

Реакционная способность взаимодействия фенольных антиоксидантов с пероксильными радикалами

Г. А. Ковтун

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

Обобщены основные эмпирические факторы, характеризующие реакционную способность взаимодействия фенольных антиоксидантов PhOH с пероксильными радикалами ROO[·] (структура радикалов ROO[·]; электронная плотность в молекулах PhOH; строение *орто*-заместителей, конформационные эффекты и внутримолекулярная связь в молекулах PhOH; температура).

Наиболее широкое применение в большом ассортименте антиоксидантов к органическим материалам (равноценные определения: стабилизаторов окисления полимеров, антиокислительных присадок к нефтепродуктам) нашли производные фенолов – PhOH – акцепторы пероксильных радикалов ROO[·] окисляющихся органических соединений RH в последовательно протекающих реакциях [1–4]:



где PhO[·] и ROOH – феноксильный радикал и гидропероксид соответственно.

В центре внимания фундаментальных исследований, постоянно пополняющихся новыми результатами, по-прежнему находятся вопросы реакционной способности этих реагентов [4–6]. Так, только за последнее время в природных соединениях и лекарственных препаратах выявлены производные фенолов с высоким значением констант скорости k_1 в окисляющихся моделях простых липидов [4,7–9]; получены дополнительные сведения о влиянии *орто*-заместителей, внутримолекулярной водородной связи и конформации в молекулах PhOH на их реакционную способность с носителями цепей окисления RH [4,10–15]; накоплены новые количественные результаты о взаимодействии *моно*-, *ди*- и *поли*ядерных фенолов с радикалами ROO[·] [4,13]; проанализированы кинетические данные реакций радикалов ROO[·] с OH-связями PhOH в рамках параболической модели [16].

Нами обобщены основные эмпирические факторы, которые характеризуют реакционную способность фенольных антиоксидантов взаимодействовать с пероксильными радикалами окисляемых органических соединений.

Механизм взаимодействия фенолов с пероксильными радикалами

Механизм реакции (1) заключается в отрыве ато-

ма водорода OH-связи фенола пероксильным радикалом с образованием феноксильного радикала PhO[·] и гидропероксида ROOH [1–4]. Реакция (2) протекает значительно быстрее реакции (1) [5], поэтому последняя является лимитирующей стадией в системе последовательных реакций (1) и (2). Продукты реакции (2) – несимметричные хинолидные пероксиды общей формулы PhOOOR [4, 6]. Они выделены и охарактеризованы в виде смеси *о*- и *р*-изомеров. При повышенной температуре возникающие PhOOOR неустойчивы и распадаются с образованием свободных радикалов (при температуре 100 °C вероятность выхода их в объем близка единице) [6].

Доказательство именно такого направления реакции (1) в случае исследованных к настоящему времени фенолов являются:

– прямое обнаружение методом электронно-парамагнитного резонанса феноксильных радикалов [17–19]. В качестве примера ниже приведены измеренные по этому методу *g*-факторы ряда 4-*X*-2,6-ди-*трет*.бутилфеноксильных радикалов [20]:

X	CH ₃	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	OCH ₃	CN	Cl
<i>g</i>	2,00439	2,00443	2,00407	2,00450	2,00453	2,00451	2,00481

– наличие изотопного кинетического эффекта при замене атома водорода в OH-группе фенола дейтерием [19]. Так, пероксильные радикалы окисляемого стирола реагируют с дейтерозамещенным 2,6-ди-*трет*.бутил-4-метилфенолом в 10,6 раза медленнее, чем с незамещенным (65 °C) [12]. Разность энергий активации этих реакций $E_1^D - E_1^H = 1,1$ ккал/моль (1 ккал/моль = 4,184 кДж/моль).

С механизмом отрыва атома H от молекулы фенола пероксильным радикалом согласуется и тот факт, что простые и сложные эфиры фенолов не ингибируют окисление органических соединений [4, 6]. Чем слабее OH-связь в молекуле фенола, тем быстрее она реагирует с пероксильным радикалом (табл. 1).

Энергия активации реакции (1) линейно зависит

от прочности ОН-связи [6]:

– для фенолов общей формулы 4-Х-С₆Н₄ОН она выражается эмпирическим уравнением [22]: $E_1 = 0,32 D_{ОН} - 22,5$ ккал/моль;

– для 2,6-дипрет.бутил-4-Х-фенолов – уравнением [22]: $E_1 = 0,32 D_{ОН} - 21,0$ ккал/моль.

