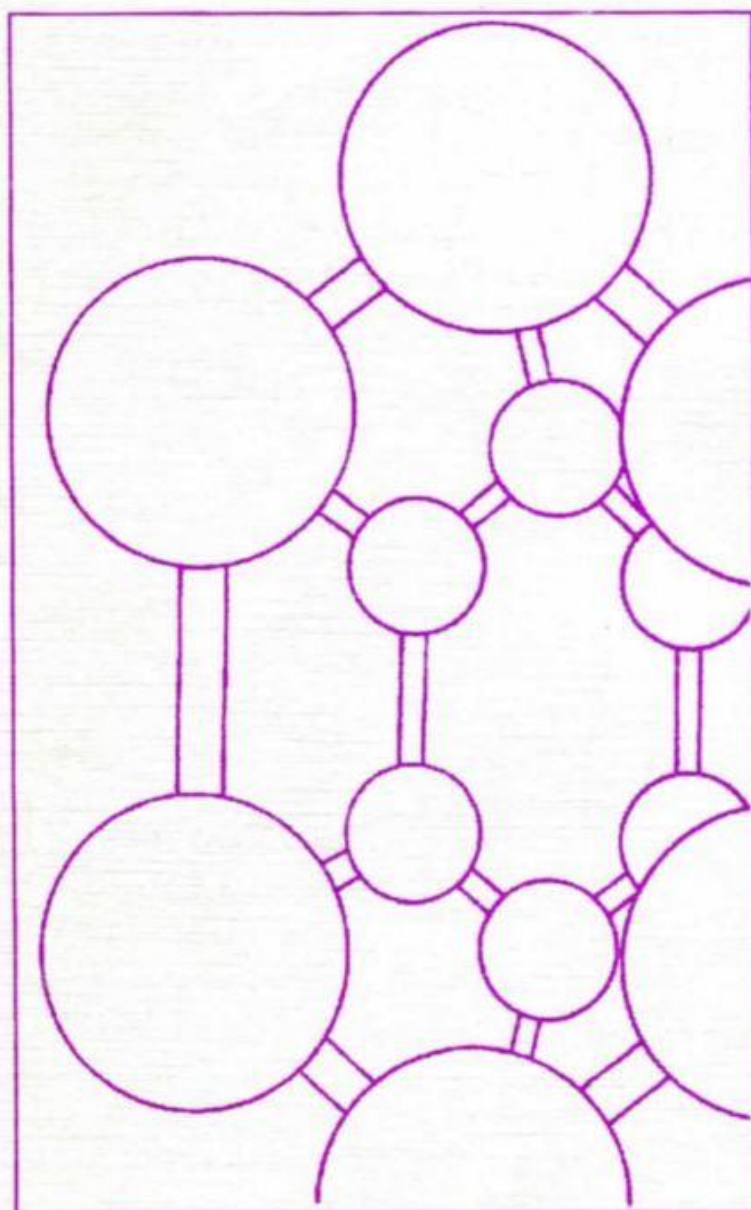


1997
3

3•1997 КАТАЛИЗ И НЕФТЕХИМИЯ



*Национальная академия наук Украины
Институт биоорганической химии и нефтехимии*

КАТАЛИЗ И НЕФТЕХИМИЯ

1997 №3

Основан в декабре 1994 г.

Главный редактор
акад. В.П.Кухарь

Заместители главного редактора
А.А.Григорьев, Н.В.Павленко

Редакционная коллегия:
В.М.Белоусов, В.М.Власенко, О.Л.Главати,
В.А.Зажигалов, Г.А.Ковтун, К.И.Патриляк,
Ю.И.Пятницкий, А.В.Степанов, Ю.В.Танчук

Адрес редакции: Украина, 253094, Киев, ул. Мурманская, 1,
тел: 573-25-56, факс: (044) 573-25-52

Оригинал – макет сборника «Катализ и нефтехимия» подготовлен в Институте биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины

Научный редактор: П.Н.Галич
Редактор: Н.А.Савельева

Содержание

- Главати Л. О.** Применение рапсового масла в производстве смазочных материалов 3
- Главати О. Л., Кравчук Г. Г., Главати Л. О.** Исследование возможности получения детергентных присадок к маслам из рапсового масла 9
- Алексеев Л. М., Гриненко С. Б.** Влияние кислотности фосфатов металлов на их каталитическую активность в реакции конденсации формальдегида с метилацетатом 14
- Суховерх В. В., Москаленко О. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А.** Противоизносные свойства комплексов металлов: электронные свойства заместителей в лиганде 18
- Суховерх В. В., Ковтун Г. А., Сенченко С. Г., Сенченко Г. Г.** Механизм антиокислительного действия металлокомплексных соединений на основе сульфоландитиокарбаминовой кислоты 20
- Суховерх В. В., Ковтун Г. А., Швыдко Е. В., Пустарнакова Г. Ф., Сенченко С. Г.** Антиокислительная эффективность бис[N-(сульфолан-3-ил)аминоацетатов] металлов в составе пластичной смазки 24
- Суховерх В. В., Ковтун Г. А., Швыдко Е. В., Пустарнакова Г. Ф.** Повышение радиационной стойкости пластичных смазок бис[N-(сульфолан-3-ил)аминоацетатами] металлов 26
- Каменева Т. М., Ковтун Г. А.** Антиокислительная эффективность 4-трет-бутилкаликс [6] арена в синтетическом смазочном масле 28
- Кожарский В. А., Жизневский В. М., Шибанов С. В., Михайлив А. П.** Кинетические закономерности парциального окисления изобутилена и окислительно-го дегидрирования бутена-1 на $FeTe_{0,85}MoBa_{0,5}O_x$ катализаторе 31
- Василишин Н. А.** Кинетика реакции формальдегидной конденсации 2,6-ди-трет-бутилфенола 36
- Игнатенко В. М., Волкова Л. К.** Изучение окисления циклогексана в присутствии контакта $(PdSO_4 - H_2SO_4) / SiO_2$ и сравнение с реакцией в растворе $(PdSO_4 - H_2SO_4)$ 39
- Зьола М. И., Главати О. Л.** Проблемы производства присадок типа диалкилдитиофосфатов металлов 43
- Гуменецкий В. В.** Совместное окисление, окислительное дегидрирование и окислительный аммонолиз олефинов фракции C_4 на $Fe-Te-Mo-Mg-O_x$ катализаторе 50
- Танчук Ю. В.** Синтез N-алкил-N,N-диметил-N-аминоамонийбромидов и их коллоидно-химические свойства 54
- Шибирин Е. В., Замотаев П. В., Митюхин О. П., Стрельцова З. О.** Изучение влияния адсорбции хлорсодержащих фотоинициаторов и дальнейшего УФ-облучения на механические свойства высокомолекулярных полиэтиленовых волокон 58
- Лицов Н. И., Николаевская В. И., Лицов А. Н., Кандрушин А. А.** Влияние водопоглощения на состав и свойства адгезионных композиций СЭВА 63
- Павленко Н. И., Щурова З. П.** Синтез биоэмульгаторов углеводородус-ваивающими бактериями 67
- Лесюк Г. В.** Комплексные сложные эфиры как эффективные полифункциональные компоненты смазочно-охлаждающих жидкостей: синтез и свойства 72

Зміст

- Главати Л. О.** Застосування ріпакової олії у виробництві мастильних матеріалів 3
- Главати О. Л., Кравчук Г. Г., Главати Л. О.** Дослідження можливості одержання детергентних присадок до олів з ріпакової олії 9
- Алексеев Л. М., Гриненко С. Б.** Вплив кислотності фосфатів металів на їх каталітичну активність у реакції конденсації формальдегіду з метилацетатом 14
- Суховерх В. В., Москаленко О. В., Пилявський В. С., Ковтун Г. О.** Протизношувальні властивості комплексів металів: електронні властивості замісників у ліганді 18
- Суховерх В. В., Ковтун Г. О., Сенченко С. Г., Сенченко Г. Г.** Механізм антиокиснювальної дії металоконкомплексних сполук на основі сульфоландитиокарбаминової кислоти 20
- Суховерх В. В., Ковтун Г. О., Швидко О. В., Пустарнакова Г. Ф., Сенченко С. Г.** Антиокиснювальна ефективність бис[N-(сульфолан-3-іл)аминоацетатів] металів у складі пластичного мастила 24
- Суховерх В. В., Ковтун Г. О., Швидко О. В., Пустарнакова Г. Ф.** Підвищення радіаційної стійкості пластичних мастил бис[N-(сульфолан-3-іл)аминоацетатами] металів 26
- Каменева Т. М., Ковтун Г. О.** Антиокиснювальна ефективність 4-трет-бутил-калікс [6] арену в синтетичній мастильній оліві 28
- Кожарський В. А., Жизневський В. М., Шибанов С. В., Михайлів А. П.** Кінетичні закономірності парціального окиснення ізобутилену та окиснювального дегідрування бутену-1 на $FeTe_{0,85}MoBa_{0,5}O_x$ катализаторі 31

Васілішин Н. А. Кінетика реакції формальдегідної конденсації 2,6-ди-трет-бутилфенолу	36	Шибирич О. В., Замотаєв П. В., Мітюхін О. П., Стрельцова З. О. Вивчення впливу абсорбції хлорвмісних фотоініціаторів та подальшого УФ-опромінювання на механічні властивості високомодульних поліетиленових волокон	58
Ігнатенко В. М., Волкова Л. К. Вивчення окислення циклогексану у присутності контакту (PdSO ₄ -H ₂ SO ₄)/SiO ₂ та порівняння з реакцією у розчині PdSO ₄ -H ₂ SO ₄ /SiO ₂	39	Ліцов М. І., Ніколаєвська В. І., Ліцов А. М., Кандрушин О. О. Вплив водопоглинання на склад і властивості адгезійних композицій СЕВА	63
Зьола М. Й., Главаті О. Л. Проблеми виробництва присадок типу діалкідитіофосфатів металів	43	Павленко М. І., Щурова З. П. Синтез біоемулгаторів вуглеводеньзасвоюючими бактеріями	67
Гуменецький В. В. Сумісне окиснення, окиснювальне дегідрування та окиснювальний амоніліз олефінів фракції C ₄ на Fe-Te-Mo-Mg-O _x – каталізаторі	50	Лєсиук Г. В. Комплексні складні ефіри як ефективні поліфункціональні компоненти мастильно-холодильних рідин: синтез і властивості	72
Танчук Ю. В. Синтез N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів та їх колоїдно-хімічні властивості	54		

Contents

Glavati O. L. Application of rapeseed oil in the production of lubricants	3	Vasylyshyn N. A. The kinetic of reaction of phormaldehyde conesa-tion of 2,6-di-tret-butylphenol	36
Glavati O. L., Kravchuk G. G., Glavati L. O. Possibilities of obtaining of deter-gent additives from rapeseed oil	9	Ignatenko V. M., Volkova L. K. The study of cyclohexane oxidation in the presence of (PdSO ₄ -H ₂ SO ₄)/SiO ₂ contact and comparison with the reaction in (PdSO ₄ -H ₂ SO ₄) solution	39
Alekseenko L. M., Grinenko S. B. Effect of acidity of the metal phosphates on their catalytic activity in the reaction of formaldehyde with methyl acetate condensation	14	Zyola M. I., Glavati O. L. Technological aspects of production of oil additives on the basis of dialkyldithiophosphates of some metals	43
Sukhoveev V. V., Moskalenko O. V., Pilavsky V. S., Kovtun G. A. Antiwear properties of metal-complex: electroned properties substituents of ligands	18	Gumenetsky V. V. Joint oxidation of izobutylene, its oxidative amonolysis and butenes oxidative dehydrogenation over compound oxide catalyst Fe-Te-Mo-O _x	50
Sukhoveev V. V., Kovtun G. A., Senchenko S. G., Senchenko G. G. Mechanism of the antioxidative action of metal complexes on the basis tetrahydrothiophene-1,1-dioxidedithiocarbaminacid	20	Tanchuk Yu. V. Synthesis and properties of N-alkyl-dymethyl-ammoniabromides and their colloidal chemistry properties	54
Sukhoveev V. V., Kovtun G. A., Shvidko E. V., Pustarnakova G. F., Senchenko S. G. Antioxidizing efficiency bis[N-(sulpholan-3-il- of aminoacetates) of metals in the composition of plastic grease	24	Shibirin E. V., Zamotaev P. V., Mityukhin O. P., Streltsova Z. O. Gas-phase impregnation and UV irradiation influence on mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene fibers	58
Sukhoveev V. V., Kovtun G. A., Shvidko E. V., Pustarnakova G. F. Raising of radiation stability of plastic greases bis[N-(sulpholan-3-il) by aminoacetates] of metals	26	Litsov N. I., Nikolaevskaya V. I., Litsov A. N., Kandryshin A. A. Influence of water adsorption on structure and properties of adhesion compositions CEVA	63
Kameneva T. M., Kovtun G. A. Antioxygenic efficacy of 4-tret-butylcalix [6] aren in synthetic lubricant	28	Pavlenko N. I., Schurova Z. P. Synthesis of bioemylsifiers by bacteria which can tfke up hydrocarbons	67
Kozarsky V. A., Gyznevsky V. M., Shybanov S. V., Myhajliv A. P. Kinetic regularities of partial oxidation of isobuthylene and oxidative dehydrogenation of buten-1 on FeTe _{0,85} MoBa _{0,5} O _x catalysts	31	Liesiuk G. V. Complex esters as effective multifunctional components for metal working fluids: synthesis and properties	72

Применение рапсового масла в производстве смазочных материалов

Л. О. Главати

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Данная обзорная статья посвящена возможностям применения растительных масел в качестве базового сырья для создания экологически благоприятных смазочных материалов. Дан анализ физических и трибологических свойств этих материалов в сравнении с нефтяными и синтетическими маслами. Рассмотрены основные недостатки растительных масел – термическая и термоокислительная нестабильность – и возможные пути их устранения. Приведены примеры исследования и внедрения экологических смазочных материалов в мировой практике.

В настоящее время большинство смазочных материалов имеют нефтяное происхождение. Учитывая ограниченность ресурсов нефти, необходимо искать новые источники сырья для химической промышленности вообще и смазочных материалов в частности.

Учитывая глобальную проблему парникового эффекта, вызванного использованием ископаемого органического сырья, идеальным выходом из создавшегося положения является применение возобновляемого сы-

рья (сельскохозяйственной продукции).

Такое решение особенно целесообразно для развитых стран, в которых уже около 15 лет наблюдается перепроизводство продуктов питания [1], что стимулирует использование растительных масел для технических целей. Например, в ФРГ уже в 1983 г. было около 6 млн га "излишних" сельхозугодий, за выведение которых из севооборота правительство платило фермерам около 1000 марок в год (за 1 га). На этих

Таблица 1. Физические, химические и смазочные свойства рапсового масла в сравнении с минеральными маслами

Показатель	Рафинат рапсового масла	М-8 по ГОСТ 17479-72	Нефтяное масло SN 150*
Плотность при 15 °С, кг/м ³	919	875	872
Вязкость, мм ² /с, при			
40 °С	36,0	50	30,0
100 °С	8,19	8	5,26
Индекс вязкости	214	95	105
Температура, °С			
вспышки	318	215	215
помутнения	-9	-	-10
застывания	-20	-15	-15
Кислотное число, мг КОН/г	0,3	0,01	0,01
Число омыления, мг КОН/г	195	0,03	0,03
Коксуемость, % (мас.)	0,4	0,1	0,01
Зольность, % (мас.)	0,001	0,001	0,001
Цвет по ASTM	2,0	1,5	1,0
Показатель преломления	1,4737	1,4787	1,4785
Анилиновая точка, °С	95	105	105
Содержание, мг/кг			
серы	19	3000	3000
азота	21	150	150
Йодное число, г/100 г	100–130	0	0
Смазочные свойства, Н			
нагрузка заедания	1300	1000	1000
нагрузка сваривания	1400	1100	1100

* SN – "Solvent Neutral" (селективная очистка).

площадах можно вырастить около 1,2 млн т рапсового масла для технических целей (больше потребности ФРГ в смазочных маслах) [2].

Существует мнение [3], что смазочные материалы на основе рапсового масла могут заменить, по крайней мере, половину смазочных материалов (за исключением моторных и авиационных). Однако, как будет показано далее, уже имеются разработки композиций, удовлетворяющих требованиям к моторным маслам. Если учесть возможности использования олеиновой и, вероятно, эруковой кислот, являющихся основными компонентами новых (высокоолеиновых и высокоэруковых) сортов рапса, можно предположить замену большинства смазочных материалов продуктами на основе рапсового масла [4].

Основные характеристики рапсового масла как смазочного материала и пути их улучшения. Возможности применения рапсового масла в качестве смазочного материала приведены в публикациях [3] и [5].

Из них следует, что рапсовое масло отличается хорошими вязкостными и низкотемпературными свойствами, практически не нуждается в добавлении загущающих (вязкостных) присадок типа полиметакрилата. В нефтяных маслах, чтобы достичь такого же индекса вязкости, необходима добавка около 7 % вязкостной присадки. Низкотемпературные свойства рапсового масла, как и нефтяных, улучшаются при введении депрессоров (табл. 2).

Таблица 2. Влияние депрессоров на низкотемпературные характеристики рапсового масла

Показатель	Содержание депрессора, % (мас.)		
	0	0,1	0,5
Температура, °С			
помутнения	-9	-10	-10
застывания	-20	-32	-34

Рапсовое масло совместимо с материалами уплотнений, не уступает нефтяному по деэмульгирующей и деаэрирующей способности, а его склонность к пенообразованию, антикоррозионным и противоизносным свойствам значительно сильнее последнего. По смазочным свойствам рапсовое масло превосходит другие растительные масла (табл.3).

Рапсовое масло обладает хорошей приемистостью почти ко всем видам присадок (исключение составляют традиционные, фенольные антиокислители). Высокая восприимчивость к присадкам выражается и в возможности добавления их в случае срабатываемости при эксплуатации масла для восстановления необходимого уровня свойств (например, антипенных и деэмульгирующих).

Большинство растительных масел совместимы с

эластомерами и термопластичными материалами примерно до 80 °С (наиболее распространенный температурный предел применения жиров). В ряде случаев возникают проблемы из-за размягчения клеевых материалов в масляных фильтрах гидравлических установок, что связано, скорее всего, с недостаточной термической стабильностью клеев.

Таблица 3. Смазочные свойства растительных масел

Масло	Критическая нагрузка, Н	Нагрузка сваривания, Н	Индекс задира
Рапсовое	790	2000	43,5
Подсолнечное	790	1580	35,4
Кукурузное	790	1410	35,0
Касторовое	630	1410	34,7

Триглицериды растительных масел в чистом виде обладают низкой термической и термоокислительной стабильностью (касторовое масло разлагается примерно при 250 °С, нефтяное – при 380 °С). Низкая термическая стабильность триглицеридов обусловлена присутствием в молекуле остатка глицерина. Наличие в продукте ненасыщенных радикалов кислот (особенно полиненасыщенных) существенно снижает стабильность к окислению. Кроме того, на автоокисление масла могут существенно влиять степень ненасыщенности глицеридов и находящиеся в нем примеси (например, хлорофил, продукты окислительного распада каротина и др.).

Происходящие под действием температуры и металлов окисление и полимеризация ведут к повышению вязкости и кислотного числа, потемнению, образованию шлама, лака и смол. Первичным продуктом окисления масел являются моногидропероксиды ненасыщенных жирных кислот, вызывающие цепь радикальных реакций, приводящих к развитию процесса окисления. В табл. 4 представлены результаты искусственного старения рапсового, нефтяных и синтетических масел (в отсутствие антиокислителей).

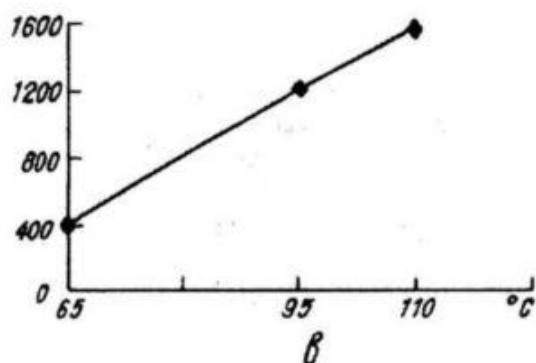
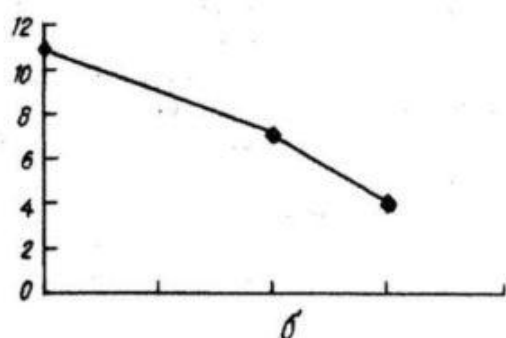
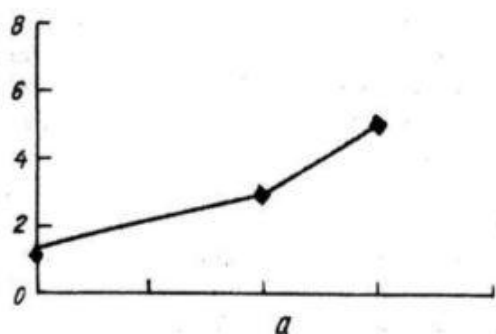
На рисунке показано изменение вязкости, кислотного числа и цвета рафината рапсового масла при искусственном старении (65, 95 и 110 °С в течение 14 дней). При старении масел в реальных условиях эксплуатации столь существенные изменения свойств, как правило, не происходят.

Так, при сравнении гидравлического масла на основе рапсового рафината, работавшего в передвижной и стационарной установках, с тем же маслом, испытанным на стенде, максимальные значения кислотного числа составляют соответственно 0,5-0,6; 0,2-0,3; 0,6-1,2 мг КОН/г, вязкости при 40 °С – 5-50; 42-48 и 52-57 мм²/с. Этот факт объясняется главным образом более жесткими условиями лабораторных испытаний. При сравнительных испытаниях нефтяных и растительных масел в гидравлических системах (50 °С,

Таблица 4. Антиокислительные характеристики рапсового, синтетического и нефтяного масел

Показатель	Рафинат рапсового масла	Сложный эфир Адипиновой кислоты	Нефтяное масло	
			Нафтеный рафинат	SN 150
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	35,9/2030	14,3/14,8	32,6/34,5	30,3/30,3
Кислотное число, мг КОН/г	0,27/31	0,25/2,8	0,01/0,07	0,01/0,01
Число омыления, мг КОН/г	195/218	268/247	0,10/0,69	0,05/0,17
Цвет по ASTM	2,1/1,0	0,5/1,0	2,0/4,5	1,0/2,0
Содержание меди после старения, мг/кг	2,4	17	0,5	0,8

Примечание. В числителе – показатели для свежего масла, в знаменателе – для масла после старения. Старение в лабораторных условиях по DIN 51554 (масла без антиокислителей, 65; 95 и 110 °С, 10-14 дней). Все масла после искусственного старения прозрачные. Нефтяные масла селективной очистки.



Антиокислительные характеристики рафината рапсового масла: а – цвет по ASTM; б – кислотное число, мг КОН/г; в – вязкость при 40 °С, мм²/с

20-36 Па, 1800 ч) в первом случае установлено снижение вязкости и повышение износа и, как следствие, уменьшение объемного КПД системы с 0,9 до 0,14. Отмечается стабильность индекса вязкости растительных масел в течение всего периода испытаний (на уровне 210-222), в то время как у нефтяных заметно его снижение [6].

Легкость присоединения кислорода по месту атомов углерода, соседствующих с карбоксильными группами, и атомов углерода при двойных связях обусловлена химической структурой триглицеридной молекулы [3].

В настоящее время известно значительное количество антиокислителей для жиров. Их состав и происхождение весьма разнообразны; однако для технических целей применяются лишь немногие из них. Эффективным антиокислительным действием отличаются ароматические амины, фенолы (особенно многоатомные), их производные, некоторые серосодержащие соединения, а также аскорбиновая, малеиновая и галловая кислоты и их эфиры.

Эффективность антиокислителей зависит главным образом от химической структуры молекул триглицеридов, а также от содержания свободных жирных кислот и других примесей в масле. Традиционные ингибиторы окисления фенольного и аминного типов практически не изменяют стабильности масел (табл. 5).

Существенного эффекта не дают также диалкилдитиофосфаты цинка и их сочетания с пассиваторами металлов. В то же время следует отметить, что данные об эффективности антиокислителей в различных растительных маслах подчас противоречивы и не всегда сопоставимы. Как антиокислители наиболее эффективны фенолы типа 2-нафтола, гидрохинон и ароматические амины [8]. Эффективны соединения, содержащие более одного бензольного цикла. Установлено также, что ни гидроксил фенолов, ни аминогруппа сами по себе не определяют антиокислительные свойства. Главными факторами являются строение соединений с этими функциональными группами и расположение последних в молекуле. В этой связи весьма важ-

ным и перспективным направлением представляется синтез и подбор принципиально новых окислителей для растительных масел [5]. К последним относится, например, *n*-толуидин [7].

Таблица 5. Влияние присадок на антиокислительную стабильность рапсового масла (95 °С, 164 ч)

Показатель после окисления	Содержание присадок 1/2*, % (мас.)		
	0/0	0,3/0	0/0,3
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	154,0	162,0	157,0
Кислотное число, мг КОН/г	2,4	2,2	2,4
Число омыления, мг КОН/г	209,0	211,0	212,0
Цвет по ASTM	3,0	3,0	5,0
Внешний вид	Осадкообразование		

* 1 – 2,6-дипретбутил-*n*-крезол; 2 – фенилальфанафтиламин.

Стабильность нерафинированных растительных масел обусловлена содержащимися в них природными антиокислителями – токоферолами (спиртами сложного состава). Установлено, что гамма-токоферол является более устойчивым антиокислителем, чем альфа-аналог (в его присутствии происходит также образование других веществ, обладающих антиокислительным действием) [9]. Наиболее эффективный дельта-токоферол. В табл.6 представлено содержание токоферолов в ряде жиров [10]. Природным антиокислителем в хлопковом масле является госсипол – полифенол, содержащий в молекуле две карбонильные группы.

Таблица 6. Содержание токоферолов в жирах

Масло	Общее, мг/кг	Изомеры токоферолов, % общего содержания		
		Альфа	Гамма	Дельта
Соевое	90-280	13,5	59,0	27,5
Кукурузное	100-250	11,0	89,0	–
Хлопковое	80-100	58,0	42,0	–
Подсолнечное	70	92,0	–	7,8
Рапсовое	50	27,0	73,0	–
Кокосовое	3-8,5	–	–	–

Степень удаления упомянутых выше соединений в процессах рафинирования влияет на стабильность масел (воздействует как технология рафинирования, так и характер самого масла). Например, установлено, что рафинированное оливковое масло окисляется быстрее, чем сырое, что объясняется наличием в последнем фенольных соединений [11]. В случае же пальмового масла практически все токоферолы, содержащиеся в сыром продукте, сохраняются в рафинированном [12]. Активность природных соединений, обнаруженных в пальмовом масле, оказалась выше, чем у синтетических антиокислителей.

В связи с нежелательным удалением токоферолов считают целесообразным специально вводить их экстракты в рафинированные масла при одновременном добавлении восстановителей (например, аскорбилпальмитата); в системе таких антиокислителей должны также содержаться комплексные соединения тяжелых металлов [13]. Однако действие добавляемых токоферолов зависит от остаточного содержания в растительном масле аналогичных природных соединений.

В ряде растительных масел присутствуют специфические природные антиокислители. Так, окислительная стабильность подсолнечного масла обуславливается производными фурана и пиразина [14]. Поэтому в ряде случаев для каждого масла наиболее эффективны специфические антиокислители, что усложняет решение практических задач [15].

Для повышения окислительной стабильности наряду с вводом присадок рекомендованы осернение, смешение с нефтяными маслами и адсорбционная очистка.

С учетом этого применение нерафинированных растительных масел в качестве базовых масел взамен нефтяных или некоторых синтетических ограничено. В основном растительные масла для смазки применяются по экологическим соображениям, когда они доступнее, так как их получают из легко возобновляемого сырья.

Существенное улучшение большинства технических характеристик растительных масел и устранение отмеченных недостатков обеспечивают их химическая обработка и добавление соответствующих присадок.

Смазочные масла на основе рапсового и других растительных масел. Как отмечено выше, основным преимуществом смазочных материалов на основе растительных масел является их экологическая безвредность и полная нетоксичность, что с конца 80-х годов привлекает внимание специалистов многих стран [16-22]. Этому способствует ужесточение законодательства в отношении утилизации отработанных смазочных материалов [22]. В обзоре немецких специалистов [21] подробно обсуждается анаэробная и аэробная биоразлагаемость смазочных материалов на основе растительных масел [21]. М. Schmolzi в обзоре [16] рассматривает аспекты загрязнения отработанными смазывающими материалами подземных вод, а также экономики применения рапсового масла. В работах ученых Иркутского университета [17] и специалистов итальянской фирмы "Castor Italiana S.p.a." [18] проводится сравнительный анализ композиций на основе растительных масел с существующими продуктами минерального происхождения и синтетическими маслами. Показано, что смазочные масла на основе подсолнечного масла имеют большую биоразлагаемость, чем эстеры на основе триметилолпропана, которые, в свою очередь, подвергаются биоразложению лучше углеводородных масел [18].

P. Naensle [19] формулирует проблему следующим образом: "Экологичные смазочные материалы – это компромисс между техническим качеством и биологическим поведением". Из базовых масел им в работе рассматриваются эстеры, полиалкиленгликоли и рапсовое масло, которые сравниваются по биоразлагаемости, способности к загрязнению воды, токсичности, подвижности в почве и способности к регенерации. Статья посвящена прежде всего предотвращению загрязнения вод судами с двухтактными двигателями.

Здесь мы подходим к области, в которой рапсовое масло нашло первое применение. Как уже отмечалось, рапсовое масло отличается термической нестабильностью. В двухтактных двигателях, в которых масло подается вместе с топливом, происходит полное расходование смазочного масла в каждом рабочем такте. Так как в этих двигателях нет картера, в котором масло долго нагревается, термическая стабильность масла роли не играет. Сообщения об использовании рапсового масла в цепных пилах (в лесном хозяйстве) [23-25], сельскохозяйственной и строительной технике без системы смазки, например в воздушных компрессорах для наполнения и опорожнения цистерн с жидкими удобрениями (путем создания вакуума или избыточного давления) [5], появились в начале 90-х годов. В масла добавляли присадки, в основном загустители [23]. В Японии запатентованы масла для цепных пил на основе растительных масел с добавлением до 5 % жирных эстеров сахарозы [24].

Для присвоения продуктам международного клейма "голубой ангел" (свидетельствующего об экологичности) присадки должны быть биоразлагаемыми, химически связываемыми и по степени опасности для вод соответствовать классу не выше WGK1, т.е. малотоксичными [5].

Рапсовое масло применяется не только в смазочных маслах. Например, в открытых узлах сельскохозяйственных, лесозаготовительных и строительных машин и агрегатов уже используются кальциевые пластичные смазки, у которых дисперсионной средой является рапсовое масло (температурный диапазон применения от -20 до +80 °C). Эти продукты обеспечивают низкий износ и хорошую защиту от коррозии [5]. Предложены также смазки на основе рапсового масла и оксистеарата лития (с добавлением антиоксиданта и полиизобутена). Эти смазки могут использоваться в температурном диапазоне от -40 до +120 -130 °C [27].

Отличные вязкостно-температурные характеристики растительных масел, не ухудшающиеся при значительных напряжениях сдвига (в отличие от нефтяных масел с вязкостными присадками), позволяют использовать их в гидравлических системах различных машин и механизмов [25,26].

Фирмой "Лубризол" запатентована композиция, содержащая растительное масло и синтетические эстеры. Ее можно применять при изготовлении масел различного назначения, например моторных (в том числе ди-

зельных), трансмиссионных, а также жидкостей для автоматических коробок передач и гидравлических систем и т.д. [25].

Свойства рапсового масла в качестве базового для смазочных, по-видимому, могут быть значительно улучшены за счет селективного гидрирования глицеридов линолевой и линоленовой кислот до олеиновой [28].

Смазочные материалы на основе смесей растительных масел с другими базовыми маслами. Свойства смесей растительных масел с нефтяными обсуждаются в работе [29]. В качестве смазочных масел предлагается использовать смеси растительных масел с их метиловыми эфирами и другими продуктами трансэстерификации [30].

Авторы [25] предлагают смазочные композиции, содержащие растительные масла, различные эстеры в качестве моторных, трансмиссионных масел, масел для двухтактных двигателей, жидкостей для автоматических коробок передач и гидравлических систем.

Обсуждаются [31] смазочные масла различного назначения, содержащие наряду с растительными маслами известные эстерные масла и базовые масла, полученные гидрокрекированием.

В заключение следует отметить, что работы в этой области ведутся активно. Существует мнение, что к 2000 г. потребление смазочных масел на основе рапсового масла и его производных ввиду ужесточения экологического законодательства в развитых странах может достигнуть 15-20 % общего потребления смазочных материалов.

Литература

1. Richter H. J., Knaut J., *Fat.Sci.Technol.*, 1993, **93**, 1.
2. Bartz W. J. *Handbuch der Betriebsstoffe für Kraftfahrzeuge*, Bd.2, Schmierstoffe, Expertverlag 7031, Grafenau l/Württ., 1983.
3. Hubmann A. *Mineralöltechnik*, 1989, **34** (10), 1.
4. Schmid K.H. *Fat. Sci. Technol.*, 1987, **89**, 237.
5. Ihrig H. *Mineralöltechnik*, 1990, **35** (8), 1.
6. Lappalainen E. et al., *Hydraul. Pneum. Mech. Power*, 1984, **30** (358).
7. Bhatia V. K., Alka Chandry et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1990, **69** (1).
8. Bisht R.P.S. et al., *J. of Sci. and Ind. Res.*, 1989, **48** (4).
9. Gottstein T., Grossh W., *Fett. Wiss. Technol.*, 1990, **92** (4).
10. Тюпонников В. Н., *Химия жиров*, Москва, Пищ. пром-ть, 1974.
11. Chimi H. et al., *Rev. fr. corp. gras.*, 1990, **37** (11/12).
12. Klagge P., Sen Gupta A. K., *Fett. Wiss. Technol.*, 1990, **92** (8).
13. Timmermann F., *Ibid*, 1990, **92** (5).
14. El-Savy A. A. et al., *J.Serb.Chem.Soc.*, 1989, **54** (6).

15. Szelag H. et al., *Fett. Wiss. Technol.*, 1990, **92** (8).
16. Schmoltzi M., *Tribol. Schmierungstech.*, 1990, **37** (4), 193.
17. Фукс И. Г., Евдокимов А. Ю., *Хим. технол. топлив и масел*, 1992, (4), 34.
18. Croci C., Senorre M., Townsley C., *Chem. Abstr.*, 1994, **120**, 58 107c.
19. Haenssle P., *Ibid.*, 1993, **119**, 120 726p.
20. Мамедова Б. А., *Азерб. нефт. хоз-во*, 1992, (9), 46.
21. Bush Chr., *Chem. Abstr.*, 1995, **123**, 60735m.
22. Scott W., Mang T., *Ibid.*, 236 884a.
23. Inoe Ch., Shinohgara H. *Ibid.*, 1993, **119**, 274 924p.
24. Shoji Sh., Yoshida T., *Ibid.*, 142 763a.
25. Lange R., Seebauer J., Pat. 5399275 USA, Publ. 18.12.1992.
26. Backe W., Busch C., *Chem. Abstr.*, 1992, **117**, 29 942d.
27. Крахун А. Т., *Трение и износ*, 1991, **12** (5), 930.
28. Савельев С. Р., Носова Н. Е., *Журн. прикл. химии*, 1991, **64** (10), 2190.
29. Kabuya A., Haesen Ch., *Mater. et tech.*, 1995, **83** (1/2), 31.
30. Flinder F., Pat. 2118819 Canada, Publ. 19.09.94.
31. Mang T., *Adv. Prod. Appl. Lube Base Stocks*, Proc. Internat. Symp., 1994, 66.

Поступила в редакцию 8 января 1998 г.

Застосування ріпакової олії у виробництві мастильних матеріалів

Л. О. Главати

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52*

Дана оглядова стаття присвячена можливостям застосування рослинних олій в якості базової сировини для створення екологічно сприятливих мастильних матеріалів. Проаналізовано фізичні і трибологічні властивості цих матеріалів у порівнянні з нафтовими і синтетичними оліями. Розглянуто основні недоліки рослинних олій – термічну і термоокисну нестабільність – і можливі шляхи їх усунення. Наведено приклади дослідження і впровадження екологічних мастильних матеріалів у світовій практиці.

Надійшла до редакції 8 січня 1998 р.

Application of rapeseed oil in the production of lubricants

L.O. Glavati

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Murmanskaya str., Kiev, 253094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Presented review is devoted to vegetable oils application as a base for production of environmentally safe lubricants. Topics discussed include the physical and tribological properties of these materials in comparison with mineral and synthetic oils, main failures of vegetable oils – thermal and thermooxidant instability – as well as the possible ways of their elimination. The ex-amples of research and industrial use of environmentally friendly lubricants in world practice are reviewed.

Received 8 January 1998

Исследование возможности получения детергентных присадок к маслам из рапсового масла

О. Л. Главати, Г. Г. Кравчук, Л. О. Главати

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

В статье представлены результаты работ по синтезу детергентных присадок к моторным маслам, подобных щелочным алкилсалицилатам на основе жирных кислот, которые выделены как из исходного рапсового масла, так и гидрированного. Жирные кислоты взаимодействием с хлористым тионилом превращали в хлорангидриды. Реакцией последних с салициловой кислотой получали эстеры с карбоксильной группой у бензольного кольца, подобной алкилсалицилатам. Полученные соединения превращали в нейтральные соли взаимодействием с гидроксидом кальция, а щелочные – реакцией коллоидного карбоната в присутствии нейтральных солей. На основе исходного рапсового масла получена растворимая в масле присадка со щелочностью 70 мг КОН/г.

Смазочные масла на основе растительного масла типа касторового были известны еще в конце прошлого – начале этого века. Однако позднее они были полностью вытеснены нефтяными маслами. Около 15 последних лет растительные масла снова привлекли внимание исследователей. Это объясняется тем, что они практически полностью биоразлагаются, и их применение соответствует общей тенденции, обусловленной экологическими проблемами, уменьшения потребления ископаемой органики и заменой ее возобновляемым сырьем.

Одними из первых, кто начал внедрять смазочные материалы на основе рапсового масла для двухтактных двигателей бензопил и моторных лодок, были специалисты австрийской фирмы ÖMV [1]. Производство и применение смазочных материалов на основе рапсового масла в 1993 г. описаны в обзоре [2].

Для улучшения свойств рафинированного рапсового масла с целью придания ему свойств, присущих современным нефтяным смазочным маслам, к ним в настоящее время добавляют присадки, разработанные для нефтяных масел. Наиболее важные из них: депрессоры, антиоксиданты, противозадирно-противоизносные (EP), детергенты и дисперсанты. Ввиду того что в современных маслах их содержится до 20 %, они могут значительно снижать экологические преимущества смазочных масел на основе рапсового масла, особенно это относится к моторным маслам. Обязательный компонент последних – высокощелочные детергенты. Поэтому целью работы было выяснить возможность получения этих присадок из рапсового масла.

В связи с тем что наиболее эффективными детергентами считаются щелочные алкилсалицилаты, мы попытались получить из рапсового масла соединения, подобные алкилсалицилатам (см. схему).

