

Порівнюючи вміст  $Mn_2O_3$  у рівноважних рідких фазах досліджуваної системи за температур 650, 800 та 900 °С, слід відзначити збільшення розчинності оксиду мангану (III) в області більших мольних співвідношень  $Na_2O : P_2O_5$  (1,0–1,2).

Згідно даних хімічного аналізу твердих фаз, які утворюються при кристалізації гомогенних розплавів з різними співвідношеннями  $Na_2O : P_2O_5$ , вперше виділено такі сполуки: подвійний триметафосфат  $NaMn(PO_3)_3$  кристалізується в досить широкому інтервалі мольних співвідношень  $Na_2O : P_2O_5$ , від 0,5 до 0,83 (рис. 1, заштрихована частина); фосфат  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ , який утворюється при мольному співвідношенні  $Na_2O : P_2O_5$  0,66 у вигляді голчастих кристалів світло-коричневого кольору. В розплавах  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  у досить вузьких межах мольних співвідношень  $Na_2O : P_2O_5$  – 0,71–0,76 в тверду фазу кристалізується олігофосфат мангану (III) –  $Mn_4(P_2O_7)_3$ ; в інтервалі від 0,66 до 0,71 утворюються голчасті монокристали фосфату мангану  $Mn_2P_2O_7$ , в частині системи з  $Na_2O : P_2O_5 > 1,0$  утворюються монокристали  $Na_2MnP_2O_7$ , з параметрами решітки відмінними від даних [14]. Подвійний фосфат  $NaMn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$  виділено в діапазоні мольних співвідношень  $Na_2O : P_2O_5$  0,76–0,91.

Склад синтезованої сполуки  $NaMn(PO_3)_3$  підтверджено повним хімічним аналізом (табл. 1).

В табл. 2 наведено дані ІЧ-спектроскопії подвійного тетраметафосфату  $NaMn(PO_3)_3$ . ІЧ-спектри  $NaMn(PO_3)_3$  вивчалися на приладах UR-20 та UR-10 (Carl Zeiss) в таблетках з KBr. Характеристичні смуги коливань  $\tau(PO_3)$  – 450–500  $cm^{-1}$ ;  $\delta_s, \delta_{as}(P-O) + \nu(MO)$  – 540–590  $cm^{-1}$ ;  $\nu_s(P-O-P)$  – 720, 800  $cm^{-1}$  та  $\nu_{as}(P-O-P)$  – 920  $cm^{-1}$  відповідають типовим для поліфосфатів типу  $M^I M^{II}(PO_3)_3$  та  $M^I_2 M^{II}(PO_3)_4$  [5–9]. Присутні характеристичні коливання  $\nu_s P-O-P$  в області 700–800  $cm^{-1}$  свідчать про наявність поліфосфатних ланцюжків з тетраедрів  $[PO_4]$  в структурі подвійного фосфату  $NaMn(PO_3)_3$ .

Термічні дослідження проводили на дериватографі Q-1500 (Угорщина). Зразок нагрівали в інтервалі 20–900 °С в динамічному режимі підвищення температури з використанням платинових циліндричних тиглів (на-

Таблиця 2. ІЧ-спектри синтезованих фосфатних сполук (см<sup>-1</sup>)

Віднесення частот	Формула сполуки			
	NaMn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mn <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	NaMn <sub>6</sub> P <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	NaMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
τ (PO <sub>3</sub> ) колив. ґратки	490 пл.	435 сл.	420 пл. 430 сл. 490 пл.	455 ср. 470 ср. 480 ср. 490 ср.
δ <sub>s</sub> P–O δ <sub>as</sub> +ν MO	515 с.	530 пл. 550 с. 570 пл. 585 с.	520 пл. 535 сл. 555 пл. 570 сл. 605 сл.	540 пл. 550 сл. 560 ср. 585 ср.
ν <sub>s</sub> P–O–P	740 сл.	700 сл. 740 сл. 750 сл. 790 сл.	700 с. 715 сл.	700 сл. 720 ср. 730 сл. 745 ср. 770 ср. 800 с.
ν <sub>as</sub> P–O–P				930 с. 973 ср.
ν <sub>s</sub> PO <sub>4</sub> ν <sub>as</sub> PO <sub>4</sub>	910 пл. 940 с. 980 пл.	980 с.	950 с. 985 пл. 995 сл.	
ν <sub>s</sub> PO <sub>2</sub>	1050 пл. 1100 пл. 1110 о.с.	1020 пл. 1050 сл. 1100 с.	1060 сл. 1100 сл. 1110 пл.	1045 с. 1095 с.
ν <sub>as</sub> PO <sub>2</sub>	1140 пл. 1180 пл. 1210 пл.	1140 пл. 1180 сл. 1210 сл. 1290 пл.	1130 пл. 1140 пл. 1180 сл. 1195 пл. 1230 сл.	1138 с. 1166 с. 1260 о.с.

Примітки. Коливання в ІЧ-спектрі: пл. – плече, с. – сильне, сл. – слабке, о.с. – особливо сильне, ср. – середнє.

важка сполуки становила 0,301 г, швидкість нагрівання 5 град.·хв<sup>-1</sup>). При проведенні дериватографічних досліджень встановлено, що подвійний фосфат NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> конгруентно плавиться за температури 850 °С.

Структура сполуки відноситься до орторомбичній сингонії, пр. гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, і має параметри кристалічної решітки: a = 14,446(2), b = 14,463(2), c = 14,522(3) Å, V = 3034 Å<sup>3</sup>, Z = 16, ρ<sub>виррах</sub> = 2,757 г/см<sup>3</sup>.

У масив даних було введено поправку на фактор Лоренца та приведена емпірична корекція на поглинання. Розрахунок структури NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> виконано у анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів [15]. Позиційні параметри атомів із стандартними відхиленнями наведені у табл. 3.

На рис. 2 зображена проекція структури NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> на площину хz. Структура NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> каркасна і побудована з октаедрів [MnO<sub>6</sub>] і [NaO<sub>6</sub>] та нескінченних поліфосфатних ланцюжків (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub><sup>-</sup>. Поліфосфатні ланцюжки мають надзвичайно великий період повторюваності з 24 тетраедрів [PO<sub>4</sub>] і направлені вздовж [100] навколо гвинтової осі 2<sub>1</sub>. Атоми ман-

гану оточені кінцевими атомами кисню тетраедрів [PO<sub>4</sub>]. Довжина зв'язків Mn–O та Na–O в октаедрах [MnO<sub>6</sub>] і [NaO<sub>6</sub>] наведені в табл. 4. Присутність статистично неупорядкованих атомів Na(3), Na(4) та Na(4A) в пустотах структури обумовлює деякі фізичні властивості синтезованих сполук подвійного фосфату, зокрема, іонну провідність.

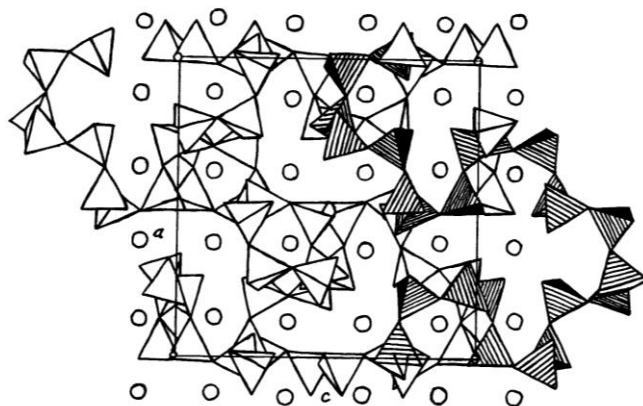


Рис. 2. Проекція структури NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> на площину хz

Таблиця 3. Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для структури  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ 