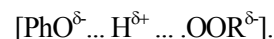
Таблица 1. Прочность ОН-связей фенолов и их константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами [5, 6, 25]

Заместитель в феноле	D _{ОН} , ккал/моль	k ₁ (60 °С), л/(моль·с)	A ₁ ·10 ⁻⁷ , л/(моль·с)	E ₁ , ккал/моль
4-ОСН ₃	88,2	4,8 · 10 ³	1,6	3,82
4-С ₆ Н ₅	83,9	4,6 · 10 ⁴	1,6	3,87
4-СН ₃	84,9	2,0 · 10 ⁴	1,6	4,42
4-С(СН ₃) ₃	84,9	1,6 · 10 ⁴	1,6	4,56
2,6-СН ₃	85,1	2,2 · 10 ⁴	1,6	4,35
2,6-С(СН ₃) ₃	76,3	1,6 · 10 ⁵	3,0	3,49
4-ОСН ₃				
2,6-С(СН ₃) ₃	78,9	4,9 · 10 ⁴	3,5	4,35
4-С(СН ₃) ₃				
2,6-С(СН ₃) ₃	80,6	1,9 · 10 ⁴	3,1	4,90
4-С ₆ Н ₅				
2,4,6-С(СН ₃) ₃	81,1	1,6 · 10 ⁴	0,8	4,09
2,6-С(СН ₃) ₃	81,8	2,0 · 10 ⁴	3,4	4,90
4-СН ₃				
2,6-С(СН ₃) ₃	82,3	8,3 · 10 ³	1,6	5,00
4-Сl				
2,6-С(СН ₃) ₃	83,7	2,2 · 10 ³	1,6	5,90
4-СОСН ₃				
2,6-С(СН ₃) ₃	84,4	1,6 · 10 ³	0,8	5,64
4-CN				
—	88,3	6,4 · 10 ³	1,6	5,16

Однако, высокая реакционная способность фенолов с пероксильными радикалами обусловлена не только сравнительно низкой прочностью их ОН-связей. Это наглядно показывает сравнительный анализ констант скорости двух реакций: (ROO· + PhOH) и (ROO· + RH) [22]. Например, для изопропилбензола RH [23] и 2,6-дипрет.бутил-4-метилфенола (табл. 1) прочность СН- и ОН-связей одинакова, тогда как константы скорости и энергии активации этих реакций существенно различаются: для изопропилбензола E_{RH} = 10 ккал/моль и k = 0,81 л/(моль·с) (60 °С) [23], а для 2,6-дипрет.бутил-4-метилфенола E₁ = 4,4 ккал/моль и k₁ = 2,0·10⁴ л/(моль·с) (табл. 1).

Объяснение столь большой разницы в показателях реакционной способности ОН-связей фенолов по отношению к пероксильным радикалам дают два рассмотренных ниже взаимодополняющих подхода [24, 25].

Согласно электростатической модели [24] переходное состояние реакции [PhO ... Н ... OOR] имеет биполярную структуру, в которой положительно заряженный атом водорода находится между двумя отрицательно заряженными гетероатомами (кислород-кислород):



Такая биполярная структура энергетически более выгодна, чем слабополярное переходное состояние реакции [R ... Н ... OOR], вследствие взаимодействия двух отрицательных диполей PhO^{δ-} и ROO^{δ-} с положительно заряженным атомом H^{δ+}. Возникающее кулоновское притяжение ведет к снижению энергии активации E₁ по сравнению с энергией активации E_{RH}.

Согласно второму подходу – квантово-химическому [25], – переходное состояние реакции (ROO + RH) можно рассматривать как комплекс, в котором существует притяжение электронов с антипараллельными спинами на атомах О и Н, Н и С соответственно. Наряду с притяжением в этих системах реализуется и отталкивание электронов, спины которых параллельны. Энергия этого отталкивания тем выше, чем прочнее соответствующие связи. Поскольку прочности связей: D_{C-O} = 86, D_{O-O} = 34 ккал/моль, то энергия отталкивания при атаке пероксильного радикала на СН-связь выше, чем на ОН-связь. Поэтому данная энергия активации E₁ существенно ниже, E_{RH}.

Реализацию реакции (1) подтверждают также кинетические закономерности скорости ингибированного окисления органических соединений (W) от начальных концентраций исследуемых реагентов (RH, PhOH, O₂, ROOH) и скорости иницирования свободных радикалов W_i. Например, в работе [14] показано, что скорость ингибированного окисления алкилбензолов и других субстратов в интервале 60 – 125 °С и P_{O₂} = 0,3–1,0 МПа описывается соотношением [O₂]⁰ [RH] W_i / [PhOH], где PhOH = 2,4,6-триплет.бутилфенол. Для достаточно больших значений [PhOH]₀ величины W стремятся к нулю. При этом количество образующихся гидропероксидов соответствует таковому поглощенного кислорода, а стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления на исследуемом феноле f = 2,0 ± 0,1. Именно эти данные являются достаточным кинетическим тестом обрыва цепей по реакциям (1) и (2); вкладом других реакций, вызывающих расходование фенола и феноксильного радикала можно пренебречь [4, 5].

Подробную сводку значений изменения константы скорости k₁ = 10³–10⁶ л/(моль·с) (50–100 °С) для исследованных фенолов можно почерпнуть из спра-

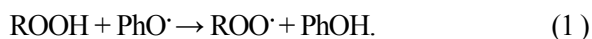
вочников [23, 26], монографий [4–6] и ряда обзоров, например [27].