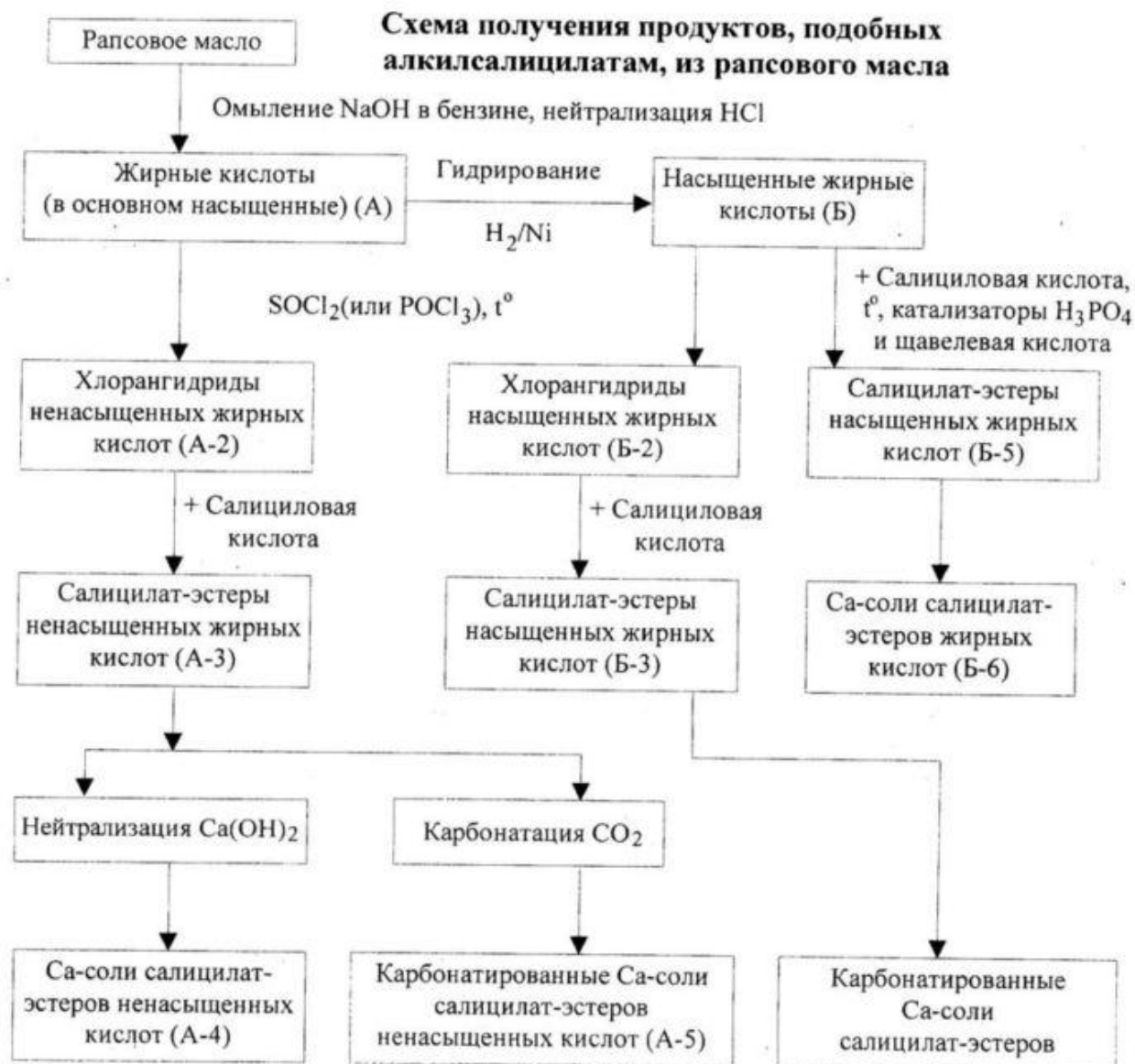
Получение эстеров. Сложные эстеры широко применяются как пластификаторы, присадки и сма-

зочные масла. Для решения поставленной задачи, представленной в схеме, необходимо было в первую очередь синтезировать эстеры салициловой кислоты и жирных кислот (рапсового масла).

Описаны способы получения эстеров [3-6] в присутствии катализаторов – щавелевой, ортофосфорной, серной, *n*-толуолсульфокислоты [3,7-9]. Известен способ получения фениловых эстеров с прямой или разветвленной цепью в присутствии кислых катализаторов и порошка олова [10], галлий-палладиевых катализаторов, обеспечивающий высокий выход и селективность алкилфениловых эстеров бензольного и нафталинового рядов [7]. Эстеры карбоновых кислот получают взаимодействием первичных спиртов с кислотами на стационарном катализаторе – катионите K_2O с азеотропной отгонкой воды [12]. Способ получения смешанных эстеров в присутствии титанового катализатора обеспечивает повышение интенсивности процесса и увеличение выхода продуктов до 96 % [11,12].

Как известно, эстеры используются как смазочные масла [15], а их производные – в качестве присадок к ним [16], пластичным смазкам, смазочно-охлаждающим жидкостям, а также в моторных и промышленных маслах и жидкостях для автоматических трансмиссий.

Экспериментальная часть. В качестве сырья использовали рапсовое масло со следующим составом кислот, % (мас.): миристиновая – 1,0; пальмитиновая – 1,0; стеариновая – 1,0; олеиновая – 29,0; линолевая – 15,0; эруковая – 15,0; йодное число – 101 г/100 г; салициловая кислота: плотность – 1,443 г/см³, $T_{пл}$ – 159 °С. Омылением раствором NaOH с последующей нейтрализацией соляной кислотой из рапсового масла были выделены жирные кислоты (А), одна часть которых подвергалась гидрированию (Б). Кислотное число определяли по ГОСТ 11362-76; эстерное число и число омыления – по ГОСТ 26549-85; йодное число – по

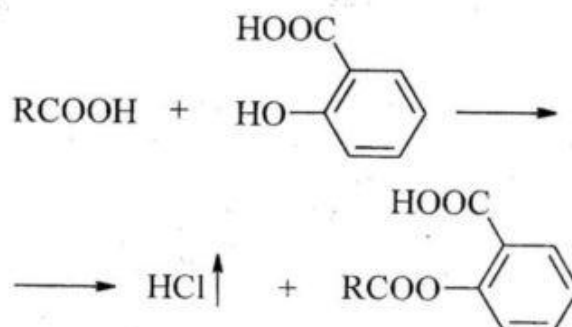


ГОСТ 17823.72; кислотное число кислот А – 184 мг КОН/г, кислот Б – 151 мг КОН/г.

Синтез эстеров салициловой кислоты осуществляли по двум направлениям: через хлорангидриды кислот (А и Б); с использованием катализаторов (H_3PO_4 и щавелевой кислоты) (см. схему). Анализ приведен в таблице.

Опыт 1. Получение хлорангидрида жирных кислот (Б). Расчеты производили в соответствии с методикой [4] по содержанию стеариновой кислоты (Б) и выходу стеарилхлорида. В 3-горлую колбу, снабженную мешалкой, барботером, обратным холодильником, термометром, вносили 29 г кислот Б и 8,3 мл свежеперегнанного хлористого тионила. Реакцию $RCOOH + SOCl_2 \rightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$ проводили при перемешивании в токе азота при температуре 74 °С до окончания выделения хлористого водорода (2 ч). Избыток $SOCl_2$ отгоняли. Продукт жидкий, дымящийся, темного цвета (Б-2).

Опыт 2. Получение эстера (стеарил-о-оксибензойной кислоты) (Б-3) [4]. В колбу помещали 28,8 г хлорангидрида (Б-2) и 16,0 г салициловой кислоты, нагревали до 150 °С при перемешивании в токе азота с одновременной отгонкой воды и соляной кислоты в течение 2,5 ч:



Характеристика продуктов, полученных на основе рапсового масла

Показатель	Продукт						
	Кислоты непредельные (А)	Кислоты предельные (гидрированные) (Б)	Салицилат- эстеры ненасы- щенных жирных кислот (А-3)	Салицилат- эстеры насы- щенных жирных кислот (Б-3)	Салицилат- эстеры насы- щенных жирных кислот (Б-5)	Карбонати- рованный алкилса- лицилат кальция ненасыщенных жирных кислот (А-5)	Карбонати- рованный алкилса- лицилат кальция насыщенных жирных кислот (Б-4)
Кислотное число, мг КОН/г	184	151	156	99,4	128	-	-
Активное вещество, %	92,5	76,3	88,5	79,0	92,0	54,7	-
Эстерное число, мг КОН/г	-	-	163	139	115	-	-
Число омыления, мг КОН/г	-	-	318	239	243	-	-
Щелочное число, мг КОН/г	-	-	-	-	-	76,6	56,4
Йодное число, г/100 г продукта	116	-	90,0	-	-	-	-
Содержание растворителя, % (мас.)	-	-	-	29,8	72,3	-	-

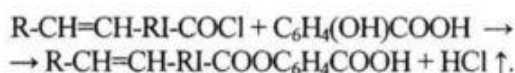
Продукт, разбавленный бензином в соотношении 1:1, обрабатывали 1%-м раствором NaOH, затем промывали водой до нейтральной реакции. Бензиновый раствор фильтровали через стеклянный фильтр Шотта, растворитель отгоняли в вакууме. Выход – 40,3 г; кислотное число – 99 мг KOH/г (79 % активного вещества); число омыления – 239 мг KOH/г.

Опыт 3. Получение кальциевой соли ацилсалициловой кислоты (RCOOC₆H₄COO)₂Ca. Нейтрализацию (Б-3) Ca(OH)₂ проводили в изопропиловом спирте при 70 °С в течение 1 ч. По окончании реакции осадок отделяли центрифугированием, раствор упаривали в вакууме водоструйного насоса. Продукт твердый.

Опыт 4. Получение щелочного ацилсалицилата кальция (из салицилат-эстеров Б-3). Расчет реагентов проводили на щелочность конечного продукта 150 мг KOH/г. Загрузка: 10,7 г Б-3; 3,9 г Ca(OH)₂; 15,6 г масла И-20А; 30 мл толуола; 5 г метанола. В реактор подавали 1,3 г CO₂ при 35-46 °С и разрежении 0,1 атм. Время реакции (поглощения расчетного количества CO₂) 8 мин. Отгоняли воду и метанол, разбавляли продукт реакции толуолом, центрифугировали (3000 об/мин), растворитель отгоняли под вакуумом (60 °С; 0,6 атм). Получаемый продукт гелеобразный.

Опыт 5. Получение эфиров непредельных жирных кислот (А), выделенных из рапсового масла. Хлорангидриды ненасыщенных жирных кислот (А-2) получали по методике, описанной ранее. Для реакции брали 28,2 г (А) и 12 г хлористого тионила.

Опыт 6. Эфиры непредельных жирных кислот (А-3) получали при температуре 150 °С в течение 5 ч (13 г салициловой кислоты и 41 г RCOCl):



Затем их разбавляли толуолом в соотношении 1:1, фильтровали через стеклянный фильтр, продукт промывали горячей водой до нейтральной реакции. Определяли кислотное число, число омыления, йодное число после упаривания толуола в вакууме (150 °С; 0,96 атм). Выход – 37,4 г (жидкого продукта); кислотное число – 156; число омыления – 318; эстерное число – 163 мг KOH/г; йодное число – 90 г/100 г.

Опыт 7. Получение нейтрального алкилсалицилата кальция (А-4) из эстеров ненасыщенных кислот (А-3). Проводили аналогично опыту 3. Загрузка: 5 г А-3; 4 г масла И-20; 0,7 г Ca(OH)₂; 20 мл толуола; 10 мл изопропилового спирта. Выход – 9 г. Щелочное число – 76,6 мг KOH/г (54,7 %). Продукт вязкий, растворимый в бензине.

Опыт 8. Получение эстеров насыщенных кислот (Б) с использованием катализаторов [7] щавелевой кислоты 0,01 % и ортофосфорной 1-2 % (Б-5). В 3-горлую колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, холодильником, барботером и термометром, вносили

0,05 М (14,2 г) насыщенных карбоновых кислот рапсового масла (Б); 7,0 г (0,05 М) салициловой кислоты; 0,05 г (0,05 %) щавелевой кислоты; 0,2 г (1 %) о-фосфорной кислоты. Конденсацию проводили в токе азота при 140 °С в течение 3 ч. Затем прибавляли 30 мл о-ксилола и кипятили 6 ч. Продукт обрабатывали 20 мл толуола и очищали фильтрованием. Толуольный слой промывали горячей водой (1:1), растворители удаляли упариванием на воздушной бане (90-100 °С). Содержание растворителя – 72,3 %, выход Б-5 – 20 г, кислотное число – 128 мг KOH/г; число омыления – 243 мг KOH/г; эстерное число – 115 мг KOH/г.

Опыт 9. Получение нейтрального алкилсалицилата кальция (Б-6) из Б-5 проводили аналогично опыту 7. Щелочное число – 70 мг KOH/г.

Опыт 10. Получение нейтрального алкилсалицилата кальция на основе (А-3) и 20 % стеариновой кислоты (А-5). Загрузка: 3 г А-3; 0,24 г стеариновой кислоты; 0,4 г Ca(OH)₂; 20 г изопропанола; 10 мл толуола. Проводили аналогично опыту 7. Выход – количественный. Щелочное число – 65 мг KOH/г.

Резюме. Синтезированы эстеры жирных кислот, выделенных из рапсового масла и салициловой кислоты двумя путями: через хлорангидриды жирных кислот и конденсацией в присутствии кислых катализаторов.

Ненасыщенные жирные кислоты рапсового масла гидрированием на Ni-катализаторе превращены в насыщенные кислоты, которые превращали в соответствующие эстеры.

Эстеры, независимо от способа получения, имели практически одинаковое качество.

Нейтральные кальциевые соли салицилат-эстеров жирных кислот рапсового масла практически не различаются.

Для получения продуктов с более высокой щелочностью требуется модификация исходного сырья и способов получения, что является предметом дальнейших исследований.

Литература

1. Hubmann A., *Mineraloeltechnik*, 1989, **34** (10), 1.
2. Mang T., *Environmentally friendly biodegradable lube base oils - technical and environmental trends in the European Market // Adv. Prod. Appl. Lube Base Stocks, Proc. Int., Symp.* 1994, 66-80.
3. Bellwood C.R., Pat. 24482472 USA, C.A.T., 1949, 43, 418e.
4. Philip J., Garner and Peter G. Croft-Wite, Pat. 2481307 USA, Publ. 06.09.1949.
5. Passedonet H., Roussos M., Pat. 1175829 France, Publ. 02.04.1959.
6. Козлова В.Ф., Красоткина О.В., Харьков С.Н., А.с. 1680688 СССР, *Бюл. изобрет.*, 1991 (24).
7. Grochowski E., Szelejewski W., Prosciewicz B.P.,

Пат. 146690 ПНР, Опубл. 30.09.1989.

8. Журн. орг. хим., 1990, 26 (2), 436.

9. Behler A., Clasen F., Bunte R., Henkel K.G., Заявка 3821629 ФРГ, Опубл. 28.06.1989.

10. Нахадзима Я., Мацунага Ф. Заявка 63-134-158 Япония, Опубл. 05.12.1989.

11. Беспрозванный М.А., Майорова В.Н., Коломер Г.Г. и др., А.с. 1505925 СССР, Бюл.изобрет., 1989 (33).

12. Blandy C., Cylot B., Guiranvod R.d.o., 6th Int. Symp. Retat. Hom. and Heterbg. Catal., Pisa, 1989, 18.

13. Фукуда С., Кадама Й., Охаси М., Заявка 62-281680 Япония, Опубл. 16.05.1989.

14. Pat. 2925581 USA, Publ. 15.05.1990.

Поступила в редакцию 8 января 1998 г.

Дослідження можливості одержання детергентних присадок до олив з ріпакової олії

О. Л. Главати, Г. Г. Кравчук, Л. О. Главати

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52*

У статті подано результати робіт із синтезу детергентних присадок до моторних олив, подібних лужним алкілсаліцилатам на основі жирних кислот, які виділені як із вихідної ріпакової олії, так і гідрованої. Жирні кислоти взаємодією з хлористим тіонілом перетворювали в хлорангідриди. Реакцією останніх із саліциловою кислотою одержували естери з карбоксильною групою при бензольному кільці, подібної до алкілсаліцилатів. Отримані сполуки перетворювали в нейтральні солі взаємодією з гідроксидом кальцію, а лужні – реакцією колоїдного карбонату в присутності нейтральних солей. На основі вихідної ріпакової олії отримана розчинна в оліві присадка із лужністю 70 мг КОН/г.

Надійшла до редакції 8 січня 1998 р.

Possibilities of obtaining of detergent additives from rapeseed oil

O. L. Glavati, G. G. Kravchuk, L. O. Glavati

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Murmanskaya Str., Kyiv, 253094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The article represents the results of experiments for synthesis of detergent additives similar to alkaline alkylsalicylates on the basis of fatty acids derived from rapeseed oil and hydrogenated rapeseed. The fatty acids by interaction with chloride tionil were transformed into chloranhydrides. By the reaction with salicylic acid esters received that had carboxylic group by benzol ring and are similar to alkylsalicylates. The obtained compound were transformed into neutral salt by interaction with CaOH and alkaline salts by colloid carbonate obtaining reaction at the presence of neutral salts. On the basis of source rapeseed oil is obtained soluble in oil additive having alkalinity number 70 mg KOH/g.

Received January 8, 1998

УДК 661.733:678.744

© 1997

Влияние кислотности фосфатов металлов на их каталитическую активность в реакции конденсации формальдегида с метилацетатом

Л. М. Алексеенко, С. Б. Гриненко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 252039 Киев, пр. Науки, 31. Факс: (044) 265-62-16

Гетерогенно-каталитическая реакция конденсации формальдегида с метилацетатом в метилакрилат исследована на фосфатных катализаторах $(VO)_2P_2O_7$, TiP_2O_7 , $AlPO_4$, $CrPO_4$ и $FePO_4$. Показано, что каталитическая активность коррелирует с кислотными свойствами поверхности катализаторов, измеренными методом программированной термодесорбции аммиака.

Акриловую кислоту обычно получают гетерогенно-каталитическим окислением пропилена. В последнее время изучается возможность получения акриловых мономеров альтернативным способом, позволяющим использовать новые сырьевые источники в промышленном органическом синтезе. Этот способ основан на реакции конденсации формальдегида с уксусной кислотой и ее производными [1-3]:



где R = H, алкил, галоген; R' = H, алкил.

С целью поиска закономерностей подбора катализаторов для этих реакций в настоящей работе нами представлены исследования гетерогенно-каталитической конденсации формальдегида с метилацетатом на фосфатах некоторых металлов и полученные результаты сопоставлены с кислотными свойствами поверхности этих катализаторов.

Методика экспериментов

Приготовление катализаторов. Фосфат ванадила: $(VO)_2P_2O_7$ готовили в органической среде по методике [4]. 72 г пентаоксида ванадия и 84 г щавелевой кислоты суспендировали при перемешивании в 1000 см³ *n*-бутанола. К суспензии добавляли 52 см³ 85%-й H_3PO_4 , смесь кипятили 6 ч при интенсивном перемешивании с обратным холодильником. После этого бутанол отгоняли, оставшуюся массу сушили в вакуумном шкафу при температуре 523 К в течение 8 ч.

Остальные фосфаты (TiP_2O_7 , $AlPO_4$, $CrPO_4$ и $FePO_4$) готовили из водных растворов [5] путем добавления к раствору хлорида (Ti, Al, Cr) или нитрата (Fe) при перемешивании необходимого стехиометрического количества 85%-го раствора ортофосфорной кислоты. К получившейся суспензии добавляли 10%-й раствор NH_4OH , доводя ее до pH 6. После этого суспензию перемешивали еще в течение 1 ч, промывали дистилли-

рованной водой от ионов Cl^- или NO_3^- отфильтровывали, высушивали при 373 К на протяжении 20 ч и прокаливали 5 ч при 773 К. Например, для получения фосфата титана к 300 см³ 0,5 М раствора $TiCl_4$ в 10%-й HCl при перемешивании добавляли 20 см³ 85%-й H_3PO_4 и 10%-м раствором NH_4OH доводили до pH 6. После 1 ч перемешивания, отмывки декантацией от ионов Cl^- и фильтрования осадок высушивали и прокаливали, как указано выше.

Исследование катализаторов. Удельную поверхность катализаторов определяли по тепловой десорбции аргона, адсорбированного испытуемым образцом при температуре жидкого азота из потока смеси гелия с аргоном. Кислотные свойства поверхности катализаторов определяли методом программированной термодесорбции аммиака [6]. В установке для программированной термодесорбции измеряли количество аммиака, адсорбированного при температуре 308 К. Это количество аммиака, отнесенное к единице поверхности образца (А, мг-экв. NH_4/m^2), принимали за меру общей кислотности. Количество аммиака, выделяющееся при программированном нагреве катализатора до 773 К со скоростью повышения температуры 8 град/мин (В, мг-экв. NH_4/m^2), принимали мерой слабой кислотности. Сильную кислотность (С, мг-экв. NH_4/m^2) определяли по разности между общей и слабой кислотностями: $C = A - B$. Характеристики синтезированных нами катализаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Кислотность, ·10 ² , мг-экв. NH_4/m^2		
		А	В	С
Фосфат ванадила	17	6,07	0,49	5,58
Фосфат хрома	16	4,46	1,83	2,63
Фосфат титана	165	1,43	0,45	0,98
Фосфат алюминия	144	1,03	0,49	0,54
Фосфат железа	79	1,43	1,12	0,31

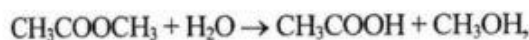
Каталитические опыты. Опыты проводили в прочной каталитической установке при температурах 580-680 К и времени контакта 4,6-5,0 с. В стеклянный реактор длиной 200 мм и диаметром 18 мм загружали 10 см³ катализатора в виде зерен 0,25-0,5 мм. Исходная газообразная смесь содержала, %(об.): MeOAc – 20; CH₂O – 5,2; MeOH – 1,4; H₂O – 13,5 и N₂ в качестве газа-разбавителя – 59,9. Каталитическую реакцию проводили в течение 30 мин. Продукты собирали в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном. Перед следующим опытом катализатор регенерировали продувкой воздухом при температуре 723 К в течение 1 ч.

Продукты анализировали газохроматографическим методом на приборе ЛХМ-8 МД-5. Стеклянная колонка длиной 2 м и диаметром 4 мм была заполнена полисорбом-1. Детектор – катарометр, скорость потока газа-носителя гелия – 25 см³/мин. Анализ проводили при программированном подъеме температуры от 418 до 478 К со скоростью 4 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Конверсия метилацетата и селективность образования продуктов в расчете на прореагировавший метилацетат при разных температурах на указанных катализаторах представлены в табл. 2.

В продуктах реакции кроме метилакрилата обнаружено значительное количество уксусной и акриловой кислот. Уксусная кислота образуется, очевидно, в результате гидролитического разложения метилацетата:



акриловая кислота – либо в результате конденсации формальдегида с образовавшейся уксусной кислотой, или вследствие гидролиза метилакрилата, полученного из метилацетата.

Наибольшее количество целевых продуктов, т. е. метилакрилата и акриловой кислоты, образуется на фосфатах титана и ванадила (табл. 2). Оба этих катализатора обеспечивают практически одинаковую конверсию метилакрилата, однако на фосфате ванадила образуется значительно меньше уксусной кислоты, чем на фосфате титана. На всех остальных катализаторах образование уксусной кислоты – преобладающая реакция.

Исходя из приведенных в табл. 2 данных можно сделать вывод, что исследованные катализаторы по конверсии метилацетата и по суммарной селективности образования метилакрилата и акриловой кислоты располагаются в ряду:

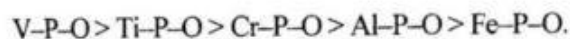


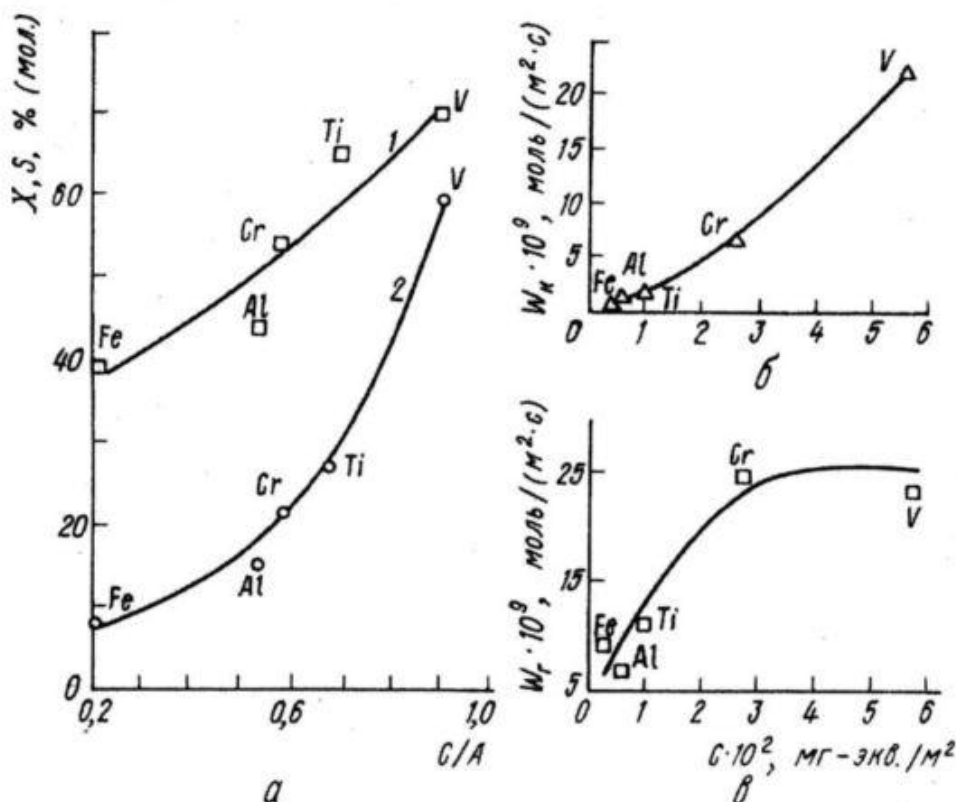
Таблица 2. Зависимость конверсии метилацетата и селективностей образования метилакрилата, акриловой кислоты и уксусной кислоты от температуры на фосфатах металлов

Температура, К	Конверсия метилацетата, %	Селективность образования, %		
		MeOAc	HOAc	HOAc
V-P-O				
580	60,0	11,0	7,0	61,0
600	64,0	17,0	22,0	49,0
620	68,0	21,0	36,0	40,0
640	72,5	20,5	41,0	31,0
660	77,0	18,0	37,0	25,5
680	83,0	9,0	28,5	20,5
Ti-P-O				
578	44,0	14,0	2,5	60,0
600	52,5	19,0	10,5	69,5
620	65,5	16,5	9,0	73,0
640	66,0	9,0	5,5	79,0
660	73,0	3,5	4,0	68,0
680	81,0	2,5	1,5	54,0
Cr-P-O				
580	50,0	3,8	0,1	51,0
600	51,5	6,3	1,9	52,0
620	54,5	8,0	3,0	52,0
640	58,0	10,1	4,0	51,0
660	64,0	10,0	5,0	46,5
680	73,0	8,0	4,4	38,0
Al-P-O				
580	30,5	4,8	1,4	86,0
600	30,8	7,9	1,9	78,5
620	44,0	9,3	1,5	71,0
640	48,5	7,8	1,0	64,0
660	54,0	4,4	0,7	55,5
680	58,0	1,3	0,2	46,5
Fe-P-O				
580	24,5	1,5	0,0	68,0
600	31,5	5,3	0,0	62,5
620	38,0	7,4	0,3	58,5
640	45,5	7,2	1,0	54,5
660	52,0	6,8	1,9	50,0
680	53,0	6,5	2,8	48,0

Примечание. MeOAc – метилакрилат, HOAc – уксусная кислота, HOAc – акриловая кислота.

Гидролиз эфира и конденсация являются реакциями кислотного-основного катализа. Поэтому мы сопоставили полученные результаты каталитических опытов с кислотными свойствами исследованных катализаторов. Действительно, как видно из рисунка а, конверсия метилацетата и суммарная селективность образования метилакрилата и акриловой кислоты коррелируют с отношением сильной кислотности к общей кислотности (C/A) соответствующих катализаторов.

Для более объективного анализа зависимости каталитической активности исследованных катализаторов от кислотности их поверхности нами были рассчитаны



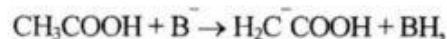
Влияние кислотных свойств поверхности катализаторов на их каталитические характеристики в реакции взаимодействия формальдегида с метилацетатом ($T = 620 \text{ K}$, $\tau = 5 \text{ c}$, исходная реакционная смесь с молярным соотношением компонентов $\text{MeOAc}:\text{CH}_2\text{O}:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2 = 0,2:0,05:0,015:0,135:0,6$): *a* – зависимость конверсии метилацетата (1) и суммарной селективности образования метилакрилата и акриловой кислоты (2) от отношения сильной кислотности к общей кислотности поверхности катализаторов; *b* – зависимость удельной производительности катализаторов по продуктам конденсации ($\text{HOAc} + \text{MeOAc}$) от сильной кислотности; *v* – зависимость удельной производительности катализаторов по продуктам гидролиза ($\text{HOAc} + \text{HOAc}$) от сильной кислотности

производительности образования продуктов в расчете на единицу поверхности катализатора за единицу времени, моль/(м²·с). Такое уточнение было необходимо потому, что исследованные катализаторы имели большие различия в их удельной поверхности. На рисунке *b* показано, что удельная суммарная производительность по продуктам конденсации увеличивается с возрастанием сильной кислотности катализатора. Удельная производительность по сумме продуктов гидролиза, т. е. уксусной и акриловой кислот (рисунк *v*), повышается при увеличении сильной кислотности до 0,03 мг-экв./м² и при дальнейшем ее росте остается практически постоянной.

Зависимость каталитической активности в реакции конденсации формальдегида с пропионовой кислотой в метакриловую кислоту от кислотных свойств катализатора представлена в работе [7].

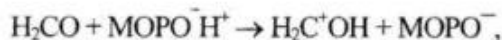
Известно, что жидкофазная реакция альдольной конденсации катализируется основаниями. Так, в синтезе цианакриловых эфиров [8] из формальдегида и эфиров циануксусной кислоты в качестве катализаторов используют органические основания, такие, как пиридин или пиперидин. Исследовалась [3] гетерогенно-каталитическая конденсация уксусной кислоты с фор-

мальдегидом на алюмосиликатном катализаторе с ионами Ca^{2+} , нанесенными путем ионного обмена. Авторами высказано предположение, что газофазная гетерогенно-каталитическая альдольная конденсация, как и гомогенная жидкофазная каталитическая реакция, осуществляется по механизму основного катализа через отрыв протона от молекулы кислоты в α -положении к карбоксильной группе основным центром поверхности катализатора:



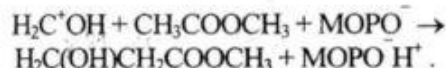
и дальнейшее присоединение к α -атому углерода в молекуле кислоты молекулы формальдегида.

Обнаруженная нами и в работе [7] зависимость каталитической активности в образовании акрилатов от кислотных свойств катализаторов дает основание предположить, что эта реакция стимулируется переносом протона от кислотного центра поверхности к адсорбированной молекуле формальдегида:

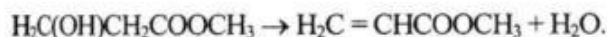


которая затем замещает атом водорода в метильной

группе, находящейся в α -положении по отношению к карбоксильной группе молекулы метилацетата, регенерируя при этом кислотный центр катализатора:



Образовавшийся эфир оксикислоты дегидратируется затем в метилакрилат:



Таким образом, нами показано, что гетерогенно-каталитическая газофазная реакция конденсации метилацетата с формальдегидом в метилакрилат определяется кислотными свойствами катализатора.

Литература

1. Белоусов В. М., Гриненко С. Б., Алексеенко Л. М., *Катализ и катализаторы*, 1990, вып. 27, 44.
2. Ai M., *Proceeding of the 9th International Congress on catalysis*, Ottawa, Canada, 1988, 1562.
3. Vitcha J. F., Sims V. A., *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1966, 5 (1), 50.
4. Zazhigalov V. A., Komashko G. A., Pyatnitskaya A. I., Belousov V. M., Stoch J., Haber J., *Preparation of catalysts*, Amsterdam, Elsevier, 1991.
5. Амфлетт Ч., *Неорганические иониты*, Москва, Мир.
6. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир.
7. Ai M., *J. Catal.*, 1990, 5 (2), 293.
8. Коршак В. В., *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*, 1969, 14 (1), 51.

Поступила в редакцию 11 ноября 1996 г.

Вплив кислотності фосфатів металів на їх каталітичну активність у реакції конденсації формальдегіду з метилацетатом

Л. М. Алексеенко, С. Б. Гриненко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
Україна, 252039 Київ, пр. Науки, 31. Факс: (044) 265-62-16

Гетерогенно-каталітичну реакцію конденсації формальдегіду з метилацетатом у метилакрилат досліджено на фосфатних катализаторах $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, TiP_2O_7 , AlPO_4 , CrPO_4 та FePO_4 . Показано, що каталітична активність корелює з кислотними властивостями поверхні катализаторів, які вимірювались методом програмованої термодесорбції аміаку.

Надійшла до редакції 11 листопада 1996 р.

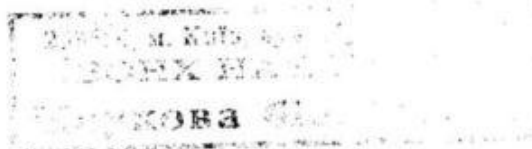
Effect of acidity of the metal phosphates on their catalytic activity in the reaction of formaldehyde with methyl acetate condensation

L. M. Alekseenko, S. B. Grinenko

L. V. Piszarzhewsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine,
31, Nauki Pr., Kyiv, Ukraine, 253039, Fax.: (044) 265-62-16

The gas phase heterogeneous catalytic condensation reaction of formaldehyde with methyl acetate to methyl acrylate was investigated on phosphate catalysts $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, TiP_2O_7 , AlPO_4 , CrPO_4 and FePO_4 . It has been shown that catalytic activity was correlated with acidic properties, which were measured by the programmed thermodesorption of ammonia method.

Received November 11, 1996



УДК 665: 765-404.038.5

© 1997

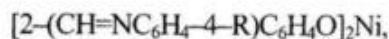
Противоизносные свойства комплексов металлов: электронные свойства заместителей в лиганде

В. В. Суховеев, О. В. Москаленко, В. С. Пилявский, Г. А. Ковтун

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Противоизносные свойства металлокомплексных присадок общей формулы $[2-(\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-4\text{-R})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_2\text{Ni}$ в синтетическом смазочном масле на основе эфиров пентаэритрита в зависимости от природы заместителя в иминной компоненте лиганда R изменяются (при 20 °С) в ряду $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CF}_3 > \text{Cl} > \text{H} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{OC}_6\text{H}_5$, который совпадает с рядом уменьшения электронно-донорных свойств заместителей R, характеризуемых константами Гаммета (σ).

Хелатные комплексы переходных металлов (ML_m) широко исследуются в качестве перспективных противоизносных присадок к нефтепродуктам [1]. В продолжение систематического изучения механизма противоизносного действия ML_m [2,3] нами исследовано влияние электронных свойств заместителей в иминной компоненте салицилальдоксимата никеля общей формулы



где R – NO_2 , CN, CF_3 , Cl, H, C_6H_5 , CH_3 , OCH_3 , OC_6H_5 , на их противоизносные свойства в базовом синтетическом масле на основе эфира пентаэритрита и монокарбоновых кислот фракции $\text{C}_7\text{-C}_9$.

Перечисленные комплексы никеля получали взаимодействием соответствующих лигандов с ацетатом никеля в этаноле по методике [4]. Элементный анализ (C, H, N, Ni) и ИК-спектры в области 1680-1500 cm^{-1} соответствуют указанной выше формуле. Образец смазочного масла имел следующие характеристики: вязкость – 66 (20 °С), 18 (50 °С) и 5,4 mm^2/s (100 °С); температура вспышки – 253 °С; плотность – 995 kg/m^3 . Противоизносные свойства комплексов никеля исследовали при 20 °С на четырехшариковой машине трения. Эффективность противоизносного действия присадок определяли по величине диаметров пятен износа стальных шаров (сталь ШХ-15) трибометра ($D_{\text{из}}$, мм) при начальной концентрации $(5,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полученные результаты обобщены в таблице.

Из данных таблицы следует, что эффективность противоизносного действия присадок изменяется в ряду заместителей R:



Этот ряд совпадает с рядом уменьшения электронно-донорных свойств заместителей, характеризуемых константами Гаммета σ [5] (см. таблицу).

Противоизносные свойства присадок $[2-(\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-4\text{-R})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_2\text{Ni}$ в базовом смазочном масле на основе эфиров пентаэритрита и монокарбоновых кислот фракции $\text{C}_7\text{-C}_9$ ($D_{\text{из}}$), а также константы Гаммета

R	$D_{\text{из}}$, мм (20 °С)	Σ [5]
NO_2	0,39	0,660
CN	0,42	0,460
CF_3	0,45	0,450
Cl	0,51	0,227
H	0,66	0
C_6H_5	0,75	-0,010
CH_3	0,80	-0,170
OCH_3	0,90	-0,286
OC_6H_5	0,93	-0,320

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что на противоизносные свойства металлокомплексных присадок влияют не только природа центрального атома [3] и пространственное строение лигандного окружения [2], а и электронные свойства заместителей, сопряженно связанных с центральным атомом.

Литература

- Ковтун Г. А., Моисеев И. И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1994.
- Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А., *Катализ и нефтехимия*, 1995, (1), 25.
- Ковтун Г. А., Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С., *Там же*, 1995, (2), 35.
- Виколова Н. Г., Дисс. ... канд.хим.наук, МГУ, Москва, 1974.

Поступила в редакцию 27 января 1997 г.

Протизношувальні властивості комплексів металів: електронні властивості замісників у ліганді

В. В. Суховєєв, О. В. Москаленко, В. С. Пілявський, Г. О. Ковтун

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044)573-25-52*

Протизношувальні властивості металокомплексних присадок загальної формули $[2-(\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-4-\text{R})-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_2\text{Ni}$ в синтетичному мастилі на основі ефірів пентаеритриту залежно від природи замісника в імінній компоненті ліганду R змінюються (при 20 °C) у ряду: $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CF}_3 > \text{Cl} > \text{H} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{OC}_6\text{H}_5$, що співпадає з рядом зменшення електронно-донорних властивостей замісників R, що характеризуються константами Гаммета (σ).

Надійшла до редакції 27 січня 1997 р.

Antiwear properties of metal-complex: electroned properties substituents of ligands

V. V. Sukhoveev, O. V. Moskalenko, V. S. Pilavsky, G. A. Kovtun

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 253094 Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Antiwear properties of metal-complex additives of general formula $[2-(\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-4-\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_2\text{Ni}$ in syntactic lubricants on the basis ethers pentaeritrit in the dependence of the nature of substituents in the imines group of R ligands change (20 °C) in the range: $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CF}_3 > \text{Cl} > \text{H} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{OC}_6\text{H}_5$, that coincides with the range of decreasing electron-donor properties of R substituents, of Gammeat constans characterize.