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Mn(1)	8842(4)	3613(3)	1228(4)	7(7)
Mn(2)	3748(4)	6249(4)	1224(4)	10(8)
Mn(3)	3747(4)	3720(4)	3760(4)	10(8)
Mn(4)	1319(4)	1131(3)	1286(3)	4(6)
Na(1)	10050(1)	10(1)	-170(1)	11(3)
Na(2)	5030(1)	-60(1)	-10(2)	21(4)
Na(3)	7540(1)	2520(1)	2480(1)	23(3)
Na(4)	2470(1)	2590(1)	2540(1)	21(3)
P(1)	5273(7)	5217(8)	2645(7)	15(2)
P(2)	7258(6)	5010(6)	2217(5)	9(1)
P(3)	7456(5)	5227(6)	0207(6)	3(1)
P(4)	7229(5)	7234(5)	-196(5)	3(9)
P(5)	5260(5)	7401(6)	-273(5)	6(1)
P(6)	4971(6)	7690(1)	-2257(8)	25(2)
P(7)	5270(1)	9850(1)	-2370(1)	52(5)
P(8)	7224(7)	9899(8)	-2724(9)	20(2)
P(9)	7380(5)	9777(6)	-4766(7)	7(1)
P(10)	7709(5)	7739(6)	-4919(4)	2(1)
P(11)	9675(4)	7550(6)	-4761(5)	6(1)
P(12)	10130(8)	7742(6)	-2727(6)	13(2)
O(1)	4750(2)	4680(1)	3350(1)	10(3)
O(2)	6310(2)	4790(2)	2620(2)	18(4)
O(3)	5530(2)	6260(2)	3040(2)	16(4)
O(4)	4730(2)	5270(2)	1770(2)	22(5)
O(5)	7020(1)	5360(1)	1170(1)	13(3)
O(6)	7750(1)	4100(1)	2180(1)	3(2)
O(7)	7720(1)	5830(1)	2730(1)	6(3)
O(8)	7720(1)	6240(1)	-110(1)	3(2)
O(9)	8340(2)	4720(2)	290(2)	13(4)
O(10)	6700(2)	4920(2)	-450(2)	18(4)
O(11)	7680(1)	7700(1)	-960(1)	10(3)
O(12)	7230(2)	7670(2)	810(1)	10(3)
O(13)	6250(1)	6980(1)	-490(1)	2(2)
O(14)	4750(2)	7480(1)	-1210(2)	18(4)
O(15)	4890(1)	6590(1)	290(1)	8(3)
O(16)	5340(1)	8340(1)	130(1)	3(2)
O(17)	5720(4)	8740(4)	-2290(4)	8(2)
O(18)	4140(3)	7760(3)	-2790(2)	44(7)
O(19)	5700(2)	7140(2)	-2540(2)	20(4)
O(20)	4770(2)	9760(2)	-3240(1)	7(3)
O(21)	4810(2)	10260(2)	-1640(2)	26(5)
O(22)	6200(4)	10130(3)	-2470(2)	54(9)
O(23)	7640(2)	10830(2)	-2930(2)	13(3)
O(24)	7570(3)	9290(3)	-2150(3)	16(1)
O(25)	7010(1)	9500(1)	-3750(1)	14(3)
O(26)	6550(1)	10220(1)	-5190(1)	3(2)
O(27)	8310(1)	10130(1)	-4660(1)	7(3)
O(28)	7370(1)	8740(1)	-5230(1)	11(3)
O(29)	8660(1)	7880(1)	-4450(1)	7(2)
O(30)	7760(1)	7200(1)	-5780(1)	4(2)
O(31)	7090(1)	7430(1)	-4130(1)	7(3)
O(32)	9610(1)	6620(1)	-5230(2)	9(3)
O(33)	10200(2)	8380(2)	-5070(2)	23(5)
O(34)	10060(1)	7220(1)	-3730(1)	8(3)
O(35)	9250(1)	7760(1)	-2300(1)	5(3)
O(36)	10880(1)	7260(1)	-2240(1)	7(2)



Таблиця 4. Довжини зв'язків (Å) в структурі NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Відстань	Å	Відстань	Å	Відстань	Å	Відстань	Å
Mn(1)-O(6)	2,202	Na(1)-O(1)	2,393	P(1)-O(1)	1,482	P(7)-O(17)	1,736
Mn(1)-O(9)	2,222	Na(1)-O(10)	2,553	P(1)-O(2)	1,623	P(7)-O(20)	1,443
Mn(1)-O(19)	2,183	Na(1)-O(15)	2,332	P(1)-O(3)	1,653	P(7)-O(21)	1,373
Mn(1)-O(21)	2,233	Na(1)-O(20)	2,813	P(1)-O(4)	1,483	P(7)-O(22)	1,415
Mn(1)-O(31)	2,082	Na(1)-O(26)	2,332	P(2)-O(2)	1,513	P(8)-O(22)	1,565
Mn(1)-O(33)	2,203	Na(1)-O(32)	2,443	P(2)-O(5)	1,632	P(8)-O(23)	1,512
Mn(2)-O(4)	2,153	Na(2)-O(1)	2,443	P(2)-O(6)	1,492	P(8)-O(24)	1,304
Mn(2)-O(11)	2,192	Na(2)-O(9)	2,523	P(2)-O(7)	1,552	P(8)-O(25)	1,623
Mn(2)-O(15)	2,182	Na(2)-O(16)	2,352	P(3)-O(5)	1,532	P(9)-O(25)	1,602
Mn(2)-O(24)	2,304	Na(2)-O(21)	2,424	P(3)-O(8)	1,572	P(9)-O(26)	1,482
Mn(2)-O(26)	2,152	Na(2)-O(27)	2,442	P(3)-O(9)	1,462	P(9)-O(27)	1,442
Mn(2)-O(35)	2,232	Na(2)-O(33)	2,453	P(3)-O(10)	1,502	P(9)-O(28)	1,632
Mn(3)-O(1)	2,082	Na(3)-O(6)	2,343	P(4)-O(8)	1,602	P(10)-O(28)	1,582
Mn(3)-O(12)	2,162	Na(3)-O(11)	2,293	P(4)-O(11)	1,452	P(10)-O(29)	1,542
Mn(3)-O(16)	2,142	Na(3)-O(19)	2,593	P(4)-O(12)	1,582	P(10)-O(30)	1,462
Mn(3)-O(23)	2,092	Na(3)-O(24)	2,675	P(4)-O(13)	1,522	P(10)-O(31)	1,522
Mn(3)-O(27)	2,202	Na(3)-O(31)	2,383	P(5)-O(13)	1,582	P(11)-O(29)	1,602
Mn(3)-O(36)	2,092	Na(3)-O(35)	2,623	P(5)-O(14)	1,543	P(11)-O(32)	1,502
Mn(4)-O(7)	2,032	Na(4)-O(7)	2,573	P(5)-O(15)	1,522	P(11)-O(33)	1,483
Mn(4)-O(10)	2,022	Na(4)-O(12)	2,413	P(5)-O(16)	1,472	P(11)-O(34)	1,662
Mn(4)-O(18)	2,194	Na(4)-O(18)	2,424	P(6)-O(14)	1,583	P(12)-O(3)	1,613
Mn(4)-O(20)	2,142	Na(4)-O(23)	2,363	P(6)-O(17)	1,866	P(12)-O(34)	1,632
Mn(4)-O(30)	2,162	Na(4)-O(30)	2,622	P(6)-O(18)	1,424	P(12)-O(35)	1,412
Mn(4)-O(32)	2,152	Na(4)-O(36)	2,422	P(6)-O(19)	1,383	P(12)-O(36)	1,462

Таке поєднання структурних фрагментів призводить до “стягування” октаєдрів поліфосфатними ланцюжками з тетраєдрів [PO<sub>4</sub>], внаслідок чого формується жорсткий каркас структури NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Заміщення атомів натрію на літій в структурі, на нашу думку, можна використати для створення каналів в пустотах, що призведе до підвищеної йонної провідності. Це може бути використано для створення функціональних матеріалів на основі подвійного поліфосфату NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

#### Висновки

У розплавах системи Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в діапазоні температур 650–900 °C виділено область кристалізації нового подвійного фосфату NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. При цьому підібрано оптимальні умови для вирощування монокристалів сполуки з високим виходом (понад 45 % мас.), досліджено їх ряд фізико-хімічних характеристик та встановлено температуру плавлення сполуки - 850 °C. Проведено повний РСА синтезованого фосфату NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> та встановлено особливості його будови: статистично невпорядковані атоми лужного металу з характерним координаційним числом (6); рекордний період повторюваності тетраєдрів [PO<sub>4</sub>] у поліфосфатних ланцюжках структури становить 24; каркас сполуки містить “тунелі”, які можна використовувати і модифікувати. Дану синтезовану сполуку можна розгля-

дати як перспективний матеріал, який може володіти корисними фізико-хімічними властивостями та мати каталітичні функції щодо органічного синтезу, зокрема каталізу алканів.