Обобщение этого обширного массива количественных данных позволяет выделить следующие основные эмпирические факторы, которые характеризуют реакционную способность фенолов по отношению к пероксильным радикалам.

Структура пероксильного радикала. Анализ известных величин k_1 (см., например, [6]) показал, что если величина k_1 и зависит от структуры пероксильного радикала, то величина наблюдаемого эффекта, по-видимому, ненамного превышает систематические ошибки эксперимента. Так, ниже приведены примеры величин k_1 для реакций различных по строению пероксильных радикалов с 2,4,6-тримет.бутилфенолом (70 °C) [14, 15]:

Радикал ROO·	$k_1 \cdot 10^4$, л/(моль·с)
M-Ксилолола	$2,0 \pm 0,08$
Изопропилбензола	$2,0 \pm 0,09$
Циклогексанона	$1,0 \pm 0,05$
Этилбензола	$1,7 \pm 0,07$
Стирола	$2,2 \pm 0,10$
Циклогексена	$2,2 \pm 0,08$
Циклогексанола	$0,9 \pm 0,03$
Диоксана	$0,9 \pm 0,05$
Метоксициклогексана	$1,0 \pm 0,04$

Из этих данных следует, что среднее значение $k_1 = 1,6 \cdot 10^4$ л/(моль·с). Таким образом, природа заместителя R в исследуемых пероксильных радикалах не передается через пероксильную группу. Об этом свидетельствует также известное постоянство прочности ОН-связи в индивидуальных гидропероксидах ROOH (R=H, трет. C₄H₉, C₆H₅C(CH₃)₃, C₁₀H₁₁), которые независимо от строения заместителя R в молекуле ROOH составляют 89,6 ккал/моль [28, 29]. Кроме того, пространственная доступность реакционного центра в радикале ROO·, удаленного перексидным мостиком -O-O· от заместителя R, также, по-видимому, одинакова. В пользу этого свидетельствует и практическое постоянство констант скорости обратной реакции (1) при варьировании заместителей R в молекуле гидропероксида [6]:



Электронная плотность в молекуле фенола. В табл. 2 приведены величины k_1 для фенолов, в которых 2,6-заместители остаются постоянными, а изменяются лишь заместители в положении 4 ароматического ядра. Отсюда следует, что величина k_1 возрастает с увеличением электронодонорной способности 4-X-заместителя, подчиняясь уравнению Гаммета (табл. 3).

Величина $\lg k_1$ также линейно возрастает с уменьшением прочности ОН-связи в феноле (табл. 1) или, что эквивалентно, с увеличением теплового эффекта реакции (1) [6]:

$\lg k_1 = B + bQ_1$, где $B = 2,65$; $b = 0,24$ моль/ккал (втор-ROO·).

Таблица 2. Зависимость константы скорости k_1 от природы 4-X- заместителя в молекуле 2,6-димет.бутил-фенола [5] при температуре 60 и 65 °C

Заместитель X	$k_1 \cdot 10^4$ л/(моль·с)		
	1 (60 °C)	2 (60 °C)	3 (65 °C)
NO ₂	—	—	0,057
CN	0,16	0,10	0,078
COCH ₃	0,22	—	—
CHO	—	0,08	0,080
Cl	0,83	0,50	0,320
C ₆ H ₅	1,86	—	—
H	—	0,34	0,220
C(CH ₃) ₃	1,55	0,70	0,720
OC(CH ₃) ₃	4,90	—	—
OCH ₃	15,50	2,30	3,100
OH	—	—	8,300

Примечание. 1 – C₆H₅CH(CH₃)OO·; 2 – C(CH₃)OO·; 3 – CH₂CH(OO·)C₆H₅.

Таблица 3. Параметры корреляционных уравнений Гаммета [22, 23]

Фенол	R в ROO·	t, °C	σ (σ^+)	R	$\lg k_1^H$
4-X-C ₆ H ₄ OH	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	65	σ^+	-1,58	3,46
4-X-C ₆ H ₄ OH	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	—	σ	-1,49	3,46
2,6-CH ₃ XC ₆ H ₂ OH	C ₁₄ H ₁₂	60	σ	-1,79	4,01
2,6-CH ₃ XC ₆ H ₂ OH	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	65	σ^+	-1,36	4,58
2- C(CH ₃) ₃ XC ₆ H ₃ OH	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	65	σ^+	-1,46	4,22
2,6- C(CH ₃) ₃ XC ₆ H ₂ OH	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	65	σ^+	-1,11	3,70
2,6- C(CH ₃) ₃ XC ₆ H ₂ OH	C ₁₀ H ₁₂	65	σ^+	-1,36	3,89
2,6- C(CH ₃) ₃ XC ₆ H ₂ OH	C ₆ H ₅ CHCH ₃	60	σ	-1,28	4,12
2,6- C(CH ₃) ₂ XC ₆ H ₂ OH					

Кроме зависимости $\lg k_1$ от констант σ (σ^+) и теплового эффекта Q_1 в литературе известны, многочисленные параметры корреляций величины k_1 с окислительным потенциалом и константой электролитической диссоциации, спектроскопическими параметрами и квантово-химическими характеристиками фенолов. На основании этих данных авторами часто делается вывод о важной роли того или иного из перечисленных факторов для реакционной способности фенолов. В большинстве случаев это неоправданно: физическая причина самого факта множе-

ственности корреляций состоит в том, что реакционная способность фенолов с пероксильными радикалами определяется электронным строением первых и в силу общего принципа линейности энергий [30], как правило, удается найти линейную связь функции свойства (например константы скорости k_1) с каким-либо параметром, характеризующим электронное строение исследуемой молекулы фенола.