Received January 27, 1997

Механізм антиокиснювальної дії металокомплексних сполук на основі сульфоландитіокарбамінової кислоти

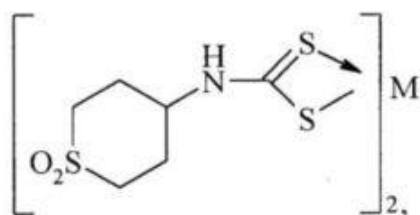
В. В. Суховсєв, Г. О. Ковтун, С. Г. Сенченко, Г. Г. Сенченко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52

Досліджено механізм антиокиснювальної дії сульфоланіл-3-дитіокарбамідатів кобальту, міді, цинку, кадмію та олова при окисненні модельної системи циклогексиламіну (75 °С, ініціатор – азобісізобутиронітрил). Встановлено, що механізм багаторазового обриву ланцюгів комплексами перехідних металів (Cu, Co) включає почергові одноелектронні окисно-відновні перетворення металу валентними формами центрального атому металокомплексу та пероксильними радикалами $>C(OO\cdot)NH_2$. У разі використання комплексів неперехідних металів (Zn, Cd, Sn) відбуваються гомолітичне заміщення координованого ліганду α -пероксильними радикалами та почергові окисно-відновні реакції за участю пероксильних радикалів $>C(OO\cdot)NH_2$ з радикалом $L\cdot$ та його продуктами LH.

Комплекси перехідних металів (ML_n) ефективно гальмують процеси окиснення органічних сполук [1].

З метою подальшого вивчення механізму антиокиснювальної дії ML_n нами досліджена кінетика окиснення циклогексиламіну (ЦГА) у присутності комплексів металів загальної формули:



де M – Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) [2].

Аліфатичні аміни як моделі зручні тим, що в них добре розчиняються комплекси металів, а радикально-ланцюговий механізм їх окиснення ідентичний механізму окиснення відомих органічних сполук (включаючи і досліджувані при стабілізації окиснення мастила) [1].

Нами показано, що при введенні в ЦГА, який окиснюється (75 °С, ініціатор – азобісізобутиронітрил, методика [1]), металокомплексів гальмується окиснення (рис. 1).

Для комплексів, які містять як центральний атом іон металу, здатний до одноелектронних перетворень (Cu, Co), характерні дуже великі періоди гальмування τ_2 . Вони більш ніж у 100 разів перевищують такі, розраховані виходячи з припущення, що досліджувані комплекси одноразово (стехіометрично) використовуються в реакціях з носіями ланцюгів окиснення: $\tau = |ML_2| / W_i$, де W_i – швидкість ініціювання ланцюгів окиснення.

Так, при окисненні ЦГА у присутності комплексу міді ($[CuL_2] = 4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) за 30 хв, коли поглинання кисню уповільнено у 8 разів (рис. 1), експеримен-

тально одержано брутто-стехіометричний коефіцієнт інгібування $f = \tau_2 / \tau = 3272$. Для комплексу кобальту становить 1690.

Ці дані свідчать, що $f \gg 1$, а тому кожна молекула досліджуваних комплексів міді та кобальту багаторазово (каталітично) бере участь в обриві ланцюгів окиснення ЦГА.

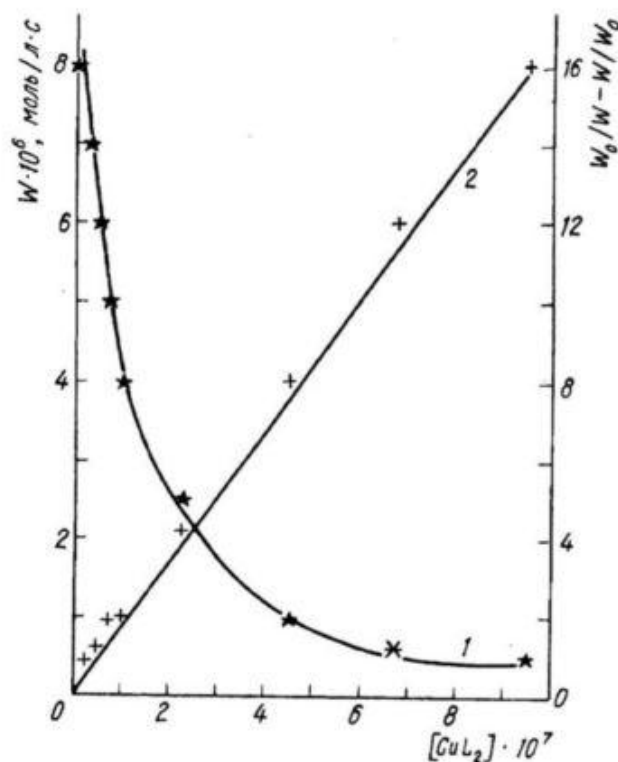


Рис.1. Залежність швидкості окиснення ЦГА (1) та параметра $W_d/W - W/W_0$ (2) від початкової концентрації комплексу CuL_2 при 75 °С і $W_i = 8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л · с

У процесі інгібованого окиснення центральний атом комплексу здійснює, мабуть, одноелектронні перетворення $M^{n+1} \rightleftharpoons M^n$. Вони доведені на прикладі

окиснення комплексу CuL_2 методом ЕПР (спектрометр РЕ-1307, внутрішній стандарт дифенілпікрілгідрозид – ДФПГ) (рис. 2).

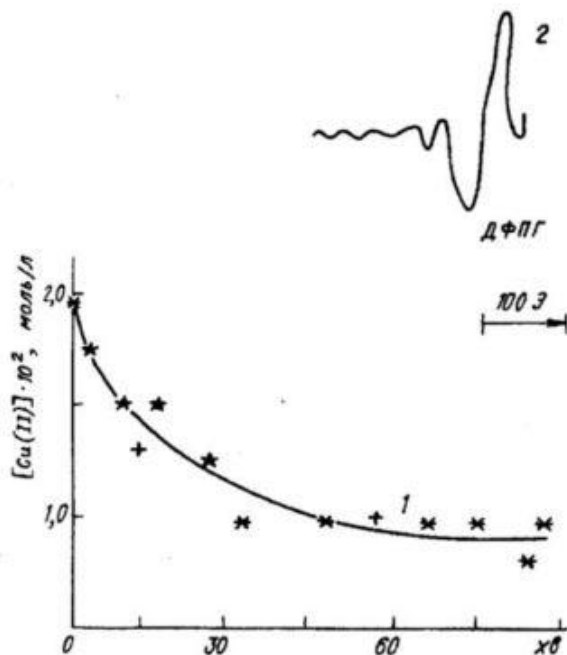


Рис. 2. 1 – Використання CuL_2 при інгібованому окисненні ЦГА: 72,5 °С, $W_i = 2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с та $P_{\text{O}_2} = 1,0$ (*), 0,31 (+); 2 – спектр ЕПР комплексу міді в ЦГА при 60 °С

Як впливає з цього рисунку, центральний атом Cu (II) відновлюється одноелектронним шляхом до Cu (I) у процесі інгібованого окиснення, прагнучи до свого рівноважного значення:

$$[\text{Cu}(\text{II})] / [\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0,9/2,0 = 0,45.$$

Для отримання відомостей про реакції, що відповідають за багаторазовий обрив ланцюгів окиснення, нами досліджено кінетичні закономірності інгібованого окиснення. Встановлено, що швидкість окиснення (W) обернено пропорційна початковим концентраціям CuL_2 (рис. 1), прямо пропорційна швидкості ініціювання W_i (рис. 3) та початковій концентрації ЦГА (рис. 4), тобто підкоряється рівнянню

$$W = \text{const} [\text{ЦГА}] W_i / [\text{CuL}_2]. \quad (1)$$

Це рівняння може справджуватись, якщо в обриві ланцюгів рівною мірою беруть участь як пероксильні ($\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OO}\cdot)\text{NH}_2$), так і алкільні ($\text{C}_6\text{H}_{11}(\cdot)\text{NH}_2$) радикали. Але незалежність W від парціального тиску кисню P_{O_2} (рис. 5), що спостерігається, є кінетичним тестом участі у каталітичному обриві ланцюгів тільки амінопероксильних радикалів.

З урахуванням літературних даних [1] механізм каталітичного обриву ланцюгів окиснення ЦГА досліджуваними комплексами міді (II) і кобальту (II) можна

описати реакціями, що чергуються:

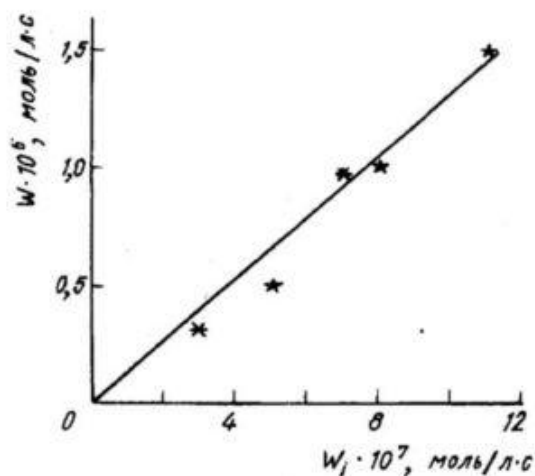
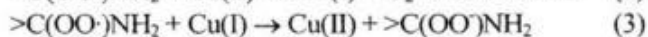
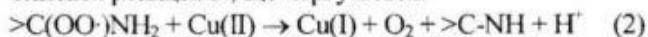


Рис. 3. Залежність швидкості інгібованого окиснення ЦГА від швидкості ініціювання при 75 °С і $[\text{CuL}_2]_0 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л

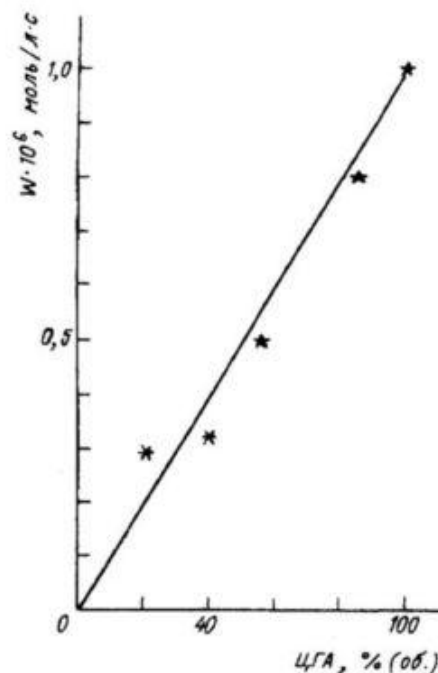


Рис.4. Залежність швидкості інгібованого окиснення ЦГА від його початкової концентрації (розчинник *o*-дихлорбензол) при 75 °С, $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с та $[\text{CuL}_2] = 4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л

Відомо, що швидкість неінгібованого окиснення ЦГА підкоряється рівнянню [1]:

$$W_0 = k_2 | \text{ROO}\cdot | | \text{RH} |, \quad (4)$$

де RH – символ молекули ЦГА, яка окиснюється.

Вираховуючи рівняння (4) разом з рівнянням (5):

$$k_6 [\text{ROO}\cdot]^2 + 2k [\text{ROO}\cdot] [\text{ML}_2] - W_i = 0, \quad (5)$$

яке впливає з фундаментальної умови стаціонарності концентрації вільних радикалів, одержимо співвідношення (6):

$$W_0/W - W/W_0 = 2k [\text{ML}_2]_0 / (W_i k_6)^{1/2}, \quad (6)$$

яке пов'язує швидкість окиснення (W_0 , W) зі змінними параметрами дослід [1].

З даних залежності параметра $W_0/W - W/W_0$ від початкових концентрацій комплексу (рис. 1) отримано константи швидкості $k = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^7$ (CuL_2) і $(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$ (CoL_2).

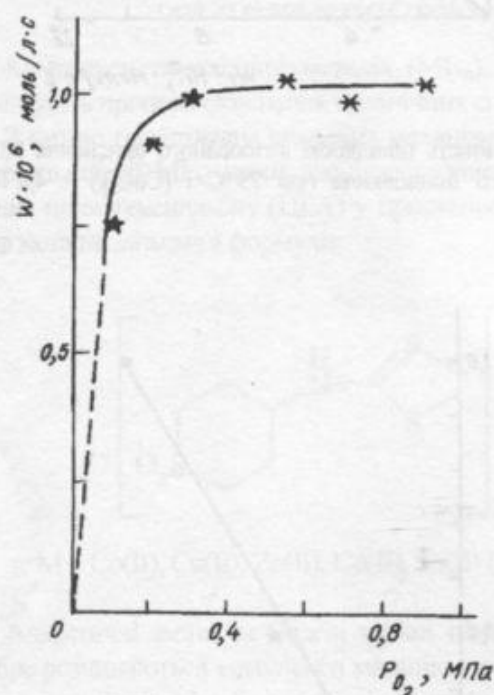


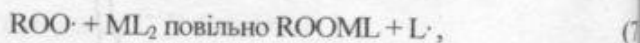
Рис.5. Залежність швидкості інгібованого окиснення ЦГА від парціального тиску кисню при 75 °С, $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с та $[\text{CuL}_2] = 4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л

Для порівняння зазначимо, що константи швидкості обриву ланцюгів окиснення ЦГА промисловим стабілізатором іонолом значно нижчі ($k = 1,8 \cdot 10^4$ л/моль·с (75 °С) [1]), ніж такі для досліджуваних комплексів металів.

Сполуки неперехідних металів (Zn, Cd, Sn) також багаторазово обривають ланцюги окиснення. Проте виміряні бруто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів (f) порівняно низькі і не перевищують 9 (75 °С): для Sn $f = 8,5 \pm 0,4$; Cd $6,1 \pm 0,3$; Zn $5,4 \pm 0,3$.

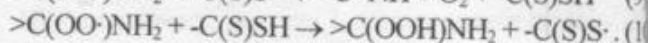
Пояснення цих результатів полягає, мабуть, у тому, що центральний атом їх комплексів не здатний до одноелектронних перетворень з пероксильними радика-

лами ($M^{n+1} \neq M^n$), а обрив ланцюгів окиснення ЦГА що спостерігається, реалізується за іншим механізмом – гомолітичному заміщенню координованих ліганд пероксильними радикалами (цей механізм достатньо повно описаний в літературі [1]):



Але відповідно до схем (7), (8) коефіцієнт f не повинен бути більшим за одиницю. Ми ж спостерігали $f = 5,4 - 8,5$. Ці дані свідчать, що або тіурамдисульфід L_2 що утворюється, або радикал $\text{L}\cdot$ може брати участь надстехіометричному обриві ланцюгів окиснення.

Досліди з використанням N,N-діетилтіурамдисульфиду довели, що ця сполука не виявляє інгібуючих властивостей. Можливо, що додатковим шляхом інгібування окиснення ЦГА є проходження нових окисно-відновних реакцій:



Але для доказів проходження реакцій (9) і (10) потрібні додаткові дослідження.

З використанням рівняння (6) було виміряно константи швидкості k , які характеризують реакційну здатність пероксильних радикалів з досліджуваними комплексами металів (75 °С): Zn – $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$, Cd – $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$ і Sn – $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$ л/моль·с.

Таким чином, досліджувані сполуки перехідних металів (Co, Cu) каталітично обривають ланцюги окиснення ЦГА. Механізм багаторазового обриву ланцюгів включає чергові одноелектронні окисно-відновні перетворення між валентними формами центрального атома металокомплексу і пероксильними радикалами $>\text{C}(\text{OO}\cdot)\text{NH}_2$.

Механізм багаторазового обриву ланцюгів комплексами неперехідних металів (Zn, Cd, Sn) полягає у гомолітичному заміщенні координованого ліганду L пероксильним радикалом і, мабуть, чергових окисно-відновних реакцій за участю пероксильних радикалів $\text{C}(\text{OO}\cdot)$ з радикалом $\text{L}\cdot$ і його продуктом LH .

Література

1. Ковтун Г. А., Моисеев И. И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
2. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. А., Пархоменко П. И., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, вып. 44, 72.

Механизм антиокислительного действия металлокомплексных соединений на основе сульфоландитиокарбаминовой кислоты

В. В. Суховеев, Г. А. Ковтун, С. Г. Сенченко, Г. Г. Сенченко

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Исследован механизм антиокислительного действия сульфоланил-3-дитиокарбамидатов кобальта, меди, цинка, кадмия и олова при окислении модельной системы циклогексиламина (75 °С, инициатор – азобисизобутиронитрил). Установлено, что механизм многократного обрыва цепей окисления комплексами переходных металлов (Cu, Co) включает поочередные одноэлектронные окислительно-восстановительные превращения металла валентными формами центрального атома металлокомплекса и пероксильными радикалами $>C(OO)NH_2$. В случае использования комплексов непереходных металлов (Zn, Cd, Sn) происходят гомолитическое замещение координированного лиганда α -пероксильными радикалами и поочередные окислительно-восстановительные реакции с участием пероксильных радикалов $>C(OO)NH_2$ с радикалом L· и его продуктами LH.

Поступила в редакцию 27 января 1997 г.

Mechanism of the antioxidative action of metal complexes on the basis tetrahydrothiophene-1,1-dioxidedithiocarbaminacid

V. V. Sukhoveev, G. A. Kovtun, S. G. Senchenko, G. G. Senchenko

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 253094 Ukraine, Fax : (044) 573-25-52

Investigated mechanism of the antioxidative action of 1,1-dioxothiolanil-3-dithiocarbamidates of cobalt, copper, zinc, cadmium and tin under oxidation of model system of cyclohexylamine (CHO) (75 °C, initiator – azobisisobutyronitril). It was established that mechanism of the repeated chain breaking by the transition metal complexes (Cu, Co) includes interchanged oneelectron oxido-reduced transformation of the metal by the valence formes of the central atom of the metal complexe and peroxide radical $>C(OO)NH_2$. In the case of usage of the notransition metal complexes (Zn, Cd, Sn) homologous substitution of the coordinate ligand is done by peroxide radical and interchanged oxido-reduced reactions is done with the participation of peroxide radicals $>C(OO)NH_2$ with radical L· and its product LH.

Received January 27, 1997

Антиокислительная эффективность бис[N-(сульфолан-3-ил-) аминоацетатов] металлов в составе пластичной смазки

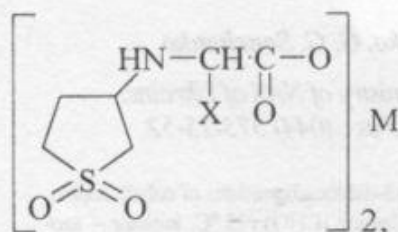
В. В. Суховеев, Г. А. Ковтун, Е. В. Швыдко, Г. Ф. Пустарнакова, С. Г. Сенченко

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Приведены результаты оценки антиокислительной эффективности бис[N-(сульфолан-3-ил-) аминоацетатов] металлов (Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Ni, Sn) и [RNHCH(X)C(O)O]₂Cu (R=сульфолан-3-ил-, X = *изо*-C₃H₇ (I), CH₂CH(CH₃)₂ (II)) в составе базовой пластичной смазки на основе эстеров пентаэритрита, загущенных комплексным кальциевым мылом. Показано, что период индукции поглощения кислорода изменяется в следующем ряду металлов комплексов ML₂: Cu > Sn > Mn > Co > Ni, и заместителей X в комплексах CuL₂: H > *изо*-C₃H₇ > CH₂CH(CH₃)₂ (180 °C).

Бис[N-(сульфолан-3-ил-)аминоацетаты] металлов (M = Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Ni, Sn) являются эффективными акцепторами пероксильных радикалов [1, 2].

С целью поиска антиокислительных присадок к смазочным материалам нами оценена антиокислительная эффективность N-сульфоланиламиноацетатов общей формулы:



где X = H, M = Cu, Mn, Co, Fe, Zn, Ni, Sn; X = *изо*-C₃H₇, M = Cu; X = CH₂CH(CH₃)₂, M = Cu.

Перечисленные выше комплексы металлов получены согласно методикам [3, 4]. Элементный анализ (C, H, N, M), рентгеноэлектронные и ИК-спектры соединений соответствуют формуле ML₂.

Антиокислительные свойства комплексов ML₂ исследованы в составе базовой пластичной смазки на основе эстеров пентаэритрита и фракции СЖК C₅-C₉, загущенных кальциевым мылом 12-оксистеариновой кислоты и ацетатом кальция, взятых в мольном соотношении 1:1. Содержание комплексного кальциевого мыла составляет 14,5 %(мас.). Базовая пластичная смазка имеет следующие характеристики: температура каплепадения – 238 ± 2 °C; коллоидная стабильность – 4,8 ± 0,3 %; предел прочности на сдвиг – (3,7 ± 2) · 10² Па (50 °C).

Образцы смазок готовили путем двухразового пропускания компонентов (присадка – базовая смазка) через лабораторный шнековый микрогомогенизатор (60-70 °C).

Антиокислительные свойства комплексов ML₂ оце-

нивали по периоду индукции на кинетической кривой поглощения 8 · 10⁻² моль/кг кислорода при 180 °C (τ, мин) и их начальных концентрациях 0,3-2,0 %(мас.) согласно [5].

В качестве тест-присадки испытывали 4,4'-диоктилдифениламин – известную антиокислительную присадку к пластичным смазкам [5]. Результаты исследований приведены в таблице.

Антиокислительная эффективность N-сульфоланиламиноацетатов металлов в составе базовой пластичной смазки на основе эстеров пентаэритрита при 180 °C

Присадка	Концентрация присадки, %(мас.)	Антиокислительная эффективность
		τ, мин
Без присадки	0,0	12 ± 3
ДАТ	0,3	15 ± 3
ДАТ	1,0	49 ± 3
ДАТ	2,0	68 ± 4
MnL ₂ (X=H)	2,0	72 ± 4
CuL ₂ (X=H)	2,0	83 ± 3
CoL ₂ (X=H)	2,0	60 ± 4
FeL ₂ (X=H)	2,0	41 ± 3
ZnL ₂ (X=H)	2,0	10 ± 2
NiL ₂ (X=H)	2,0	52 ± 2
SnL ₂ (X=H)	2,0	74 ± 4
CuL ₂ (X = <i>изо</i> -C ₃ H ₇)	2,0	48 ± 3
CuL ₂ (X = <i>изо</i> -CH ₂ CH(CH ₃) ₂)	2,0	35 ± 4

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующее заключение.

Исследуемые комплексы переходных металлов характеризуются антиокислительными свойствами на уровне товарной присадки ДАТ. Комплекс непереходного металла (например, цинка) не обладает антиокислительными свойствами. Антиокислительная эффективность комплексов ML₂ (X=H) изменяется в ряду

металлов: $\text{Cu} > \text{Sn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$.

Этот ряд совпадает с рядом реакционной способности α -аминопероксильных радикалов с этими же комплексами металлов [1]. Исключение составляет комплекс SnL_2 , который не активен по отношению к α -аминопероксильным радикалам [1]. Причина наблюдаемых антиокислительных свойств SnL_2 в составе пластичной смазки заключается, по-видимому, в двух-электронном механизме распада гидропероксидов окисляемой смазки при низкой вероятности образования свободных радикалов в объеме [6].

Антиокислительная эффективность *N*-сульфола-ниламиноацетатов металлов в составе базовой пластичной смазки на основе эстеров пентаэритрита при 180 °C.

Антиокислительная эффективность комплексов CuL_2 ($\text{X} = \text{H}$, *изо*- C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) изменяется в ряду заместителей X : $\text{H} > \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7 > \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Этот ряд аналогичен таковому изменений реакционной способности α -аминопероксильных радикалов с исследуемыми комплексами CuL_2 .

Таким образом, на основе сульфолансодержащих аминаоацетатов переходных металлов возможен синтез и направленный подбор новых антиокислительных присадок к пластичным смазкам.

Литература

1. Суховеев В. В., Швидко О. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., *Доп. НАН України*, 1998, (5), 146.
2. Суховеев В. В., Швидко О. В., Пустарнакова Г. Д., Ковтун Г. О., *там же*, 1998, (10), 157
3. Безменов А. Я., Безменова Т. Э., Матяш Л. П., Соболева А. П., А.с.232281 СССР, *Бюл. изобр.*, 1969, (1), 16.
4. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., Кратко Г. А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, (2), 71.
5. Ковтун Г. А., Моисеев И. И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
6. Мартемьянов В. С., Куковицкий М. М., *Нефтехимия*, 1978, 18 (4), 539.

Поступила в редакцию 25 января 1999 г.

Антиокиснювальна ефективність *bis*[*N*-(сульфолан-3-іл-) аміноацетатів] металів у складі пластичного мастила

В. В. Суховеев, Г. О. Ковтун, О. В. Швидко, Г. Ф. Пустарнакова, С. Г. Сенченко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52*

Наведені результати оцінки антиокиснювальної ефективності *bis*[*N*-(сульфолан-3-іл-)аміноацетатів] металів (Mn , Cu , Co , Fe , Zn , Ni , Sn) та $[\text{RNHCH}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}]_2\text{Cu}$ (R = сульфолан-3-іл-, X = *изо*- C_3H_7 (I), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (II)) у складі базового пластичного мастила на основі естерів пентаеритриту, загущених комплексним кальцієвим милом. Показано, що період індукції поглинання кисню змінюється у такому ряду металів комплексів ML_2 : $\text{Cu} > \text{Sn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$, та замісників X у комплексах CuL_2 : $\text{H} > \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7 > \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (180 °C).

Надійшла до редакції 25 січня 1999 р.

Antioxidizing efficiency *bis*[*N*-(sulpholan-3-*il*- of aminoacetates] of metals in the composition of plastic grease

V. V. Sukhoveev, G. A. Kovtun, E. V. Shvidko, G. F. Pustarnakova, S. G. Senchenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 253094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The results of estimations of antioknuval efficiency *bis*[*N*-(sulpholan-3-*il*) of aminoacetates] of metals (Mn , Cu , Co , Fe , Zn , Ni , Sn) and $[\text{RNHCH}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}]_2\text{Cu}$ (R = Sulpholan-3-*il*-, X = *изо*- C_3H_7 (I), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (II)) in the composition of basic plastic grease on the basis of esters of pentaeritrit, thicked with complex calcium soap are adduced. It is founded that the period of induction of absorbing of oxygen changes in the next line of metals of complexes ML_2 : $\text{Cu} > \text{Sn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$ and deputies X in complexes CuL_2 : $\text{H} > \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7 > \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (180 °C).

Received January 25, 1999

Повышение радиационной стойкости пластичных смазок бис[N-(сульфолан-3-ил)аминоацетатами] металлов

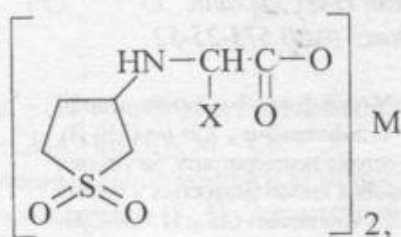
В. В. Суховеев, Г. А. Ковтун, Е. В. Швыдко, Г. Ф. Пустарнакова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Приведены результаты антирадиационной эффективности бис[N-(сульфолан-3-ил)аминоацетатов] металлов (Mn, Cu, Ni, Co, Sn) в составе товарной пластичной смазки ВНИИ НП-275 – перфторалкилполиэстера, загущенной силикагелем. Показано, что комплексы Mn, Cu и Ni повышают радиационную стойкость пластичной смазки при γ -облучении ^{60}Co (20 °C).

Необходимость повышения радиационной стойкости смазочных материалов вызвана их использованием в узлах трения механизмов ядерных реакторов, космической техники и атомных электростанций [1]. Комплексы переходных металлов способны акцептировать свободные радикалы [2], сольватированные электроны и возбужденные состояния органических молекул [1], т.е. участвовать в процессах, которые могут привести к ингибированию радиационных превращений смазочных материалов.

В данной работе оценена антирадиационная эффективность N-сульфоланиламиноацетатов металлов общей формулы



где M = Mn, Cu, Ni, Co, Fe, Sn в составе пластичной смазки.

Эти комплексы синтезировали согласно методикам [3,4]. Элементный анализ (C, H, N, M), рентгеноэлектронные и ИК-спектры соединений соответствуют общей формуле ML_2 .

Антирадиационные свойства исследуемых комплексов ML_2 оценивали в составе товарной пластичной смазки ВНИИ НП-275 (перфторалкилэстер, загущенный силикагелем), предназначенной для использования в силовых винтовых и резьбовых передачах механизмов управления атомных реакторов [5].

Исходный образец пластичной смазки имел следующие характеристики: предел прочности – 480 Па (20 °C); вязкость – 130 Па·с (20 °C); пенетрация – 230 (25 °C).

Введение в ее состав исследуемых комплексов металлов (1–4 % (мас.)) относительно мало изменяло эти характеристики (в пределах $\pm 5\%$).

Образцы смазки подвергали γ -облучению на установке с радиоактивным изотопом кобальта (^{60}Co). Для получения сравнительных результатов использовали известную присадку-антирад – дидодецилселенид [1].

В таблице приведены результаты, которые характеризуют влияние исследуемых комплексов металлов ML_2 на изменение предела прочности пластичной смазки до и после γ -облучения (ΔP , Па).

Радиационная стойкость пластичной смазки ВНИИ НП-275 при γ -облучении изотопом ^{60}Co в атмосфере воздуха при 20 °C

Присадка-антирад (А)	[А], % (мас.)	ΔP , Па	
		50 Мрад	100 Мрад
Смазка без присадки	0,0	85	105
Дододецилселенид	2,0	70	90
MnL_2	2,0	65	92
CuL_2	1,0	60	85
CuL_2	2,0	55	80
NiL_2	2,0	62	85
CoL_2	2,0	70	92
SnL_2	2,0	80	95

Из анализа этих данных следует, что комплексы ML_2 способны повышать радиационную стойкость пластичной смазки. Так, при дозе облучения 50 Мрад для образца смазки, содержащего 2,0 % (мас.) комплекса меди, $\Delta P = 55$ Па. В то же время для образца смазки, содержащего 2,0 % (мас.) дидододецилселенида, $\Delta P = 70$ Па. Антирадиационная эффективность комплексов ML_2 изменяется в следующей последовательности центрального атома: $\text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Sn}$.

Комплексы меди, марганца, никеля имеют более высокий уровень антирадиационной эффективности, чем известный антирад дидододецилселенид.

Таким образом, полученные результаты свидетель-

ствують о том, что исследуемые N-сульфоланил-аминоацетаты комплексов металлов ML_2 наряду с антиокислительными [5] характеризуются и антирадиационными свойствами в составе пластичных смазок.

Література

1. Романцев М. Ф., *Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения*, Москва, Атомиздат, 1978.
2. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук.

думка, 1995.

3. Безменов А. Я., Безменова Т. Э., Матяш Л. П., Соболева А. П., А. с. 232281 СССР, Бюл. изобр., 1969, (1), 16.
4. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., Кратко Г. А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, (2), 71.
5. Синицын В. В. *Пластичные смазки в СССР*, Москва, Химия, 1984.
6. Суховеев В. В., Швидко О. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О., *Доп. НАН України*, 1998, (5), 146.

Поступила в редакцию 25 января 1999 г.

Підвищення радіаційної стійкості пластичних мастил біс[N-(сульфолан-3-іл)аміноацетатами] металів

В. В. Суховсєв, Г. О. Ковтун, Є. В. Швидко, Г. Ф. Пустарнакова

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044)573-25-52*

Наведено результати антирадіаційної ефективності біс[N-(сульфолан-3-іл)аміноацетатів]металів (Mn, Cu, Ni, Co, Sn) у складі товарного пластичного мастила ВНП НП-275 – перфторалкілполіестру, загущеної сілікагелем. Показано, що комплекси Mn, Cu і Ni підвищують радіаційну стійкість пластичного мастила при γ -опроміненні ^{60}Co (20 °C).

Надійшла до редакції 25 січня 1999 р.

Raising of radiation stability of plastic greases bis[N-(sulpholan-3-yl) aminoacetates] of metals

V. V. Sukhoveev, G. A. Kovtun, E. V. Shvidko, G. F. Pustarnakova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 253094 Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The results of antiradiative efficiency of bis[N-(sulpholan-3-yl) aminoacetates] of metals (Mn, Cu, Co, Ni, Sn) in the composition of industrial plastic grease VNII NP-275 – perphthoralkylpolyester, thickened by silicagel are adduced. It is shown, that at γ -irradiation by ^{60}Co (20 °C) complexes of Mn, Cu and Ni raise the radiation stability of plastic grease.

Received January 25, 1999

Антиокислительная эффективность 4-трет-бутилкаликс [6] арена в синтетическом смазочном масле

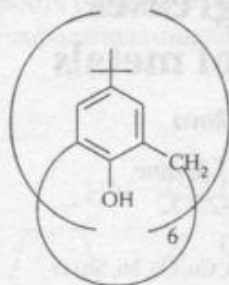
Т. М. Каменева, Г. А. Ковтун

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Показано, что антиокислительная эффективность 4-трет-бутилкаликс [6] арена (I) выше, чем у его мооядерного аналога 2,6-дибензил-4-трет-бутилфенола (II) при автоокислении смазочного масла на основе пентаэритрита. При 110 °С измерены эффективные константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов с (I) и (II): $k_k = (13,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$ (I), $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (II).

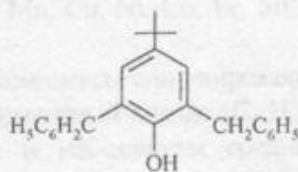
o-Замещение фенолов ведет к повышению их высокотемпературной антиокислительной эффективности из-за снижения вероятности протекания побочных реакций фенолов и продуктов их превращения в ингибированном окислении [1].

С целью поиска высокотемпературных ингибиторов окисления синтетических смазочных масел нами впервые исследована антиокислительная эффективность 4-трет-бутилкаликс[6]арена – представителя "корзиноподобных" полиядерных фенолов:



(I)

в сравнении с его мооядерным аналогом - 2,6-дибензил-4-трет-бутилфенолом:



(II)

Каликсарен (I) синтезировали согласно методике [2], его мооядерный аналог (II) - в соответствии с общей методикой алкилирования алкилфенолов бензильным спиртом [3]. Элементный анализ и ИК-спектры соединений соответствовали формулам (I,II).

Антиокислительные свойства фенолов (I) и (II) исследовали в составе базового смазочного масла на основе эфиров пентаэритрита и монокарбоновых кислот фракции C₃ - C₅(RH), очищенного по методике [4] в режиме автоиницированного (160–180 °С) и термо-

иницированного окисления (110–140 °С). Процесс окисления регистрировали по поглощению O₂ [1]. В качестве инициатора использовали пероксид дикумила [1].

Из сопоставления периодов торможения на кинетических кривых поглощения O₂ (рис.1) следует, что каликсарен (I) более эффективен, чем его мооядерный аналог. Характерной закономерностью ингибированного окисления RH при 160 °С является увеличение периода торможения пропорционально начальной концентрации каликсарена (рис.2).

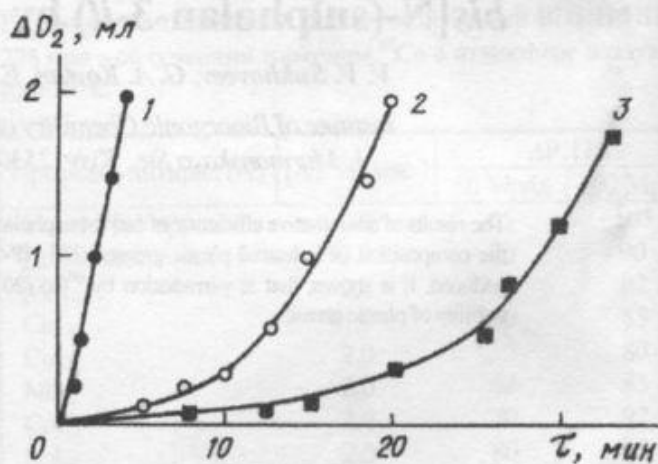


Рис. 1. Поглощение кислорода смазочным маслом при 160 °С: 1— в отсутствие антиоксидантов; 2, 3— в присутствии $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л 4-трет-бутилкаликс [6] арена и 2,6-дибензил-4-трет-бутилфенола соответственно

Наблюдаемый результат является кинетическим тестом, указывающим на то, что основными реакциями расщедования ингибитора – каликсарена – являются реакции обрыва цепей [1].

Для получения количественных характеристик этих реакций нами изучены кинетические закономерности ингибирования фенолами (I) и (II) окисления RH. Радикально-цепной механизм окисления RH исследован ранее [4].

В неразветвленном режиме окисления RH скорость ингибированного окисления (W) не зависит от концентрации растворенного O_2 при $P_{O_2} = 0,3-1,0$ МПа, прямо пропорциональна скорости иницирования W_i , начальной концентрации RH (инертный к окислению растворитель – *o*-дихлорбензол) и обратно пропорциональна начальным концентрациям исследуемых фенолов, т.е.

$$W = \text{const} [RH] W_i / [(I) \text{ или } (II)]_0.$$

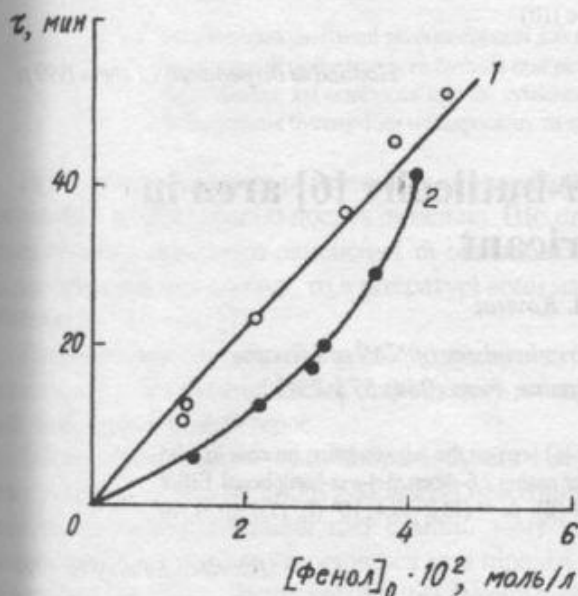


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления смазочного масла при 160 °С от начальной концентрации 4-трет-бутилкаликса [6] арена (1) и 2,6-дибензил-4-трет-бутилфенола (2)

Полученные кинетические закономерности свидетельствуют о том, что фенолы (I) и (II) участвуют в обрыве цепей с перкисильными радикалами $ROO\cdot$. Доля алкильных радикалов $R\cdot$ в процессе обрыва цепей незначительна. Эти результаты позволили оценить параметр fk , характеризующий эффективность взаимодействия фенолов (I) и (II) с радикалами $ROO\cdot$, из уравнения [5]:

$$fk = (W_0/W - W/W_0) \cdot (W_i \cdot k_6)^{1/2} / [(I),(II)]_0,$$

где f – стехиометрический коэффициент ингибирования; k – константа скорости взаимодействия радикалов

$ROO\cdot$ с (I) и (II); $k_6 = 2,2 \cdot 10^7$ л/(моль·с) (110 °С) – константа скорости рекомбинации радикалов $ROO\cdot$ [4]; W_0 – скорость неингибированного окисления RH.

При 110 °С $fk = (13,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$ (I) и $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с).

Известно [5], что для моно- и полиядерных фенолов коэффициент ингибирования $f = 2$ в расчете на одну оксигруппу. С учетом этих результатов получим $k = 1,1 \cdot 10^4$ (I) и $3,8 \cdot 10^4$ л/(моль·с) (II), т.е. константа скорости ингибирования окисления каликсареном (I) меньше, чем константа скорости ингибирования его моноядерным аналогом (II). В режиме автоокисления (рис.1), наоборот, антиокислительная эффективность каликсарена (I) выше, чем фенола (II). "Корзиноподобное" строение каликсарена (I) создает, по-видимому, более сильное стерическое замещение его ОН-группы, чем в случае фенола (II) и, таким образом, снижает вероятность протекания побочных реакций в ингибированном окислении RH.

Итак, на основе каликсаренов возможны синтез и направленный подбор высокотемпературных ингибиторов окисления смазочных масел.

Авторы выражают благодарность Г. В. Горбунову за активное участие в эксперименте, а также Государственному фонду фундаментальных исследований, частично финансирующему эту работу (Грант №3.4/113).

Литература

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.
2. Gutsche C. D., Dhawan B., No K. H., Muthukrishnan R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3782.
3. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. Л., Маслова И. П., *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*, Москва, Химия, 1981.
4. Ковтун Г. А., Лукоянова Г. Л., Беренблом А. С., Моисеев И. И., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1976, (10), 2179.
5. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

Поступила в редакцию 15 января 1999 г.