Такі одержані результати мотивують до подальшого дослідження сполуки та створенні матеріалів на її основі.

#### Література

1. Orlova A.I., Koruttseva A.K., Loginova E.E. The phosphate family of langbaenite structure. Crystal-chemical aspect of immobilization of radioactive waste. *Radiochemistry*. 2011. **53** (1). 51.
2. Urenski P., Rosenman G. Polarization reversal and domain anisotropy in flux-grown KTiOPO<sub>4</sub> and isomorphic crystals. *J. Mater. Res.* 2001. **16** (5). 1493.
3. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukuttsov A.A. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, konsarite, and langbeinite structure. *Radiochemistry*. 2015. **57** (6). 632.
4. Stus N.V., Nagorniy P.G., Slobodyanik N.S. Ferroelectric properties of crystal of the KTP group. *Ukr. Khim. Zh.* 2000. **66** (2). 72.
5. Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Uschapivska T.I. et al. Formation of complex phosphates K<sub>2</sub>M<sup>III</sup>Sn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> from solutions in melts under crystallization conditions.

*Funct. Mater.* 2017. **24** (2). 298.

6. Nagorny P.G., Slobodyanik N.S., Uschapivska T.I. et al. Double phosphates  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  and  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  – advanced functional materials. *Funct. Mater.* 2018. **25** (4). 1–6.

7. Kasthuri K.L., Raghavendra P.B., Subramanian C.K. New Titanium-Vanadium Phosphates of Nasicon and Langbeinite Structures, and Differences between the Two Structures toward Deintercalation of Alkali Metal. *J. Solid State Chem.* 1994. **3** (1). 41.

8. Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Ivanenko V.I. et al. Incorporation of hafnium (IV) into KTP framework from phosphate-fluoride fluxes. *Cryst. Res. & Tech.* 2015. **51** (2). 178.

9. William T.A., Harrison L.F. and Mark Phillips. Syntheses, Structures, and Properties of  $\text{RbScFAsO}_4$  and  $\text{CsScFAsO}_4$ : Scandium-Containing Analogues of Potassium Titanyl Phosphate ( $\text{KTiOPO}_4$ ). *Chem. Mater.* 1999. **4** (11). 3555.

10. Орлова А.И., Пет'ков В.И., Гульянова С.Г., Ермилова М.М. Каталитические свойства новых сложных ортофосфатов циркония и железа. *Журн. физ. химии.* 2016. **73** (11). 1965–1967.

11. Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Zatovsky I.V. et al. Equilibrium langbeinite-related phosphates  $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Lu}$ ) in the melted systems  $\text{Cs}_2\text{O}–\text{P}_2\text{O}_5–\text{LnF}_3–\text{ZrF}_4$ . *Acta Cryst. Sec. B.* 2007. **63**. 819.

12. Nagorny P.G., Kornienko Z.I. Effect of sodium fluoride on the interection and crystal formation in the  $\text{Na}_2\text{O}–\text{NiO}–\text{P}_2\text{O}_5$  system. *Ukr. Khim. Zh.* 2004. **70** (1). 74.

13. Chudinova N.N., Murashova E.V., Zaharova B.S. New complex phosphates of manganese and different metals. *J. Inorg. Chem.* 1998. **43** (6). 885.

14. Murashova E.V., Chudinova N.N. Solid faze synthesis of doubles phosphates Mn (II) and Mn (III). *Inorg. Mater.* 1998. **10** (34). 1019.

15. Huang Q., Hwu S.J. Synthesis and characterization of three new layered phosphates,  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCsP}_2\text{O}_7$  and  $\text{NaCsMn}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{P}_2\text{O}_7$ . *Inorg. Chem.* 1998. 37. 5869.

### References

1. Orlova A.I., Koruttseva A.K., Loginova E.E. The phosphate family of langbaenite structure. Crystal-chemical aspect of immobilization of radioactive waste. *Radiochemistry.* 2011. **53** (1). 51. [In English].

2. Urenski P., Rosenman G. Polarization reversal and domain anisotropy in flux-grown  $\text{KTiOPO}_4$  and isomorphic crystals. *J. Mater. Res.* 2001. **16** (5). 1493. [In English].

3. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukuttsov A.A. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, konsarite, and langbeinite structure. *Radiochemistry.* 2015.

**57** (6). 632. [In English].

4. Stus N.V., Nagornyj P.G., Slobodyanik N.S. Ferroelectric properties of crystal of the KTP group. *Ukr. Khim. Zh.* 2000. **66** (2). 72. [In English].

5. Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Uschapivska T.I. et al. Formation of complex phosphates  $\text{K}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Sn}(\text{PO}_4)_3$  from solutions in melts under crystallization conditions. *Funct. Mater.* 2017. **24** (2). 298. [In English].

6. Nagorny P.G., Slobodyanik N.S., Uschapivska T.I. et al. Double phosphates  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  and  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  – advanced functional materials. *Funct. Mater.* 2018. **25** (4). 1–6. [In English].

7. Kasthuri K.L., Raghavendra P.B., Subramanian C.K. New Titanium-Vanadium Phosphates of Nasicon and Langbeinite Structures, and Differences between the Two Structures toward Deintercalation of Alkali Metal. *J. Solid State Chem.* 1994. **3** (1). 41. [In English].

8. Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Ivanenko V.I. et al. Incorporation of hafnium (IV) into KTP framework from phosphate-fluoride fluxes. *Cryst. Res. & Tech.* 2015. **51** (2). 178. [In English].

9. William T.A., Harrison L.F. and Mark Phillips. Syntheses, Structures, and Properties of  $\text{RbScFAsO}_4$  and  $\text{CsScFAsO}_4$ : Scandium-Containing Analogues of Potassium Titanyl Phosphate ( $\text{KTiOPO}_4$ ). *Chem. Mater.* 1999. **4** (11). 3555. [In English].

10. Orlova A.I., Pet'kov V.I., Gul'yanova S.G., Yermilova M.M. Kataliticheskiye svoystva novykh slozhnykh ortofosfatov tsirkoniya i zheleza. *Zhurn. fiz. khimii.* 2016. **73** (11). 1965–1967. [In Russian].

11. Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Zatovsky I.V. et al. Equilibrium langbeinite-related phosphates  $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Lu}$ ) in the melted systems  $\text{Cs}_2\text{O}–\text{P}_2\text{O}_5–\text{LnF}_3–\text{ZrF}_4$ . *Acta Cryst. Sec. B.* 2007. **63**. 819. [In English].

12. Nagorny P.G., Kornienko Z.I. Effect of sodium fluoride on the interection and crystal formation in the  $\text{Na}_2\text{O}–\text{NiO}–\text{P}_2\text{O}_5$  system. *Ukr. Khim. Zh.* 2004. **70** (1). 74. [In English].

13. Chudinova N.N., Murashova E.V., Zaharova B.S. New complex phosphates of manganese and different metals. *J. Inorg. Chem.* 1998. **43** (6). 885. [In English].

14. Murashova E.V., Chudinova N.N. Solid faze synthesis of doubles phosphates Mn (II) and Mn (III). *Inorg. Mater.* 1998. **10** (34). 1019. [In English].

15. Huang Q., Hwu S.J. Synthesis and characterization of three new layered phosphates,  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCsP}_2\text{O}_7$  and  $\text{NaCsMn}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{P}_2\text{O}_7$ . *Inorg. Chem.* 1998. 37. 5869. [In English].