Строение орто-алкильных заместителей в молекуле фенола. Анализ величин константы скорости k_1 [6, 23] свидетельствует о том, что при введении орто-объемных алкильных заместителей величина k_1 уменьшается.

В работе [7] представлены исследования реакционной способности 2,6-Х-диалкилзамещенных фенолов с пероксильными радикалами метилового эфира олеиновой кислоты при температуре 50 °С (табл. 4). Характерной особенностью исследуемого ряда фенолов является то, что электронные свойства заместителей Х (полярные, резонансные) близки [30], тогда как по объему они значительно различаются [31]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в зависимости от природы заместителя Х величина k_1 изменяется в ряду, который совпадает с рядом уменьшения пространственного экранирования заместителей Х реакционного центра фенола (ОН- группа), характеризуемого стерическими константами Чартона V_X [31].

Таблица 4. Константы скорости взаимодействия 2,6-Х-замещенных фенолов с пероксильными радикалами окисляемого эфира олеиновой кислоты при температуре 50 °С и стерические константы Чартона V_X [7]

Заместитель Х	$k_1 \cdot 10^3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$V_X, \text{Å}^3$ [31]
CH ₃	8,9 ± 0,2	0,52
<i>n</i> -C ₃ H ₇	6,3 ± 0,1	0,68
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	5,6 ± 0,2	0,76
<i>цикло</i> -CH ₁₁	3,9 ± 0,1	0,87
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ -CH ₂	3,6 ± 0,2	0,98
<i>n</i> -C ₄ H ₉ -CH ₂	4,0 ± 0,2	1,00
<i>трет.</i> C ₄ H ₉	2,1 ± 0,1	1,24
<i>трет.</i> C ₄ H ₉ -CH ₂	2,2 ± 0,2	1,34
(C ₂ H ₅) ₃ C	0,2 ± 0,1	2,38

В [6] сопоставлена реакционная способность *o*-замещенных фенолов с прочностью атакуемой при этом ОН-связи по экспериментальным данным работы [32] (табл. 5).

Из табл. 5 следует, что линейная корреляция величины константы скорости k_1 с $D_{\text{ОН}}$ и, следовательно, с тепловым эффектом реакции (1) фактически отсутствует: величина $D_{\text{ОН}}$ непрерывно снижается по мере увеличения эффективного объема *o*-алкильных заместителей, а константа скорости k_1 достигает мак-

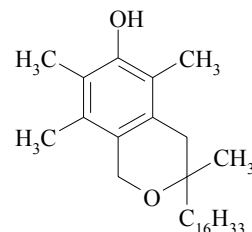
симального значения при промежуточном *o*-алкильном замещении фенола, после чего снижается.

Таблица 5. Реакционная способность взаимодействия *o*-замещенных фенолов с пероксильными радикалами (k_1 отн. ед.) от прочности атакуемой ОН-связи

<i>o</i> -Заместители	H, H	CH ₃ , CH ₃	<i>n</i> -Алкил, <i>трет.</i> C ₄ H ₉	<i>трет.</i> C ₄ H ₉ , <i>трет.</i> C ₄ H ₉
$D_{\text{ОН}}$ ккал/моль	88,3	85,1	83–84	82,1
$k_1^*, (60 \text{ °С})$	1	5–10	5–15	1

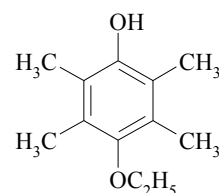
* Относительные единицы.

Конформационные эффекты в молекуле фенола. Роль этого фактора хорошо демонстрируется, например, в работах [8, 23]. Так, константа скорости взаимодействия пероксильных радикалов окисляемого метилового эфира олеиновой кислоты при температуре 50 °С с природным фенолом – α -токоферолом:



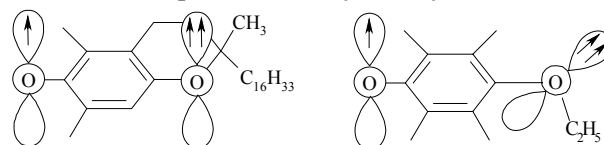
$$k_1 = (4,9 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}) [8],$$