Антиокиснювальна ефективність 4-*трет*-бутил-калікс [6] арену в синтетичній мастильній оливі

Т. М. Каменєва, Г. О. Ковтун

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52

Показано, що антиокиснювальна ефективність 4-*трет*-бутилкалікс [6] арену (I) вища за його моноядерний аналог 2,6-дібензил-4-*трет*-бутилфенол (II) при автоокисненні мастильних олив на основі ефірів пентаеритриту. При 110 °С виміряно ефективні константи швидкості взаємодії пероксильних радикалів з (I) і (II): $k_t = (13,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$ (I), $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (II).

Надійшла до редакції 15 січня 1999 р.

Antioxygenic efficacy of 4-*tert*-butylcalix [6] aren in synthetic lubricant

T. M. Kameneva, G. A. Kovtun

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1Murmanskaya Str., Kyiv, 253094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

It has been found that antioxygenic efficacy of 4-*tert*-butylcalix [6] aren on the autooxidation process in lubricants based on pentaerythritol ethers is higher than its mononuclear analog 2,6-dibenzil-4-*tert*-butylphenol. Efficacious constants of interaction of peroxy radicals with (I) and (II): $k_t = (13,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$ (I), $(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$ l/(mol·s) (II) are measured at 110 °C.

Received January 15, 1999

Кінетичні закономірності парціального окиснення ізобутилену та окиснювального дегідрування бутену-1 на $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,5}\text{O}_x$ каталізаторі

В. А. Кожарський, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, А. П. Михайлів

Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 290646 Львів, вул. С.Бандери, 12. Факс: (380-322) 74-41-43

Встановлено кінетичні закономірності для швидкостей утворення метакролеїну, дивінілу, CO_2 і CO від концентрації ізобутилену та бутенів при різних температурах і об'ємних швидкостях. Виведено кінетичні рівняння, які описують процес сумісного парціального окиснення ізобутилену та окиснювального дегідрування бутену-1 до метакролеїну та дивінілу.

Процеси окиснення та окиснювального дегідрування олефінів C_4 досліджено досить детально. Що стосується процесів сумісного окиснення та окиснювального дегідрування цих сполук, то в літературі вони мають обмежений характер [1].

Кінетичні закономірності перебігу цих процесів не описані, хоча, без сумніву, вони становляють як науковий, так і практичний інтерес.

Об'єктом досліджень нами вибрано суміш ізобутилену та бутену-1. Такий вибір зумовлено необхідністю раціонального використання цієї суміші, тому що в значних кількостях вона утворюється при піролізі вуглеводневої сировини. Застосування цієї суміші є обмеженим, що, в свою чергу, зумовлено труднощами її поділу.

Дослідження кінетичних закономірностей протікання процесу сумісного окиснення та окиснювального дегідрування ізобутилену та бутену-1 відповідно до метакролеїну та дивінілу проводили в імпульсній установці, включеній до аналітичної схеми хроматографа. Аналіз продуктів реакції і вихідних речовин здійснювали хроматографічним методом.

Умови проведення дослідів та інтервали зміни концентрацій вихідних речовин наведені в табл. 1.

Для виведення рівнянь використовували відомий з літератури підхід Марса-ван-Кревелена [2], розвинутий у працях Г. І. Голодця [3], згідно з якими швидкість реакції окиснення олефіну можна описати рівнянням типу:

$$W = \frac{K_1}{[R] \cdot \theta}, \quad (1)$$

де K_1 – константа стадії відновлення каталізатора;
 R – концентрація ізобутилену (у нашому випадку);
 θ – ступінь покриття поверхні киснем.

У свою чергу

$$\theta = \frac{[K_2] \cdot [O_2]}{\nu K_1 [R] + K_2 [O_2]}, \quad (2)$$

де K_2 – константа стадії реокиснення каталізатора;
 ν – стехіометричний коефіцієнт кисню (у нашому випадку дорівнює одиниці).

Отже, швидкість утворення метакролеїну з ізобутилену в дослідному інтервалі змінювання його концентрації і температури 683 К описується рівнянням

$$W_{MA} = \frac{K_1 [iC_4H_8] K_2 [O_2]}{K_1 [iC_4H_8] + K_2 [O_2]}. \quad (3)$$

Для перевірки рівняння (3) його лінеаризували таким чином:

$$\frac{[O_2]}{W_{MA}} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \cdot \frac{[O_2]}{[iC_4H_8]}. \quad (4)$$

Потім будували графічні залежності в координатах $[O_2] / W_{MA} \rightarrow [O_2] / [iC_4H_8]$, з яких визначали значення констант K_1 і K_2 для різних температур, а за рівнянням Арреніуса – значення енергій активації стадій відновлення і реокиснення каталізатора (табл. 2).

Але річ у тім, що в нашому випадку ми маємо процес сумісного окиснення ізобутилену та окиснювального дегідрування бутену-1. Наявність цих факторів зумовлює конкуренцію за активну поверхню як між ізобутиленом і бутеном-1, так і між основними продуктами їх перетворення (метакролеїн, дивініл).

Останній висновок підтверджується гальмуванням швидкості утворення метакролеїну (W_{MA}) бутеном-1, з одного боку, а також швидкості утворення дивінілу (W_{DV}) ізобутиленом – з другого. Слід зазначити, що у разі утворення метакролеїну гальмування швидкості його утворення, спостерігається лише при низьких

Таблиця 1. Кінетичні закономірності процесу сумісного окиснення та окиснювального дегідрування ізобутилену та бутену-1 відповідно до метакролеїну та дивінілу на $FeTe_{0,85}MoBa_{0,5}O_x$ каталізаторі. Час контакту – 1,2 с; $V_n = 2$ л/год; $V_{imp} = 6,2$ см³

T, K	Суміш у співвідношенні (моль/дм ³ · 10 ⁻³) в He			[] · 10 ⁻⁵ , моль/дм ³				W · 10 ⁻⁸ , моль/дм ³ · с			
	iC ₄ H ₈	Б-1	O ₂	CO ₂	CO	ДВ	МА	CO ₂	CO	ДВ	МА
Вплив концентрації i-C ₄ H ₈											
683				3,82	2,67	114,84	–	3,18	2,22	118,2	–
653	0	36	144	2,23	1,56	113,64	–	1,86	1,30	94,2	–
623				–	–	77,76	–	–	–	64,8	–
683				5,98	4,18	132,48	39,60	4,98	3,48	110,4	33,0
653	7,2	36	144	4,88	3,38	119,52	41,70	4,06	2,80	99,6	34,8
623				4,03	2,81	76,32	51,80	3,40	2,30	63,6	43,2
683				8,86	6,20	128,16	77,70	7,40	5,20	106,8	64,8
653	14,4	36	144	7,63	5,34	107,28	110,20	6,40	4,40	89,4	91,8
623				6,12	4,28	73,44	97,90	5,10	3,60	61,2	81,6
683				14,62	10,23	132,48	120,96	12,20	8,50	110,4	100,8
653	21,6	36	144	11,74	8,21	120,96	132,48	9,80	6,80	110,8	110,4
623				8,64	6,05	74,88	121,68	7,20	5,00	62,4	101,4
683				18,22	12,75	109,44	138,24	15,20	10,60	91,2	115,2
653	36	36	144	19,44	13,68	106,56	198,00	16,20	11,30	88,8	165,0
623				14,83	10,38	82,20	200,88	12,40	8,60	69,0	167,0
Вплив концентрації Б-1											
683				19,44	13,61	–	169,20	16,20	11,30	–	141,0
653	36	0	144	15,12	10,58	–	172,28	12,60	8,80	–	144,0
623				11,92	8,36	–	157,68	10,00	7,00	–	131,4
683				22,54	15,17	15,84	144,00	18,80	13,10	13,2	120,0
653	36	7,2	144	17,28	12,10	17,28	164,16	14,40	10,10	14,4	136,8
623				12,46	8,72	9,36	154,08	10,40	7,30	7,8	128,0
683				29,54	20,81	44,64	147,60	24,80	17,30	37,2	123,0
653	36	14,4	144	16,27	11,40	29,52	159,12	13,60	9,50	24,6	132,6
623				14,11	9,88	22,32	161,28	11,80	8,20	18,6	134,4
683				24,48	17,14	57,60	149,04	20,40	14,30	48,0	124,2
653	36	21,6	144	17,28	12,10	51,12	156,24	14,40	10,10	42,6	130,2
623				13,68	9,58	39,60	154,80	11,40	8,00	33,0	129,0
683				24,84	17,39	90,00	156,96	20,70	14,50	75,0	130,8
653	36	36	144	20,30	14,21	100,80	150,48	16,90	11,80	84,0	125,4
623				18,00	12,60	77,76	164,88	15,00	10,50	64,8	137,4
Вплив концентрації O ₂											
683				13,18	9,22	31,68	78,48	11,00	7,70	26,4	65,4
653	14,4	144	144	7,56	5,30	23,76	68,40	6,30	4,40	19,8	57,0
623				4,68	3,28	21,60	64,08	3,90	2,70	18,0	53,4
683				13,70	9,22	46,08	101,52	11,00	7,70	38,4	84,5
653	14,4	14,4	108	5,04	5,53	47,52	87,84	4,20	2,90	39,6	73,2
623				5,04	3,33	36,00	73,44	4,20	2,90	30,0	61,2
683				9,07	6,35	23,76	84,96	7,60	5,30	19,8	70,8
653	14,4	144	72	4,32	3,02	12,96	43,92	3,60	2,50	10,8	36,6
623				4,32	3,02	15,84	53,28	3,60	2,50	13,2	44,4
683				8,80	5,79	15,44	55,44	6,90	4,80	13,2	46,2
653	14,4	144	50,4	5,04	3,68	18,72	56,16	4,20	2,90	15,6	46,8
623				4,32	3,02	15,84	61,30	3,60	2,50	13,2	51,0
683				9,36	6,55	21,60	56,16	7,80	5,50	18,0	46,8
653	14,4	144	36	5,25	3,68	15,84	61,92	4,40	3,10	13,2	51,6
623				3,82	2,67	16,56	51,12	3,20	2,20	13,8	42,6
683				7,63	5,34	26,04	97,20	6,40	4,40	22,5	81,0
653	14,4	144	21,6	5,47	3,83	21,60	104,67	4,60	3,20	18,0	88,2
623				5,26	3,68	21,60	135,36	4,40	3,10	18,0	112,8

Примітка. Символ []_i – концентрація i-го компонента, W_i – швидкість утворення i-го компонента.

Таблиця 2. Значення констант швидкостей, адсорбційних коефіцієнтів та енергій активації реакції сумісного окиснення та окиснювального дегідрування ізобутилену та бутену-1 до метакролеїну та дивінілу на $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,5}\text{O}_x$ каталізаторі

T, K	МА		ДВ		CO ₂				СО			
	$K_1 \cdot 10^{-3}$	$K_2 \cdot 10^{-2}$	$K_3 \cdot 10^{-3}$	$K_4 \cdot 10^{-2}$	$K_5 \cdot 10^{-7}$	$K_6 \cdot 10^{-7}$	$V_1 \cdot 10^6$	$V_2 \cdot 10^6$	$K_7 \cdot 10^{-7}$	$K_8 \cdot 10^{-7}$	$V_3 \cdot 10^6$	$V_4 \cdot 10^6$
$E_{\text{акт}}$ кДж/моль	с ⁻¹	с ⁻¹	с ⁻¹	с ⁻¹	с ⁻¹	с ⁻¹	дм ³ /моль		с ⁻¹	с ⁻¹	дм ³ /моль	
683	4,6	1,85	1,00	1,25	2,90	2,90	3,14	13,20	2,0	2,0	2,2	9,2
653	3,3	1,50	0,83	1,10	3,15	1,25	2,73	8,87	2,2	0,9	1,9	6,2
623	2,5	1,20	0,67	1,00	2,85	0,97	2,86	10,20	2,2	0,7	2,0	7,1
$E_{\text{акт}}$	25	21	25	18	70	70	-	-	49	49	-	-

Примітка. Символи K_7, K_8, V_3, V_4 – відповідно константи швидкостей та уявні адсорбційні коефіцієнти у рівнянні (7) для швидкостей утворення СО.

температурах реакції, а дивінілу – в усьому дослідженому температурному інтервалі.

Причина цього явища пов'язана, в першу чергу, з різною реакційною здатністю цих речовин.

Тому в нашому випадку було враховано цей факт при виведенні рівнянь для швидкості утворення метакролеїну при більш низьких, ніж 683 К, температурах реакції.

Таким чином, швидкість реакції утворення метакролеїну при 653 К описується рівнянням

$$W_{\text{МА}} = \frac{K_1 [i\text{C}_4\text{H}_8] K_2 [\text{O}_2]}{K_1 [i\text{C}_4\text{H}_8] + K_2 [\text{O}_2]} \cdot \frac{1}{B_{\text{МА}}^{653\text{K}} [B - 1]}, \quad (5)$$

де $B_{\text{МА}}^{653\text{K}}$ – коефіцієнт, який враховує гальмування бутеном-1 швидкості утворення метакролеїну (у нашому випадку $B_{\text{МА}}^{653\text{K}} = 14$).

При більш низьких температурах реакції (623 К) швидкість реакції утворення метакролеїну описується рівнянням, аналогічним рівнянню (5), тільки коефіцієнт, що враховує гальмування бутеном-1 ($B_{\text{МА}}^{653\text{K}}$), дорівнює 12. Значення констант K_1 і K_2 наведено (табл. 2).

Як вказано вище, процес окиснювального дегідрування бутену-1 до дивінілу гальмується ізобутиленом в усьому інтервалі досліджених температур. Причому це гальмування є майже однаковим при всіх температурах (як високих, так і низьких) на відміну від процесу утворення метакролеїну з ізобутилену.

Отже, швидкість реакції утворення дивінілу для всього інтервалу досліджених температур має вигляд

$$W_{\text{ДВ}} = \frac{K_3 [B - 1] K_4 [\text{O}_2]}{K_3 [B - 1] + K_4 [\text{O}_2]} \cdot \frac{1}{B_{\text{ДВ}} [i\text{C}_4\text{H}_8]}, \quad (6)$$

де $B_{\text{ДВ}}$ – коефіцієнт, який враховує гальмування ізобутиленом швидкості утворення дивінілу (у нашому випадку $B_{\text{ДВ}} = 14$).

Крім дивінілу та метакролеїну, основних продуктів процесу, з'являються і побічні продукти – СО і СО₂. Їх утворення відбувається за паралельно-послідовною схемою [4]. При цьому необхідно враховувати той факт, що ізобутилен і метакролеїн з більшою швидкіс-

тю, ніж бутен-1 і дивініл, доокиснюються у продукти глибокого окиснення (СО, СО₂, Н₂О). Крім того, необхідно врахувати ту обставину, що в утворенні продуктів глибокого окиснення бере участь і кисень газової фази [4].

Наявність цих факторів призводить до того, що на активній поверхні каталізатора йде активна конкуренція не тільки за центри парціального окиснення (м'якого окиснення), а й за центри глибокого окиснення, що значно зменшує долю бутену-1 і дивінілу в утворенні продуктів глибокого окиснення за наявності в реакційній суміші ізобутилену та метакролеїну. Цей факт підтверджується тим, що в сумарній енергії активації процесу утворення СО₂ (табл. 3) сумарна доля бутену-1 та дивінілу становить близько 5 кДж/моль, тоді як така ізобутилену та метакролеїну – приблизно 65 кДж/моль:

$$W_{\text{СО, СО}_2} = \frac{K_5 B_1 [i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{МА}] [\text{O}_2]}{1 + B_1 [i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{МА}]} + \frac{K_6 B_2 [B - 1 + \text{ДВ}] [\text{O}_2]}{1 + B_2 [B - 1 + \text{ДВ}]}, \quad (7)$$

де B_1, B_2 – уявний адсорбційний коефіцієнт для швидкості утворення СО₂ відповідно для $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{МА}$ та $B - 1 + \text{ДВ}$.

Таблиця 3. Значення констант швидкостей, адсорбційних коефіцієнтів та енергій активації для швидкості реакції утворення СО₂ і СО при сумісному окисненні та окислювальному дегідруванні ізобутилену та бутену-1 на $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,5}\text{O}_x$ каталізаторі при $T = 683$ К

CO ₂				СО			
$K_9 \cdot 10^{-6}$	$K_{10} \cdot 10^{-7}$	B_5	B_6	$K_{11} \cdot 10^{-6}$	$K_{12} \cdot 10^{-7}$	B_7	B_8
с ⁻¹		дм ³ /моль		с ⁻¹		дм ³ /моль	
1	5	1000	8100	0,7	3,5	710	5600
$E_{\text{акт}}$ кДж/моль		140		103			

Примітка. Символи K_{11}, K_{12}, B_7, B_8 – відповідно константи швидкостей та уявні адсорбційні коефіцієнти у рівнянні (8) для швидкостей утворення СО.

Рівняння (7), на відміну від рівнянь (5) та (6), з меншою точністю описує швидкість реакцій утворення CO_2 та CO , ніж ДВ та МА. Причина цього полягає в тому, що при виведенні рівняння (7) будували графічні залежності в координатах $[\text{O}_2]/W_{\text{CO}} \rightarrow 1/[i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{МА}]$ – у випадку реакції окиснення ізобутилену в метакролеїн і окиснення останніх до CO_2 і CO , а також $[\text{O}_2]/W_{\text{CO}} \rightarrow 1/[\text{Б-1} + \text{ДВ}]$ – при реакції окиснювального дегідрування бутену-1 в дивиніл та їх окиснення до CO_2 і CO . У цих двох випадках W_{CO} являла собою різницю між W^1_{CO} – W^0_{CO} , де W^1_{CO} – швидкість утворення CO_2 за наявності в реакційній суміші як $i\text{-C}_4\text{H}_8$, так і Б-1, де W^0_{CO} – швидкість утворення CO_2 за відсутності в реакційній суміші одного з олефінів (тобто "чиста" швидкість утворення CO_2 при окисненні $i\text{-C}_4\text{H}_8$, або окиснювальному дегідруванню Б-1). Аналогічні розрахунки проведені і для швидкості утворення CO .

При найвищій температурі реакції (683 К) і низьких вихідних концентраціях олефінів, коли сумарна конверсія олефінів (XSC_4) становить 70 % і більше, продукти глибокого окиснення в основному утворюються з МА і ДВ. Тому при температурі 683 К і низьких вихідних концентраціях олефінів можна використовувати рівняння (7) у спрощеному вигляді (нехтуючи концентраціями олефінів):

$$W_{\text{CO}, \text{CO}_2} = \frac{K_9 B_5 [\text{МА}][\text{O}_2]}{1 + B_5 [\text{МА}]} + \frac{K_{10} B_6 [\text{ДВ}][\text{O}_2]}{1 + B_6 [\text{ДВ}]}, \quad (8)$$

де B_5 , B_6 – уявний адсорбційний коефіцієнт для МА та ДВ.

Значення констант швидкостей рівняння (8) та уявних адсорбційних коефіцієнтів наведено в табл. 3.

Таким чином, вищезазначені дослідження дозволили встановити факт гальмування або окиснювального дегідрування іншого олефіну. Відповідно до цього факту та на підставі проведених досліджень кінетичних закономірностей процесу нами виведено кінетичні рівняння для швидкостей утворення продуктів реакції. Це, в свою чергу, дозволяє створити кінетичну модель процесу.

Література

1. Жизневский В. М., Кожарский В. А., Зуев В. К. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, вып. 46, 12.
2. Кожарский В. А. Дисс. д-ра хим. наук, ЛПД, Львов, 1992.
3. Жизневский В. М. Автореф. дисс. д-ра хим. наук, МХТИ, Москва, 1982.
4. Жизневский В. М., Кожарский В. А. Поиск катализаторов процесса совместного окисления изобутилена и окислительного дегидрирования бутенов соответственно в метакролеин и дивинил, Докл. ГНТБ Украины N 1693-Ук 93, Киев, 1993.

Надійшла до редакції 29 жовтня 1997

Кинетические закономерности парциального окисления изобутилена и окислительного дегидрирования бутена-1 на $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoVa}_{0,5}\text{O}_x$ катализаторе

В. А. Кожарский, В. М. Жизневский, С. В. Шибанов, А. П. Михайлис

Государственный университет "Львівська політехніка",
Украина, 290646 Львов, ул. С.Бандеры, 12. Факс: (380-322) 74-41-43

Установлены кинетические закономерности для скоростей образования метакролеина, дивинила, CO_2 и CO от концентрации изобутилена и бутенов при разных температурах и объемных скоростях. Выведены кинетические уравнения, описывающие процесс совместного парциального окисления изобутилена и окислительного дегидрирования бутена-1 в метакролеин и дивинил.

Поступила в редакцию 29 октября 1998

Kinetic regularities of partial oxidation of isobutylene and oxidative dehydrogenation of buten-1 on $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,5}\text{O}_x$ catalysts

V. A. Kozarsky, V. M. Gyznevsky, S. V. Shybanov, A. P. Myhajliv

State University "Lviv Politechnic",
12, Bandera Str., Lviv, 290046 Ukraine

Kinetic regularities for the rate of methacrolein, DV, CO_2 and CO creation from isobutylene and different temperatures and volume rates were established. Kinetic equation, which describe the proces of partial oxidation of isobutylene and oxidative dehydrogenation of butene-1 to methacrolein and butene-1,2 established.

Received October 29, 1998.



Кінетика реакції формальдегідної конденсації 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу

Н. А. Василюшин

Тернопільська державна медична академія ім. І. Я. Горбачевського,
Україна, 282001 Тернопіль, майдан Волі, 1. Тел. 22-44-92

Встановлено, що реакція конденсації 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу з формальдегідом у присутності катализатора – гідроксиду натрію – по кожному реагуючому компоненту має перший, а по катализатору – нульовий порядок. Сумарний порядок реакції – другий. Показано, що залежність швидкості реакції від температури підпорядковується рівнянню Арреніуса. Енергія активації даної реакції дорівнює 40,8 кДж/моль.

Взаємодія алкілфенолів з формальдегідом лежить в основі синтезу стабілізаторів класу метилен-біс-фенолів. Перебіг процесу конденсації залежить від будови алкілфенолів і умов проведення реакції. Вивчення кінетики є необхідним для з'ясування механізму процесу і вибору оптимальних умов синтезу.

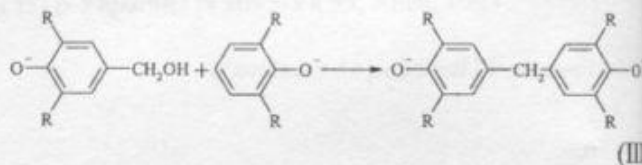
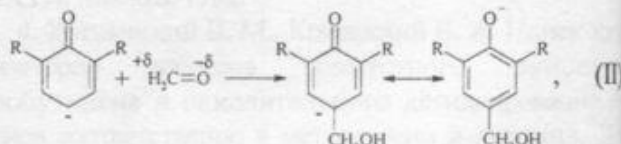
Кінетичні характеристики реакції альдегідної конденсації алкілфенолів вивчалися авторами робіт [1-3], однак даних щодо конденсації просторово-затруднених фенолів, що містять розгалужені алкільні радикали у двох ортоположеннях, недостатньо.

Метою даної роботи було вивчення кінетики формальдегідної конденсації 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу (2,6-ДТБФ) в умовах основного каталізу.

Для дослідів використовували перекристалізований 2,6-ДТБФ, хроматографічно чистий, формалін технічний, гідроксид натрію "хч", ізопропіловий спирт "хч".

Реакцію здійснювали в тригорловій колбі із зворотним холодильником, мішалкою при неперервному барботуванні азотом. Визначену масу 2,6-ДТБФ вносили в реактор, додавали 50 мл ізопропілового спирту і поміщали в термостат, де підтримувалася задана температура з точністю $\pm 0,5$ °С. З метою видалення з розчину повітря (кисню) розчин барботували азотом 5-7 хв, додавали розраховану кількість формаліну і гідроксиду натрію (40%-й розчин). Момент подачі катализатора в реакційну суміш вважали за початок реакції. Через заданий проміжок часу реакцію зупиняли шляхом відведення теплоносія, додаванням 50-70 мл холодної води, а також 10-15 мл соляної кислоти (1:1). Потім реакційну суміш поміщали в льодяну баню і витримували 30-40 хв до випадання твердої фази, яку відділяли і промивали водою. У разі відсутності твердої фази, що спостерігалось при короткій тривалості реакції (до 10 хв), органічну фазу відділяли на ділільній лійці. У фільтраті та промивних водах визначали вміст непрореагованого формальдегіду методом потенціометричного титрування з солянокислим гідроксиламіном [4].

Досліджувану реакцію можна зобразити рівняннями:



Доцільним було визначення порядку реакції та вивчення інших кінетичних характеристик. При надлишку 2,6-ДТБФ швидкість реакції може бути виражена кінетичним рівнянням

$$-dc/dt = K_{\text{эф}} [\text{CH}_2\text{O}]^{n_1},$$

де n_1 – порядок реакції по формальдегіду; $K_{\text{эф}}$ – ефективна константа швидкості. Це дає можливість визначити порядок по формальдегіду. Для цього проводили серію дослідів при різній вихідній концентрації альдегіду, мольному співвідношенні катализатора і алкілфенолу, близькому до 0,5, і температурі 50 °С. Залежність логарифма концентрації альдегіду від часу перебігу реакції відображається прямими лініями (рис.1), що свідчить про перший порядок по даному реагуючому компоненту. За тангенсом кута нахилу одержаних прямих до осі абсцис (з використанням формули ($K_{\text{эф}} = -2,3 \text{ tg}\alpha$)) було розраховано ефективні константи швидкості, наведені в табл. 1. Величини констант не залежать від концентрації формальдегіду, вони є близькими за значенням в межах похибки дослідів, середнє значення $-4,70 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$.

Оскільки пряме визначення 2,6-ДТБФ у даній реакційній суміші є не досить точним, для встановлення

порядку реакції по цьому реагуючому компоненту користувались непрямим методом. Одержували кінетичні криві витрати альдегіду при різних вихідних концентраціях 2,6-ДТБФ, проводили їх лінеаризацію і розраховували ефективні константи швидкості, останні пов'язані з концентрацією 2,6-ДТБФ співвідношенням [5]

$$K_{\text{эф}} = K [2,6\text{-ДТБФ}]^{n_2},$$

де n_2 – порядок реакції по 2,6-ДТБФ; K – істинна константа швидкості. Після логарифмування цього виразу визначаємо порядок реакції по 2,6-ДТБФ:

$$\lg K_{\text{эф}} = \lg K + n_2 \lg [2,6\text{-ДТБФ}].$$

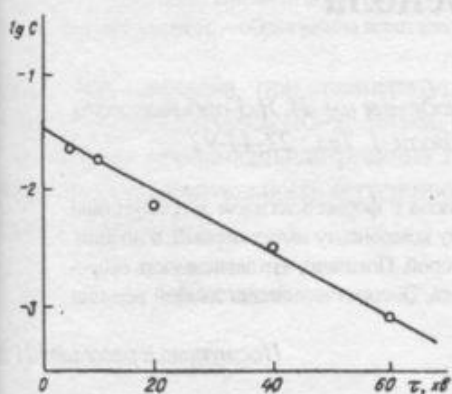


Рис. 1. Залежність логарифма концентрації формальдегіду ($\lg C$) від часу перебігу реакції (τ , хв)

Таблиця 1. Ефективні константи швидкості формальдегідної конденсації 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу (температура 50 °С, каталізатор – NaOH)

Вихідна концентрація CH_2O , моль/л	Мольне співвідношення $[\text{CH}_2\text{O}]:[2,6\text{-ДТБФ}]$	$K_{\text{эф}} \cdot 10^{-2}$, хв^{-1}
0,0126	1:40	$4,63 \pm 0,18$
0,0159	1:35	$4,60 \pm 0,15$
0,0316	1:28	$4,83 \pm 0,20$
0,0355	1:22	$4,75 \pm 0,21$

Пряма, побудована в координатах логарифм константи швидкості – логарифм концентрації 2,6-ДТБФ, має кутовий коефіцієнт, близький до одиниці (рис. 2), тобто порядок реакції по цьому реагуючому компоненту – перший.

Крім того, вивчали вплив кількості каталізатора на швидкість реакції. Реакцію проводили при заданих концентраціях алкілфенолу і формальдегіду, рівних відповідно 1,044 і 0,615 моль/л, і мольному співвідношенню каталізатора і алкілфенолу (0,3-1,3):1,0. Як видно з табл. 2, при концентраціях каталізатора 0,49 - 0,91 моль/л швидкість не змінюється, при більших концентраціях – зменшується. Таким чином, у зазначеному

інтервалі концентрацій каталізатора швидкість реакції постійна, що вказує на нульовий порядок по гідроксиду натрію.

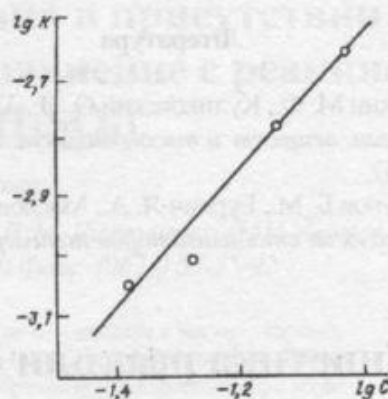


Рис. 2. Залежність логарифма константи швидкості ($\lg K$) від логарифма концентрації 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу ($\lg C$)

Таблиця 2. Вплив кількості каталізатора на швидкість формальдегідної конденсації 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу (температура 50 °С, $[2,6\text{-ДТБФ}] = 1,044$ моль/л, $[\text{CH}_2\text{O}] = 0,615$ моль/л)

$[\text{NaOH}]$, моль/л	$K \cdot 10^{-2}$, $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{хв})^{-1}$
0,305	$5,52 \pm 0,20$
0,487	$6,90 \pm 0,24$
0,609	$6,57 \pm 0,21$
0,914	$6,76 \pm 0,19$
1,218	$4,18 \pm 0,16$
1,310	$4,05 \pm 0,16$

Отже, сумарний порядок даної реакції конденсації – другий, і кінетичне рівняння має вигляд

$$v = K [2,6\text{-ДТБФ}] [\text{CH}_2\text{O}].$$

Таблиця 3. Вплив температури на швидкість формальдегідної конденсації 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу ($[2,6\text{-ДТБФ}] = 1,044$ моль/л, $[\text{NaOH}] = 0,612$ моль/л, $[\text{CH}_2\text{O}] = 0,615$ моль/л)

Температура, °С	$K \cdot 10^{-2}$, $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{хв})^{-1}$
40	$4,60 \pm 0,20$
45	$6,44 \pm 0,22$
50	$7,24 \pm 0,23$
55	$8,05 \pm 0,28$
60	$11,30 \pm 0,32$

Очевидно, лімітуючою стадією процесу є реакція (II).

Вивчено залежність швидкості реакції від температури. Для цього проведено ряд дослідів в області 40-60 °С при постійних концентраціях 2,6-ДТБФ, формальдегіду і каталізатора, рівних відповідно 1,044; 0,615 і 0,612 моль/л. Значення розрахованих констант швидкості подано в табл. 3. Видно, що з підвищенням температури

ри реакції швидкість зростає. Знайдений температурний коефіцієнт дорівнює 1,6. Енергію активації визначали графічно, її значення дорівнює 40,8 кДж/моль.

Література

1. Сорокин М. Ф., Куликовский О. И., *Химия и технология орган. веществ и высокомолекул. соединений*, 1968, вып.57.
2. Горбунов Б. М., Гурвич Я. А., Маслова И. П., *Химия и технология стабилизаторов полимерных мате-*

риалов, Москва, Химия, 1981.

3. Городецкий Е. Т., Шкарапута Л. Н., *Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология*, 1988, вып.7.
4. Уокер Д. Ф., *Формальдегид*, Москва, Госхимдат, 1957.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., *Курс химической кинетики*, Москва, Высш. шк., 1984.

Надійшла до редакції 21 травня 1997

Кинетика реакции формальдегидной конденсации 2,6-ди-трет-бутилфенола

Н. А. Василюшин

Тернопольская государственная медицинская академия им. И. Я. Горбачевского,
Украина, 282001 Тернополь, площадь Воли, 1. Тел.: 22-44-92

Установлено, что реакция конденсации 2,6-ди-трет-бутилфенола с формальдегидом в присутствии катализатора – гидроксида натрия – по каждому реагирующему компоненту имеет первый, а по катализатору – нулевой порядок. Суммарный порядок реакции – второй. Показано, что зависимость скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации данной реакции составляет 40,8 кДж/моль.

Поступила в редакцию 21 мая 1997

The kinetic of reaction of phormaldehyde condensation of 2,6-di-трет-butylphenol

N. A. Vasylyshyn

Academician Gorbachevsky's Medical Academy,
1, Majdan Voly, Ternopol, 282001, Ukraine, Tel.: 22-44-92

It is stated that the reaction of formaldehyde condensation of 2,6-di-трет-butylphenol on presence of NaOH has the first order on every reacting component and zero order on catalyst. The summary order of reaction is second. It has been shown that the speed of reaction from temperature is described by the Arrenius equation. The energy of activation of this reaction is 40,8 kG/M.

Received May 21, 1997

Изучение окисления циклогексана в присутствии контакта $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ и сравнение с реакцией в растворе $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)$

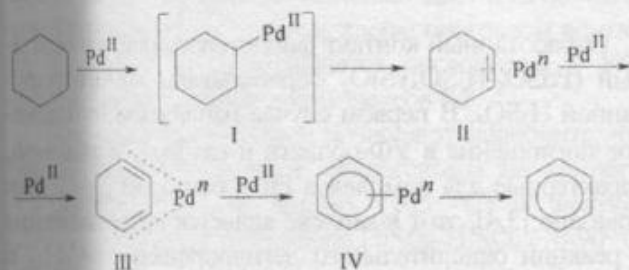
В. М. Изнатиенко, Л. К. Волкова

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, Украина, 340114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70. Факс: (0622) 55-35-42

В присутствии контакта $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ циклогексан и циклогексан- d_{12} окисляли в мягких условиях (105°C), как и в растворе $\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (ниже 100°C), без образования CO_2 . Совпадение значений $\text{КИЭ} = k_{\text{г}}/k_{\text{р}} = 1,8$ при 105°C для реакций на контакте и в растворе, а также образование циклогексана при обработке водородом контакта после опыта позволяют предположить, что первая стадия реакции с контактом, как и с раствором, – образование комплекса $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-Pd}^{\text{II}}]$.

Окисление циклогексана при температуре ниже 100°C в растворах $\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (85-95 % (мас.)) протекает как гомогенная нерадикальная реакция по механизму стадийного окислительного дегидрирования с образованием бензола [1-6]:

Схема



При 220°C в присутствии $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ – гетерогенного аналога гомогенной системы $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)$ – метан глубоко окисляется (образуется 25 % CO_2 на прореагировавший CH_4), а также другие насыщенные углеводороды (RH) [7].

Цель настоящей работы – изучение окисления циклогексана в присутствии контакта $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ в мягких условиях (105°C), установление общих характеристик и отличий этого процесса и окисления $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ сульфатными комплексами палладия (II) в растворах серной кислоты.

Экспериментальная часть

Используемые системы. Контакты $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ (соотношение компонентов в молях 1,3:44:100) и $(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ (44:100) готовили, как в работе [7]. Системы, полученные при недлительном (15 мин) нагревании (220°C) смеси 0,5 г SiO_2 с 0,5 мл раствора 0,20 моль/кг PdSO_4 в 69 % (мас.) H_2SO_4 , имели зеленую или оранжевую окраску, а при продолжительном (3 ч) нагреве – ярко-оранжевую. Использовали циклогексан,

циклогексен, водород, воздух – "хроматографически чистые"; H_2SO_4 , NaCl, бензол – квалификации "хч"; соляную кислоту – "ч"; силикагель марки L 100/400, прокаленный в течение 3 ч при 500°C . Циклогексен синтезирован по методике [8].

Методика. Реакцию проводили с 0,1 г контакта $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$, содержащего $1,5 \cdot 10^{-5}$ молей PdSO_4 , и смесью циклогексан – воздух в ампуле ($V = 5 \text{ см}^3$) с резиновой пробкой для отбора шприцем – дозатором газовых проб. Перед началом реакции ампулу с навеской $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ термостатировали в трубчатой печи при $200\text{-}230^\circ\text{C}$ в течение 1,5-2 ч, затем при $105\text{-}110^\circ\text{C}$ – 0,5 ч, после чего при атмосферном давлении вводили 0,3-0,5 мл паров субстрата и следили за реакцией. Значения относительных констант скорости k_1/k_2 определяли по убыли из газовой фазы реактора с 0,3 г $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ двух одновременно реагирующих углеводородов R_1H и R_2H при соотношении (в молях) $\text{Pd}(\text{II})/\text{RH} > 30$. Концентрацию субстратов и диоксида углерода определяли газохроматографически. Контакты после реакций обрабатывали водородом при 105°C , вводя газообразный водород в ампулу, предварительно отдутую воздухом от остатков субстратов. Добавки (H_2O , раствор NaCl, концентрированная соляная или серная кислота) к контакту после реакции с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ вводили шприцем без предварительной отдувки газовой фазы. Адсорбцию изучали при 105°C , сравнивая высоту хроматографических пиков в пробах из ампулы с 0,1 г адсорбента и из ампулы сравнения (без адсорбента).

Результаты и их обсуждение

Адсорбция углеводородов при 105°C . В пробе из ампулы с силикагелем спустя 5 мин отмечен пик циклогексана на 25 % меньше, чем в пробе из ампулы сравнения, в последующие 1,5 ч $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в обеих ампулах не убывал. Циклогексен адсорбировался на SiO_2

лучше, чем циклогексан. В течение первой минуты адсорбция составила 50 %, в последующие несколько минут – еще 15-20 %. Адсорбция циклогексана на контакте $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ была около 10 % исходного количества.

Кинетика. Окисление циклогексана в присутствии $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ при 105 °С описывается в координатах реакции первого порядка ($k = -d(\ln[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]/dt)$) до глубины превращения 60 % по $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ при соотношении (в молях) $\text{Pd}/c\text{-C}_6\text{H}_{12} = 5$, после чего замедленно убывало $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$. При повторном введении циклогексана скорость реакции была ниже, чем в первом опыте. Однако превращение $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ на контакте, бывшем в реакции и затем регенерированном прогреванием при 220 °С в течение 3 ч, при 105 °С такое же дало значение k , как и при первом окислении. При увеличении отношения $\text{Pd}/c\text{-C}_6\text{H}_{12} > 10$, как и в растворе $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)$ [5], наблюдался первый порядок по RH во всей области убыли RH. Температура (105 и 220 °С) и время (0,5-4 ч) термостатирования свежеприготовленного контакта перед реакцией не влияли на вид кинетической зависимости и величину $k = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Значения константы скорости снижались при длительном хранении контакта.

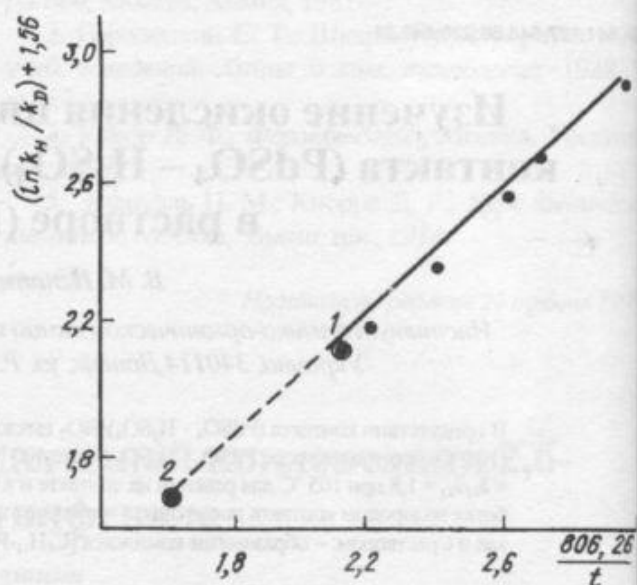
Циклогексен и бензол в присутствии $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ при 105 °С в отличие от $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, убывали из газовой фазы в течение нескольких минут.