Надійшла до редакції 01.10.2019

## Growth of monocrystals of double polyphosphate NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and its structure

R.V. Lavrik<sup>1</sup>, V.V. Trachevsky<sup>2</sup>, V.A. Diamant<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,  
17, Heroyiv Oborony Str., 03041 Kyiv, Ukraine, e-mail: ruslan\_lav@ukr.net;

<sup>2</sup>G.M. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine,  
36, Academician Vernadsky Bld., 03142 Kyiv, Ukraine;

<sup>3</sup>Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine,  
32/34, Academician Palladin Ave., 03142 Kyiv, Ukraine

Optimum conditions for the growing of single crystals of NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> compound have been selected. Complete X-ray diffraction analysis has been performed to study synthesized polyphosphate Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Structure of the double phosphate belongs to the orthorhombic crystal system, space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, lattice parameters: a = 14.446(2), b = 14.463(2), c = 14.522(3) Å, V = 3034 Å<sup>3</sup>, Z = 16, ρ<sub>calc.</sub> = 2.757 g/cm<sup>3</sup>. Structural features of synthesized phosphate have been determined. The compound has been studied using XRD/RSA, DTA and IR spectroscopy techniques along with complete chemical analysis. The crystalline structure of novel double phosphate NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> has been determined using X-ray diffraction method. X-ray diffraction analysis of white crystals with rhomboidal habit having size of 0.1 × 0.019 × 0.2 mm has been performed using Siemens P3/PC diffractometer under molybdenum radiation with graphite monochromator. As a result of experiment, 3018 reflections (within 0 ≤ h ≤ 11; 0 ≤ k ≤ 11; -12 ≤ l ≤ 0) have been obtained, of which 2133 independent reflections with F > 4σ (I) have been used for calculations. The integrated intensity has been measured using 2θ:θ method over the range of angles 4.88 ≤ θ ≤ 50.14 at scan rate of 2–28 degrees per minute. Crystalline lattice parameters have been refined according to 36 reflections within the range of angles 16.0 ≤ θ ≤ 32.0. The final value of the divergence factor is R<sub>w</sub> = 0.0547. The crystallization range of new double phosphate NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> has been determined in the melts of Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at a temperature range of 650–900 °C. Furthermore, optimum conditions for the growing of single-crystals of the compound with high yield (over 45 % of weight) have been selected, the series of their physical and chemical properties have been studied and the melting point of the compound has been determined -850 °C. A complete XRD of the synthesized polyphosphate NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> has been performed and the special features of its structure have been defined: statistically disordered alkali metal atoms with a characteristic coordination number (6); the record period of repetition of tetrahedra [PO<sub>4</sub>] in the polyphosphate chains of the structure is 24; the framework of the compound contains “tunnels”, that can be used and modified. These results stimulate further research of the compound and creation of materials on its basis.

**Keywords:** double phosphates, IR spectroscopy, PCA, crystallization of single crystals, crystallization from a melt

## Выращивание монокристаллов двойного полифосфата $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ и его структура

*Р.В. Лаврик<sup>1</sup>, В.В. Трачевский<sup>2</sup>, В.А. Диамант<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,  
Украина, 03041 Киев, ул. Героев обороны, 17, e-mail: ruslan\_lav@ukr.net;

<sup>2</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
Украина, 03142 Киев, бул. Академика Вернадского, 36;

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
Украина, 03142 Киев, просп. Палладина, 32/34

Подобраны оптимальные условия для выращивания монокристаллов соединения  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ . Проведено полное рентгеноструктурное исследование синтезированного полифосфата  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ . Структура соединения принадлежит к орторомбической сингонии, пространственная группа  $P2_12_12_1$ ,  $a = 14,446(2)$ ,  $b = 14,463(2)$ ,  $c = 14,522(3)$  Å,  $V = 3034$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{вырах}} = 2,757$  г/см<sup>3</sup>. Установлены особенности строения синтезированного фосфата. Соединение исследовано методами рентгеноструктурного анализа, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии, проведен его полный химический анализ.

**Ключевые слова:** двойные фосфаты, ИК-спектроскопия, РСА, выращивание монокристаллов, кристаллизация из расплава

# Synthesis of the dioxygen complex of oil cobalt (II) porphyrin complex and study of its oxygenating properties

*M.M. Aghaguseynova, G.I. Amanullayeva, Z.E. Bayramova*

*Azerbaijan State Oil and Industry University,  
20, Azadliq Avenue, Baku, AZ 1010, quliyevazehra@mail.ru*

Based on the porphyrin concentrate extracted from oil, a cobalt (II) porphyrin complex and its dioxygen adduct have been synthesized. The structure of resulting complexes has been established by studying their electronic and IR spectra. The molecular weight of the oil cobalt (II) porphyrin complex, determined by the mass spectroscopic method, was 456. The molar ratio of cobalt (II) porphyrin complex and molecular oxygen is 2 : 1. It has been established that the dioxygen adduct of cobalt (II) porphyrin complex possesses the ability to epoxidize alkenes. A possible mechanism for epoxidation of alkenes has been considered.

**Key words:** dioxygen complex, cobalt, porphyrin complex

## Introduction

Over the past 25 years, various properties of synthetic metalloporphyrins have been established and studied. It has been shown that synthetic metalloporphyrins in their catalytic properties are not inferior to natural metalloporphyrins. However, synthetic metal porphyrins are practically insoluble in hydrocarbons. In this regard, there are serious technical difficulties in using them as a homogeneous catalyst or for other purposes.

Unlike synthetic metal porphyrin complexes, metal porphyrins isolated from heavy oils are quite soluble in hydrocarbons and hydrocarbon fractions of oil. The resulting porphyrin complexes of transition metals are of great interest as carriers of molecular oxygen.

In all metal porphyrin complexes, a regularity was established in the formation of the peroxide structure of dioxygen adducts, which was confirmed by the presence in the IR spectra of specific absorption bands of 1135–1140  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of the fragment.

The study of the catalytic activity of transition metal complexes with porphyrins revealed their ability to oxidize unsaturated organic compounds and alkenes, and their dioxygen adducts had proved effective in epoxidation of alkenes to oxiranes.

The object of this paper was to synthesize dioxygen adducts of metalloporphyrin complexes and to investigate their structure by spectral methods.

## Experimental part

The oil cobalt (II) porphyrin complex was obtained from the oil porphyrin concentrate [3] according to our method [4]. The obtained cobalt (II) porphyrin complex is a solid material of cinnamon-violet color, which dissolves in

toluene and xylene. A sample of the obtained cobalt (II) porphyrin complex was analyzed for cobalt content by the spectrophotometric method [7–10]. The content of cobalt in the sample was 12.65 %.

## Preparation of the dioxygen adduct

2.28 g of petroleum cobalt (II) of the porphyrin complex and 40 ml of carbon tetrachloride were placed in the metal ampoule with a capacity of 100 ml, the ampoule was connected to the oxygen cylinder under a pressure of 5.0 mPa and the rocking chair was turned on. The reaction was carried out at room temperature for 3 hours. The end of the reaction was established based on completion of oxygen absorption. At the end of the reaction, the contents in a metal ampoule were cooled at normal pressure, and the precipitated sediment was filtered through the glass filter. 1.52 g (62.3 %) of a solid precipitate of cinnamon color was obtained, a solid precipitate, which, after washing from petroleum ether and drying at room temperature, was analyzed for cobalt content by a spectrophotometric method [7]. The cobalt content in the sample of the dioxygen adduct was 6.25 %.

## Epoxidation of alkenes with a dioxygen adduct

0.45 g of the dioxygen adduct (5) and 35 g (0.5 mol) of 1-pentene were placed in the metal ampoule and heated at 600 °C for 3 hours; then the reaction mixture was filtered through the glass filter; yield of 1,2-oxidopentane determined in the filtrate by GC/LC was 65 % (based on the olefin reacted).

IR spectroscopic studies were carried out on the SPECORD-M80 spectrometer in the 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  region in KBr tablets.

Electronic spectra were recorded on the SF-4A instrument.