и его синтетическим аналогом:



$$k_1 = (4,6 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}) [8],$$

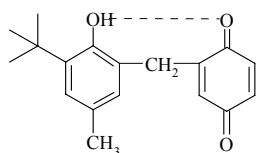
различаются почти на порядок. Причина столь существенного различия заключается в следующем. Образующийся феноксил (I) из α -токоферола дополнительно стабилизирован вследствие взаимодействия неспаренного электрона с *p*-электронами атома кислорода в пирановом кольце. В феноксиле (II) из синтетического аналога α -токоферола такое взаимодействие невозможно, поскольку *p*-орбитали электронов кислорода C₂H₅O-заместителя располагаются не в аксиальной, а в экваториальной плоскости по отношению к ароматическому кольцу:



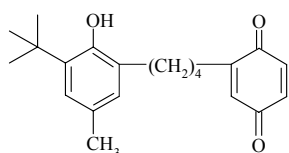
I

II

Внутримолекулярная связь в молекуле фенола. Многие фенольные ингибиторы окисления (особенно природного происхождения) содержат в своей структуре внутримолекулярные водородные связи типа $\text{OH} \cdots \text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$). Важная роль такого фактора была обнаружена, например, в работе [12]. Так, в молекулах фенолов (III) и (IV) содержится и отсутствует соответственно внутримолекулярная водородная связь:

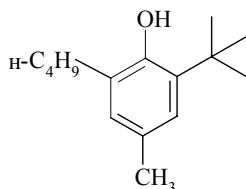


III



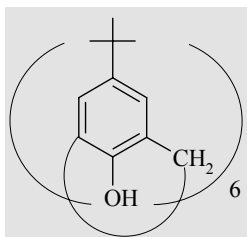
IV

Измеренные при температуре 70 °С величина k_1 в окисляющемся метиловом эфире олеиновой кислоты равны $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$ (III) и $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (IV). Причина наблюдаемого различия обоснована следующим [12]: в молекуле (III) внутримолекулярная водородная связь (доказана методом ИК-спектроскопии) блокирует реакционный центр (ОН-связь) и таким образом снижает константу скорости k_1 ; в молекуле (IV) отсутствует внутримолекулярная водородная связь вследствие наличия длинной цепи метиленовых групп (отметим, их достаточно двух), что сохраняет реакционную способность данной молекулы с пероксильным радикалом на уровне его структурного аналогу:

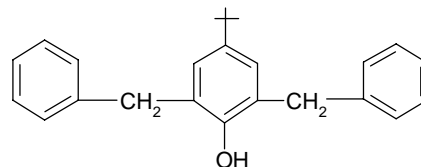


$$k_1 = (1,1 + 0,1) \cdot 10^4 \text{ л/(моль·с) [12].}$$

Аналогичные выводы сделаны и при сравнении полученных в работе [13] величины k_1 для 4-трет.бутилкаликс[6]арена—представителя “корзиноподобных” полиядерных фенолов с внутримолекулярной водородной связью типа ($-\text{OH} \cdots -\text{OH}$):



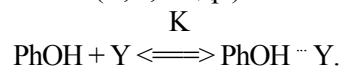
и его моноядерного аналога — 2,6-дибензил-4-трет.бутилфенола:



При температуре 110 °С в окисляющихся эстерах пентаэритрита $k_1 = 1,1 \cdot 10^4$ и $3,8 \cdot 10^4$ л/(моль·с) соответственно (в расчете на одну ОН-группу фенола).

Температура. Зависимость константы скорости k_1 во всех известных исследованиях описывается уравнением Аррениуса (табл. 1). Из этих данных видно, что различия в величине констант скорости k_1 обусловлены разницей в энергии активации; предэкспоненциальные множители (A_1) близки к значению 10^7 л/(моль·с). Полагают, что величина A_1 должна быть равной $10^{7,23}$ л/(моль·с) [5, 32].

Межмолекулярная водородная связь. Фенолы образуют водородную связь с молекулами Y, имеющими гетероатомы (O, N, S и др.) или π -связи [34]:



Например, в растворах метилэтилкетона величина констант равновесия K имеет следующие значения [34]:

PhOH	2,4,6-трет.Бутилфенол	2,4,6-трет.Бутилфенол	α -Нафтол
K,			
л/(моль·с)	1,3	3,0	3,6
(60 °С)			

Образование межмолекулярной водородной связи, также, как и внутримолекулярной, снижает величину k_1 . Например, в окисляющемся этилбензоле и метилэтилкетоне величина k_1 имеет следующие значения [34]:

PhOH	α -Нафтол	2,4,6-Триметилфенол	2,4,6-трет.Бутилфенол
Этилбензол	$4,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$
Метилэтилкетон	$7,5 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^2$

Величина $k_1^{\text{эксп}}$ и истинная величина k_1 связаны соотношением [34]:

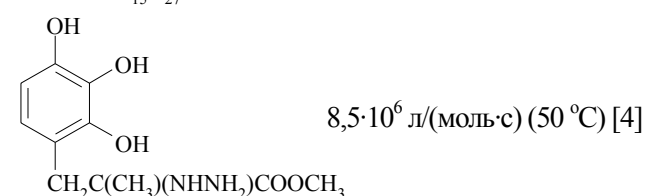
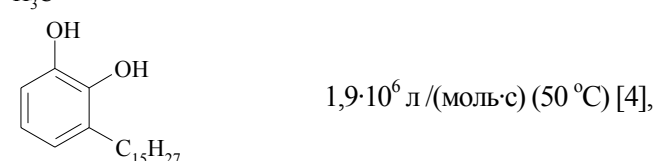
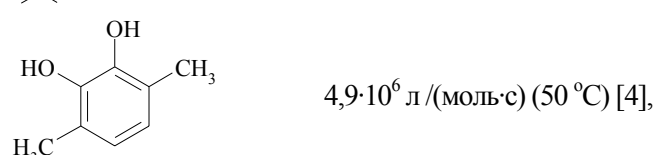
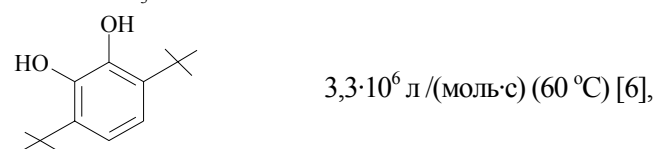
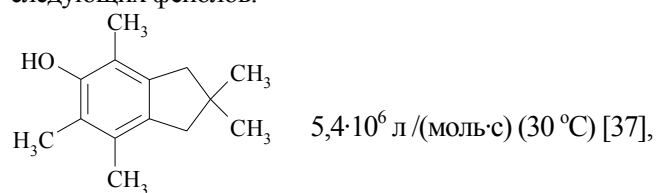
$$k_1^{\text{эксп}} = k_1 (1 + K [\text{Y}]).$$

Значения K, рассчитанные на основании кинетического эксперимента, согласуются со значениями K, вычисленными по данным методов ИК- и ЯМР-спектроскопии [4, 34].

Максимально достижимая величина константы скорости k_1 .

Экспериментально наблюдали величину константы скорости $k_1 = (2-5) \cdot 10^6$ л/(моль·с) для ряда

токоферолов [8, 33, 35, 36], а также величину k_1 для следующих фенолов:



Эти значения констант скорости k_1 , по-видимому, не являются верхним пределом. Еще более высокие значения, превышающие 10^7 л/(моль·с) (60 °С) следует ожидать, согласно оценкам [6], для фенолов, в которых 2,4,6-положения замещены более сильными электронодонорами. Однако такие соединения одновременно будут легко, окисляться кислородом уже при комнатной температуре [37, 38].

Реакционная способность моно-, ди- и полиядерных орто-замещенных фенолов.

Такая информация важна, так как рассматриваемые соединения занимают основное место в синтезе и производстве ингибиторов окисления органических материалов [2].

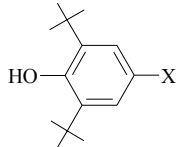
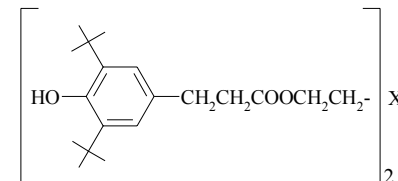
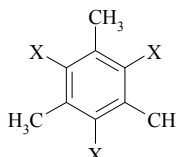
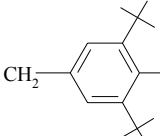
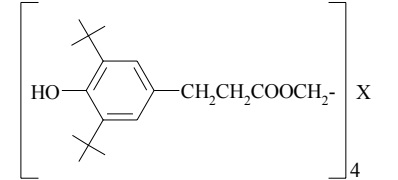
Сравнение констант скорости k_1 и стехиометрических коэффициентов ингибирования f для моноядерных и полиядерных 2,6-дипрет.бутилфенолов, полученных в окисляющемся метиловом эфире циклогексанола (70 °С), приведено в табл. 6 [4].

Из данных табл. 6 следует, что в расчете на одну ОН-группу исследуемого фенола параметры практически близки: $k_1^{\text{сп}} = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$ л/(моль·с); $f^{\text{сп}} = 2,0 \pm 0,1$. В выборе ингибитора окисления органического соединения превалирующее значение имеют другие эксплуатационные свойства: испаряемость, растворимость, токсичность и др [2].

В работе [4] приведены величины k_1 для широкого круга природных фенолов в окисляющемся мети-

ловом эфире олеиновой кислоты (модель окисления простых липидов) (табл.7). Природные фенолы имеют все большее значение в исследовательской практике как доступные и нетоксичные стабилизаторы окисления пищевых продуктов, а также физиологически активные вещества антирадикального действия. Анализ данных табл. 7 свидетельствует о том, что величины k_1 для исследованных соединений близки к таковым для известных их синтетических аналогов [23].