Кинетический изотопный эффект водорода (КИЭ). На основе данных об относительных константах скорости окисления циклогексана, циклогексана- d_{12} , циклопентана ($k^{c\text{-C}_6\text{H}_{12}}/k^{c\text{-C}_5\text{H}_{10}} = 2,8$; $k^{c\text{-C}_6\text{D}_{12}}/k^{c\text{-C}_5\text{H}_{10}} = 1,54$) в присутствии $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ при 105 °С получено значение $\text{КИЭ} = k^{c\text{-C}_6\text{H}_{12}}/k^{c\text{-C}_6\text{D}_{12}} \approx 1,8$, свидетельствующее о разрыве связи C-H в медленной стадии.

Ранее [9] для жидкофазной системы $\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ экспериментально установлена линейная зависимость значений $\ln(k^{c\text{-C}_6\text{H}_{12}}/k^{c\text{-C}_6\text{D}_{12}})$ от обратной температуры ($1/t$) (см. рисунок). Экстраполяция для растворов дает $\text{КИЭ} = 1,8$ при 105 °С и $\text{КИЭ} = 1,1$ при 220 °С, что совпадает со значениями КИЭ в системе $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ соответственно при 105 °С (настоящая работа) и при 220 °С [7]. Этот факт позволяет предположить, что первые стадии превращений циклогексана на контакте и в растворе близки.

Продукты. В ходе реакции с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ цвет контакта изменялся от оранжевого до черного, а через 3,5 ч – до фиолетового. Глубокого окисления циклогексана на контакте, как и в растворе [1, 2], не происходило. Выход CO_2 на прореагировавший циклогексан не превышал 2 % (окисление $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ на контакте $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ при 220 °С приводит более чем к 50%-му выходу CO_2). Другие продукты с контакта в газовую фазу не выходили.

Контакт после реакции промывали циклогексаном. Спектрофотометрически в циклогексановом слое не обнаружили каких-либо продуктов.



Зависимость величины $\ln(k_H/k_D)$ для пары циклогексан/циклогексана- d_{12} от температуры в интервале 2-95 °С для растворов $\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (94,3 % (мас.)), по данным [9] (сплошная линия). Пунктир – экстраполяция этой зависимости. Кружки – экспериментальные значения $\text{КИЭ} = k^{c\text{-C}_6\text{H}_{12}}/k^{c\text{-C}_6\text{D}_{12}}$ для окисления RH на контакте $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$. 1 – при 105 °С (настоящая работа); 2 – при 220 °С [7]

Отработанный контакт фиолетового цвета и исходный $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ обрабатывали концентрированной H_2SO_4 . В первом случае наблюдали интенсивное поглощение в УФ-области и слабое – в видимой области, характерные для комплекса Pd^I с бензолом [3, 4]. Как показано [3,4], этот комплекс является интермедиатом в реакции окислительного дегидрирования $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в растворе $\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (см. схему, комплекс IV), и восстанавливается водородом и диспропорционирует на Pd^0 , Pd^{II} и бензол в разбавленной водной серной кислоте, а также в присутствии Cl^- -ионов.

При обработке водородом контакта $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ после реакции с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ наблюдали накопление циклогексана (10-70 % на прореагировавший субстрат), что в большинстве опытов превышает количество десорбированного $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$. Показано, что в этих условиях циклогексен и бензол не гидрируются до $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$. Циклогексан не обнаружен при обработке контакта $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ после взаимодействия с $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ и C_6H_6 , при одновременном вводе $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ (или C_6H_6) и H_2 в ампулу с контактом, а также при вводе этих субстратов в нее после предварительной обработки контакта водородом. Следовательно, циклогексан не может быть продуктом гидрирования циклогексена или бензола. Появления этих углеводородов можно было бы ожидать при взаимодействии $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ с контактом в случае, если на нем реализуется такой же механизм, как и в растворе. Мы полагаем, что циклогексан может образоваться при гидрировании комплекса циклогексилпалладия. Ранее [6] образование циклогек-

сипалладия (II) (см. схему, комплекс I) было предположено в реакции дегидрирования циклогексана в растворе $\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$. Вероятно, на контакте комплексы I более устойчивы, чем в растворе, и могут являться предшественниками поверхностных соединений (PdC_x), предложенных в работе [10] для окисления метана в присутствии $(\text{PdCl}_2)/\text{SiO}_2$.

Добавки H_2O и Cl^- -ионов к контакту $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ после реакции с циклогексаном, которые в растворах вызывают распад комплексов IV, не приводят к появлению в газовой фазе реактора продуктов дегидрирования. Однако на основании этих данных нельзя полностью исключить механизм стадийного дегидрирования (см. схему) на контакте, так как переходу циклогексана, циклогексадиена и бензола в газовую фазу при разрушении предполагаемых комплексов II, III и IV может препятствовать адсорбция этих субстратов на поверхности контакта, а также их взаимодействие с палладием.

Таким образом, наблюдаемая убыль $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в присутствии контакта $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ при 105°C обусловлена химическим взаимодействием, о чем свидетельствуют следующие факты: а) убыль циклогексана превышает величину адсорбции в опытах с $(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$; б) значение $\text{КИЭ} = k^{c\text{-C}_6\text{H}_{12}} / k^{c\text{-C}_6\text{D}_{12}} = 1,8$; в) контакт в ходе реакции изменяет цвет и активность, которые могут быть восстановлены прогревом контакта при 220°C ; г) наблюдается поглощение в УФ-области, характерное для комплексов Pd^I .

Полученные результаты позволяют заключить, что первые стадии окисления циклогексана на контакте $(\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ в мягких (105°C) и жестких (220°C) условиях и в растворе $\text{PdSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ ($70\text{-}90^\circ\text{C}$) близки.

Авторы благодарны члену-корреспонденту НАН Украины Е. С. Рудакову за конструктивное обсуждение полученных результатов.

Выполнение данной работы стало возможным благодаря частичной поддержке Международного научного фонда им. Дж. Сороса (гранты U99000, U99200).

Литература

1. Рудаков Е. С., Замашников В. В., Беляева Н. П., Рудакова Р. И., *Журн. физ. химии*, 1973, **47** (10), 2733.
2. Рудаков Е. С., Рудакова Р. И., *Металлокомплексный катализ*, Киев, Наук. думка, 1977.
3. Рудаков Е. С., Рудакова Р. И., Лобачев В. Л., *Кинетика и катализ*, 1978, **19** (1), 265.
4. Лобачев В. Л., Дис. ...канд.хим.наук, ИнФОРУ НАНУ, Донецк, 1984.
5. Рудаков Е. С., Луцьк А. И., *Структура и реакционная способность органических соединений. Механизмы реакций*, Киев, Наук. думка, 1980.
6. Рудаков Е. С., *Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах*, Киев, Наук. думка, 1985.
7. Третьяков В. П., Волкова Л. К., Рудаков Е. С., *Кинетика и катализ*, 1993, **34** (1), 90.
8. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Москва, Химия, 1968.
9. Тищенко Н. А., Рудаков Е. С., Любчик С. Б., *Кинетика и катализ*, 1989, **30** (3), 588.
10. Hicks R. F., Qi H., Young M. L., Lee R. G., *J. Catalysis*, 1990, **122** (2), 295.

Поступила в редакцию 6 ноября 1996 г.

Вивчення окислення циклогексану у присутності контакту $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ та порівняння з реакцією у розчині $\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$

В. М. Ігнатенко, Л. К. Волкова

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвищенка НАН України, Україна, 340114 Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70. Факс: (0622) 55-35-42

У присутності контакту $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ циклогексан і циклогексан- d_{12} окиснювали у м'яких умовах (105°C), як і у розчині $\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (нижче 100°C), без утворення CO_2 . Збіг значень $\text{КИЕ} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,8$ при 105°C для реакцій на контакті та у розчині, а також утворення циклогексану при обробленні воднем контакту після досліду дозволяють припустити, що перша стадія реакції з контактом, як і з розчином, – утворення комплексу $[\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{Pd}^I]$.

Надійшла до редакції 6 листопада 1996 р.

The study of cyclohexane oxidation in the presence of $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ contact and comparison with the reaction in $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)$ solution

V. M. Ignatenko, L. K. Volkova

*L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine,
70,Luxemburg Str., Donetsk, 340114 Ukraine, Fax: (0622) 55-35-42*

Cyclohexane and cyclohexane- d_{12} are oxidized in the presence of $(\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ contact in the mild conditions (105 °C), as and in the $\text{PdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (below 100 °C), without CO_2 formation. The coincidence of the values of $\text{KIE} = k_H/k_D = 1,8$ at 105 °C for the reactions at the contact and in the solution and also the formation of cyclohexane at the treatment by hydrogen of contact after experience allow to suppose that the first stage of reaction with contact, as and with solution is a formation of $[\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{Pd}^{\text{II}}]$ complex.

Received November 6, 1997

Проблемы производства присадок типа диалкилдитиофосфатов металлов

М. И. Зьола, О. Л. Главати

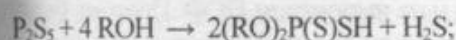
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Рассмотрены проблемы производства диалкилдитиофосфатов металлов, которые свыше 50 лет применяются в качестве многофункциональных присадок к техническим маслам. Наиболее важные из них: влияние состава и строения исходных соединений (пятисернистого фосфора и смеси спиртов) и температурного режима отдельных стадий на качество присадки, способы подачи исходных реагентов, методы очистки промежуточных соединений и конечного продукта.

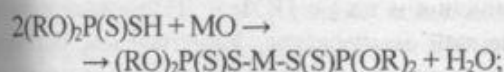
Для повышения устойчивости против окисления моторных, трансмиссионных и промышленных масел к ним добавляют антиокислительные присадки (серо-, азот-, фосфорсодержащих и других соединений). Среди этих присадок особое место занимают диалкилдитиофосфаты цинка, бария и других металлов – эффективные ингибиторы коррозии, обладающие противозносными свойствами. В настоящее время нет иного типа присадок, который имел бы такой комплекс положительных свойств, как диалкилдитиофосфаты цинка.

Уникальные свойства дитиофосфатов (ДТФ) металлов были обнаружены в 30-е годы, на протяжении полувека они широко применяются в качестве многофункциональных присадок к различным техническим маслам. В промышленном масштабе эти присадки получают из пятисернистого фосфора (ПСФ), спиртов и оксидов (гидроксидов) металлов. Алкилфенолы реагируют аналогично, но при более высокой температуре. Технологический процесс состоит из трех основных стадий:

I. Фосфоросернение спиртов:



II. Нейтрализация кислот:



III. Очистка продуктов нейтрализации.

Промышленная установка по производству ДТФ цинка была построена в СССР в конце 60-х годов. Многочисленные журнальные и патентные публикации по химии и технологии ДТФ различных металлов обобщены в монографиях [1, 2].

В качестве исходного сырья для производства ДТФ металлов были испытаны спирты различного строения, однако в бывшем СССР вследствие ограниченности

ассортимента спиртов выпускались только две присадки этого типа: бариевая соль на основе высокомолекулярных спиртов (присадка ДФ-1) и цинковая соль на основе смеси спиртов изобутилового и 2-этилгексилового (присадка ДФ-11 и ее аналоги).

ДТФ цинка выпускались в разное время на опытных заводах и на двух промышленных установках, которые отличались способом подачи исходных реагентов, технологическими параметрами основных стадий процесса и способом очистки конечного продукта. Одна из этих установок была закуплена у английской фирмы "Кастрол" и, несмотря на высокую степень автоматизации и механизации, имела ряд существенных технологических недостатков, что приводило к понижению скорости фильтрации и ухудшению качества присадки.

Установка ДФ-11 была построена в 1969 г. по проекту советских специалистов. В связи с тем что промышленность химического машиностроения тогда не выпускала аппаратов для дозированной подачи сыпучих материалов, исходный ПСФ смешивали с минеральным маслом и в виде суспензии (1:1 по массе) подавали к нагретой до 80 °С смеси изобутилового и изоктилового (2-этилгексилового) спиртов, взятых в молярном соотношении 1:1. Несмотря на 10%-й избыток спиртов и высокую температуру реакции (2 ч при 95-97 °С), ПСФ полностью не вступал в реакцию, его остатки вместе со смолообразными побочными продуктами осаждались в специальных отстойниках. На стадии нейтрализации оксид цинка к ДТФ кислоте тоже подавался в виде суспензии в масле, так что конечный продукт представлял собой 60%-й раствор, который для удобства расчетов дополнительно разбавляли до 50%-й концентрации.

Другая установка была спроектирована и создана фирмой "Кастрол" (освоена в 1974 г.). Более совершенное оборудование позволяло получать ДТФ цинка в виде 85%-го концентрата (присадка ЦДДФ). Исходный ПСФ подавался к нагретым спиртам (1 моль изоктанола и 3 моля изобутанола) в "сухом" виде, однако

с помощью сложной транспортно-дозировочной системы, которую практически невозможно было скопировать при проектировании аналогичной установки. Эта система подачи ПСФ состояла из больших уникальных весов, специальных контейнеров, загрузочного бункера и дозировочного аппарата, который прекращал подачу ПСФ в реактор в случае превышения температуры. Однако вследствие конструкторских недоработок пары спиртов поднимались в дозировочный аппарат и реагировали с ПСФ, что приводило к "склеиванию" порошка, поломке шнеков и выходу из строя всей системы подачи ПСФ. Для предотвращения этих явлений операторы вначале, до установления специального вибратора, вынуждены были периодически наносить удары по трубопроводу ПСФ.

На стадии нейтрализации готовили суспензию оксида цинка в масле и к ней подавали ДТФ кислоту, что приводило к саморазогреву реакционной смеси с 40 до 70-80 °С. Продукт нейтрализации после очистки представлял собой 85%-й раствор, который с целью соответствия техническим условиям для ранее разработанной присадки ДФ-11 разбавляли маслом до 50 %.

Очистка продукта нейтрализации от избыточного оксида цинка осуществляется фильтрованием: на установке ДФ-11 – в виде бензинового раствора, на установке ЦДДФ – без разбавления, причем перед фильтрацией продукт нейтрализации нагревают в вакууме для отгонки реакционной воды и избыточных спиртов.

На установке ДФ-11 присадка фильтруется на рамных фильтрпрессах через ткань "бельтинг" и фильтровальный картон. Раствор присадки с 33 % (об.) бензина имеет вязкость $5 \cdot 10^{-6}$ м²/с и фильтруется со скоростью 30-40 л/(м²·ч) (по присадке). Обслуживание рамных фильтрпрессов требует значительных затрат ручного труда, а отсутствие утилизации бензина и присадки приводит к неоправданно высоким потерям указанных веществ.

На импортной установке ЦДДФ присадки фильтруются на дисковых фильтрах Фунда (с центробежным сбросом осадка). Перед фильтрованием на сетку диска наносился намывной слой вспомогательных фильтрующих материалов (ВФМ) типа спидплас и саперэйд зарубежного производства. Скорость фильтрования присадки при 75 °С на импортных ВФМ без разбавления равнялась 80-90 л/(м²·ч), хотя вязкость составляла $3-4 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Применение ручного труда было минимальным, а введение стадий промывки осадка изобутанолом и его сушки позволило сократить потери присадки и растворителя.

Проведенные исследования показали, что вместо дорогостоящих импортных ВФМ можно применять композиции на основе фильтроперлита и кизельгура. Природные и структурные особенности отечественных ВФМ позволили получать более низкие (по сравнению с импортными ВФМ) потери присадки и изобутанола с осадком после фильтрования. Проведенная работа дала

значительный экономический эффект [3].

Изучение технологических параметров на основных стадиях промышленных установок ДФ-11 и ЦДДФ показало, что скорость фильтрации присадки и ее качество определяются в основном на первых двух стадиях, если качество исходных реагентов остается постоянным. Сущность этого влияния была установлена при изучении работы импортной установки ЦДДФ, на которой с первых же месяцев эксплуатации возникли трудности на разных стадиях процесса: сушка продукта нейтрализации проходила медленно и резко различалась для разных партий, скорость фильтрации была нестабильной, а присадка получалась "кислой" (рН 3-4 вместо рН 6-7). Несмотря на 11%-й избыток спиртов ПСФ полностью в реакцию не вступал и его остатки захватывались ДТФ кислотами, которые откачивались с днища реактора, попадали в нейтрализатор и там гидролизировались реакционной водой. Импортный ПСФ поступал из разных стран и поэтому значительно различался по реакционной способности и гранулометрическому составу. Для исключения попадания ПСФ в реактор нейтрализации было предложено создать отстойную зону в реакторе фосфоросернения путем продления пробоотборной трубки до упора в якорную мешалку. После создания отстойной зоны в реакторе фосфоросернения скорость фильтрации присадки возросла в 2 раза, а показатель рН значительно повысился и стал более стабильным, поскольку остатки ПСФ после реакции осаждались на дне реактора, а кислота после 0,5-часового отстоя откачивалась в нейтрализатор [4]. После этого коэффициент использования ПСФ стал выше, так как во время подачи смеси спиртов и их нагрева (при получении следующей партии ДТФ кислоты) ПСФ полностью вступал в реакцию.

При сравнении установок ДФ-11 и ЦДДФ отмечено, что образование смолообразных побочных продуктов на стадии фосфоросернения спиртов наблюдалось только на установке ДФ-11, причем как на отечественном, так и на импортном ПСФ. Поэтому было сделано заключение, что смолообразные примеси образуются в результате взаимодействия некоторых компонентов масла (карбоновые кислоты, амины, ненасыщенные соединения и т.д.) с ПСФ и ДТФ кислотами при повышенной температуре. Кинетические исследования показали также, что минеральное масло почти в 2 раза понижает скорость реакции фосфоросернения спиртов [5].

В связи с этим все дальнейшие исследования были направлены на разработку таких способов подачи реагентов, которые исключили бы масло из реакционной среды фосфоросернения спиртов и позволили бы упростить аппаратное оформление процесса и использовать существующее оборудование. Для этого был изменен порядок смешивания реагентов, т.е. подавали не ПСФ к спиртам, а спирты к суспензии ПСФ в зара-

нее приготовленной смеси ДТФ кислот. Для увеличения производительности реактора эту суспензию можно готовить путем подачи всей (или большей части) загрузки ПСФ к небольшому количеству спиртов (примерно 1/4 стехиометрического количества), причем ПСФ подается не постепенно, а одновременно весь к спиртам с температурой 20-40 °С, которые реагируют с ПСФ и образуют ДТФ кислоты. Реакционная смесь при этом сама разогревается до 70-80 °С. К полученной суспензии ПСФ в кислоте можно подавать смесь спиртов с необходимой скоростью, легко регулируемой в зависимости от реакционной способности ПСФ, скорости охлаждения реактора и других технологических факторов. Если применяемая смесь спиртов состоит также из высококипящего спирта, его следует использовать на первом этапе реакции, т.е. подавать к нему (чистому высококипящему спирту или его смеси с низкокипящим) избыток ПСФ, чтобы высококипящий спирт полностью вступил в реакцию (в этом случае ускоряется вакуумная сушка конечного продукта реакции).

Новый способ смешивания исходных реагентов на стадии фосфоросернения спиртов был успешно испытан на действующих промышленных установках. Аналогичный способ подачи реагентов применялся также на стадии нейтрализации, т.е. оксид цинка засыпали в заранее синтезированную цинковую соль ДТФ кислоты, а затем к полученной суспензии приливали ДТФ кислоты с необходимой скоростью. Для более полного использования объема реактора к небольшому количеству ДТФ кислоты загружали весь оксид цинка, который вступал в реакцию с кислотами и образовывал соль, а избыток оксида цинка давал суспензию, к которой можно было приливать кислоты с необходимой скоростью.

Идея приготовления суспензии в готовой присадке позже была перенесена со второй стадии процесса на первую, т.е. суспензию ПСФ готовили не в масле, а в самой присадке и подавали к этой суспензии смесь спиртов или суспензию ПСФ в присадке – к нагретой смеси спиртов.

Новые способы смешивания исходных реагентов на первых двух стадиях (фосфоросернения спиртов и нейтрализации кислот) были успешно испытаны на пилотных установках ВНИИПКНефтехим (Киев), а затем на опытной и промышленных установках нефтеперерабатывающих заводов в Волгограде и Рязани. Это позволило значительно ускорить процесс получения присадки и повысить ее качество: присадка не содержала масла и представляла собой технически чистые ДТФ цинка, интенсивность окраски которых (от светло-желтого до красно-коричневого цвета) и вязкость зависят от степени очистки, примесей и соотношения основных элементов в исходном ПСФ (при 100 °С вязкость находилась в пределах $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ м²/с). В отличие от 50%-й ДФ-11 и 85%-й ЦДДФ полученная

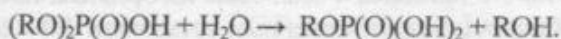
по новой технологии присадка была названа сначала ЦДДФ-100, а затем присадка Фосан [6, 7]. Следует подчеркнуть, что присадка Фосан была изготовлена также на действующих промышленных установках ДФ-11 и ЦДДФ, причем для этого не нужно было проводить их реконструкцию. На установке ДФ-11 вместо масла для приготовления суспензии ПСФ применялась сначала присадка ДФ-11, затем более концентрированная промежуточная присадка, которая уже после третьего цикла приближалась к 100%-му концентрату. На установке ЦДДФ для получения присадки Фосан достаточно было исключить подачу масла на стадии нейтрализации. Вопреки опасениям фильтрация присадки Фосан на импортной установке ЦДДФ проходила без осложнений. Уточненные физико-химические константы промышленных партий присадки Фосан были внесены в разработанные ранее технические условия ТУ 38.1011812-88.

Введение готовой присадки в реакционную среду стадии фосфоросернения спиртов ускоряет основную реакцию вследствие влияния цинковой соли на ионную реакцию ПСФ со спиртами (для алкилфенолов скорость реакции возрастает в 2 раза). Каталитическое влияние конечного продукта на первые две стадии процесса приводит к ускорению основных реакций (фосфоросернения спиртов и нейтрализации ДТФ кислот оксидом цинка) и подавлению побочных термоокислительных реакций, вследствие чего улучшается качество и цвет конечного продукта.

Тепловой эффект реакции фосфоросернения на промышленных установках не используется: смесь спиртов нагревают до 70-80 °С и к ним при охлаждении реактора постепенно подают ПСФ. Проведенные исследования тепловых эффектов реакций на первых двух стадиях процесса (фосфоросернение спиртов и нейтрализация ДТФ кислот), расчеты с учетом теплоемкости исходных соединений и продуктов реакции [8, 9], а также специальные опыты в лаборатории и на промышленных установках показали, что начальную температуру стадии фосфоросернения спиртов можно снизить с 70 до 40-50 °С, что ускоряет процесс смешивания исходных реагентов и экономит энергию.

Более сложным и неожиданным оказалось влияние температуры на протекание основной и побочных реакций на стадии нейтрализации ДТФ кислот оксидом цинка. Параллельно с основной реакцией нейтрализации кислот проходил также их гидролиз выделяющейся водой. Гидролиз кислоты начинается при 45 °С и проходит чрезвычайно бурно с выделением сероводорода и спиртов при 80 °С [10]. Поскольку на промышленных установках на стадии нейтрализации реакционная смесь саморазогревается с 40 до 60-80 °С, то по мере смешивания реагентов также повышается скорость гидролиза кислот выделяющейся водой:





Конечным продуктом гидролиза может быть фосфорная кислота. Гидролизом кислоты объясняются пониженное значение pH присадки ЦДДФ и невысокая скорость ее фильтрации на импортной установке, несмотря на создание отстойной зоны в реакторах фосфоросернения (особенно для отдельных партий присадки). В документах фирмы утверждалось, что на стадии нейтрализации выделяется растворенный в ДТФ кислотах сероводород. В действительности это происходит вследствие гидролитического разложения кислот.

Реакция нейтрализации ДТФ кислот оксидом цинка и их гидролитическое разложение осуществляются одновременно и с большой скоростью. На отдельных этапах одна из этих реакций может преобладать. Поэтому порядок смешивания реагентов на стадии нейтрализации имеет существенное значение. На импортной установке ЦДДФ кислоты подаются к суспензии оксида цинка в масле, что способствует реакции нейтрализации вследствие постоянного избытка оксида цинка. Однако по мере протекания реакции смесь разогревается и скорость гидролиза кислоты сильно возрастает, особенно когда создается избыток кислот, например при образовании сводов в загрузочном бункере, вследствие ошибок при взвешивании оксида цинка и других нарушений технологического режима, что приводит к получению некондиционной продукции.

Таким образом, в проекте установки было несколько неудачных решений: не предусмотрен отстой кислоты от непрореагировавшего ПСФ, не учтена гидролитическая чувствительность ДТФ кислоты, не обеспечена надежная подача ПСФ в реактор фосфоросернения и т.д., что привело к затруднениям выхода на режим установки ЦДДФ во время пусконаладочных работ.

По данным заводов, на промышленных установках как ДФ-11, так и ЦДДФ выход продукции на протяжении десятилетия постоянно возрастал, однако норма расхода основных реагентов на 1 т присадки ДФ-11 постепенно снижалась и стала ниже теоретически возможной, т.е. рассчитанной для 100%-го выхода на всех стадиях процесса. Расчеты показывают, что норма расхода ПСФ не может быть ниже 184 кг на 1 т присадки ДФ-11, однако, по данным заводов, для импортной установки ЦДДФ норма расхода ПСФ составляла 173 кг, для отечественной – 182 кг при выходе продукции 90-94 %. Это объяснялось тем, что товарная присадка была не 50%-й концентрации, а значительно ниже, иногда 45 %, что было подтверждено расчетами и определением активного вещества в товарных образцах присадки [11, 12]. Это вызвано тем, что технические

требования к присадке ДФ-11 были составлены для присадки с соотношением спиртов 1:1 в молях, т.е. когда изооктанола бралось больше, однако позже молярное соотношение изооктанола и изобутанола было изменено до 1:3.

Теоретически норму расхода ПСФ можно просто рассчитать исходя из того, что, согласно уравнению реакции, 1 моль ПСФ (222,25 кг) со смесью спиртов изобутанол:изооктанол в молярном соотношении 3:1 образует ДТФ кислоты со средней молекулярной массой 270,38 (химическая активность спиртов одинаковая), кислоты после нейтрализации образуют смесь цинковых солей с молекулярной массой 604,13 (50%-го раствора будет в 2 раза больше, т.е. 1,208 т), значит, на 1 т присадки ДФ-11 расходуется ПСФ 184 кг: 222,25 делим на 1,208. Если данные заводов о выходе присадки ДФ-11 (90-95 %) отображают реальный уровень технологии, то фактическая норма расхода ПСФ будет на 5-10 % выше теоретически рассчитанной нормы, т.е. 193-202 кг.

Создание отстойной зоны в реакторах фосфоросернения на установке ЦДДФ давало возможность снизить избыток спиртов и даже перейти на небольшой избыток ПСФ, поскольку, не вступив в реакцию, он осаждался на днище реактора и во время загрузки и нагрева спиртов для следующей партии осадок ПСФ вступал в реакцию со спиртами. Необходимый избыток ПСФ достаточно создать в начале работы установки, а затем подавать исходные реагенты согласно уравнению реакции. Во время специального опытно-промышленного пробега было доказано, что при избытке 7 и 5 % (вместо 11 %) практически весь ПСФ вступает в реакцию, причем значительно сокращаются время сушки продукта нейтрализации (с 330 до 285 мин) и время фильтрации присадки (с 320 до 205 мин), а также повышаются температуры вспышки (со 180 до 197 °С) и pH присадки (с 5,9 до 6,2).

Анализ работы промышленных установок и научные исследования дали возможность предложить особую технологию получения присадок типа ДТФ металлов. Ее сущность заключается в том, что учитывается гидролитическая чувствительность ДТФ кислот (гидролиз начинается около 50 °С) и поэтому смешивание кислоты с оксидом цинка или гидроксидами металлов проводится при температуре 30-50 °С и только после подачи всего оксида цинка (с небольшим избытком) температуру реакционной смеси поднимают до 80 °С для завершения реакции. Специальные исследования показали, что реакция нейтрализации проходит практически мгновенно – это позволяет осуществить непрерывный процесс [10]. Выдержка цинковой соли в присутствии воды при повышенной температуре в течение 1 ч способствует образованию основной соли и повышению pH присадки, однако более длительный нагрев с водой приводит к незначительному гидролитическому разложению присадки и ухудшению ее ка-

чества. Цинковые соли ДТФ кислот более устойчивы к гидролизу, чем бариевые, поэтому стадия очистки бариевых солей ДТФ кислот (присадка ДФ-1) сопровождается гидролитическим разложением присадки во время вакуумной отгонки воды от продукта нейтрализации. Скорость гидролиза бариевых солей ДТФ кислот сильно возрастает вследствие большой концентрации воды, поскольку нейтрализация проводится октагидратом гидроксида бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, а также высокой гидрофильности бариевых солей ДТФ кислот, в результате чего вода растворяется в бензиновых и масляных растворах присадки ДФ-1.

Длительное время присадку ДФ-1 получали из высокомолекулярных спиртов фракции $C_{18}-C_{23}$, которые после реакции с ПСФ давали большое количество смолообразных отходов, по-видимому, вследствие взаимодействия примесей спиртов и масла с ПСФ (реакция проводилась в минеральном масле). Часть этих смолообразных отходов осаждалась также на стадии нейтрализации, что создавало большие трудности при разделении водных и масляных слоев и фильтрации бензинового раствора присадки. В восьмидесятые годы перестройки производство высших спиртов было закрыто по экологическим причинам и начались поиски их замены, в результате чего была подобрана смесь доступных спиртов, из которых получалась присадка, аналогичная ДФ-1 из высокомолекулярных спиртов. При разработке технологии получения присадки ДФ-1 из последних учитывались данные о высокой гидролитической чувствительности ДТФ кислот и их бариевых солей. После лабораторных исследований была отработана технология получения присадки на опытном заводе и внесены следующие дополнения в регламент на производство:

- суспензия октагидрата гидроксида бария в масле выдерживалась при нагревании в вакууме для отгонки кристаллизационной воды, после чего смешивалась с ДТФ кислотами при температуре 30-50 °С, а затем температуру реакционной смеси повышали до 70 °С;
- продукт нейтрализации выдерживали в вакууме для отгонки реакционной воды, причем температуру повышали постепенно, начиная с 30 °С;
- отгон растворителя (низкокипящий бензин) от профильтрованной присадки проводили в вакууме, причем температуру постепенно повышали с 20-30 до 70-80 °С.

Таким путем фракция высокомолекулярных спиртов в производстве присадки ДФ-1 была заменена смесью чистых индивидуальных спиртов. Технологические параметры на первых двух стадиях были изменены: температура отработки на стадии фосфоросернения снижена со 100-110 до 75-80 °С и, на стадии нейтрализации – с 80-90 до 75-80 °С. Особые способы подачи реагентов и очистки присадки позволили получить негидролизованную качественную присадку без смолообразных примесей. Присадка ДФ-1 из предло-

женных спиртов успешно прошла квалификационные испытания и выпускалась на нескольких заводах. После распада СССР связи между отдельными заводами были нарушены и некоторые из них были вынуждены организовать производство ряда присадок для своих нужд. Ознакомление с регламентами на производство присадок ДФ-1 и ДФ-11 на одном из заводов России показало, что его сотрудники не знакомы с технологией производства названных присадок на Рязанском и Волгоградском заводах. Как уже упоминалось, соотношение изооктанола и изобутанола на этих заводах было изменено с 1:1 на 1:3, т.е. уменьшен расход более дорогого изооктанола, еще в 1973 г. Однако спустя 20 лет присадку ДФ-11 получали с прежним соотношением спиртов (с более высокой себестоимостью). На стадии фосфоросернения присадок ДФ-1 и ДФ-11 тепловой эффект реакции не используют, температура отработки завышена, соотношение ПСФ и спиртов не оптимальны, конечный продукт не применяется в качестве катализатора. С точки зрения накопленных знаний противоречивы технологические параметры на стадии нейтрализации ДТФ кислот: более устойчивую к гидролизу цинковую соль получают при температуре 20-40 °С, в результате чего время смешивания ДТФ кислот с оксидом цинка составляет 1,5-2,5 ч, отработка при 20 °С – 12-14 ч, избыток оксида цинка – 23 % (по сравнению с 5-6 % на других заводах, где отработка проводится при 80 °С). Менее устойчивую к гидролизу бариевую соль получают при более высокой температуре: октагидрат гидроксида бария подают при 45-50 °С за 2-3 ч, потом смесь нагревают до 70 °С и выдерживают при 70-80 °С 4-6 ч, после чего дополнительно подают гидроксид бария и смесь выдерживают 2-4 ч при 70-80 °С для "донеитризации". Если учесть, что нейтрализация ДТФ кислот оксидом цинка проходит за 1-2 мин [10], а гидроксид бария реагирует с кислотой еще быстрее, то можно заметить, что при длительной отработке при 70-80 °С проходит гидролиз образовавшейся бариевой соли ДТФ кислот, поэтому требуется дополнительная подача гидроксида бария, после этого снова происходит ненужная и вредная длительная выдержка при высокой температуре, что должно приводить к гидролитическому разложению полученной присадки.

После ознакомления с приведенными выше обоснованиями авторы рассматриваемых технологических вариантов получения присадок ДФ-1 и ДФ-11 внесли некоторые изменения в температурный режим технологии.

Однако разработанные и усовершенствованные варианты технологии получения ДТФ присадок очень медленно внедрялись. Например, импортная установка ЦДДФ длительное время продолжала работать при проектных соотношениях спиртов (избыток 11 %), что приводило к потере 21 кг изобутанола и 13 кг изооктанола на 1 т ДФ-11 (50 %). Нетрудно подсчитать потери

спиртов при ежегодной производительности (около 10 тыс. т) и экономический эффект от снижения избытка спиртов хотя бы наполовину. Возможность такого снижения (с 11 до 5 %) на установке ЦДДФ была доказана во время специальных экспериментов после создания отстойной зоны в реакторах фосфоросернения.

Импортная установка ЦДДФ была рассчитана на производство ряда аналогичных присадок на основе различных смесей исходных спиртов, однако вследствие ограниченности спиртовых ресурсов в бывшем СССР было освоено производство присадки только на основе смеси изооктанол-изобутанол, которое фактически уже существовало в стране, где технология и аппаратурное оформление отечественной установки уступали закупленной импортной. Проблема спиртов еще более обострилась после распада СССР, а в новых суверенных государствах возникла необходимость организации собственного производства масел и присадок к ним. В Украине для этого имеются материально-техническая база химических и нефтеперерабатывающих заводов и научный потенциал академических, учебных, научно-исследовательских и проектных институтов, которые на протяжении нескольких десятилетий разрабатывали, внедряли и совершенствовали производство ряда присадок, в том числе и типа ДТФ. Для организации их производства на заводах Украины необходимо импортировать только пентисернистый фосфор, поскольку в стране существует производство оксида цинка и некоторых спиртов, в том числе бутилово-амиловой фракции, получаемой разгонкой sivушных масел.

В качестве катализаторов на стадии фосфоросернения спиртов следует применять конечный продукт реакции, т.е. соответствующие соли ДТФ кислот. В некоторых патентах в качестве катализаторов рекомендуются соединения основного характера: гидроокиси различных металлов и аммониевые соединения [13, 14], амины и амиды [15, 16]. Однако соли ДТФ кислот имеют преимущество перед соединениями [13-16] – их применение не создает в среде реакционной воды и других нежелательных соединений [17].

Литература

1. Кулиев А. М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
2. Hoffinan H., Becke-Goehring M., *Topics in Phosphorus Chemistry*, New York, John Wiley and sons, 1976.
3. Руденко Л. И., Сергеев Г. И., Зьола М. И. и др. *Химия и технология топлив и масел*, 1977, 9, 32.
4. Дец М. М., Черменин А. П., Зьола М. И. и др. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1979, вып. 17, 50.
5. Купко Г. Г., Зьола М. И., Филинов Ю. П., в кн. *Повышение качества смазочных материалов и эффективности их применения*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1990, 99.
6. Литовченко Н. Р., Зьола М. И., Купко Г. Г. и др., в сб. *Синтез, технология и применение присадок к смазочным материалам. Тез. докл. III Всесоюзн. конф. по присадкам*, Дрогобыч, 1982, 96.
7. Зьола М. И., Мудрик Н. Г., Чушак П. Е., в сб. *Разработка технологии, освоение и совершенствование процессов производства присадок к смазочным материалам*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1984, 25.
8. Рыбалкин В. И., Емельянов В. М., Зьола М. И. и др. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1978, вып. 16, 51.
9. Рыбалкин В. И., Ступак П. М., Зьола М. И., *Там же*, 48.
10. Купко Г. Г., Зьола М. И., Литовченко Н. Р., Федоренко Л. Ф., *Там же*, 1992, вып. 43, 33.
11. Рудковская И. А., Овруцкая Э. А., Волколупова И. А., Зьола М. И., в сб. *Синтез, технология и применение присадок к смазочным материалам. Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. по присадкам*, Кременчуг, 1987, 20.
12. Гашко Г. П., Журба А. С., Зьола М. И., Литовченко Н. Р., *Хим. технология*, 1980, 2, 43.
13. Пат. Венгрии 162611, *РЖХим*, 1976, 6Н113П.
14. Пат. Венгрии 166126, *РЖХим*, 1978, 6Н124П.
15. Пат. США 3573283, *РЖХим*, 1972, 3Н132П.
16. Пат. Японии 52-87121, *РЖХим*, 1978, 9Н125П.
17. А. с. Болгарии 39195, *РЖХим*, 1988, 17Н155П.

Поступила в редакцию 5 марта 1997 г.

Проблеми виробництва присадок типу діалкілдітіофосфатів металів

М. Й. Зьола, О. Л. Главати

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044)573-25-52.

Розглянуто проблеми виробництва діалкілдітіофосфатів металів, які понад 50 років застосовуються як багатофункціональні присадки до технічних мастил. Найважливішими з них є: вплив складу та будови вихідних сполук (п'ятисірчастого фосфору і суміші спиртів) і температурного режиму окремих стадій на якість присадки, способи подачі вихідних реагентів, методи очищення проміжних сполук і кінцевого продукту.

Надійшла до редакції 5 березня 1997 р.

Technological aspects of production of oil additives on the basis of dialkyldithiophosphates of some metals

M. I. Zyola, O. L. Glavati

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya str., Kyiv, 253094 Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Dialkyldithiophosphates of some metals are applied about 50 years as multifunctional lubricant additives. But still are investigated varies scientific and technological aspects of their production. The main questions are: Influence of composition and structure of raw materials (pentasulfide and alcohols), temperature regime of reaction stages on additive quality, manner of addition of reagents and separation of mechanical impurities (from dithiophosphoric acids and additive).

Received March 5, 1997

Сумісне окиснення, окиснювальне дегідрування та окиснювальний амоніліз олефінів фракції C_4 на Fe-Te-Mo-Mg- O_x -катализаторі

В. В. Гуменецький

Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 290046 Львів, вул. С. Бандери, 12. Факс: (0322)72-16-43

Досліджено процес сумісного окиснення ізобутилену, його окиснювальний амоніліз та окиснювальне дегідрування бутенів на складному окисному Fe-Te-Mo- O_x -катализаторі, промотованому $Mg(NO_3)_2$ та $MgCl_2$. Встановлено, що найактивнішим є катализатор з домішкою $MgCl_2$ ($Mg/Mo = 0,1$), а оптимальним за сумарною селективністю (утворення дивінілу, метакролеїну та метакрилонітрилу) – катализатор з таким же співвідношенням $Mg/Mo = 0,1$, але промотований домішкою $Mg(NO_3)_2$. Найбільший вихід метакрилонітрилу одержано на катализаторі із співвідношенням $Mg/Mo = 0,1$, промотованому домішкою $MgCl_2$. Вивчено залежність конверсії олефінів, сумарної селективності за продуктами неповного окиснення та окиснювального дегідрування від температури і часу контакту, встановлено оптимальні умови проведення процесу.