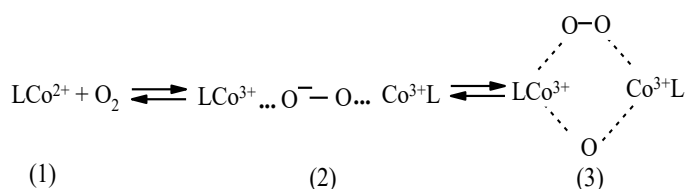
## Some characteristics of cobalt porphyrine complex

Complex	Electron spectrum, nm	IR spectrum, cm <sup>-1</sup>	Absorption of molecular oxygen at 25 °C, g/cm <sup>3</sup>
Co <sup>II</sup> P	521, 533, 572	1508, 1525, 1605 (pyrrole ring), 857 (CH <sub>2</sub> ), 634 (=NH), 1030, 1046, 1076 (CH-pyrrole), 1380 (-C-N), 1451 (-C=N)	18,7

Gas-liquid chromatographic analyzes were performed on the LXM-8MD chromatograph, column dimensions: 5×2.5 m, carrier gas – helium, absorbent PEG-1000.

**Results and discussion**

The possibility of electroreduction of the dioxygen-containing anion to water [1] or peroxide has been shown before [2]. These studies are important for the creation of combustible elements and air batteries [3–5]. The essence of this method lies in the fact that the organometallic chelate complexes LCo<sup>2+</sup> (1) possess extremely high molecular oxygen restoring abilities due to electron transfer, which leads to the formation of a dioxygen adduct (2).



L – is an organic ligand.

The latter, oxidizing the hydrogen ion to H<sub>2</sub>O, turns into a complex of LCo<sup>3+</sup> (3). At the cathode, it is again reconstituted to LCo<sup>2+</sup> (1), which then easily recovers molecular oxygen. As a result of this combination of chemical and electrochemical processes, a large amount of energy is produced. Considering the great scientific and practical significance of the dioxides complexes, we have developed a method for obtaining such complexes based on petroleum cobalt (2) porphyrin.

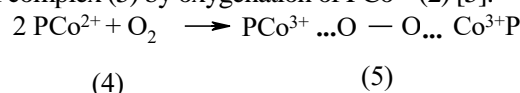
We synthesized oil cobalt (II) porphyrin complex PCo<sup>2+</sup> on the basis of the oil porphyrin concentrate [3] according to the method developed earlier [4] and characterized by the study of its electronic and IR spectra (table).

The characteristic bands with maxima in the electron spectrum at 521, 572, and 533 nm confirm the existence of a coordination bond between the cobalt ions and the nitrogen atoms in the porphyrin ring. Spectrum area of the synthesized oil cobalt (II) porphyrin complex has been observed in the IR absorption bands confirming the presence of a macrocyclic porphyrin ring. The pyrrole cycles are characterized by absorption bands at vibrational frequencies  $\nu$  1508, 1525 and 1605 cm<sup>-1</sup>. The absorption bands at  $\nu$  857 cm<sup>-1</sup> correspond to non-flat deformation vibrations of the methine bridges (= CH). Plane deformation vibrations at  $\nu$  1030, 1046 and 1076 cm<sup>-1</sup> characterize the presence of CH bonds of the pyrrole ring. The absorption band at  $\nu$  634 cm<sup>-1</sup>

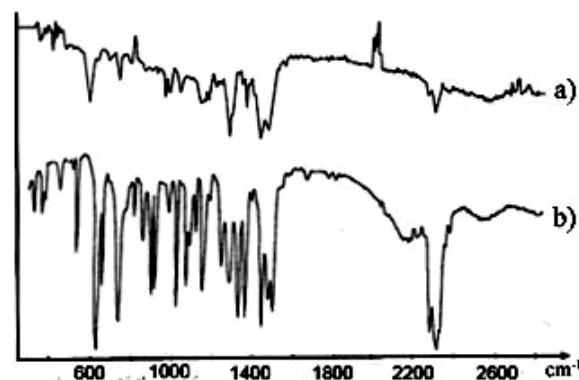
is a characteristic signal of the nonplanar deformation vibration of the groups = NH in the complex PCo<sup>3+</sup>. The absorption bands at  $\nu$  1380 and 1451 cm<sup>-1</sup> correspond to -C-N and -C = N groups in the petroleum cobalt (II) complex. Absorption bands, characterizing the presence of the functional groups: >C = O, -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOR, etc. in the lateral branches of the porphyrin molecule, appear in the areas, respectively, at 1705–1712, 3360–3475, 3214–3247 and 1736–1740 cm<sup>-1</sup>. It should be noted that the PCo<sup>2+</sup> petroleum metalloporphyrin complex synthesized by us dissolves rather well in aromatic and aliphatic hydrocarbons. The infrared spectrum (figure) of the sample of the complex obtained by us completely coincides with the data of the spectrum given in [3].

The molecular weight of the oil cobalt-porphyrin complex PCo<sup>2+</sup> (4), determined by the mass spectroscopic method, is 466 carbon units.

For the first time, we obtained a dioxygen adduct of an oil complex (5) by oxygenation of PCo<sup>2+</sup> (2) [5].



The purity of the obtained sample (5) was confirmed by repeated elemental analyses, the study of IR spectra and measurement of magnetic susceptibility. The IR spectrum of the dioxygen complex (5) exhibits a characteristic absorption band at  $\nu$  = 1127 cm<sup>-1</sup>, confirming the presence of dioxygen in the complex (5). The presence of O<sub>2</sub><sup>2-</sup> in the dioxygen adduct is also established by the determination of its magnetic moment of 1.5 mV (23 °C). The IR spectral data and the magnetic characteristics of the dioxygen anion (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) in the complex (5) also agree well with the reference data [6]. When comparing the contents of cobalt in the



Infrared spectrum of complex compounds a) PCo<sup>2+</sup> complex; b) the dioxygen adduct PCo<sup>2+</sup>



soyedineniy, soderzhashchikh perekhodnyye metally v reaktsiyakh zhidkofaznogo okisleniya. Dokt. diss... IK SO RAN. Novosibirsk. 2001. 245. [In Russian].

7. Avlasevich YU.S. *Vodorastvorimyye porfirinopolimery*. Uspekhi khimii porfirinov. T. 4. Pod red. O.A. Golubchikova. NII Khimii, SPb GU. S.-Peterburg. 2004. 304. [In Russian].

8. Agaguseynova M.M., Abdullayeva G.N. Sintez i svoystva metallokompleksnykh katalizatorov na osnove neftnyykh metalloporfirinov. *Doklady NAN A*. 2009. (5). 53–57. [In Russian].

9. Agaguseynova M.M., Amanullayeva G.I., Bayramova Z.E. Neftnyye metalloporfiriny –

katalizatory selektivnogo oksigenirovaniya nepredelnykh uglevodorodov. *NefteGazoKhimiya*. Moskva. 2018. (1). 29–32. [In Russian].

10. Agaguseynova M.M., Abdullayeva G.N., Adygezalova M.B. Poluchenije dikislorodnykh adduktov metalloporfirinovykh kompleksov v polosti retseptorov. *NefteGazoKhimiya*, Moskva. 2014. (1). 27–32. [In Russian].

Received to the editor 28.11.2017

## Синтез дикислородного комплекса нефтяного кобальт(II) порфиринового комплекса и изучение его оксигенирующих свойств

*М.М. Агагусейнова, Г.И. Амануллаева, З.Э. Байрамова*

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
AZ 1010, Баку, просп. Азадлыг, 20, quliyevazehra@mail.ru*

На основе порфиринового концентрата, выделенного из нефти, синтезированы кобальт (II) порфириновый комплекс и его дикислородный аддукт. Строение полученных комплексов установлено с помощью их электронных и ИК-спектров. Молекулярная масса нефтяного кобальт (II) порфиринового комплекса, определенная масспектропическим методом, составила 456. Мольное соотношение кобальт (II) порфиринового комплекса и молекулярного кислорода составляет 2 : 1. Установлено, что дикислородный аддукт кобальт (II) порфиринового комплекса обладает способностью эпоксидировать алкены. Рассмотрен возможный механизм эпоксидирования алкенов.