Таблица 6. Реакционная способность полиядерных и моноядерных 2,6-дипрет.бутилфенолов в окисляющемся метиловом эфире циклогексанола при температуре 70 °С [4]

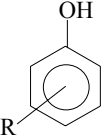
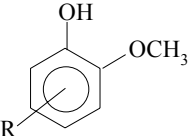
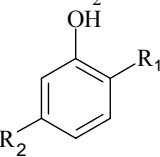
Фенол	$k_1 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	f^*
		
X=CH ₃	1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1
X=CH ₂ CH ₃	1,7 ± 0,2	1,9 ± 0,1
X=CH ₂ OH	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1
X=CH ₂ OCH ₃	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,2
X=CH ₂ COOCH ₃	1,5 ± 0,2	2,0 ± 0,1
		
X=O	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,2
X=S	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1
X=NH	1,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1
		
X= 	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1
		
X=C	1,6 ± 0,1	1,9 ± 0,1
X=Si **	1,9 ± 0,2	-

* В расчете на одну ОН-группу фенола.

** $k_1 = 1,5 \cdot 10^4$ л/(моль·с) температура 60 °С, окисление изо-

пропилбензола) [4].

Таблица 7. Величина констант скорости реакции k_1 для природных фенолов в окисляющемся метиловом эфире олеиновой кислоты [4]

Природный фенол	Название фенола	$k_1(50\text{ }^\circ\text{C}), \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$	Природный источник
			
R=4-CHCH=CH ₂	Хавикол	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Байрумовое масло
R=4-CH=CHCH ₃	Анол	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	Байрумовое масло (при термической обработке)
R=4-CH ₂ CH ₂ NH ₂	Тирамин	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$	То же
R=4-(CH ₂) ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ CH ₃	Гинкгол	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Плоды гинко
R=4-OC ₆ H ₃ O ₅	Арбутин	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$	Листья груш (остаток гликозида)
R=3-CH(OH)CH ₂ NH(CH ₃)	Мезатон	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	Гормон
			
R=H	Гваякол	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^3$	Гваяковая смола
R=4-CH ₂ CH=CH ₂	Эвгенол	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Масло гвоздики
R=4-CH=CHCH ₃	Изоэвгенол	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Масло мускатных орехов
R=4-CH=CHCH ₂ OH	Кониферил-овый спирт	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Сок хвойных деревьев
R=4-CHO	Ванилин	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	То же
R=5-CH ₂ CH=CH ₂	Хавибетол	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^3$	Листья бетеля
R=6-CH ₂ CH=CH ₂	o-Эвгенол	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	То же
			
R ₁ =CH(CH ₃) ₂ , R ₂ =5-CH ₃	Тимол	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^3$	Масло тимьяна
R ₁ =CH ₃ , R ₂ =CH(CH ₃) ₂	Карвакрол	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Масло мяты

Общие особенности реакционной способности взаимодействия фенолов с пероксильными радикалами в твердых полимерах. Механизм ингибированного окисления твердых полимеров аналогичен таковому ингибированного окисления органических соединений в жидкой фазе [4, 5, 22]. Однако имеются и принципиальные различия: в твердом полимере константа скорости k_1 заметно ниже, чем в жидких углеводородах [22].

В табл. 8 приведены величины константы скорости этой реакции в окисляющемся твердом полипропилене и жидком углеводороде – этилбензоле. Из этих данных следует, что переход из жидкой фазы в твердой ведет к снижению величины k_1 .

Кроме того:

– в твердой фазе наблюдается нивелировка реакционной способности фенолов, т.е. сужение диапазона изменения реакционной способности ингибитора окисления по отношению к одному и тому же пероксильному радикалу. Из данных табл. 8 следует, что в окисляющемся твердом полипропилене в присутствии 4-X-замещенных 2,6-*di*mpet.бутилфенолов отношение крайних значений k_1 находится в диапазоне $(0,55 \dots 8,1) \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$, в то время как в этилбензоле этот диапазон значительно шире: $k_1=(2,8 \dots 200) \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$;

– энергия активации и предэкспоненциальные множители в твердом полимере аномально велики,

что можно видеть из приведенных сравнительных данных для 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола:

$k_1 = 6 \cdot 10^{15} \exp(-19800/4,57T)$ – полипропилен [22],

$k_1 = 8,7 \cdot 10^6 \exp(-4100/4,57T)$ – этилбензол [32],

$k_1 = 1,8 \cdot 10^7 \exp(-4500/4,57T)$ – изопропилбензол [23],

$k_1 = 2,0 \cdot 10^7 \exp(-4300/4,57T)$ – подсолнечное масло [4, 13];

– в твердом полипропилене реализуется линейная корреляция параметра $\lg k_1$ с σ -константами Гаммета замещенных фенолов [5]. Однако в твердой фазе снижается как величина $\lg k_1^H$, так и абсолютное значение параметра ρ :

$\lg k_1 = 3,33 - 0,80\sigma$ – полипропилен [24],

$\lg k_7 = 3,18 - 0,68\sigma$ – полистирол [4],

$\lg k_7 = 4,28 - 1,21\sigma$ – этилбензол [32],

$\lg k_7 = 4,10 - 1,43\sigma$ – дигидробензол-1,3 [4].