Відомо [1], що при одержанні етилену піролізом вуглеводневої сировини, а також в процесі каталітичного крекінгу отримують фракцію вуглеводнів C_4 , основними компонентами якої є бутени. Розділення цієї фракції на окремі вуглеводні є досить складне та енергозатратне. Ця фракція на сьогодні використовується нерационально. На нашу думку, кращим методом переробки цієї фракції без розділення на компоненти є її окиснення з використанням відповідного катализатора. Відомо, що Fe-Te-Mo- O_x -катализатор має непогані властивості в реакціях окиснення ізобутилену в метакролеїн (МА) [2], окиснювального амонілізу МА в метакрилонітрил [3] та окиснювального дегідрування *n*-бутенів у дивініл [4]. Причому, підвищений вихід цих продуктів одержують на катализаторах, промотованих лужними або лужноземельними елементами. Порівняння результатів окиснювального дегідрування *n*-бутенів [4] та окиснювального амонілізу ізобутилену показує, що для цих процесів оптимальними є різні за складом катализатори. У першому випадку – катализатор, промотований магнієм, у другому – кальцієм, до того ж для першого процесу концентрація промотору в оптимальному катализаторі на порядок вища ($Mg/Mo = 1$), ніж в катализаторі другого процесу ($Ca/Mo = 0,1$). Таким чином, необхідні додаткові дослідження для вибору оптимального катализатора сумісного окиснювального дегідрування *n*-бутенів та окиснювального амонілізу ізобутилену.

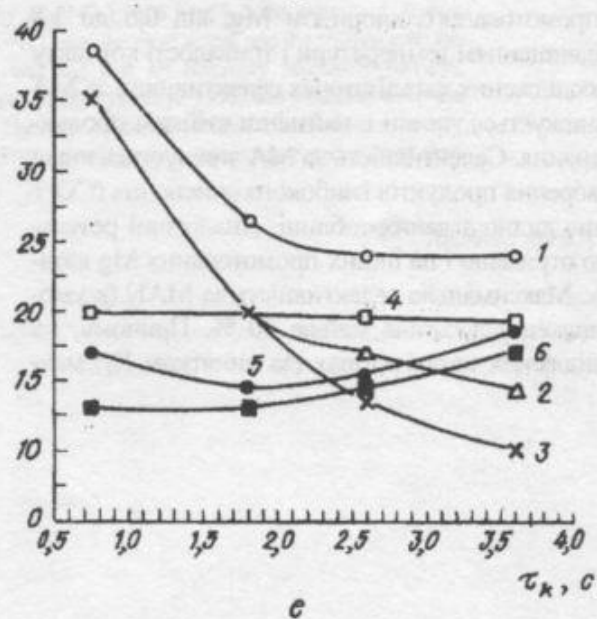
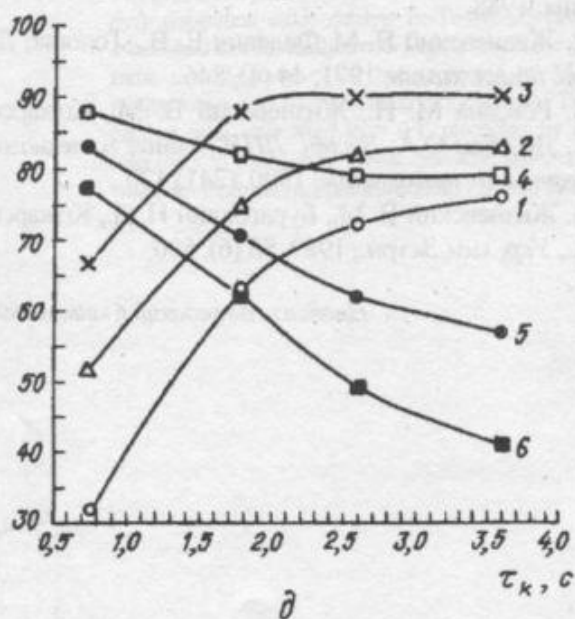
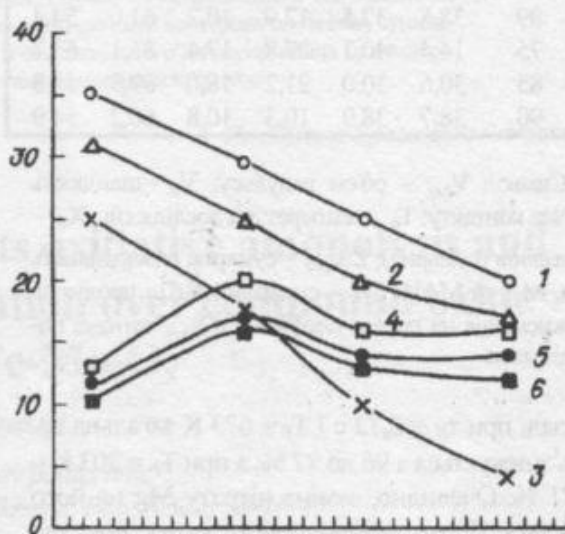
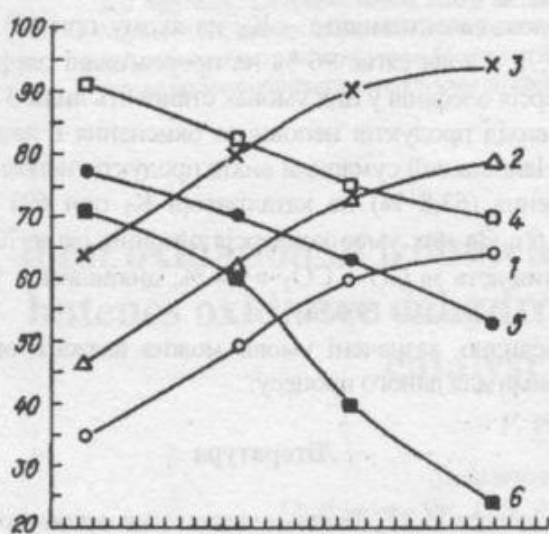
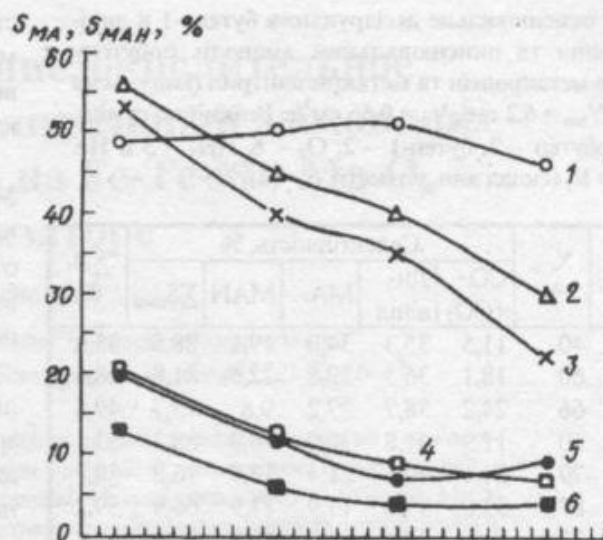
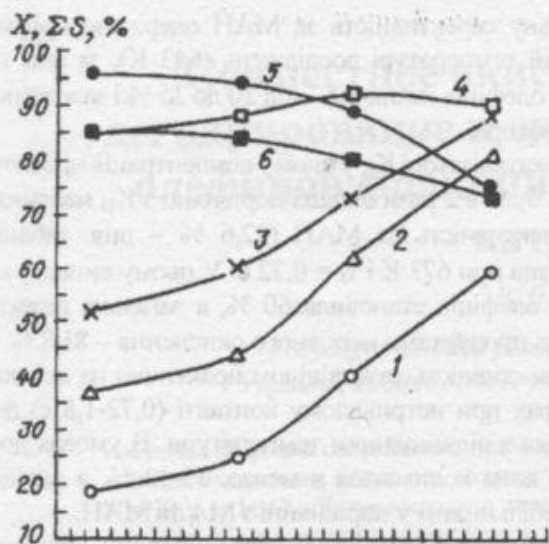
Наша робота присвячена вивченню цього процесу на катализаторах, промотованих Mg. За вихідний взято катализатор з оптимальним відношенням для процесу окиснення ізобутену в МА (K_0). Крім того, було виготовлено катализатори, які відрізнялися від K_0 методикою їх приготування. Так, катализатор K_1 має співвідношення $Mg/Mo = 0,1$, але замість нітрату Mg, з дода-

ванням якого готували K_0 , було взято хлорид Mg ($MgCl_2$). K_2 відрізняється від K_0 більшою концентрацією ($Mg/Mo = 0,2$) промотору ($MgCl_2$).

При приготуванні K_3 замість $H_2TeO_4 \cdot H_2O$ взято відповідну кількість TeO_3 , замість нітрату Fe – його цитрат, а співвідношення $Mg/Mo = 0,1$ (промотуюча домішка $Mg(NO_3)_2$).

Дослідження каталітичних властивостей катализаторів виконано у хроматографічній імпульсній установці з повним аналізом продуктів реакції. Для цього використовували три хроматографічні колонки і два детектори (катарометр і ПД). На першій колонці довжиною 4 м, заповненій хроматоном-N з 20 %(мас.) ефіру нормальної масляної кислоти і триетиленгліколю, аналізували CO_2 і вуглеводні. На другій колонці довжиною 2 м з молекулярними ситами NaX визначали O_2 , N_2 , CO (у порядку виходу). Для обох колонок як детектор використовували катарометр. На третій колонці, приєднаній до ПД, довжиною 2 м, яка містила хроматон N-DMCS з 15 %(мас.) ПЕГ-6000, визначали вуглеводні, МА та метакрилонітрил (МАН) при температурі колонки 363 К.

Для дослідів використовували реакційну суміш складу, %(мол.): ізобутен – 2, бутен-1 – 2, O_2 – 6, NH_3 – 3, решта – He. Каталітичні властивості катализаторів наведено в таблиці та на рисунку, з якого видно, що заміна як промотору нітрату Mg на його хлорид (рисунк, а, в), суттєво підвищує активність катализатора. При мінімальній температурі досліджень (643 К) та мініальному часі контакту (0,72 с) конверсія олефіну з промотуючою домішкою $MgCl_2$ зростає з 19 до 34 %, але загальна селективність за продуктами неповного окиснення (дивініл, МА, МАН) при вищих температурах (673, 703 К) значно знижується. Це відбувається і при мініальному часі контакту.



Вплив температури і часу контакту на: конверсію олефінів (криві 1-3) і сумарну селективність (криві 4-6) за продуктами неповного окиснення (МА, МАН) та окиснювального дегідрування (дивініл) (а, в, д); селективність утворення МА (криві 1-3) і МАН (криві 4-6) (б, з, е) на катализаторах: K_0 з $S_n = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ (а, б); K_1 з $S_n = 1,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (в, з); K_3 з $S_n = 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ (д, е); при температурі: 643 К – криві 1,4; 673 К – криві 2,5; 703 К – криві 3,6

Сумісне окиснювальне дегідрування бутену-1 в дивініл, окиснення та окиснювальний амонізіз ізобутену відповідно в метакролеїн та метакрилонітрил (Імпульсна установка, $V_{\text{имп}} = 6,2 \text{ см}^3$, $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$. Реакційна суміш, %(мол.): ізобутен – 2, бутен-1 – 2, O_2 – 6, NH_3 – 3 в He. Каталізатор K_2 (склад див. у тексті), $S_n = 2 \text{ м}^2/\text{г}$)

$\tau_{\text{к}}$, с	T_p , К	X_{C_4} , %	Селективність, %					$\Sigma S_{\text{прод}}$	ΣB , %
			$\text{CO} + \text{CO}_2$	Ди- вініл	МА	МАН			
0,72	643	40	11,5	35,3	34,0	19,1	88,5	35,2	
	673	60	18,1	36,5	22,8	22,6	81,8	48,6	
	703	66	24,2	38,7	27,2	9,8	75,7	49,6	
1,8	643	60	11,9	41,8	30,0	16,3	88,2	53,1	
	673	79	24,1	40,6	21,4	13,9	75,8	58,7	
	703	87	33,0	37,0	17,9	11,9	66,9	59,2	
2,6	643	70	9,4	37,4	33,2	19,9	88,0	63,8	
	673	84	30,8	37,4	18,1	13,7	69,1	58,3	
	703	89	38,8	37,5	12,9	10,7	61,0	54,4	
3,6	643	75	14,4	40,3	27,8	17,4	85,1	63,7	
	673	85	30,6	30,0	21,2	18,0	69,3	58,8	
	703	90	38,7	38,0	10,3	10,8	60,2	54,9	

Тримітка. Символ $V_{\text{имп}}$ – об'єм імпульсу; V_n – швидкість потоку; $\tau_{\text{к}}$ – час контакту; T_p – температура досліджень; X_{C_4} – конверсія олефінів (сумарна); $\Sigma S_{\text{прод}}$ – сумарна селективність на дивінілом, МА та МАН; ΣB – сумарний вихід продуктів неповного окиснення на подані олефіни C_4 ; S_n – питома поверхня каталізатора.

Наприклад, при $\tau_{\text{к}} = 0,72 \text{ с}$ і $T_p = 673 \text{ К}$ загальна селективність знижується з 96 до 77 %, а при $T_p = 703 \text{ К}$ – від 85 до 71 %. Очевидно, заміна нітрату Mg на його слорид створює більш дрібнопористу структуру, що підтверджується зростанням питомої поверхні каталізатора, промотованого хлоридом Mg, від 0,6 до 1,8 $\text{м}^2/\text{г}$. З підвищенням температури і тривалості контакту на всіх досліджених каталізаторах селективність за МА значно знижується, та він є найменш стійким продуктом окиснення. Селективність за МА знижується внаслідок утворення продуктів глибокого окиснення ($\text{CO} + \text{CO}_2$), що видно з даних таблиці. Аналогічні результати було отримано і на інших промотованих Mg каталізаторах. Максимальна селективність за МАН (в умовах досліджень) досягала майже 20 %. Причому, на всіх досліджених каталізаторах (за винятком K_2) мак-

симальну селективність за МАН одержано при мінімальній температурі досліджень (643 К), за якої конверсія олефінів незначна – від 20 до 35 % і залежить від каталізатора.

На каталізаторі K_2 , у якому концентрація промотору MgCl_2 була в 2 рази більша порівняно з K_1 , максимальна селективність за МАН (22,6 % – див. таблицю) отримана при 673 К і $\tau_{\text{к}} = 0,72 \text{ с}$. У цьому випадку конверсія олефінів становила 60 %, а загальна селективність за продуктами неповного окиснення – 81,8 %.

Селективність за дивінілом практично на всіх каталізаторах при нетривалому контакті (0,72-1,8 с) дещо зростала з підвищенням температури. В умовах досліджень вона коливалася в межах 25-40 %, а дивініл є найстабільнішим у порівнянні з МА та МАН.

Отже, за виходом МАН оптимальним є каталізатор K_2 із співвідношенням $\text{MgCl}_2/\text{MO}_3 = 0,2$, оптимальним за сумарною селективністю – K_0 , на якому при 673 К і $\tau_{\text{к}} = 0,72 \text{ с}$ вона сягає 96 % на прореаговані олефіни. Конверсія олефінів у цих умовах становить лише 37 %, тому вихід продуктів неповного окиснення є незначним. Найбільший сумарний вихід продуктів неповного окиснення (63,8 %) на каталізаторі K_2 при 693 К і $\tau_{\text{к}} = 2,6 \text{ с}$. За цих умов конверсія олефінів сягає 70 %, селективність за $\text{CO} + \text{CO}_2$ – 9,4 %; дивінілом – 37,4; МА – 33,2; МАН – 19,9 %.

Очевидно, зазначені умови можна вважати оптимальними для даного процесу.

Література

1. Лебедев Н. Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 1988.
2. Жизневский В. М., Федевич Е. В., Толопко Д. К., *Журн. прикл. химии*, 1971, **44** (4), 846.
3. Роксана М. И., Жизневский В. М., Кожарский В. А., Дзьобан О. А. *Вестн. ЛПИ. Химия и технология веществ и их применение*, 1990, (241), 120.
4. Жизневский В. М., Бурагохайн Н. Д., Кожарский В. А., *Укр. хим. журн.*, 1989, **55** (6), 590.

Надійшла до редакції 6 квітня 1998 р.

Совместное окисление, окислительное дегидрирование и окислительный аммонолиз олефинов фракции C₄ на Fe-Te-Mo-Mg-O_x - катализаторе

В. В. Гуменецкий

Государственный университет "Львовская политехника",
Украина, 290046 Львов, ул. С. Бандеры, 12. Факс: (0322) 72-16-43

Исследованы процесс совместного окисления изобутилена, его окислительный аммонолиз и окислительное дегидрирование бутенов на сложном оксидном Fe-Te-Mo-O_x-катализаторе, промотированном Mg(NO₃)₂ и MgCl₂. Установлено, что самым активным является катализатор с добавкой MgCl₂ (Mg/Mo = 0,1), а оптимальным по суммарной селективности (образование дивенила, метакролеина и метакрилонитрила) – катализатор с таким же соотношением Mg/Mo = 0,1, но промотированный добавкой Mg(NO₃)₂. Самый большой выход метакрилонитрила получен на катализаторе с соотношением Mg/Mo = 0,1, промотированным добавкой MgCl₂. Изучена зависимость конверсии олефинов, суммарной селективности по продуктам неполного окисления и окислительного дегидрирования от температуры и времени контакта, установлены оптимальные условия проведения процесса.

Поступила в редакцию 6 апреля 1998 г.

Joint oxidation of izobutylene, its oxidative amonolysis and butenes oxidative dehydrogenation over compound oxide catalyst Fe-Te-Mo-O_x

V. V. Gumenetsky

State university "Lviv politechnic",
12, Bandera Str., Lviv, 290046 Ukraine, Fax: (0322) 72-16-43

The process of joint oxidation of izobutylene, its oxidative amonolysis and butenes oxidative dehydrogenation over compound oxide catalyst Fe-Te-Mo-O_x, promoted by Mg(NO₃)₂ and MgCl₂, was examined. It was established that the catalyst with MgCl₂ as additive (Mg/Mo = 0.1) was the most active, and the catalyst with the same ratio Mg/Mo = 0.1 but promoted by Mg(NO₃)₂ was the best by summary selectivity (divinyl, methacrolein and methacrylonitril formation). The greatest methacrylonitril yield was obtained over the catalyst with ratio Mg/Mo = 0.1, promoted by MgCl₂. The dependence of olefines conversion, summary selectivity to products of partial oxidation and oxidative dehydrogenation upon temperature and contact time was examined, optimal process conditions were determined.

Received April 6, 1998

УДК 547.188.02:661.185.21

© 1997

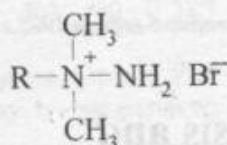
Синтез N-алкіл- N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів та їх колоїдно-хімічні властивості

Ю.В.Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул.Мурманська, факс: (044) 573-25-52

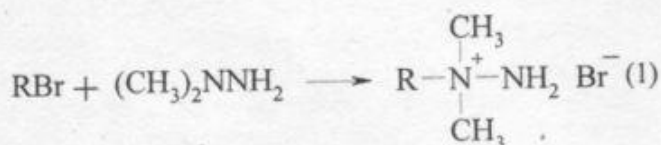
Взаємодією несиметричного N,N-диметилгідразину з алкілбромідами одержано нові катіонні поверхнево-активні речовини, вивчено їх поверхнево-активність на границі розділу фаз – водний розчин/повітря і міцелутворення.

Вищі N-алкіл- N,N-диметил-N-аміноамонійброміди (алкіламіноброміди, ААБ): мають у своїй структурі один розвинутий (великий) вуглеводневий радикал ($R=C_6H_{13} \div C_{16}H_{33}$) і полярну диметиламіноамонійну ($(CH_3)_2N-NH_2 \cdot Br$) групу:



і за такою дифільною будовою відносяться до катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР). Та ПАР такого аміноамонійного типу не відомі і їх властивості не вивчалися. Між тим, для синтезу таких ПАР є дешева і доступна "амінна" сировина – несиметричний N, N-диметилгідразин (НДМГ), що звільняється у великій кількості після ракетно-ядерного розброєння і підлягає ліквідації, як небезпечна високотоксична і канцерогенна речовина. Безперечно, кращим способом ліквідації та знешкодження НДМГ є використання його як хімічної сировини для синтезу та виробництва практично-корисних продуктів, наприклад, ПАР. Зрозуміло, що у процесі хімічної переробки (синтезу) мають втрачатися шкідливі властивості, характерні для вихідного НДМГ, а отримані ПАР мають бути перспективними для практичного використання.

Для синтезу ПАР у цій роботі вибрано реакцію НДМГ з галогеналкілами. Кращими для цього виявилися первинні алкілброміди, які у звичайних умовах реагують з НДМГ, утворюючи четвертинні солі (ААБ):



де нормальний вуглеводневий радикал ($R = C_nH_{2n+1}$ при $n = 6 - 16$). Реакція проходить у м'яких умовах з виділенням тепла та високим виходом ААБ (табл.1). Кращим розчинником виявився етанол.

Таблиця 1. N-Алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійброміди, $R-N(CH_3)_2-NH_2 \cdot Br$

n-R	Вихід, %	T _{пл.} , °C	Знайдено		Загальна формула	Вирахуано	
			N	Br		N	Br
C ₆ H ₁₃	71	41-43	12,08	36,03	C ₈ H ₂₁ N ₂ Br	12,44	35,98
C ₇ H ₁₅	76	57-59	11,13	33,35	C ₉ H ₂₃ N ₂ Br	11,71	33,40
C ₉ H ₁₉	82	65-66	10,01	29,50	C ₁₁ H ₂₇ N ₂ Br	10,48	29,89
C ₁₀ H ₂₁	81	123-124	10,00	28,37	C ₁₂ H ₂₉ N ₂ Br	9,96	28,40
C ₁₁ H ₂₃	79	152-155	9,37	27,64	C ₁₃ H ₃₁ N ₂ Br	9,48	27,05
C ₁₂ H ₂₅	84	157-160	8,94	25,96	C ₁₄ H ₃₃ N ₂ Br	9,05	25,83
C ₁₄ H ₂₉	77	151-153	8,41	23,73	C ₁₆ H ₃₇ N ₂ Br	8,30	23,68
C ₁₅ H ₃₁	87	145-146	7,52	22,76	C ₁₇ H ₃₉ N ₂ Br	7,97	22,73
C ₁₆ H ₃₃	91	133-136	7,26	21,47	C ₁₈ H ₄₁ N ₂ Br	7,66	21,86

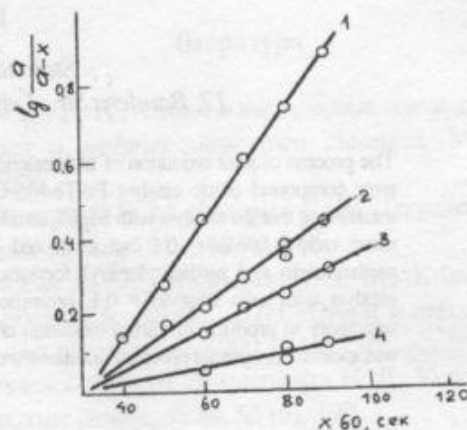


Рис.1. Анаморфози кінетичних кривих реакції гептил-(o), децил-(o) та пентадецилбромідів (o) з несиметричним- N,N-диметилгідразинном при температурі 60(1), 45(2), 35(3) і 20°C(4) в етанолі.

Кінетичні дослідження показали (рис.1), що реакція має перший порядок по НДМГ. Коефіцієнт кореляції 0,93-0,98:

$$W = k [НДМГ] \quad (2)$$

(залежність швидкості реакції від концентрації алкілброміду не вивчали), де w – швидкість, k – константа швидкості реакції, а $[НДМГ]$ – молярна концентрація НДМГ у реакцій суміші на даний момент часу (t , сек). Довжина вуглеводневого радикалу в алкілбромідах на

швидкість та порядок реакції практично не впливає (табл.2), хоча істотний вплив має температура (рис.2) і наявність розчинника.

Таблиця 2. Кінетичні параметри реакції несиметричного N,N-диметилгідразину з алкілбромідами (R-Br) в етанолі

n-R	T, K	k · 10 ⁴ , с ⁻¹	E, кДж/моль
C ₇ H ₁₅	293	0,428±0,06	40,7
	308	1,033±0,09	
	318	1,746±0,03	
	333	3,190±0,04	
C ₁₀ H ₂₁	298	0,692±0,08	36,2
	313	2,138±0,06	
	333	3,217±0,07	
C ₁₅ H ₃₁	298	0,680±0,11	43,9
	313	2,035±0,03	
	333	3,202±0,05	

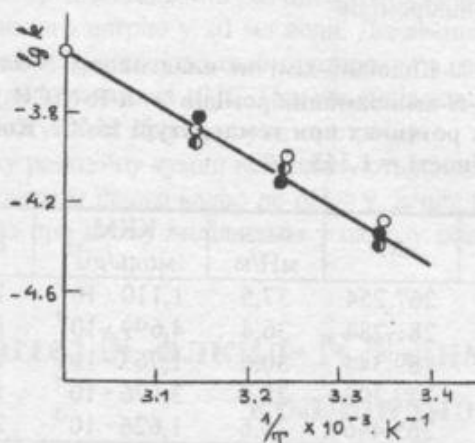


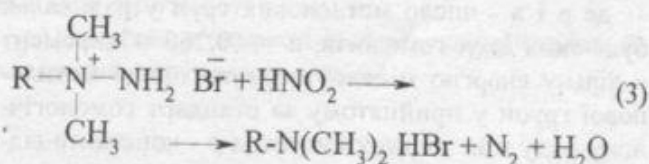
Рис.2. Температурна залежність констант швидкості реакції гептил-(o), децил-(o) та пентадецилброміду (o) з несиметричним N,N-диметилгідразином в етанолі.

У відсутності розчинника після незначного індукційного періоду спостерігається сильне розігрівання, реакція стає некерованою і може призвести до викиду реакційної маси із реактора і зараження робочої зони надзвичайно токсичним НДМГ (перший клас небезпеки), що ще не вступив у реакцію. Тому працювати треба з невеликими кількостями (до 1 моля) НДМГ при добре працюючій витяжній вентиляції, маючи під рукою холодну льодяну баню і засоби індивідуального захисту – протигаз, окуляри, рукавиці, а також розчин хлорного вапна для дегазації.

Структура ААБ, а саме те, що вуглеводневий радикал приєднується до третинного атому азоту, а не до стерично більш доступної NH₂-групи, підтверджується наявністю в інфрачервоних спектрах ААБ смуг поглинання в області 3000-2700 см⁻¹ і 1560-1540 см⁻¹, характерних відповідно для NH₂ і ≡N-N-амоніямінної груп [1, 2], але, більш надійно, хімічними перетвореннями.

Так, у цій роботі вперше показано, що N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамоній броміди реагують з азотистою кислотою з утворенням третинних алкілдиметиламінів

та практично кількісним виділенням елементарного азоту:



Реакцію проводять при низькій температурі (0 – 10 °С), додаючи водний розчин азотистої кислоти натрію до розчину ААБ у соляній кислоті, тобто в умовах класичного діазування первинних ароматичних амінів або аналізу амінокислот по методу ван-Сляйка [3].

Отримані таким чином третинні алкілдиметиламіни (табл.3) за своїми фізико-хімічними параметрами відповідають даним, наведеним у довідниковій літературі [4] і придатні для синтезу на їх основі четвертичних солей амонію – класичних катіонних ПАР [5, 6], що широко використовуються у практиці. Такими ж перспективними для широкого застосування можуть стати і ААБ.

Таблиця 3. N-Алкіл-N,N-диметиламіни, одержані взаємодією N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів з азотистою кислотою, n-R-N(CH₃)₂

R	Вихід, %	T _{пл} , °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
C ₄ H ₉	78	93-94	1,3984	0,7206
		750		
C ₄ H ₉	86	52-53	1,4214	0,7580
		10		
C ₄ H ₉	75	87-88	1,4304	0,7728
		10		
C ₄ H ₉	81	116-117	1,4364	-
		10		

Слід відзначити, що ПАР, отримані алкілювання НДМГ, який відноситься до першого класу небезпеки, уже відносяться до третього класу небезпеки, тобто до рівня, характерного для катіонних ПАР, отриманих на основі триметиламіну, диметилбензиламіну, піридину та ін. [5, 7].

Отримані нами ААБ добре розчиняються у воді і знижують поверхневий натяг водного розчину на границі з повітрям до 37 - 25 мН/м (σ_{мін} - поверхневий натяг насиченого адсорбційного шару) і утворюють в об'ємі розчину міцели при концентраціях вище так званої критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Експериментальні значення ККМ визначали звичайним способом по перегибах на ізотермах поверхневого натягу (рис.3), які вимірювали класичним методом відриву кінця (по Вільгельмі) з допомогою тензіометра Lauda.

Значення ККМ у гомологічному ряду ААБ також зменшуються із збільшенням числа метиленових груп у радикалі і ця закономірність підпорядковується (рис.4) лінійності вільних енергій міцелоутворення, за рівнянням:

$$\text{Lg KKM}_{n+a} / \text{KKM}_a = \alpha \rho n \quad (4)$$

де n і a - число метленових груп у радикалах будь-яких двох гомологів; $\alpha = -0,260$ - інкремент у вільну енергію міцелоутворення однієї метленової групи у прийнятому за стандарт гомологічному ряду миль жирних кислот, а ρ - константа гідрофобності, або коефіцієнт пропорційності, що вказує на внесок у вільну енергію міцелоутворення тих структурних факторів, якими даний гомологічний ряд ПАР відрізняється від прийнятого за стандарт гомологічного ряду миль жирних кислот з константою $\rho = 1$ у стандартних умовах [5 - 7]. Величина ρ є характеристичною і постійною у стандартних умовах для кожного гомологічного ряду ПАР.

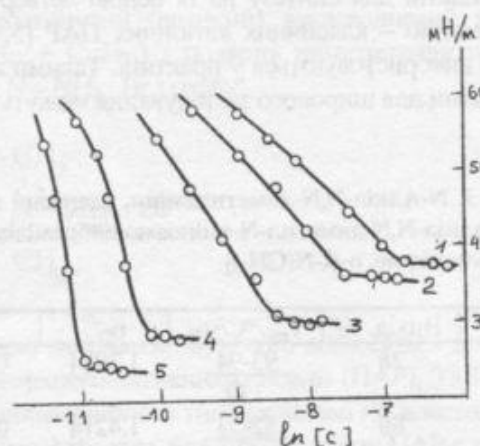


Рис.3. Ізотерми поверхневого натягу N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів з 9(1), 10(2), 12(3), 14(4) та 16(5) метленовими групами у гідрофобних радикалах (R).

За значенням ρ може бути визначеним той відносний внутрішньо-молекулярний гідрофільно-ліпофільний баланс (ВМБ), що обумовлює здатність органічної речовини (молекули) самовільно адсорбуватися із водного розчину на границю розділу фаз водний розчин/повітря і утворювати міцели після насичення мономолекулярного поверхневого адсорбційного шару [8]. ВМБ визначається як

$$\text{ВМБ} = \rho \cdot n \quad (5)$$

і є характеристичною величиною для кожного індивідуального ПАР, у стандартних умовах. Колоїдно-хімічні показники приведені у табл.4.

Таким чином, показано, що на основі НДМГ і звичайної сировини - алкілбромідів простим способом можуть бути синтезовані нові високоефективні катіонні ПАР. Вивчено кінетику алкілювання (четвертування) несиметричного диметилгідразину алкілбромідами, доказано структуру отримання N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамоній бромідів.

Знайдено новий спосіб одержання третинних алкілдиметиламінів - традиційних напівпродуктів для син-

тезу класичних катіонних ПАР, четвертичних солей амонію [6].

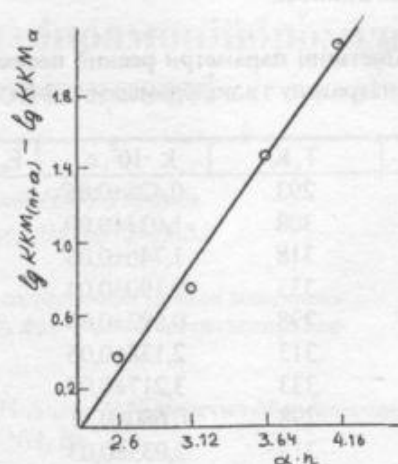


Рис.4. Лінійність вільних енергій міцелоутворення у гомологічному ряду N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів

Таблиця 4. Колоїдно-хімічні властивості N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноамонійбромідів + n-R-N(CH₃)₂NH₂Br у водних розчинах при температурі 25 °С. Константа гідрофобності = 1,343

R	M	σ_{min} , мН/м	KKM, моль/дм ³	ВМБ
C ₉ H ₁₉	267,254	37,5	$1,110 \cdot 10^{-5}$	12,08
C ₁₀ H ₂₁	281,284	36,4	$4,699 \cdot 10^{-4}$	13,43
C ₁₂ H ₂₅	309,344	30,6	$1,963 \cdot 10^{-4}$	16,11
C ₁₄ H ₂₉	337,392	28,8	$3,676 \cdot 10^{-5}$	18,80
C ₁₆ H ₃₃	365,446	25,6	$1,626 \cdot 10^{-5}$	21,48

Інфрачервоні спектри знімали на спектрофотометрі Spekdord-80 у таблетках з NaBr. Ізотерми поверхневого натягу на границі розділу фаз водний розчин/повітря вимірювали на тензіометрі Lauda по методу Вільгельмі відриву кільця, при температурі $25 \pm 0,1$ °С.

Кінетику вивчали методом відбору проб [9], відбираючи каліброваною автоматичною піпеткою по 2 мл реакційної суміші через кожних 20 хвилин. Для припинення реакції пробу приливали у пробірку з притертою пробкою, попередньо заповнену 10 мл водного 15 %-го розчину хлористого калію і 5 мл гексану. Пробірку закривали і енергійно перемішували, залишали відстоятися - шари органічний і водносолевий розподіляються практично миттєво. Після розділення верхній гексановий розчин алкілброміду акуратно відбирали голкою шприца, а у нижньому потенціометричному тітруванням на хлорсрібному і скляному електродах (рН - 121) визначали кількість НДМГ, що не вступив у реакцію. Всі роботи з проведенням аналізу виконуються у витяжній шафі з ефективною вентиляцією. Після закінчення досліду відтірована проба дегазується виливанням у склянку з хлорним вапном.

N-Тетрадецил - N,N - диметил - N - аміноамоній бромід. До розчину 6,0 г (0,1 моля) несиметричного

диметилгідрозину в 50 мл етилового або метилового спирту при перемішуванні додають 27,8 г (0,1 моля) нормального первинного тетрадецилброміду і при перемішуванні із зворотнім холодильником витримують реакційну суміш 6 годин при температурі 20-60 °С (саморозігрівання). Готовий продукт виділяється із реакційної суміші у вигляді білого або жовтуватого кришталевого осаду – реакційна маса загустіває, її залишають у спокої на ніч. Осад відфільтровують, перекристалізують із спирту, висушують у вакуумі (пістолет Фігера) при температурі ~ 60 °С і аналізують. Аналогічно синтезовані і інші N-алкіл- N,N-диметил- N-аміноамонійброміди (табл.1).

N-Децил- N,N-диметиламін. 28 г (0,1 моля) твердого кришталевого N-децил- N,N-диметил- N-аміноамонійброміду розчиняють у 30 мл 15 % соляної кислоти, отриманий розчин охолоджують (льодяна баня) до 0 - 5 °С і із крапельної лійки при перемішуванні по краплях додають розчин 8,2 г (0,12 моля) азотистокислого натрію у 20 мл води. Додавання проводять з такою швидкістю, щоби температура реакційної суміші не переважала 10 °С. Газ, що виділяється у процесі діазотування збирають у газометрі [3].

Рідку реакційну суміш нейтралізують концентрованим розчином їдкого калію до рН ≈ 9, децилдиметиламін, що при цьому виділяється у окрему рідку фазу,

екстрагують ефіром, ефірні витяжки сушать над твердим їдким калі, відганяють ефір, а отриманий третинний амін переганяють у вакуумі.

Аналогічно отримано і інші алкілдиметиламіни, їх характеристика наведена у табл.3.

Література

1. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.- М.Мир.- 216 с.
2. Mc. Killip W.J. Sladel R.C. Aminimides. *Canad J.Chem.*- 1967.- **45** (12), 2619.
3. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том 2. Методы анализа.- М. Госхимиздат, 1963.- 1032 с.
4. Beilstein's. Handbuch der organischen Chemie. Viertes Ergänzungswerk.- S. 546, 735, 777.
5. Morak M. *Tenside* 1989 **26** (3) 215.
6. Танчук Ю.В. *Коллоидн.журн.* 1977 **39** (4) 725.
7. Иоффе Б.С., Бабаян Е.Л., Злотник Р.Е. Синтез и применение катионных ПАВ. Обзорная информация. Серия – Хлорная промышленность.- М., НИИ-ТЭХим.- 1988.- 41 с.
8. Танчук Ю.В. *Докл. АН УССР.* Сер.Б. 1977. **2** 152.
9. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. М – Высшая школа.- 1974.- 498 с.

Надійшла до редакції 12 листопада 1999 р.

Синтез N -алкил- N,N-диметил-N-аминоамонійбромидов и их коллоидно-химические свойства

Ю.В.Танчук

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул.Мурманская, 1, факс (044) 573-25-52*

Взаимодействием несимметричного N-диметилгидразина с алкилбромидами получено новые катионные повархностно-активные вещества, изучено их поверхностную активность на границе раздела фаз – водный раствор/воздух и мицеллообразование.

Поступила в редакцию 12 ноября 1999 г.

Synthesis and properties of N-alkyl-dymethyl-ammoniabromides and their colloidal chemistry properties

Yu.V. Tanchuk

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Murmanskaya str., Kyiv, 253094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

New cation surface active compounds were obtained by interaction of dissymmetric N-dymethylhydrazine with alkylbromides. Their surface activity on water solution / air boundary and micelle formation were investigated.

Received November 12, 1999

Вивчення впливу адсорбції хлорвмісних фотоініціаторів та подальшого УФ-опромінювання на механічні властивості високомодульних поліетиленових волокон

О. В. Шибишин, П. В. Замотаєв, О. П. Мітюхін, З. О. Стрельцова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52

Мета роботи – встановити оптимальні умови фотомодифікації, спрямованої на зменшення холодотекучості волокон, виготовлених з надвисокомолекулярного поліетилену. Дослідження проведено з волокнами, що мають різний ступінь орієнтації. Для фотоініціювання модифікації використано хлорвмісні ініціатори, введені шляхом адсорбції з газової фази.

Волокна, виготовлені з надвисокомолекулярного поліетилену (ПЕ) за допомогою технології прядіння з насиченого гелю, мають унікальні механічні властивості та високу хімічну стійкість. У цих матеріалів досить великий об'єм випуску. Проте у них є деякі недоліки: вузький діапазон робочих температур, виражена холодотекучість та недостатня адгезія до зв'язуючих смол, наприклад до епоксидних. У зв'язку з цим актуальним є питання покращання експлуатаційних властивостей волокон на основі надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ).