**Ключевые слова:** диоксидный комплекс, кобальт, порфириновый комплекс

## Синтез дикисневого комплексу нафтового кобальт(II) порфиринового комплексу і вивчення його оксигенуючих властивостей

*М.М. Агагусейнова, Г.І. Амануллаєва, З.Е. Байрамова*

*Азербайджанський державний університет нафти та промисловості,  
AZ 1010, Баку, просп. Азадлыг, 20, quliyevazehra@mail.ru*

На основі порфіринового концентрату, виділеного з нафти, синтезовані кобальт (II) порфіриновий комплекс і його дикисневий аддукт. Будову отриманих комплексів встановлено за допомогою їх електронних і ІЧ-спектрів. Молекулярна маса нафтового кобальт (II) порфіринового комплексу, визначена масспектропическим методом, склала 456. Мольне співвідношення кобальт (II) порфіринового комплексу і молекулярного кисню складає 2 : 1. Встановлено, що дикисневий аддукт кобальт (II) порфіринового комплексу має здатність эпоксидувати алкени. Розглянуто можливий механізм эпоксидування алкенов.

**Ключові слова:** діоксидний комплекс, кобальт, порфіриновий комплекс



Національна академія наук України

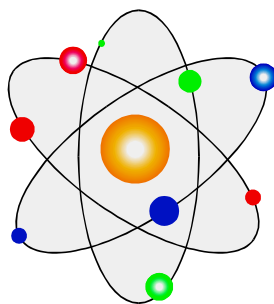


Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
ім. В.П. Кухаря

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

*Присвячується XIII Всеукраїнському фестивалю науки*

16 травня 2019 р.



**ТЕЗИ**

**Київ**

UDC 631.81:631.895

## Effective organic and mineral fertilizers – a complex solution for the utilization of local raw materials and a promising direction for the reproduction of soil fertility

*M.D. Aksilenko, V.O. Yevdokymenko, D.S. Kamenskyh, Yu.Yu. Zhuravel, V.I. Kashkovsky*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine;  
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine*

Nowadays, the use of effective organo-mineral fertilizers in agricultural production is one of the main measures for solving the country's environmental and food security. That is why the organic-mineral fertilizers of the new generation were created at the V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine on the basis of recycled vegetable waste, excess silt and deposited BSA sewage sludge. Field research results with corn of the Moskito hybrid confirmed the high agrochemical efficiency of these fertilizers (OMF-I and OMF-II) in 2018. Improvement of the nitrogen-phosphorus nutrition of the experimental plants was due to the use of these fertilizers. The introduction of OMF-I and OMF-II into the corn fertilizer system of the Moskito hybrid affected the improvement of structural yield indicators. Thus, the grain productivity of one plant in the experiment increased by 19–43 %, the mass of 1000 grains by 14–37 %, the weight of cob – by 60–82 % compared with the control where only mineral fertilizers were introduced. With optimal moistening in the reporting year, the roots of the experimental plants pierced the granules, absorbing the biogenic elements not only from the soil solution, but also from the created fertilizers OMF-I and OMF-II. This contributed to obtain an additional harvest of high-quality corn grain – 5.1 t/ha, and increased protein content by 18.5 %. X-ray fluorescence analysis of maize grain confirms that the content of heavy metals in samples for the use of OMF in the field experiment did not exceed the maximum permissible values, and therefore, it may be suitable for food, feed, and technical needs. The conducted field researches confirm that the deposited sewage sludge, processed vegetable waste in the composition of OMF is a valuable raw material for the creation of granular agrochemical-effective fertilizers in order to improve the mineral nutrition of crops, in particular nitrogen-phosphorus, and to improve the humus condition of soils.

UDC 665.753.4:66.095.134

## Alkaline synthesis, physicochemical and operational properties of butyl esters of fatty acids on the basis of oil's triglycerides

*S.O. Zubenko*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine*

When carrying out transesterification (TE) of nature oil triglycerides (TG) by *n*-butanol over KOH, the presence of trace amounts of water limits butyl esters (BE) yields by level 80–85 %, preventing separation of glycerol layer (GL). The mixture of products forms high-stable emulsion, which was interpreted by simultaneous stabilizing action of potassium soaps and mono(di)glycerides. When carrying out TE reaction in water-free conditions over potassium butoxide (KOBu), obtained in original way, the yields of BE higher than 90 % and spontaneous products dividing were managed to get after shortrun stirring at low butanol excess and without reagents heating. Formation of up to three separate GL's depending on TE conditions was observed. One of them was noted to be mixture of only two components, being glycerol and potassium glyceroxide. The ways of formation of the latter were treated on the base of difference in acid strength of glycerol, *n*-butanol and water.

The mechanism of butanol molecule activation and further transformations, when potassium butoxide is used as catalyst, was proposed. Studying of the butanolysis over KOBu, KOH and potassium methoxide indicated, that reaction is described by third-ordered formal kinetic equation. The reaction over butoxide is characterized by highest rate and equilibrium yield of BE (95–96 %).

Generally, it was established, that BE meet the requirements for biocomponents of blended diesel fuels by a number of physicochemical and operating characteristics. According to the results of bench testing, the mixtures based on BE almost do not inferior to petroleum diesel fuel by power characteristics, while exceeding it by environmental performance.

UDC 547.786.541.521.54.057

# A new approach to the synthesis of isoxazole-containing thiodiazepine derivatives by ring-closing metathesis reactions

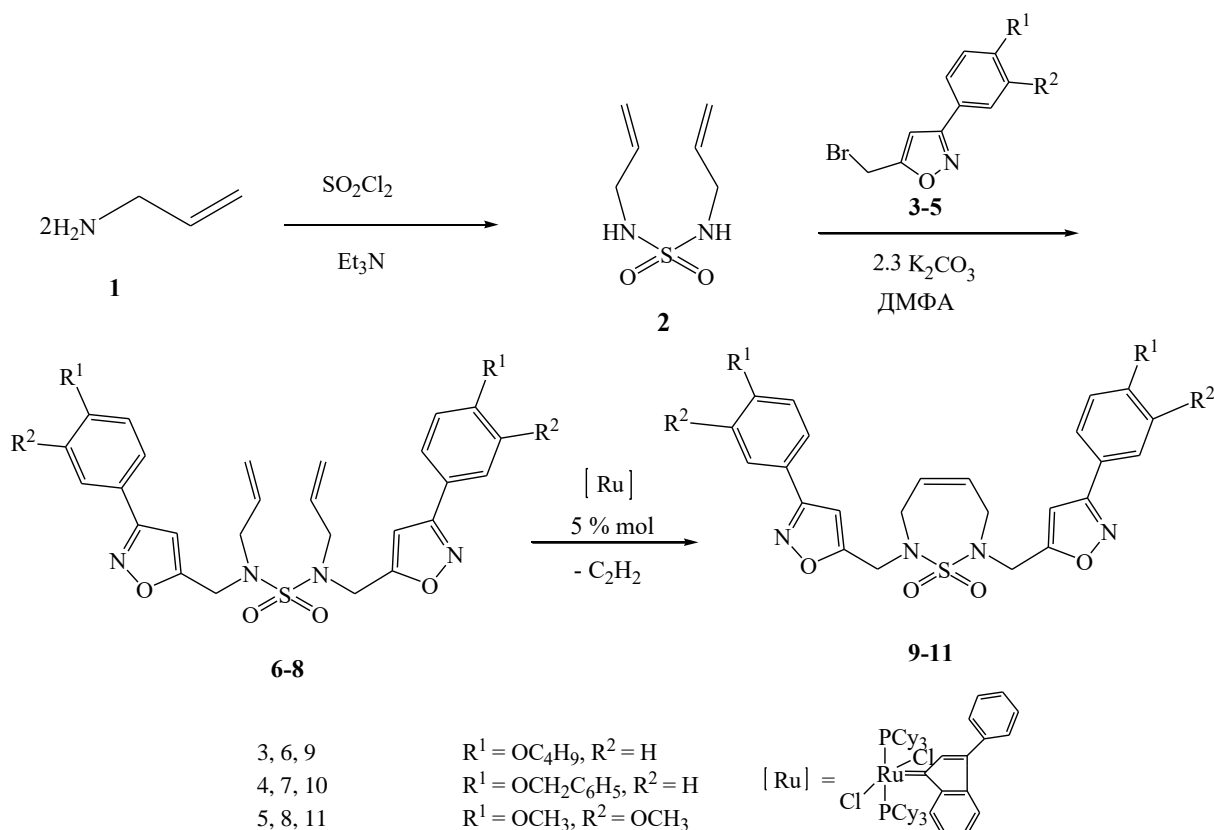
O.V. Pavliuk, Yu.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky

V.P. Kykhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,

Department of organic and petrochemical synthesis

The sulfamide functional group is present in a number of commercially available and researched drugs, with a wide range of activities. Cyclic sulfamides are also of great interest from the point of view of bioactivity, so it is not surprising that there is the growing interest stimulated by the development of new synthetic methods for their production. It is known that HIV-1 proteinase inhibitors have been found among disubstituted thiodiazepine-containing derivatives. Previously, we have reported about the synthesis of novel thiodiazepine-containing isooxazole derivatives by RCM, performed for the first time using the corresponding isooxazole-containing amines. This message relates to an alternative route of obtaining compounds of this type from the more accessible bromo-derivatives aryl substituted isooxazoles, which has made it possible to significantly optimize and expand the ability to obtain the target derivatives.