Протягом останніх років було розроблено кілька експериментальних методів модифікації високомодульних ПЕ волокон, один з яких включає до себе сорбцію ініціатора з подальшим УФ-опромінюванням. Встановлено, що таким шляхом можна хімічно зшити волокна і підвищити їх термостійкість [1]. Як ініціатор використовували дикумілпероксид. У роботі [2] було запропоновано застосувати бензофенон і триалілціанурат для зменшення холодотекучості. Р. Zamotaev та J. Chodak [3] вивчали сорбцію ініціаторів сульфурилхлориду (SO_2Cl_2) і ксантону (КС) та УФ-опромінювання волокон Spectra 900. За їхніми даними, не відбувається погіршення механічних властивостей. Холодотекучість не вимірювалась. Пізніше було проведено дослідження також з використанням волокон Spectra 900, але ініціаторами були SO_2Cl_2 , монохлорид сірки (S_2Cl_2), трихлорид фосфору (PCl_3) та трихлоретилен (C_2HCl_3) [4]. Погіршення механічних властивостей не спостерігалось.

Нами було проведено сорбцію в парах хлорвмісних летючих ініціаторів та УФ-опромінювання волокон з НВМПЕ різного ступеня витяжки, позначених як ПЕ2, ПЕ3, ПЕ4, ПЕ5, ПЕ6 [5]. В основному в експериментах використовувались волокна ПЕ6. Волокна ПЕ2 – ПЕ5 мають різний ступінь витягнення, причому у ПЕ5 він найбільший, що майже дорівнює такому у ПЕ6. Деякі механічні властивості цих волокон наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Механічні властивості волокон ПЕ2 – ПЕ5

Зразок	Маса, дитекс	Модуль, ГПа	Міцність до розриву, ГПа	Видовження до розриву, %
ПЕ2	434	63,0	2,3	4,5
ПЕ3	339	86,0	2,8	3,9
ПЕ4	252	111,0	3,2	3,4
ПЕ5	213	131,0	3,3	3,0
ПЕ6	113	126,3	3,5	3,0

Використані нами волокна містять близько 1 % "замастлювача", який являє собою мінеральне масло, що використовується для покращання обробки пучка волокон під час прядіння.

Як ініціатори застосовували C_2HCl_3 , SO_2Cl_2 та S_2Cl_2 . Хлор, що входить до складу молекул цих ініціаторів, може легко відщеплюватись під дією УФ-світла, ініціюючи радикальні реакції. Сульфурилхлорид і монохлориста сірка є дуже агресивними речовинами, тому всі зразки з цими ініціаторами потрібно деактивувати. Після сорбції та опромінення волокна 2 год відмивали у 12%-му водному розчині аміаку і 2 год – у дистильованій воді, після чого їх висушували протягом кількох годин на повітрі при кімнатній температурі.

Величину адсорбції ініціатора на волокні визначали як відносне збільшення маси зразка у процесі сорбції і виражали у відсотках.

Волокна НВМПЕ дуже тонкі, міцні, легко електризуються, через що була застосована спеціальна процедура їх оброблення. Для адсорбції летючих хлорвмісних ініціаторів волокна ПЕ намотували на скляну трубку і поміщали у спеціальну колбу. В кожному експерименті використовували щонайменше чотири однакових зразки.

Для експерименту застосовували ртутну лампу середнього тиску Tesla RVO 400 Вт. Перед проведенням серії опромінювань її витримували щонайменше 15 хв

для досягнення стабільності світлового потоку. Відстань між лампою і ротором була 100 мм.

Деякі механічні властивості, такі, як модуль Юнга, видовження, міцність та напрута до розриву, вимірювалися за допомогою універсальної розривної машини Zwick 1435, обладнаної спеціальними роликowymi зажимами DY-31. Отримані результати обробляли за допомогою програми PC Zwick Software.

Для визначення холодотекучості було використано два шляхи. Перший з них полягає у прямому вимірюванні холодотекучості. До волокна прикладають постійну силу, одержане зміщення розглядають як функцію часу. Дослідження проводили при 60 °C та при силі розтягу 800 МПа. Ці умови дають задовільні результати впродовж 20 год.

Інший шлях для одержання даних щодо холодотекучості полягає у побудові залежності деформація - напрута при підвищеній температурі та низькій швидкості деформації. Відтворювані результати цим шляхом одержали при температурі 80 °C та швидкості дослідів 10 с⁻¹. Основна перевага цього методу - його малотривалість - 30 хв. Недоліком в порівнянні з першим є те, що покращення показників холодотекучості не може бути визначено безпосередньо.

Адгезія волокна повною мірою свідчить про ступінь гідрофілізації його поверхні. Невеликий зразок волокна розміром близько 30 см пропускали крізь трубку з вузьким отвором знизу і міцно закріплювали зажимами. Закріплення волокна у трубці здійснювали за допомогою епоксидного композита. Максимальне значення сили з відриву дає величину адгезії волокна. Оброблені волокна мають кращу адгезію, оскільки оброблення хлорвмісними ініціаторами робить поверхню волокна більш гідрофільною.

Ізотерми адсорбції летючих ініціаторів на волокнах ПЕ6 наведено на рис. 1.

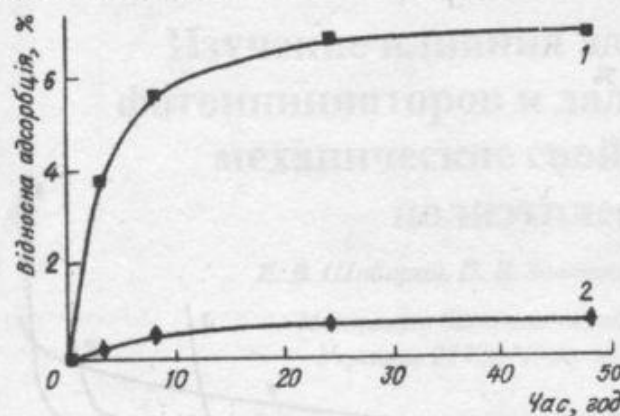


Рис.1. Ізотерми адсорбції волокна ПЕ6 у парах SO₂Cl₂ (1) та C₂HCl₃ (2) при температурі 25 °C

Адсорбованими ініціаторами зшивання є трихлоретилен і сульфуритхлорид. Як видно з рис.1, після 24 год насичення подальший приріст адсорбції незначний. Зважаючи на це, ми ввели поняття циклу фотомо-

дифікації (ЦФМ), який складається з 24 год сорбції при кімнатній температурі та 3 хв УФ-опромінування. З метою вивчення залежності протікання фотохімічної модифікації від часу сорбції ми обробляли волокна НВМПЕ протягом 1/8, 1/3 циклу, 1 та 2 циклів.

Волокна ПЕ6 здатні адсорбувати близько 0,7 % трихлоретилену при температурі 25 °C. Результати десорбції свідчать, що протягом декількох годин більша частина ініціатора десорбує. З цієї причини опромінування здійснювали негайно після насичення.

Результати випробувань механічних властивостей волокон ПЕ6 залежно від часу адсорбції наведено на рис. 2.

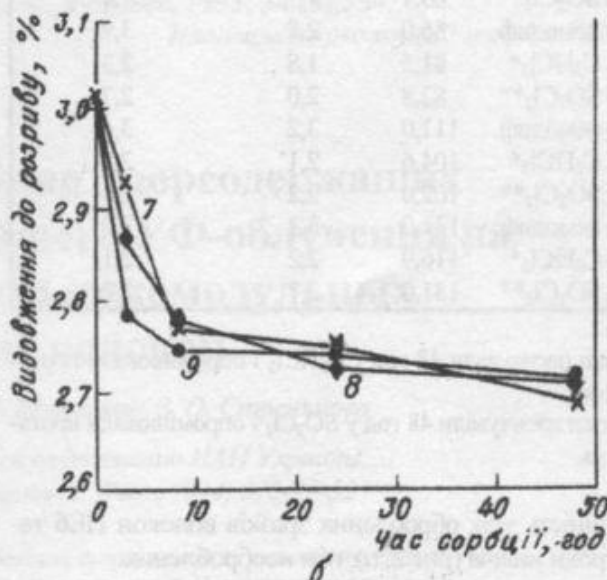
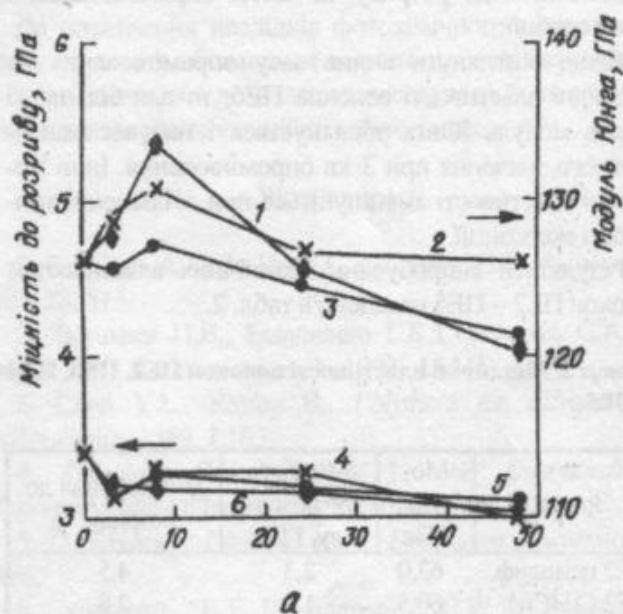


Рис.2. Залежність механічних показників волокна ПЕ6 від часу адсорбції у парах C₂HCl₃ (1, 4, 7); SO₂Cl₂ (2, 5, 8) та S₂Cl₂ (3, 6, 9)

Для більшості зразків модуль приблизно рівний стандартному значенню (126,3 ГПа), але існує певна група величин, які є значно вищими або нижчими

(рис.2, а). Волокна, насичені у трихлоретилені та сульфурилхлориді протягом 1/3 циклу фотомодифікації, мають найвищі модулі, які зменшуються під час подальшого оброблення та опромінювання. Усі зразки волокон, що піддавались адсорбції S_2Cl_2 , мають менші значення модуля, ніж немодифіковані.

Для всіх оброблених зразків видовження до розриву менше, ніж для необробленого волокна, і становить близько 90 % стандартного значення (рис.2, б). Це можна пояснити утворенням хімічних зшивок між молекулами ПЕ, а також розривів макромолекул у результаті опромінювання. Вплив двох конкуруючих процесів призводить до того, що немає чіткої кореляції між видовженням до розриву та часом опромінювання і часом сорбції.

Якщо розглянути вплив часу опромінювання на механічні властивості волокна ПЕ6, то для більшості зразків модуль Юнга збільшується і набуває максимального значення при 3 хв опромінювання. Інші механічні властивості зменшуються при збільшенні тривалості експозиції.

Результати випробувань механічних властивостей волокон ПЕ2 – ПЕ5 наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Механічні властивості волокон ПЕ2, ПЕ3, ПЕ4 та ПЕ5

Зразок	Модуль, ГПа	Міцність до розриву, ГПа	Видовження до розриву, %
ПЕ2 немодиф.	63,0	2,3	4,5
ПЕ2 $C_2HCl_3^*$	60,5	1,9	2,8
ПЕ2 $SO_2Cl_2^{**}$	63,1	1,7	3,0
ПЕ3 немодиф.	86,0	2,8	3,9
ПЕ3 $C_2HCl_3^*$	81,5	1,8	2,3
ПЕ3 $SO_2Cl_2^{**}$	82,8	2,0	2,7
ПЕ4 немодиф.	111,0	3,2	3,4
ПЕ4 $C_2HCl_3^*$	104,6	2,1	2,3
ПЕ4 $SO_2Cl_2^{**}$	102,0	2,2	2,4
ПЕ5 немодиф.	131,0	3,3	3,0
ПЕ5 $C_2HCl_3^*$	116,9	2,2	2,1
ПЕ5 $SO_2Cl_2^{**}$	131,0	2,7	2,2

* Зразки насичували 48 год у C_2HCl_3 і опромінювали протягом 3 хв.

** Зразки насичували 48 год у SO_2Cl_2 і опромінювали протягом 3 хв.

Міцність усіх оброблених зразків волокон ПЕ6 також трохи нижча (рис.2, а), ніж необроблених.

Зразки, насичені трихлоретиленом протягом двох циклів фотомодифікації, демонструють значне пониження модуля (7 %) і міцності (33 %) відносно немодифікованих. Очевидно, у такому випадку концентрація ініціатора в об'ємі волокна є високою і спричиняє розриви макромолекул НВМРЕ.

Волокна ПЕ2 – ПЕ5, оброблені сульфурилхлори-

дом, іноді зберігають значення модуля. Зменшення міцності є більш помірним у порівнянні з волокнами, обробленими трихлоретиленом.

Видовження до розриву для всіх оброблених волокон ПЕ2 – ПЕ5 зменшується (близько 30 %) набагато більше, ніж для оброблених волокон ПЕ6.

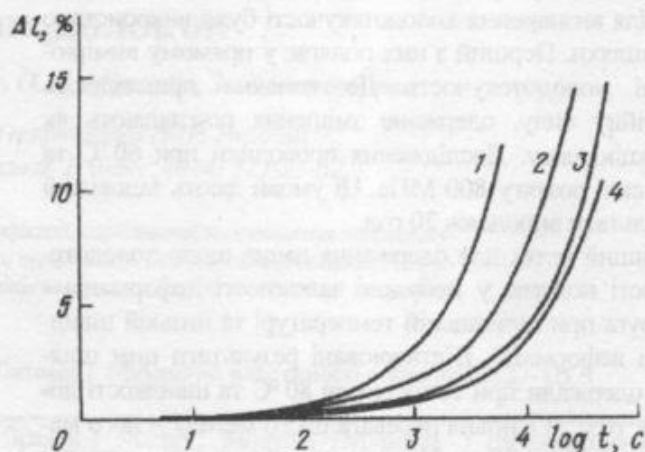


Рис.3. Залежність величини відносної деформації від часу для немодифікованих волокон ПЕ2 (1), ПЕ3 (2), ПЕ4 (3) та ПЕ5 (4) при силі розтягу 800 МПа і температурі 60 °С

На рис.3 та 4 показано результати вимірювання холодотекучості волокон ПЕ2 – ПЕ5 немодифікованих та оброблених трихлоретиленом відповідно. Аналіз цих даних свідчить про зменшення холодотекучості в усіх наведених типах волокон. Так, необроблені волокна мають видовження до розриву близько 15 %, а оброблені – лише 1 %, після чого руйнуються. З іншого боку, для деяких волокон значно зменшуються час життя та видовження до розриву.

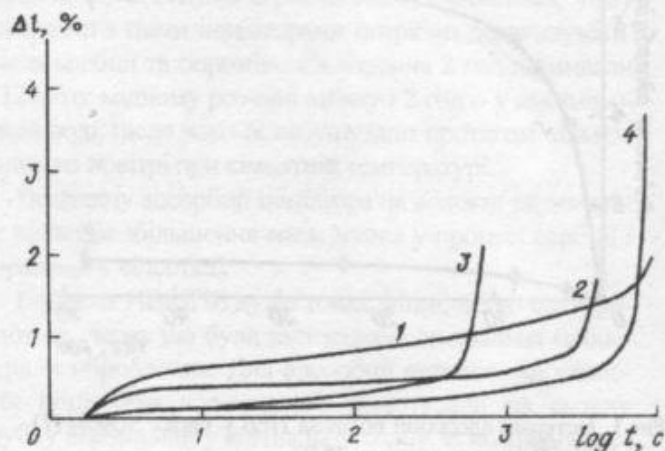


Рис.4. Залежність величини відносної деформації від часу для оброблених C_2HCl_3 волокон ПЕ2 (1), ПЕ3 (2), ПЕ4 (3) та ПЕ5 (4) при силі розтягу 800 МПа і температурі 60 °С

Нижче подано результати по адгезії волокон ПЕ6, обробленого SO_2Cl_2 : 19,3; 25,4; 33,1; 38,4 і 39,5 Н при 0; 1/8; 1/3 циклу; 1 та 2 циклах відповідно. Збільшення адгезії свідчить про підвищення ступеню гідрофільності поверхні внаслідок оброблення хлорвмісними ініціаторами.

Холодотекучість оброблених волокон ПЕ6 не зменшується, і в більшості випадків живучість волокон була коротше. Вартий уваги той факт, що модуль Юнга збільшується при 1/3 циклу фотомодифікації, а величини міцності та видовження до розриву зменшуються.

Оброблені волокна ПЕ2 - ПЕ5 мають значно зменшену холодотекучість, проте живучість таких волокон знижуються. Модуль Юнга, міцність та видовження до розриву також знижуються.

Для інтерпретації результатів можна застосувати модель холодотекучості волокон. Досить успішною і добре відомою є модель, яку запропонували L. Govaert та співавт. [6]. Вони розрізняли дві окремі та незалежні складові деформації: а) лінійну еластичну відновну частину та б) нелінійну пластичну невідновну частину. Для спрощення ці компоненти подавали як модель поршнів і пружин: невідновну частину – як поршень, відновну – як пружину та поршень паралельно. Ці два компоненти комбінуються послідовно, утворюючи певний ряд. Відновна частина домінує у характері деформації при коротких термінах навантаження, невідновна – при довготривалих.

При обробленні волокон ПЕ2 – ПЕ5 питома вага пластичної складової зменшується внаслідок зшивання та утворення сітки хімічних вузлів. Це спричиняє збільшення жорсткості неорієнтованої фази волокон і,

таким чином, зменшення холодотекучості. Можна підібрати такі умови фотохімічної модифікації, за яких відбувається мінімальне руйнування орієнтованої фази волокон і зберігаються основні короткотермінові механічні характеристики.

Оброблене волокно ПЕ6 має плато значень холодотекучості й короткий термін живучості. Це свідчить, що пластична складова повністю блокується, що призводить до зменшення живучості, а еластична частина не зазнає впливу під час оброблення, що виражається у постійних значеннях короткотермінових механічних властивостей. Пластична складова зменшується з підвищенням ступеня орієнтації – вона є найменшою у волокнах ПЕ6.

До позитивних наслідків фотохімічного зшивання також належить збільшення величини адгезії волокна до зв'язуючого, що дозволяє застосовувати їх як армуючі елементи у композиційних матеріалах.

Література

1. Pennings A.J., de Boer J., v.d. Berg H.J., *Polymer*, 1984, **25**, 513.
2. Замотаєв П.В., Есауленко Г.Б., Сергиєнко С.А., Безрук Л.И., *Высокомолекуляр. соед.*, 1992, **A34** (5), 45
3. Chen Y.L., Ranby B., *Polymers for Advanced Technologies*, 1989, **1**, 103.
4. Zamotaev P.V., Chodak I., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1993, **210**, 119.
5. D.W.Knoop, *Diploma work, Eindhoven University*, 1996.
6. Govaert L.E., Bastiaansen C.W.M., Leblans P.J.R., *Polymer*, 1993, **34** (3), 534.

Надійшла до редакції 30 жовтня 1997р.

Изучение влияния адсорбции хлорсодержащих фотоинициаторов и дальнейшего УФ-облучения на механические свойства высокомолекулярных полиэтиленовых волокон.

Е. В. Шибириш, П. В. Замотаев, О. П. Митюхин, З. О. Стрельцова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Цель работы – найти оптимальные условия фотомодификации, направленной на уменьшение хладотекучести волокон, изготовленных из надвысокомолекулярного полиэтилена. Исследования проведены с волокнами, которые имеют разную степень ориентации. Для фотоиницирования модификации использованы хлорсодержащие инициаторы, введенные путем адсорбции из газовой фазы.

Поступила в редакцию 30 октября 1997г.

Gas-phase impregnation and UV irradiation influence

Влияние водопоглощения на состав и свойства адгезионных композиций СЭВА

Н. И. Лицов, В. И. Николаевская, А. Н. Лицов, А. А. Кандрушин

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Изучена зависимость свойств адгезионных композиций на основе СЭВА, содержащего дисперсные минеральные наполнители и смолы, от времени их пребывания в водных средах. Показано, что гидрофильные наполнители (каолин) сильно повышают содержание воды в композициях. Введение наряду с ними гидрофобных смол (инденкумароновой, стиролоинденовой, канифоли) практически не изменяет кинетические зависимости водопоглощения. Обнаружена десорбция канифоли из композиций в водных средах. При этом процессы сорбции воды и десорбции составляющих канифоли протекают независимо друг от друга. Наличие барьера между водной средой и композицией (пленка гомополимера) прекращает десорбцию. Обсуждаются зависимости изменения свойств водосодержащих композиций и их влияние на адгезию к стали.

В качестве основы клеев-расплавов различного назначения, в частности для защиты металлов от коррозии, широко используют сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) [1], обладающий рядом ценных свойств: хорошей адгезией к поверхностям различной природы, повышенной морозостойкостью, возможностью регулировать свойства путем изменения содержания винилацетатных групп. Несмотря на это, решить комплекс требований, предъявляемых к защитным покрытиям с использованием только СЭВА без специальных добавок, не представляется возможным. Традиционными ингредиентами полимерных композиционных материалов являются минеральные добавки (тальк, каолин, окислы металлов и др.), пластификаторы, модификаторы и смолы.

Одно из основных требований, предъявляемых к антикоррозионным покрытиям нефте- и газопроводов, — их способность сохранять адгезионное взаимодействие с металлической поверхностью труб в водных средах при разных температурах.

При этом большое значение имеют гидрофильность минеральных наполнителей, их способность адсорбировать и удерживать воду с формированием на поверхности адсорбционных гидратных слоев, что, как правило, снижает степень взаимодействия полимера с наполнителем и в результате ухудшает физико-механические и адгезионные свойства наполненных композиций в целом.

Представляло интерес сравнить водопоглощение полимерных композиций на основе СЭВА, различающихся содержанием и природой ряда добавок, обычно вводимых в качестве наполнителей и модификаторов при их совместном и раздельном введении.

В качестве матрицы нами использовался СЭВА марки 11306-075, а также миравитен марки 14010 (Германия).

При получении водостойкого изоляционного мате-

риала обычно наряду с наполнителем, увеличивающим адгезионные свойства композиции к стали [2], в полимерную матрицу вводят различные смолы [3], которые ее гидрофобизируют, усиливают адгезию к стали и улучшают перерабатываемость наполненных композиций, поэтому как наполнитель нами использована мелкодисперсная глина каолин марки П-2, а в качестве смол — стиролоинденовая смола (СИС), инденкумароновая смола (ИКС) и канифоль.

Кинетику сорбции влагопоглощения исследовали весовым методом при комнатной температуре. Образцы композиций готовили в виде наполненных пленок толщиной $0,3 \pm 0,03$ мм путем горячего прессования при 150°C и давлении 5 МПа. Готовые образцы помещали в дистиллированную воду.

Анализ кинетических кривых водопоглощения образцов (рис. 1) показал, что сама матрица обладает незначительным собственным поглощением и сорбирует лишь 0,3–0,4 % (мас.) влаги. Сорбционное равновесие достигается в течение 5–7 сут.

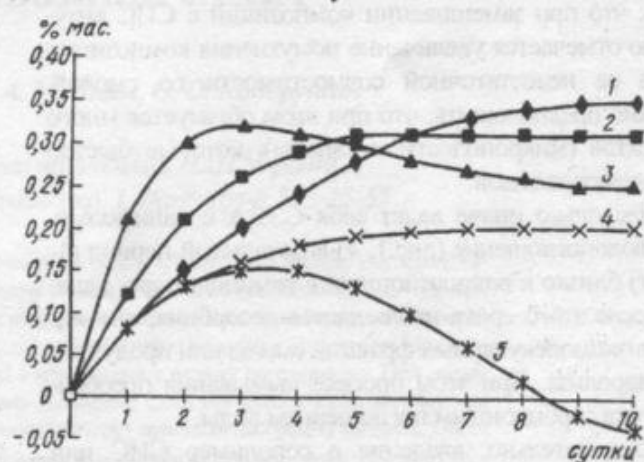


Рис. 1. Кинетические кривые водопоглощения СЭВА (1) и СЭВА с добавкой СИС (2, 3); ИКС (4) и канифоли (5) в количестве, % (мас.): 5 (2); 15 (3-5)

На практике, как правило, часто возникает необходимость замены одного сырья в композиции другим, выпускаемым за рубежом или близким по составу. С этой целью нами был заменен СЭВА с 12 % винилацетатных групп миравитеном (Германия) с тем же содержанием ВА-групп. Установлено, что водопоглощение наполненного каолином миравитена близко к поглощению СЭВА не только по величине, но и по скорости, хотя сами гомополимеры в воде ведут себя по-разному: равновесное водопоглощение миравитена на 30 % меньше такового у СЭВА. Адгезионные свойства композиций на основе миравитена более высокие и стабильные во времени по сравнению с такими свойствами композиций на основе СЭВА.

Введение в полимер дисперсного гидрофильного наполнителя приводит к интенсивному водопоглощению такой композиции. Процесс протекает при комнатной температуре медленно и достигает насыщения через 30-40 сут. При этом содержание воды в композиции увеличивается почти на порядок по сравнению с ненаполненной матрицей. Зависимость максимального водопоглощения от концентрации наполнителя имеет пропорциональный характер до 50 % (мас.) наполнения.

Таким образом, при эксплуатации во влажных средах композиций СЭВА со значительным количеством гидрофильных дисперсных минеральных наполнителей вода становится дополнительным неводным, но присутствующим ингредиентом таких композиций, что не может не сказаться на их физико-механических и адгезионных свойствах.

Как видно из рис. 1, кривые сорбции воды композиций СЭВА с разными смолами без других добавок имеют различный вид. Водопоглощение СЭВА, содержащего СИС или ИКС, ниже, чем СЭВА без смол, что обусловлено гидрофобными свойствами последних. Для композиций с СИС в начальный период наблюдается увеличение скорости водопоглощения по сравнению с исходным гомополимером. Следует заметить, что при замешивании композиций с СИС визуально отмечается увеличение помутнения композиции из-за ее недостаточной совместимости со смолой. Можно предположить, что при этом образуется много дефектов (микрополости и каналы), которые быстро заполняются водой.

Несколько иначе ведет себя СЭВА с канифолью. Его водопоглощение (рис. 1, 4) в начальный период (1-3 сут) близко к водопоглощению гомополимера, однако после этого срока наблюдается десорбция, очевидно, низкомолекулярных фракций смолы или продуктов ее гидролиза. При этом процесс вымывания преобладает над сорбционным поглощением воды.

Следовательно, введение в сополимер СИС или ИКС действительно приводит к уменьшению сорбции влаги композицией.

Представляло интерес сравнить водопоглощение

композиций, содержащих одновременно минеральный наполнитель и смолу. Следовало ожидать, что добавление в полимер с наполнителем гидрофобной смолы уменьшит водопоглощение композиций за счет возможной частичной модификации наполнителя при смешении, а также гидрофобизации композиционных участков в смеси и блокирования полярных групп при их межмолекулярном взаимодействии со смолой.

Эксперименты показали, что при одновременном введении каолина и смолы кинетические кривые водопоглощения практически не отличаются от таковых для СЭВА с каолином, т.е. введение указанных смол в такие гидрофильные системы неэффективно с точки зрения уменьшения водопоглощения.

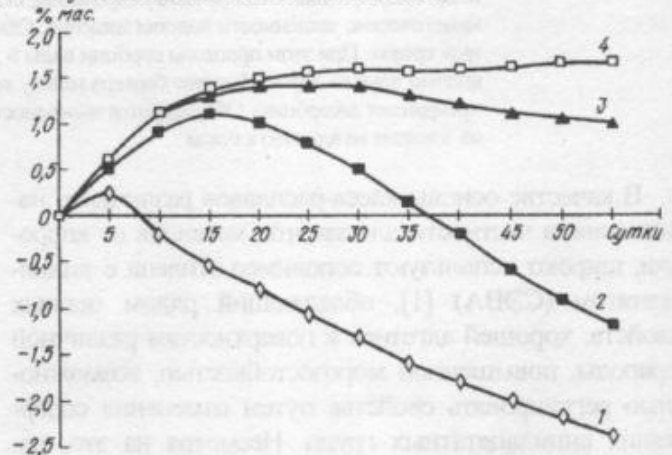


Рис. 2. Зависимость водопоглощения композиций СЭВА с канифолью (15 % (мас.)) от содержания каолина, % (мас.): 0 (1); 20 (2); 40 (3); 40 (4) (СЭВА + каолин)

Из рис. 2, на котором представлены кривые водопоглощения композиций СЭВА с каолином и канифолью, видно, что и в этом случае параллельно протекают два процесса: сорбция воды и десорбция канифоли. Выпотевание смолы в раствор начинается несколько позже для композиции с минеральным наполнителем, чем для таковых без него (рис. 2). Так, десорбция канифоли в композиции без глины начинается на 4-5-е сутки, а с наполнителем — только после 15-20 сут. Процесс десорбции канифоли в раствор наблюдается и для сильно наполненных композиций (рис. 2), однако он начинается после 1000 ч и не столь интенсивен. Чем больше наполнителя, тем меньше скорость десорбции и количество десорбированной смолы, возможно, за счет сорбции продуктов канифоли на наполнителе или вследствие наличия стерических препятствий.

Путем высушивания образцов композиции с наполнителем и смолами установлено, что количество поглощенной воды в присутствии глины и канифоли соответствует таковому в образцах без смолы, т.е. процессы сорбции воды и десорбции компонентов смолы протекают параллельно.

Если на композиционную пленку с двух сторон нанести тонкие пленки чистого СЭВА или ПЭ (сэндвич), то десорбционный процесс не наблюдается

(рис.3). Это свидетельствует о том, что в основном происходит вымывание канифоли из поверхностных слоев композиции при ее контакте с водой.

При наличии защитных пленок, т.е. отсутствии прямого контакта композиции с жидкостью, её водопоглощение существенно снижается, что свидетельствует о пребывании влаги в образцах в различном состоянии. При прямом контакте, очевидно, наряду с молекулярной диффузией имеет место также капиллярное проникновение воды в композицию и присутствие в ней жидкой фазы в дефектных местах и пустотах. При наличии защитной гомополимерной пленки поступление воды в композицию осуществляется в основном путем молекулярной диффузии и влага находится в абсорбированном состоянии.

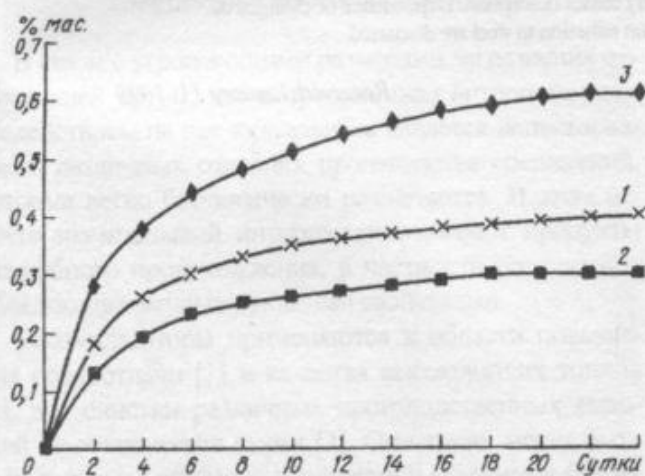


Рис. 3. Кинетические кривые водопоглощения образцов СЭВА (1) и СЭВА с канифолью (2, 3) и каолином (3), дублированных с двух сторон ПЭ-пленками. Содержание канифоли и каолина 15 и 30 % (мас.) соответственно

Подтверждением этого является и тот факт, что адгезионные свойства композиций различны в зависимости от условий водопоглощения. При помещении в воду металлических пластин с покрытием на основе данных композиций они быстро отслаиваются. В присутствии защитной поверхностной пленки отслаивания от подложек не происходит. Эти опыты свидетельствуют также о том, что двухслойные покрытия являются более надежными с точки зрения механизма диффузии воды и ее состояния на границе металл – полимерная композиция.

Таким образом, при создании композиций на основе СЭВА нежелательно применение гидрофильных дисперсных минеральных наполнителей, так как в этом случае велико поглощение и влияние воды на адгезионные и физико-механические свойства. Для устранения отрицательного действия воды на устойчивость защитного полимерного композиционного покрытия эффективным является формирование многослойных покрытий.

Литература

1. Миронов В. А., Черников О. И., Качан А. А., *Пластмассы*, 1984, (6), 27.
2. Лицов Н. И., Николаевская В. И., Лицов А. Н. и др., *Кинетика и нефтехимия*, 1995, (1), 73.
3. Чеботаревский Э. А., Стеклов О. И., Кулаков В.В., Чеботаревский А.Э., *Защита металлов*, 1993, 29 (5), 782.

Поступила в редакцию 11 января 1999 г.

Вплив водопоглинання на склад і властивості адгезійних композицій СЕВА

М. І. Лицов, В. І. Ніколаєвська, А. М. Лицов, О. О. Кандрюшин

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52

Вивчено залежність властивостей адгезійних композицій на основі СЕВА, який містить дисперсні мінеральні наповнювачі та смоли, від часу їх перебування у водних середовищах. Показано, що гідрофільні наповнювачі (каолін) значно підвищують вміст води у композиціях. Введення поряд з ними гідрофобних смол (інденкумаронової, стиrolінденової, канифолі) практично не змінює кінетичних залежностей водопоглинання. Виявлено десорбцію канифолі з композицій у водних середовищах. При цьому процеси сорбції води та десорбції канифолі проходять незалежно один від одного. Наявність бар'єра між водним середовищем та композицією (плівка гомополімеру) пригнічує десорбцію канифолі. Обговорюються залежності зміни властивостей водовміщуючих композицій та їх вплив на адгезію до сталі.

Надійшла до редакції 11 січня 1999 р.

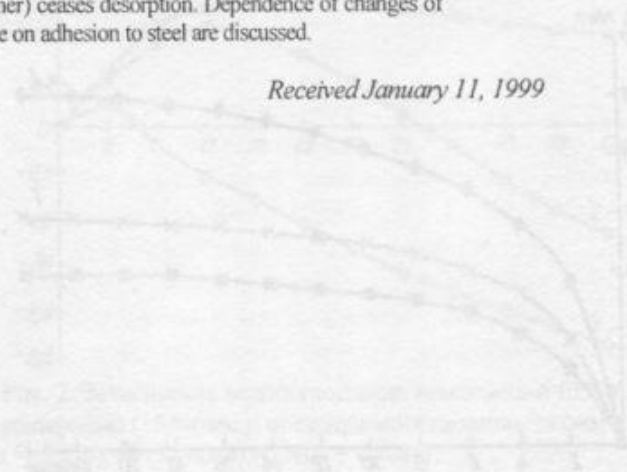
Influence of water adsorption on structure and properties of adhesion compositions CEVA

N. I. Litsov, V. I. Nikolaevskaya, A. N. Litsov, A. A. Kandryshin

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya str., Kyiv, 253094 Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Dependence of adhesion composition based on copolymer of ethylene vinyl acetate comprising disperse mineral filler and pitches on time of their being in aqueous media was investigated. It was shown that hydrophilic fillers (kaolin) increase strongly water content in the composition. Hydrophobic pitches introduction together with them (indenco macronic, styrene inden, colophony) doesn't change practically kinetic dependence of water adsorption. Desorption of colophony of the composition in aqueous media was detected. The processes of water sorption and pitches component desorption proceed independently each other. Existence of barrier between aqueous media and the composition (film of copolymer) ceases desorption. Dependence of changes of properties of water containing compositions and their influence on adhesion to steel are discussed.

Received January 11, 1999



Синтез биоэмульгаторов углеводородусваивающими бактериями

Н. И. Павленко, З. П. Щурова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094 Киев, ул. Мурманская, 1. Факс: (044) 573-25-52

Изучена способность углеводородусваивающих бактерий к синтезу биоэмульгаторов. Показано, что эмульгирующей активностью обладают либо клетки бактерий, либо культуральная жидкость. Селекционирован штамм *Mycobacterium phlei* 31-3 – активный продуцент биоэмульгатора. Исследована динамика роста продуцента, синтеза эмульгатора и эмульгирующая активность культуральной жидкости. Выделен препарат из культуральной жидкости. Доказано, что метод осаждения препарата этанолом обладает преимуществами перед методом экстракции.

В связи с угрожающими размерами загрязнения окружающей среды, все возрастающим антропогенным воздействием на нее актуальным является использование в различных отраслях производства соединений, которые легко биологически разлагаются. В этом аспекте значительный интерес представляют продукты микробного происхождения, в частности соединения, обладающие эмульгирующими свойствами.

Биоэмульгаторы применяются в области повышения нефтеотдачи [1] и качества высоковязких топлив [2], для очистки различных производственных емкостей от оставшегося сырья [3]. Они также могут быть использованы для эмульгирования и ускорения биодegradации нефтяных загрязнений в природных водоемах и очистных сооружениях ввиду отсутствия токсичности для гидробионтов [4]. Учитывая, что производство микробных препаратов экономически выгодно и дешево, они найдут применение и в тех отраслях народного хозяйства, в которых широко используются синтетические эмульгаторы. Однако последние загрязняют окружающую среду, слабо подвергаются биодegradации и в ряде случаев токсичны.

В настоящее время работы по получению микробных эмульгаторов носят поисковый характер. Наиболее актуальной проблемой является поиск микроорганизмов – высокоактивных продуцентов, изучение условий, позволяющих получать микробные эмульгаторы с заданными свойствами для использования в различных областях промышленности, медицине, фармакологии, сельском хозяйстве и в быту.

Более часто бактерии-продуценты эмульгаторов выделяют из сред, содержащих малорастворимые углеводородные субстраты, такие, как нефть и нефтепродукты [5]. Биоэмульгаторы являются жизненно необходимыми для микроорганизмов, утилизирующих углеводороды [5, 6]. В связи с изложенным выше нами проведены исследования по изучению способности углеводородусваивающих бактерий к синтезу биоэмульгаторов, селекции активных культур и выделе-

нию препаратов биоэмульгаторов из культуральной жидкости для дальнейших исследований.

Объектом исследований были 35 бактериальных культур микроорганизмов, выделенных из воды и почвы, содержащих нефть или нефтепродукты и обладающих способностью к росту на этих соединениях. Метод выделения и селекция штаммов углеводородусваивающих микроорганизмов описан нами ранее [7]. Культуры микроорганизмов выращивали на синтетической среде Кодама [8]. В качестве источника углерода и энергии использовали: нефть (0,1 % об/об), ацетат Na (0,1 и 0,5 % об/об), или этанол (0,5 и 1 % об/об). Бактерии выращивали на качалке при 28-30 °C в течение 72-120 ч. Для выделения эмульгатора бактериальную суспензию центрифугировали при 8000 об/мин в течение 30 мин. При значительной вязкости нативной культуральной жидкости ее разбавляли и центрифугировали при 30 000 об/мин в течение 40 мин, а затем определяли концентрацию биоэмульгатора, осажденного этанолом в соотношении 1:3 весовым методом. Биоэмульгатор у штамма 31-3 выделяли трехкратной экстракцией культуральной жидкости гексаном. Соотношение объемов культуральной жидкости и гексана составляло 1:2. Затем экстракт сушили на роторном испарителе с добавлением этанола при 60 °C в течение 24 ч, остаток взвешивали и вычисляли концентрацию биоэмульгатора в культуральной жидкости. Индекс эмульгирования (E_{24}) определяли методом, предложенным в работе [9]. К 10 мл культуральной жидкости или нативной культуры добавляли различное количество нефти или нефтепродуктов в соотношении от 1:0,5 до 1:3. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 800 об/мин в течение 10 мин, после чего эмульсию переливали в градуированную бюретку и через 24 ч определяли E_{24} по формуле

$$E_{24} = \frac{\text{Высота эмульгированного слоя}}{\text{Высота всей жидкости}} 100 \%$$

Если эмульсия выдерживалась 72 ч, то индекс эмульгирования обозначали как E_{72} .

У ряда микроорганизмов эмульгирующую активность определяли методом, предложенным в работе [10]. В колбы объемом 125 мл вносили 7,5 мл культуральной жидкости и 0,1 мл гексадекана. Смесь встряхивали на качалке в течение 1 ч. Оптическую плотность образующейся эмульсии измеряли на КФК-1НП при использовании зеленого светофильтра. Контролем служила смесь углеводорода и воды (без эмульгатора). Биомассу микроорганизмов определяли нефелометрически с последующим пересчетом на абсолютно сухую массу клеток (АСМ), величину коэффициента массопереноса кислорода (K_v) – сульфитным методом [11].