For this purpose, we have obtained 1,3-bis-allylsulfodiamide (2) by the interaction of allylamine with sulfuryl chloride in the presence of triethylamine, not previously described in the literature. Isoxazole-containing diallyl derivatives (6–8) have been obtained by alkylation of the source 1,3-bis-allylsulfodiamide with the corresponding bromo isooxazole derivatives in DMF solutions in the presence of 2.3 eq. potassium carbonate at a temperature of 75–80 °C. Diallyl derivatives (6–8) were obtained in 74–83 % yields.



Ring-closing metathesis reactions of the derivatives (6–18) were carried out in solutions of dry degassed dichloromethane in an atmosphere of dry argon at a temperature of 25–30 °C for 8–10 hours using ruthenium carbene catalyst ([Ru]) synthesized by us. The target isooxazole-containing thiodiazepines (9–8) have been obtained in 75–82 % yields. The structure of all new compounds was confirmed by elemental analysis and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectra. Thus, a new more convenient way of obtaining isooxazole-containing thiodiazepines has been worked out using cycle-closing metathesis reactions, which significantly increase the chances of obtaining thiodiazepine derivatives that are otherwise difficult or impossible to obtain.

UDC 544.47

## Toluene with methanol alkylation on the basic FAU zeolite: the effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ modification on product distribution and coking

O.P. Pertko, Yu.G. Voloshyna

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Department of catalytic synthesis

The problem of deactivation for catalysts based on microporous materials is of current interest since the deactivation of active sites themselves is accompanied by an active surface reduction through blocking the access to it by coke precursors. This applies mainly to acidic catalysts, on which cracking reactions occur with the formation of a large number of unsaturated hydrocarbon molecules. For basic catalysts, which do not contain Bronsted acid sites (BAS), deactivation through the formation of coke is not considered. The aim of this work was to reveal the influence of active sites of external surface of basic catalyst on product distribution and coking in the reaction of side-chain toluene with methanol alkylation.

It has been found under short contact time that ethylbenzene is a primary product. The leading role of methanol as an alkylating agent and the dehydrocondensation reaction as being dominant in the toluene conversion on the basic catalysts are proposed.

The formation of heavy coke on the outer surface of zeolite microcrystals has been established to cause the loss of activity of basic catalyst of toluene methylation. Removing the appropriate active sites prevents this process. The possibility of coke formation on a strongly basic zeolite catalyst in the absence of BAS has been shown, that initiated by the alkylbenzenes dehydrocondensation with methanol, followed by hardening the products of such transformation.

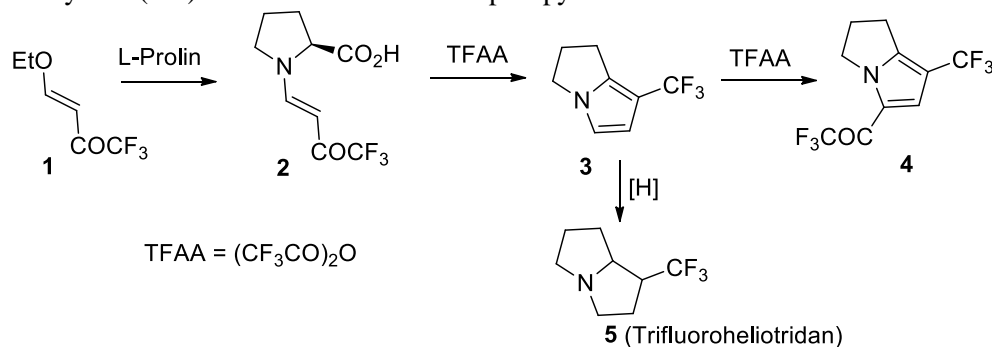
UDC 547.321

## Synthesis of trifluoromethyl containing pyrroles

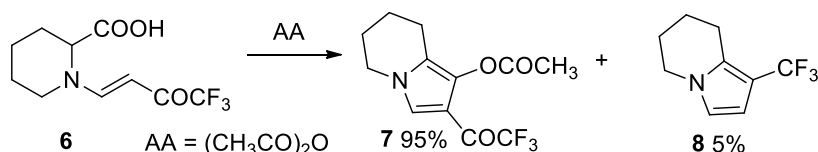
A.A. Klipkov, I.I. Gerus

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Department of Fine organic chemistry

Fluorocontaining heterocyclic compounds, in particular trifluoromethylpyrroles, are perspective precursors for the synthesis of fluorinated analogues of natural bioactive compounds – pyrrolizidine alkaloids, for example: heliotridane. We have found that the enaminone **2** (readily available from enone **1** and Proline) reacts with trifluoroacetic anhydride (TFAA) and affords trifluoromethylpyrrole **3** in high yield, which can be further trifluoroacetylated by excess of TFAA into pyrrole **4**. The using of acetic anhydride (AA) instead of TFAA afforded pure pyrrole **3** from the enaminone **2**.



At the same time the reaction of the derivative of pipercolic acid **6** with AA gives the mixture of products **7** and **8** with the ratio 95 : 5.



The structure of pyrroles **3**, **4**, **7** and **8** fully assigned by NMR spectroscopy and also X-ray analysis for compounds **4** and **7**. We proposed the mechanism of formation of pyrroles **3** and **7** from enaminones **2** and **6**.

UDC 541.515:547.56:541.128

## Mechanisms of inhibition of oxidation of organic compounds by organometallic complexes, carbon and polynuclear nanoscale clusters

*Ye.V. Polunkin, V.S. Pilyavsky, T.M. Kameneva*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine*

The continued interest in the purposeful search for new more effective oxidation inhibitors (antioxidants), that play an important role in modern technologies of organic synthesis, combustible and lubricating materials, polymers, foodstuffs and chemistry of living organisms, requires a detailed and sophisticated study of the mechanism. In the oxidation of organic compounds with oxygen in liquid media, the process occurs by a chain mechanism with the formation of alkyl and peroxide radicals, which play a major role in the continuation and branching of the chains. The most effective are antioxidants that quickly react with them by breaking the chains.

The report addresses the main classes of effective inhibitors and their mechanisms of action.

The first class is phenols, thiophenols and aromatic amines, which stoichiometrically react with peroxy radicals and are irreversibly consumed in the process of inhibiting the oxidation of compounds.

The second class of compounds are complex compounds that are capable of cyclic regeneration in acts of breaking and branching of chains. Cyclic oxidation breakage mechanisms lead to a significant increase in the stoichiometric inhibition coefficient. The main 19 mechanisms of cyclic breakage of the chains, which are divided into 3 main groups by the nature and participation of the radicals leading the branching are given.

The third class of compounds are cluster compounds whose mechanism of action is divided into three groups:

- reactions that are localized to the metal nucleus and proceed: without changing the metal nucleus of the cluster; by changing the nucleolarity of the cluster metalloid and by changing the spatial structure of the cluster metalloid;
- reactions that are localized to the coordinated cluster ligand;
- reactions occurring on products of homolytic replacement of cluster ligands by free radicals.

The fourth class of compounds are nanoscale spherical carbon clusters whose mechanism of action is inverse and varies depending on the temperature and the solvation shell of the cluster due to the formation of solvate domains.