В ходе работ выяснилось, что проводить исследования по биосинтезу эмульгаторов на малорастворимых углеводородных субстратах методически сложно. В частности, остаточные нефтепродукты в культуральной жидкости мешают точному определению концентрации биомассы, выделению биоэмульгаторов и определению эмульгирующей активности. В связи с этим представляло интерес найти такой водорастворимый субстрат для выращивания углеводородсбраивающих бактерий, который вызывал бы образование биоэмульгатора, но у которого отсутствовали бы указанные выше недостатки.

Анализ путей метаболизма различных классов органических соединений показал, что ими могут быть этанол и ацетат Na [12]. Эксперименты показали, что исследуемые бактерии на этаноле растут значительно лучше, чем на ацетате Na (табл. 1), поэтому в дальнейшем в качестве источника углерода и энергии использовали этанол.

Таблица 1. Накопление биомассы углеводородсбраивающих бактерий в процессе роста на среде Кодама с этанолом (1) и ацетатом Na (2) различных концентраций

Штамм	Концентрация биомассы, гАСВ/л			
	1		2	
	0,5 %	1 %	0,1 %	0,2 %
12-22	1,6	2,1	0,6	0,20
31-3	1,2	2,5	0,5	0,15
МС	1,5	1,8	0,4	0,10
44	1,5	2,0	0,5	0,15
75	1,8	2,7	0,7	0,10
78	1,4	2,4	0,7	0,15
К-1	1,2	2,1	0,6	0,10
28	1,5	2,2	0,5	0
14	1,8	2,6	0,6	0,10

Из исследованных штаммов нами селекционировано девять культур, способных к значительному диспергированию углеводородов. Отобраны штаммы, имеющие наибольшие значения E_{24} , при этом часть из них обладала способностью накапливать в культуральной жидкости значительное количество биопрера-

рата, осаждаемого этанолом (табл. 2). Установлено, что кроме гексадекана микроорганизмы проявляли эмульгирующую активность по отношению к керосину, дизельному топливу и товарной нефти. Из изученных культур шесть эмульгировали керосин, восемь – дизельное топливо, четыре – нефть с E_{24} более 20 %. Максимальное значение E_{24} для керосина составляло 70 % (штамм 31-3), для дизельного топлива – 40 и для нефти – 31 % при выращивании микроорганизмов в течение 3 сут. Наибольшее количество биоэмульгатора продуцировали штаммы 31-3 (3,8 г/л), 44 (2,4 г/л) и 14 (2,1 г/л) (табл. 2).

Таблица 2. Синтез биомассы и биоэмульгатора углеводородсбраивающими бактериями, выращенными на среде Кодама с этанолом (1 %), а также эмульгирующая способность нативной культуральной жидкости в отношении гексадекана (1), керосина (2), дизельного топлива (3) и товарной нефти (4)

Штамм	Биомасса, гАСВ/л	Биоэмульгатор, г/л	E_{24}			
			1	2	3	4
12-22	2,7	1,6	10	4	28	5
31-3	2,6	3,8	35	70	40	31
МС	2,4	0,6	20	15	10	0
44	2,3	2,4	32	29	26	30
75	2,4	0	29	0	8,5	0
78	2,5	0	36	6	27	0
К-1	2,7	0	44	23	35	25
28	2,2	1,7	25	21	30	0
14	2,9	2,1	24	29	22	20

Эмульгирующими свойствами обладала только нативная культуральная жидкость. После того как ее центрифугировали, эмульгирующая активность супернатанта полностью исчезала у штаммов 75, 78, К-1 и 28, в то время как у штаммов 12-22, 31-3, МС, 44 и 14 он сохранял этот показатель полностью или частично (табл. 3).

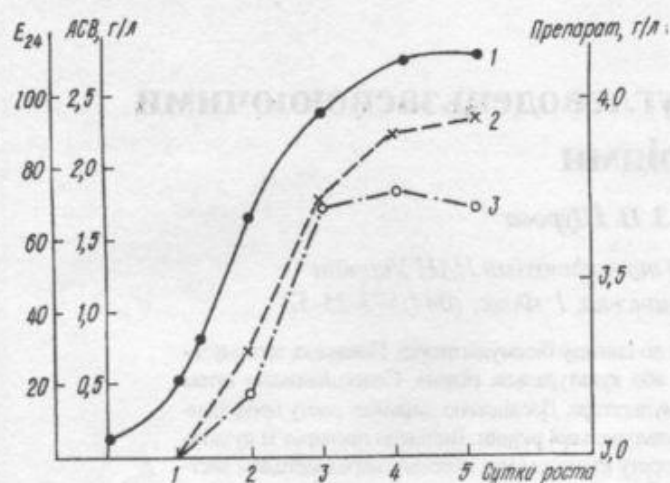
Таблица 3. Эмульгирующая способность нативной культуральной жидкости (1), культуральной жидкости без клеток (2) и отмытых клеток (3) углеводородсбраивающих бактерий, выращенных на среде Кодама с этанолом (1 %)

Штамм	E_{24}			Эмульгирующая активность
	1	2	3	
12-22	10	3,5	4	4
31-3	36	35	0	2
МС	19	18	0	0,8
44	32	30	0	0,9
75	29	0	27	0
78	35	0	31	0
К-1	35	0	35	0
28	28	0	26	0
14	18	12	0	4

Примечание. Эмульгирующая активность выражена в единицах оптической плотности.

Таким образом, исследованные штаммы можно разделить на две группы: первая группа – клетки выделяют в культуральную жидкость биоэмульгаторы и эмульгирующей активностью по отношению к гексадекану обладает как нативная культура, так и культуральная жидкость; вторая – эмульгирующей активностью обладает нативная культура, но не культуральная жидкость. Эти бактерии не выделяют растворимые биоэмульгаторы, а эмульгирующая активность связана с их клетками. Наибольшее значение E_{24} и эмульгирующей активности наблюдается у штаммов 31-3 и 44. Эти же бактерии накапливали наибольшую концентрацию биоэмульгаторов в культуральной жидкости (табл. 2, 3).

Значения E_{24} и эмульгирующей активности культуральной жидкости у различных штаммов углеводородсваивающих микроорганизмов могут не коррелировать. Так, у штамма 12-22 E_{24} имеет низкое значение, а эмульгирующая активность одна из самых высоких, в то время как у штамма 44 при низкой эмульгирующей активности наблюдается высокое значение E_{24} (табл. 3). Можно предположить, что при совместном культивировании штаммов 12-22 и 44 можно получить биоэмульгатор с улучшенными свойствами, обладающий высокими эмульгирующей активностью и значением E_{24} . Штамм 31-3 имеет высокие показатели по обоим параметрам, а также накапливает в культуральной жидкости наибольшую концентрацию биоэмульгатора, осаждаемого этиловым спиртом, поэтому в дальнейшем работали с этой культурой. На основании морфолого-культуральных и физиолого-биохимических свойств эта культура была идентифицирована как *Mycobacterium phlei* штамм 31-3.



Динамика роста (1), синтеза препарата биоэмульгатора (2), изменения индекса эмульгирования (3) культуральной жидкости *Mycobacterium phlei* штамм 31-3 на среде Кодама с этанолом

Исследование динамики роста и синтеза биоэмульгатора штаммом 31-3 показало, что образование био-

эмульгатора клетками начинается в экспоненциальной фазе роста культуры, достигая наиболее высокого уровня накопления в стационарной фазе роста (см. рисунок). Максимальное значение E_{24} культуральной жидкости (в соотношении 1:3) наблюдается в конце логарифмической фазы роста и составляет 70%.

Известно, что важным условием синтеза биоэмульгаторов является высокий уровень аэрации растущей культуры [5], поэтому мы исследовали влияние K_v кислорода на рост биомассы и синтез биоэмульгатора штаммом 31-3. Установлено, что при значении $K_v = 2,5$ г O_2 /(л · ч) клетки синтезируют в 2 раза больше биомассы и биоэмульгатора, чем при значении величины $K_v = 1,2$ г O_2 /(л · ч) (табл. 4). Следует отметить, что величина E_{24} культуральной жидкости в первом случае также значительно выше. Таким образом, количество биоэмульгатора, синтезируемого штаммом 31-3, существенно зависит от уровня аэрации среды (табл. 4).

Таблица 4. Влияние аэрации среды на накопление биомассы и биоэмульгатора *Mycobacterium phlei* штамм 31-3, а также на значение E_{24} нативной культуральной жидкости по отношению к керосину

K_v , г O_2 /(л·ч)	Биомасса, г АСВ/л	Концентрация биоэмульгатора, г/л	E_{24}
1,2	1,55	1,85	24
2,5	2,60	3,75	32

Примечания: 1 – при определении величины E_{24} соотношение культуральной жидкости и керосина составляло 2:1; 2 – бактерии выращивали на среде Кодама с этанолом (1 %).

Далее мы исследовали различные способы выделения биоэмульгатора из культуральной жидкости штамма 31-3 и влияние метода выделения на величину E_{24} выделенных препаратов. В табл. 5 приведены значения E_{24} , E_{72} и концентрация биоэмульгаторов, полученных различными методами. Если принять за 100 % концентрацию препарата, полученного методом экстракции, то при получении препарата путем осаждения этанолом его выход снижается на 6 %, а предварительная обработка клеток термошоком увеличивает выход биоэмульгатора на 17 %. Отметим, однако, что качество препарата, полученного осаждением этанолом, выше, так как значение E_{72} не снижается по сравнению с E_{24} , а эмульсия стабильна и не распадается со временем. Вместе с тем у препарата, полученного методом экстракции, величина E_{72} ниже, чем E_{24} .

Итак, нами селекционирован штамм *Mycobacterium phlei* 31-3, обладающий хорошей эмульгирующей активностью по отношению к различным углеводородам. Изучена динамика роста и синтеза биоэмульгатора этими бактериями. Показано, что образование биоэмульгатора начинается в экспоненциальной фазе роста, а его концентрация максимальна в стационарной фазе. Установлено также, что уровень аэрации среды в

процесі росту бактерій суттєво впливає на кінцеву концентрацію біоемulgатора в культуральній рідині і на її емульгуючі властивості. Метод осадження біоемulgатора етанолом має перевагу перед методом екстракції гексаном, так як в першому випадку емульгуючі властивості отриманого препарату суттєво вище.

Таблиця 5. Вплив способу виділення препаратів біоемulgатора з культуральної рідини *Mycobacterium phlei* штаму 31-3 на вихід продукту і його емульгуючі властивості

Метод виділення	Вихід препарату, г/л	E ₂₄	E ₇₂
Екстракція	3,60	33,0	12,6
Осадження	3,40	33,2	33,1
Термошок + осадження	3,90	49,0	42,0
Термошок + екстракція	4,25	34,0	16,0

Примічання: 1 – при визначенні E₂₄ і E₇₂ використовували керосин в співвідношенні 1:2 до культуральної рідини; 2 – термошок здійснювали при 70 °С впродовж 10 хв.

Представлені в цій роботі результати свідчать про те, що *Mycobacterium phlei* штаму 31-3 може бути перспективним продуцентом біоемulgатора.

Література

1. Кучер Р. В., Ганиткевич Я. В., *Вісник АН УРСР*, 1985, (5), 54.
2. Gutnick D. L., Wise G. S. *Biopolymers*, 1987, 26 (5),

223.

3. Gutnick D. L., Minas W., *Biochem. Soc. Trans.*, 1987, 15 (6), 123.
4. Мочалова О. С., Нестерова М. П., Антонова Н. М., *Океанограф. аспекти охорони морей і океанів от хім. забруднень: Матеріали Всесоюз. науч. симп.*, Одеса, 1990, 238.
5. Ганиткевич Я. В., *Біотехнологія*, 1988, 4 (5), 575.
6. Коронеллі Т. В., Комарова Т. И., Ігнатенко А. В., *Мікробіологія*, 1983, 52 (1), 94.
7. Павленко Н. И., Бега З. Т., Ізжеурова В. В. і др., *Хімія і технологія води*, 1989, 11 (6), 541.
8. Кодама Т., Накахага Т., Омори Т. і др., *Рост мікроорганізмів на C₁-сполученнях (12-16 сент., 1977, Пушціно): Тез. докл. симп.*, Пушціно: НЦБН АН СРСР, 1977, 213.
9. Cooper D. G., Coldenberg B. G., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1987, 53 (2), 224.
10. Rosenberg E., Zyckerberg et al, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1979, 37 (3), 229.
11. Бірюков В. В., Штоффер Л. В., *Мікробіол. пром.*, 1970, (2), 27.
12. Павленко Н. И., Щурова З. П., Шкурко Н. М., *Хімія і технологія води*, 1990, 12 (11), 1047.
13. Bergey S. *Manual of Determinative Bacteriology*, Baltimore, Williams and Wilkins G., 1974.
14. *Практикум по мікробіології*, Под ред. Егорова Н.О., Москва, Изд-во МГУ, 1976.

Поступила в редакцію 4 лютого 1997 г.

Синтез біоемulgаторів вуглеводеньзасвоюючими бактеріями

М. І. Павленко, З. П. Щурова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044)573-25-52

Вивчено здатність вуглеводеньзасвоюючих бактерій до синтезу біоемulgаторів. Показано, що емульгуючі властивості мають або бактеріальні клітини, або культуральна рідина. Селекціоновано штаму *Mycobacterium phlei* 31-3 – активний продуцент біоемulgатора. Досліджено динаміку росту продуцента, синтезу емульгатора та емульгуючі властивості культуральної рідини. Виділено препарат із культуральної рідини. Доведено, що метод осадження препарату етанолом має переваги перед методом екстракції.

Надійшла до редакції 4 лютого 1997 р.

Synthesis of bioemulsifiers by bacteria which can take up hydrocarbons

N. I. Pavlenko, Z. P. Schurova

*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry of NAS of Ukraine,
Ukraine, 253094 Kyiv, Murmanska str., 1. Fax.: (044) 573-25-52*

There was studied the ability of bacteria which can take up hydrocarbons to synthesis bioemulsifiers. It is shown that crate of bacteria and supernatant have emulsification activity. It was selected Mycobacterium phlei 31-3 strain which can produce the bioemulsifier. There was studied the dynamics of growth this bacteria, synthesis of emulsifier and emulsification activity of the supernatant. It is shown that the method of precipitation of preparation by ethanol has advantages before method of extraction.

Received February 4, 1997

№ п/п	Время культивирования, сут.	Концентрация биомассы, г/л		Активность эмульсии, %	
		в среде	в осадке	в среде	в осадке
1	0	0	0	0	0
2	1	0,1	0,1	0	0
3	2	0,2	0,2	0	0
4	3	0,3	0,3	0	0
5	4	0,4	0,4	0	0
6	5	0,5	0,5	0	0
7	6	0,6	0,6	0	0
8	7	0,7	0,7	0	0
9	8	0,8	0,8	0	0
10	9	0,9	0,9	0	0
11	10	1,0	1,0	0	0
12	11	1,1	1,1	0	0
13	12	1,2	1,2	0	0
14	13	1,3	1,3	0	0
15	14	1,4	1,4	0	0
16	15	1,5	1,5	0	0
17	16	1,6	1,6	0	0
18	17	1,7	1,7	0	0
19	18	1,8	1,8	0	0
20	19	1,9	1,9	0	0
21	20	2,0	2,0	0	0
22	21	2,1	2,1	0	0
23	22	2,2	2,2	0	0
24	23	2,3	2,3	0	0
25	24	2,4	2,4	0	0
26	25	2,5	2,5	0	0
27	26	2,6	2,6	0	0
28	27	2,7	2,7	0	0
29	28	2,8	2,8	0	0
30	29	2,9	2,9	0	0
31	30	3,0	3,0	0	0
32	31	3,1	3,1	0	0
33	32	3,2	3,2	0	0
34	33	3,3	3,3	0	0
35	34	3,4	3,4	0	0
36	35	3,5	3,5	0	0
37	36	3,6	3,6	0	0
38	37	3,7	3,7	0	0
39	38	3,8	3,8	0	0
40	39	3,9	3,9	0	0
41	40	4,0	4,0	0	0
42	41	4,1	4,1	0	0
43	42	4,2	4,2	0	0
44	43	4,3	4,3	0	0
45	44	4,4	4,4	0	0
46	45	4,5	4,5	0	0
47	46	4,6	4,6	0	0
48	47	4,7	4,7	0	0
49	48	4,8	4,8	0	0
50	49	4,9	4,9	0	0
51	50	5,0	5,0	0	0

Комплексні складні ефіри як ефективні поліфункціональні компоненти мастильно-холодильних рідин: синтез і властивості

Г. В. Лесюк

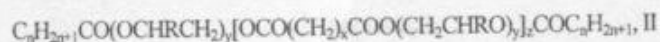
Український НДІ нафтопереробки "МАСМА",
Україна, 252142 Київ, пр.Паладіна, 46. Факс: (044) 450-39-84

Робота присвячена синтезу та дослідженню комплексних складних ефірів. Показано, що за оптимальних умов (реагенти, параметри процесу) можна отримати ефективні поліфункціональні компоненти, здатні забезпечити необхідні експлуатаційні характеристики мастильно-холодильних рідин. Розроблено базовий компонент "Галет" і на його основі – нове технологічне мастило "Дозол-1".

Продукти конденсації алкіленгліколів з карбоновими кислотами знайшли широке застосування в техніці як мастильні матеріали або їх компоненти [1-3]. Зокрема, серед синтетичних олів, які використовуються в авіаційній техніці, важливе місце займають складні ефіри двох типів:



первинний спирт дикарбонова кислота поліалкілен-гліколь дикарбонова кислота первинний спирт



монокарбонова кислота поліалкілен-гліколь дикарбонова кислота поліалкілен-гліколь монокарбонова кислота

Слід відзначити, що ефіри другого типу за рядом показників зарекомендували себе значно кращими функціональними характеристиками, на їх основі розроблено вищезазначені технологічні мастила [1]. Розроблено технологічні мастила для швидкісного вальцювання сталі на основі продукту конденсації триетиленгліколю з вищими монокарбоновими кислотами і аді-

піновою кислотою [2]. Доведено перспективність створення цільових технологічних мастил на основі модифікованих продуктів конденсації спиртів з карбоновими кислотами [3].

Мета роботи – синтез і дослідження комплексних складних ефірів, отриманих у процесі конденсації оксиетильованих вищих монокарбонових кислот з адіпіновою кислотою та створення на їх основі нового технологічного мастила.

При виборі об'єктів і методів дослідження керувалися даними, наведеними в роботах [3-5]. Об'єктами дослідження служили технічні зразки олеїнової кислоти, синтетичних жирних кислот фракції $C_{10}-C_{13}$, оксиетильованих СЖК фракцій $C_{10}-C_{13}$, оксиетильованої олеїнової кислоти, адіпінової кислоти, триетиленгліколю, триетаноламіну (ТЕА). Характеристику останніх подано в табл.1. Крім того, об'єктами дослідження були трибутилортофосфат, елементна сірка, нафтова олива І-20А.

У роботі використано стандартні методи оцінки фізико-хімічних характеристик мастильних матеріалів, зокрема ГОСТ 6243, та методи дослідження тер-

Таблиця 1. Характеристика об'єктів дослідження

Об'єкт	Експериментальні дані				Середня молекулярна маса *
	Кислотне число, мг КОН/г	Гідроксильне число, мг КОН/г	Число омилення, мг КОН/г	Йодне число, г I ₂ /100 г	
Синтетичні жирні кислоти фракція $C_{10}-C_{13}$	282	—	—	6	199
Олеїнова кислота, технічна	192	—	—	99	292
Оксиетильовані синтетичні жирні кислоти, фракція $C_{10}-C_{13}$ (Лаурокс-3) **	0,3	241	178	—	298
Оксиетильована олеїнова кислота (Олеокс-3) **	0,6	160	135	—	415
Адіпінова кислота, технічна	768	—	768	—	146
Триетиленгліколь, технічний	747	—	—	—	150
Триетаноламін, технічний	1097	—	—	—	149

* Середню молекулярну масу розраховано за значеннями кислотних або гідроксильних чисел.

** Середній ступінь оксиетильовання з визначено колориметричним методом

моокисної стабільності [6], схильності мастильних матеріалів до розтікання по сталій поверхні [7], антикорозійних властивостей [8], мастильної ефективності [9].

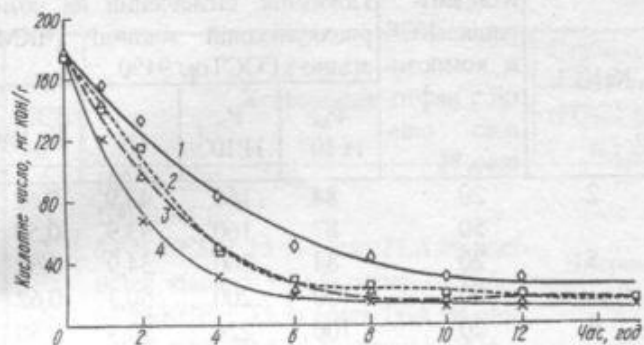


Рис. 1. Вплив каталізатора на кінетику (зміна кислотного числа продукту реакції у часі) процесу конденсації 1 моля оксиетильованої олеїнової кислоти (Олекс-3) та 0,63 моля адіпінової кислоти при температурі 180 °С: 1 – без каталізатора, 2 – 3 %(мас.) катіоніту КУ-2 в Н⁺-формі, 3 – 0,5 %(мас.) *n*-толуолсульфо кислоти, 4 – 1 %(мас.) триалкілфосфату

Конденсацію оксиетильованих вищих жирних кислот з адіпіновою кислотою проводили в інтервалі температур 160-190 °С при інтенсивному перемішуванні. Повноту перетворення вихідних реагентів на кінцеві продукти контролювали за значенням кислотного числа реакційної суміші і кількості реакційної води, що виділялася. Синтез вважали завершеним при значеннях

кислотних чисел КСЕ 20-25 мг КОН/г, оскільки по ряду функціональних властивостей ці величини виявилися оптимальними для базових компонентів емульсійних мастильно-холодильних рідин (МХР) [4].

Тривалість синтезу залежить від наявності і природи каталізаторів (рис. 1), температури (рис. 2) при сталому співвідношенні реагентів і залишковому тиску в системі наприкінці реакції 53,3-66,7 кПа. Попередні дослідження показали, що з точки зору сумісності складних ефірів з нафтовою оливою, емульгаторами та водою оптимальне мольне співвідношення оксиетильованих вищих жирних кислот (*n* – 3) і адіпінової кислоти становить 1 : 0,63.

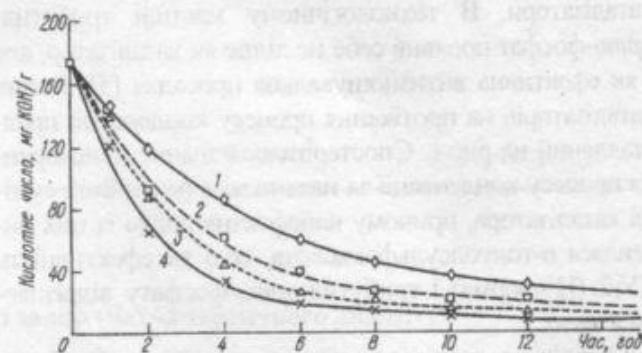


Рис. 2. Вплив температури на кінетику (зміна кислотного числа продукту реакції у часі) процесу конденсації 1 моля оксиетильованої олеїнової кислоти (Олекс-3) та 0,63 моля адіпінової кислоти в присутності 1 %(мас.) триалкілфосфату: 1 – 160 °С; 2 – 170; 3 – 180; 4 – 190 °С

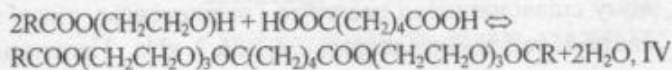
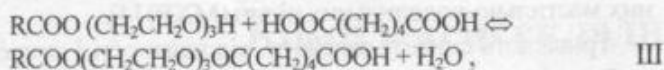
Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості КСЕ, отриманих при температурі 190 °С

№ КСЕ	Мольне співвідношення кислот		Каталізатор, % (мас.)	Число, мг КОН/г			Коксове число, % (мас.)	Повнота перетворення, %	Температура застигання, °С	В'язкість кінематична при 50 °С, мм ² /с	Індекс в'язкості, за Діном і Девісом
	оксиетильовані жирні	адіпінова		кислотне	гідроксильне	омілення					
1	1 (олеокс -3)	0,63	Відсутній	21,4	31,4	174,0	0,14	87,7	7	48,4	178
2	1 (олеокс -3)	0,63	1 (триалкілфосфат)	18,3	26,9	176,0	0,12	89,4	6	47,8	173
3	1 (олеокс -3)	0,63	0,5 (<i>n</i> -толуолсульфо кислоти)	22,1	28,1	172,0	0,33	86,1	7	49,3	176
4	1 (лаурокс-3)	0,63	1 (триалкілфосфат)	18,8	24,2	181,4	0,09	89,6	11	45,4	177
5*	Дані в примітці	Дані в примітці	Дані в примітці	19,4	33,5	228,0	0,28	91,2	14	52,4	182
6*	1 (олеокс -3)	0,63	1 (триалкілфосфат)	25,0	25,4	177,0	0,17	85,6	9	45,5	170

* Склад вихідної реакційної суміші: 1 моль триетиленгліколю + 0,93 моля олеїнової кислоти + 0,56 моля адіпінової кислоти + 0,025 моля триалкілфосфату + 0,011 моля сірки.

** Вихідна реакційна суміш містить додатково 1 %(мас.) елементної сірки.

Хімізм процесу конденсації можна представити двома основними реакціями:



де R – алкільний, або алкенільний, радикал C₁₀–C₁₇.

Катіоніт КУ-2 в H⁺-формі, *n*-толуолсульфоїкислоту, а також трибутил-*орто*-фосфат використовували як каталізатори. В технологічному мастилі трибутил-*орто*-фосфат проявив себе не лише як каталізатор, але і як ефективна антизношувальна присадка [5]. Вплив каталізаторів на протікання процесу конденсації представлений на рис. 1. Спостерігалось значне прискорення процесу конденсації за наявності в реакційній суміші каталізатора, причому найефективнішим із них виявилася *n*-толуолсульфоїкислота, тоді як ефективність КУ-2 (H⁺-форма) і трибутил-*орто*-фосфату відрізняється мало.

Аналіз продуктів реакції, наведений у табл. 2, засвідчив, що *n*-толуолсульфоїкислота не лише прискорює основну реакцію конденсації, але й інтенсифікує процес смолоутворення, про що свідчать високі значення коксових чисел. Процеси смолоутворення не посилюються в разі використання трибутил-*орто*-фосфату.

Подальші дослідження дозволили виявити, що продукти конденсації, отримані в присутності трибутил-*орто*-фосфату, не лише покращують антизношувальні властивості композицій мастильно-холодильних рідин (табл. 3), а і проявляють синергізм з алканоламіновими милами у забезпеченні високих антикорозійних властивостей емульсій композицій технологічних мастил (рис. 3).

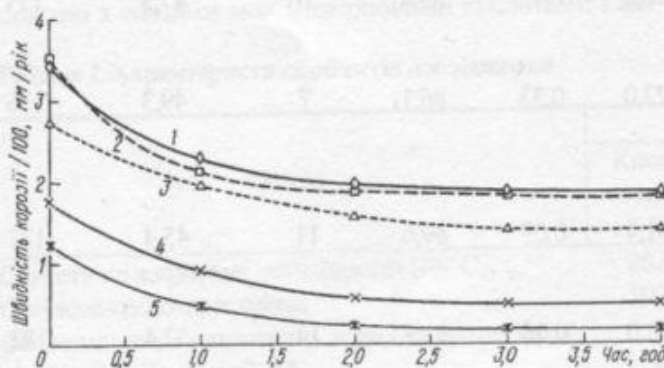


Рис. 3. Залежність швидкості корозії чавуну від часу в об'ємі 5%-х водних емульсій композицій: 1 – 87 % КСЕ-2 + 13 % мила ТЕА та олеїнової кислоти; 2 – 87 % КСЕ-4 + 13 % мила ТЕА та олеїнової кислоти; 3 – 87 % КСЕ-5 + 10 % мила ТЕА та олеїнової кислоти + 3 % синтанолу ДС-10; 4 – 78 % КСЕ-2 + 22 % мила ТЕА і олеїнової кислоти; 5 – 54 % КСЕ-2 + 15 %

мила ТЕА та олеїнової кислоти + 31 % оливи I-20А

Таблиця 3. Антизношувально-антизадири властивості композицій нафтової оливи I-20А з КСЕ

№ КСЕ	Концентрація КСЕ в композиції з нафтовою оливою, %	Показник, визначений на чотирьохкульовій машині (ЧКМ) згідно з ГОСТом 9490			
		P _к , Н·10 ⁻¹	P _з , Н·10 ⁻¹	I ₃	D _з , мм
2	20	84	160	43,9	0,62
	50	87	160	43,9	0,59
5	20	84	200	54,9	0,62
	50	100	200	50,3	0,62
6	20	106	224	49,9	0,59
	50	119	236	49,9	0,62
	80	119	224	50,3	0,62
Пальмова олія	50	77,5	130	33,2	0,69
Нафтова оліва I-20А	0	70	123	27,0	0,72

Примітка. Тут і в табл. 4-6 номери КСЕ відповідають таким у табл. 2.

Із кінетичних кривих, зображених на рис. 2, видно, що підвищення температури до 190 °С значно прискорює процес одержання цільових продуктів з оптимальними значеннями кислотних чисел. Використання трибутил-*орто*-фосфату не провокує процесів смолоутворення при високих температурах. Несподіваним виявився факт значного підвищення антикорозійних властивостей композицій на основі КСЕ-2 та КСЕ-6 (табл. 2), отриманих у присутності трибутил-*орто*-фосфату при температурі 190 °С. Такі композиції не тільки зменшують швидкість корозії сталі в об'ємі їх 5%-х водних емульсій до 0,18 мм/рік (рис.3), а й забезпечують високий антикорозійний захист контактних пар (сталь/чавунна стружка) протягом 168 год (табл. 4).

З метою підвищення антизадири властивостей композицій на основі складних ефірів в реакційну суміш вводили додатково 1 % (мас.) елементарної сірки. Результати досліджень, як видно з табл. 3, підтвердили ефективність композицій, що містять КСЕ-6.

Важливими характеристиками компонентів технологічних мастил, призначених для обробки металів тиском, є їх здатність утворювати на металічній поверхні ефективні мастильні плівки, а також стійкість останніх в умовах рідинного і граничного режимів тертя. Подані на рис. 4 дані залежності діаметра плями розтікання рідин від часу свідчать, що пальмова олія і комплексні складні ефіри (КСЕ-2, КСЕ-5) розтікаються по сталійній поверхні зі значно меншою швидкістю, ніж нафтова оліва, що, очевидно, зумовлено великими силами когезії у їх плівках. Результати досліджень термоокисної стабільності мастильних матеріалів методом термічного аналізу, наведені в табл. 5, підтвердили дані [2, 3] щодо високої термоокисної стабільнос-

ті комплексних складних ефірів.

Таблиця 4. Антикорозійні властивості композицій на основі КСЕ та їх 5%-х емульсій, приготовлених на воді твердістю 23 °F

№ КСЕ	Композиція	Стабільність емульсії (ГОСТ 6243, п.1.2)	Корозійна дія композиції на мідь, бал (ГОСТ 2217)	Антикорозійні властивості емульсії	
				Метод 5 крапель (ГОСТ 6243, п.2.1)	Метод контактних пар (ГОСТ 6243 п.2.2)
2	100 % КСЕ	—	1a	—	—
6	100 % КСЕ	—	1a	—	—
2	54 % КСЕ + 15 % мила ТЕА та олеїнової кислоти + 31 % оливи І-20А	Витримує	1a	Витримує	Витримує
6	54 % КСЕ + 15 % мила ТЕА та олеїнової кислоти + 31 % оливи І-20А	"	1a	"	"
5	54 % КСЕ + 15 % мила ТЕА та олеїнової кислоти + 31 % оливи І-20А	Не витримує	1a	—	—
5	54 % КСЕ + 15 % мила ТЕА + 3 % синтанолу ДС-10 + 28 % оливи І-20А	Витримує	1a	Витримує	Не витримує

Таблиця 5. Термоокисна стабільність КСЕ в присутності заліза (метод термічного аналізу)

№ КСЕ	Температура, °C									Втрата маси (%) при різній температурі						
	Втрата 10 % маси	Втрата 50 % маси	Максимуму швидкості втрати маси			Максимуму термічного ефекту (ДТА)			150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	
2	207	343	277	392	443	302	380	459	1	5	12	29	53	74	89	
4	212	358	280	380	446	290	363	463	2	8	13	37	48	75	89	
5	228	368	275	400	430	260	380	448	1	4	11	26	44	69	90	
6	240	355	295	375	435	295	370	458	2	6	19	38	57	76	100	
Пальмова олія	211	388	275	336	422	280	336	465	4	8	16	26	41	73	95	

Таблиця 6. Антифрикційні властивості композицій нафтової оливи І-20А та КСЕ

№ КСЕ	Концентрація КСЕ в композиції з нафтовою оливою, %	Коефіцієнт тертя, визначений на машині МАСТ-1 при різній температурі						
		50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
2	0,1	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30	0,35	0,30
	0,3	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10
	1-100	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,02
4	0,3	0,05	0,05	0,05	0,02	0,12	0,12	0,12
	20	0,05	0,05	0,05	0,02	0,05	0,05	0,05
5	0,2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
	50	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,12
	100	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10	0,11
6	0,1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
	0,3	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02
	1-100	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02
Пальмова олія	0,2	0,10	0,10	0,15	0,25	0,25	0,30	0,30
	40	0,09	0,09	0,15	0,25	0,25	0,30	0,30
	100	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,15
Нафтова оліва І-20А	0	0,15	0,20	0,25	0,25	0,30	—	—

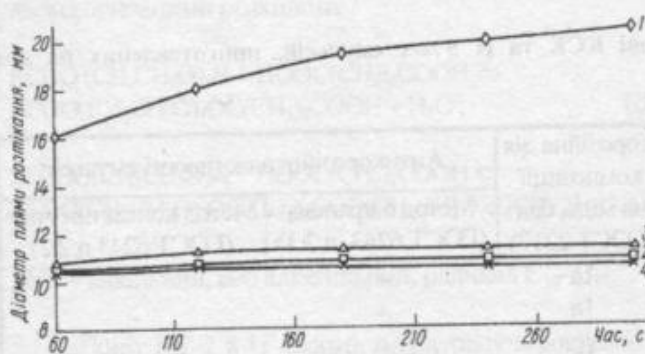


Рис. 4. Залежність діаметру плями розтікання мастильних матеріалів від часу: 1 – нафтова олива I-20A; 2 – КСЕ-2; 3 – КСЕ-5; 4 – пальмова олива

Таблиця 7. Фізико-хімічні показники технологічного мастила "Дозол-1" (ТУ У 320.00151650.013-97)

Показник	Норма	Метод випробування
<i>Концентрат (продукт у стані поставки)</i>		
Зовнішній вигляд	Однорідна, прозора, масляниста рідина коричневого кольору	За ГОСТ 6243. Розділ 1
Запах	Специфічний, не подразнюючий	Органолептично
В'язкість кінематична при 50 °С, мм ² /с, не менше	50	За ГОСТ 33
Кислотне число, мм КОН/г	10-20	За ГОСТ 11362
Число омилення, мм КОН/г, не менше	110	За ГОСТ 17362
Масова частка води, %, не більше	3,0	За ГОСТ 2477
Масова частка сірки, %	0,3-0,6	За ГОСТ 3877
Густина при 20 °С, кг/м ³	940-980	За ГОСТ 3900
Масова частка механічних домішок, %, не більше	0,1	За ГОСТ 6370
Стабільність при зберіганні	Витримує	За ГОСТ 6243. Розділ 6
Корозійна дія на мідь, бал	1а	За ГОСТ 2917
<i>5 %-ва емульсія, приготовлена на воді твердістю 23 °F</i>		
Стабільність емульсії	Витримує	За ГОСТ 6243. Розділ 1
pH емульсії	8-10	За ГОСТ 6243. Розділ 4
Корозійна агресивність емульсії	Витримує	За ГОСТ 6243. Розділ 1

Висока термоокисна стабільність досліджуваних продуктів у широкому температурному інтервалі імовірно забезпечує їх антифрикційну ефективність, про що свідчать дані табл. 6.

Отже, отримані результати досліджень дозволили вибрати оптимальні умови синтезу продуктів конденсації оксигетильованої олеїнової кислоти з адіпіновою кислотою в присутності трибутил-орто-фосфату і елементарної сірки.

У процесі досліджень композицій КСЕ-6 з триетаноламіновим милом і нафтовою оливою I-20A розроблено технологічне мастило "Дозол-1" з оптимальним рівнем емульгуючої здатності й одночасно високими мастильними властивостями, здатне забезпечити надійний захист кольорових і чорних металів (табл. 7).

Широкі промислові випробування технологічного мастила "Дозол-1" на машинобудівних заводах України підтвердили його високу ефективність. Токсикологічні і санітарно-гігієнічні дослідження в промислових умовах показали, що дане технологічне мастило відповідає сучасним екологічним вимогам.

Технологічне мастило "Дозол-1" надійшло на промислове виробництво в АТ "Галол" [10].

Література

1. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты*, Москва, Химия, 1988.
2. Охримович Х. О., Лесюк Г. В., Турянчик І. Г. та ін., Пат. 24038 Україна, Опубл. 31. 08. 1998.
3. Турянчик І. Г., Кочирко Б. Ф., Кальченко М. В. и др., в сб. *Смазочные материалы и битумы: Тез. докл. междунар. конф.*, Плевен (Болгария), 1990, 23.
4. Турянчик І. Г., Настич В. П., Кочирко Б. Ф. и др., Пат. 1820625 Россия, *Бюл. изобр.*, 1995, (15), 251.
5. Турянчик І. Г., Череди́нченко Г. И., Охримович Х. О. и др., Пат. 1300930 Россия, *Бюл. изобр.*, 1996, (22), 275.
6. Ильина Т. В., Громова Т. В., Котина Г. А. и др., *Журн. прикл. химии*, 1979, 52 (6), 1324.
7. Синченко В. И., Кольченко А. В., Остапенко В. А. и др., *Нефтеперераб. и нефтехимия*, 1976, вып. 14, 97.
8. Антропов Л. И., Герасименко Д. С., *Защита металлов*, 1966, 2, 113.
9. Темненко В. П., в сб. *Смазочно-охлаждающие технологические среды*, Науч. тр. ВНИИПКнефтехим, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1982, 170.

Поступила в редакцию 5 марта 1997 г.

Комплексные сложные эфиры как эффективные полифункциональные компоненты смазочно-охлаждающих жидкостей: синтез и свойства

Г. В. Лесюк

Украинский НИИ нефтепереработки "МАСМА",
Украина, 252180 Киев, пр. Палладина, 46. Факс: (044) 450-39-84

Работа посвящена синтезу и исследованию свойств сложных эфиров. Показано, что при оптимальных условиях (реагенты, параметры процесса) можно получить эффективные полифункциональные компоненты, способные обеспечить необходимые эксплуатационные характеристики смазочно-охлаждающих жидкостей. Разработаны базовый компонент "Галет" и на его основе – новая технологическая смазка "Дозол-1"

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Complex esters as effective multifunctional components for metal working fluids: synthesis and properties

G. V. Liesiuk

Ukraine NII NP "MASMA",
46, Palladina Pr., Kyiv, 252180 Ukraine, Fax: (044) 450-39-84

This work has been dedicated to the synthesis and the analysis of polyesters. There are determined optimal conditions of manufacture of multifunctional components, which are capable to ensure essential operating properties of metal working lubricants. The technology of manufacture of the component "Galet" and the new lubricant "Dozol-1" has been created.

Received February 8, 1997