UDC 621.891:662.754

## Nonmonotonicity of concentration dependences of macrophysical characteristics of ethanol solutions on the content of spherical carbon nanoclusters

*Ya.O. Bereznytsky<sup>1,2</sup>, Ye.V. Polunkin<sup>1</sup>, V.S. Pylyavskyy<sup>1</sup>, I.I. Negresko<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine;*

<sup>2</sup>*National University "Kyiv-Mohyla Academy";*

<sup>3</sup>*National Aviation University*

Synthesis of spherical carbon nanoparticles is performed by high-frequency bit-pulse method. Non-equilibrium plasma, which is generated by kilohertz bits, allows to draw large volumes of gas into the synthesis process, i.e. to exert a volumetric effect (energy pumping) on the gas environment.

The aim of the study was to investigate the change in refractive index, surface tension and load-bearing capacity of ethanol solution depending on the content of synthesized spherical carbon nanoclusters. According to the results of the work, it is established that the dependencies are non-monotonic: in the area of low concentrations there is a decrease in surface tension and an increase in bearing capacity and refractive index, and when the threshold concentration exceeds 0.01% of the mass, dependencies change to opposite. This dependence inversion can be explained by the transformation of the supramolecular structure of the solution: the breaking of the hydrogen bond network and the formation of supramolecular domains under the influence of the nanoparticles introduced.

The symbathic non-monotonous character of the change of physicochemical properties (refractive index, surface tension, dynamic strength) of ethanol solutions from the concentration of nanospheric polyspheric carbon clusters in them has been established. The occurrence of extrema on these dependences at ultra-low nanoparticle concentrations in the range of units of tens of ppm is shown.

## ПРАВИЛА ДЛІА 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 initsialy 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 initsialy avtora(ov). *Nazvaniye publikatsii.* (Title of publication). *Journal title.* Year. **Volume** (number). Pages. [In what language].

2. Familiya i initsialy avtora(ov). *Nazvaniye publikatsii* (Title of publication). *Digest name.* Year. Number. Pages. [In what language].

3. Familiya i initsialy avtora(ov). *Nazvaniye knigi (Title of the book)*, Place of publication, Publisher, year, pages. [In what language].

4. Familiya i initsialy 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 initsialy avtora(ov). *Nazvaniye doklada (tezisov).* (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 initsialy 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 initsialy 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 initsialy 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 initsialy 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 initsialy 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.

## Зміст

<b>Бодачівська Л.Ю., Верба А.Ю., Сафронов О.І., Давітадзе Д.З., Папайкін О.О., Венгер І.О.</b> Поверхнево-активні речовини на основі ліпідної біомаси та їх використання в технологічних системах для нафтогазовидобувної галузі .....	1
<b>Волошина Ю.Г., Пертко О.П., Крилова М.М., Патриляк Л.К., Яковенко А.В.</b> Ефективність паладійвмісних цеолітів типу MFI в ізомеризації <i>n</i> -гексану.....	20
<b>Пилявський В.С., Полункін Є.В., Каменєва Т.М., Березницький Я.О.</b> Особливості концентраційної залежності несучої здатності етанольних розчинів карбонних сфероїдальних нанокластерів.....	29
<b>Шаранда М.Є., Бондаренко Є.А.</b> Взаємодія молочної кислоти та етиллактату з альдегідами.....	38
<b>Шкаранута Л.М., Митрохіна Л.Л., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А., Морозова І.П.</b> Кількісні закономірності в ході амідування триацилгліцеринів рослинних олій .....	44
<b>Коновал О.А., Макаров А.С., Дмитрюк Т.М.</b> Вплив продукту піролізу відходів полімерів на реологічні властивості високов'язкої нафти .....	50
<b>Коновал О.А., Нікітін В.О., Верба А.Ю.</b> Вплив водневого показника на сорбційні характеристики органічних індикаторів нафтою у трасерних дослідженнях .....	55
<b>Лаврик Р.В., Трачевський В.В., Діамант В.А.</b> Вирощування монокристалів подвійного поліфосфату $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ та його структура.....	61
<b>Агазусейнова М.М., Амануллаєва Г.І., Байрамова З.Е.</b> Синтез дикисневого комплексу нафтового кобальту(II) порфіринового комплексу і вивчення його оксигенуючих властивостей.....	69
XXXIV наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (тези).....	73
Правила для авторів .....	78
Зміст .....	80



## Contents

<i>Bodachivska L.Yu., Verba A.Yu., Safronov O.I., Davitadze D.Z., Papeikin O.O., Venger I.O.</i> Surfactants based on lipoid biomass and their use in technological systems for gas and crude oil production .....	1
<i>Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Krylova M.M., Patrylak L.K., Yakovenko A.V.</i> The efficiency of palladium-containing MFI zeolites in the isomerization of <i>n</i> -hexane .....	20
<i>Pilyavsky V.S., Polunkin Ye.V., Kameneva T.M., Bereznitsky Ya.A.</i> Features of concentration dependence of load-carrying performance of spheroidal carbonic nanoclusters ethanol solutions .....	29
<i>Sharanda M.Ye., Bondarenko Ye.A.</i> Interaction of lactic acid and ethyl lactate with aldehydes.....	38
<i>Shkaraputa L.M., Mitrokhina L.L., Tyshchenko L.O., Shevchenko L.A., Morozova I.P.</i> Quantitative patterns during the amidation of triacylglycerols of vegetable oils.....	44
<i>Konoval O.A., Makarov A.S., Dymytryuk T.M.</i> The influence of a polymer waste pyrolysis product on rheological properties of high viscosity oil.....	50
<i>Konoval O.A., Nikitin V.O., Verba A.Yu.</i> The influence of pH on sorption characteristics of organic indicators in tracer analysis.....	55
<i>Lavrik R.V., Trachevsky V.V., Diamant V.A.</i> Growth of monocrystals of double polyphosphate NaMn (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> and its structure .....	61
<i>Aghaguseynova M.M., Amanullayeva G.I., Bayramova Z.E.</i> Synthesis of the dioxygen complex of oil cobalt (II) porphyrin complex and study of its oxygenating properties .....	69
XXXIV Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry. Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine (thesis) .....	73
Regulations for authors.....	78
Content.....	80

## Содержание

<b>Бодачевская Л.Ю., Верба А.Ю., Сафронов О.И., Давитадзе Д.З., Папейкин А.А., Венгер И.А.</b> Поверхностно-активные вещества на основе липидной биомассы и их использование в технологических системах для нефтегазодобывающей отрасли .....	1
<b>Волошина Ю.Г., Пертко А.П., Крылова М.Н., Патриляк Л.К., Яковенко А.В.</b> Эффективность палладийсодержащих цеолитов типа MFI в изомеризации <i>n</i> -гексана.....	20
<b>Пилявский В.С., Полункин Е.В., Каменева Т.М., Березницкий Я.А.</b> Особенности концентрационной зависимости несущей способности этанольных растворов карбоновых сфероидальных нанокластеров.....	29
<b>Шаранда М.Е., Бондаренко Е.А.</b> Взаимодействие молочной кислоты и этил лактата с альдегидами.....	38
<b>Шкаранута Л.Н., Митрохина Л.Л., Тищенко Л.А., Шевченко Л.А., Морозова И.П.</b> Количественные закономерности в ходе амидирования триацилглицеринов растительных масел.....	44
<b>Коновал А.А., Макаров А.С., Димитрюк Т.Н.</b> Влияние продукта пиролиза отходов полимеров на реологические свойства высоковязкой нефти .....	50
<b>Коновал А.А., Никитин В.А., Верба А.Ю.</b> Влияние водородного показателя на сорбционные характеристики органических индикаторов нефтью в трассерных исследованиях .....	55
<b>Лаврик Р.В., Трачевский В.В., Диамант В.А.</b> Выращивание монокристаллов двойного полифосфата NaMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> и его структура.....	61
<b>Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э.</b> Синтез дикислородного комплекса нефтяного кобальт(II) порфиринового комплекса и изучение его оксигенирующих свойств.....	69
XXXIV научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (тезисы).....	73
Правила для авторов .....	78
Содержание .....	80