Таблица 8. Сравнение констант скорости $k_1 \cdot 10^3$

л/(моль·с) реакции (1) в твердом полипропилене (ПП) и этилбензоле (ЭБ) при температуре 80 °С для 4-Х-замещенного 2,6-дирет.бутилфенола

Заместитель X	$k_1 \cdot 10^{-3}$, л/моль·с		$(k_1)_{ж} / (k_1)_{тв}$
	ПП[39]	ЭБ[32]	
OCH ₃	8,10	200,0	25,0
OC(CH ₃) ₃	3,90	83,0	21,0
CH ₃	3,50	35,0	10,0
C(CH ₃) ₃	3,20	25,0	7,8
Cl	2,70	14,0	5,2
C ₆ H ₅	1,80	33,0	18,0
C(O)C ₆ H ₅	0,95	3,0	3,2
CN	0,61	2,8	4,6
C(O)CH ₃	0,55	4,2	7,6

Таким образом, причина наблюдаемых явлений – влияние жесткой клетки полимерной матрицы на формирование переходного состояния [ROO...H...OPh] (детальный анализ см. в работах [5, 22]).

Литература

1. Фойгт И., *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*, Ленинград, Химия, 1972.
2. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. Л., Маслова И. П., *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*, Москва, Химия, 1981.
3. Кулиев А. М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1972.
4. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
5. Рогинский В. А., *Фенольные антиоксиданты:*

реакционная способность и эффективность, Москва, Наука, 1988.

6. Денисов Е. Т., Азатын В. В., *Ингибирование цепных реакций*, Черноголовка, ИХФ РАН, 1997.

7. Ковтун Г. А., Плужников В. А., Пилявский В. С., Майфет Ю. П., *Докл. НАН Украины*, 1994 (8), 131.

8. Плужников В. А., Ковтун Г. А., *Теорет. и эксперим. химия*, 1993 (5), 441.

9. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Там же*, 1998 (5), 445.

10. Ковтун Г. О., Плужников В. О., *Наук. праці Укр. ун-ту харчових технологій*, Київ, 1993 (1), 32; 1997 (3), 15.

11. Каменева Т. М., Ковтун Г. А., *Катализ и нефтехимия*, 1997 (3), 28.

12. Пустарнакова Г. Ф., Плужников В. А., Ковтун Г. А., *Синтез, технология и применение присадок к смазочным материалам*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим., 1982.

13. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений*, Киев, ИБОНХ НАН Украины, 1994.

14. Ковтун Г. А., в сб. *Химическая кинетика и катализ*, Москва, Наука, 1979, 3.

15. Ковтун Г. А., Павлюк Г. В., *Доп. АН УРСР. Сер.Б*, 1978(8), 723.

16. Денисов Е. Т., Дроздова Т. И., *Кинетика и катализ*, 1994, 35(2), 176.

17. Бучаченко А. Л., *Стабильные радикалы*, Москва, АН СССР, 1963.

18. Рубцов В. И., Рубцов В. А., Миллер В. Б., Заиков Г. Е., *Кинетика и катализ*, 1980, 21 (3), 612.

19. Howard J. A., *Advances in free-radical chemistry*, London, Logess press, 1972 (4), 49.

20. Походенко В. Д., *Феноксильные радикалы*, Киев, Наук. думка, 1969.

21. Howard J. A., Ingold K. U., *Canad. J. Chem.*, 1962, 40(9), 1851.

22. Денисов Е. Т., *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*, Ленинград, Химия, 1990.

23. Денисов Е. Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.

24. Денисов Е. Т., *Успехи химии*, 1973, 42 (3), 361.

25. Mahonney L R., Da Rooge M. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, (16), 4722.

26. *Kinetics of free radical reactions in liquids*. Pt. I. B. Spinger, 1984, 432 (Landolt-Bornstein N.S., 13).

27. Денисов Е. Т., *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ*, Москва, ВИНТИ, 1981, 3.

28. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* / Под ред. Кондратьева В. А., Москва, Наука, 1974.

29. Nanninga P. S., Benson S. W., *J. Phys. Chem.*, 1979, 83 (9), 1138.

30. Пальм В. А., *Основы количественной теории органических реакций*, Ленинград, Химия, 1977.

31. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (6), 1552.

32. Беляков В. А., Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б., *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1975. (12), 2685.

33. Binton G. W., Ingold K. U., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, **103** (21), 6472.

34. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К., *Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений*, Москва, Наука, 1973.

35. Храпова Н. Г., Бурлакова Е. Б., Кухтина Е. Н., Синкина Е. Б., *Нефтехимия*, 1978, **18** (5), 724.

36. Parshal G. W., *Review J.Molek. Catalysis*, 1978, **4** (2), 243.

37. Burton G., Hughes L., Ingold K. U., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, **105** (18), 5950.

38. Касаткина О. Т., Карташева З. С., Лобанова Т. В. и др., *Нефтехимия*, 1982, **22** (2), 265.

39. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б., *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 1980, **22** (11), 2506.

Поступила в редакцию 27 января 2000 г

Реакційна здатність взаємодії фенольних антиоксидантів з пероксильними радикалами

Г. О. Ковтун

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Узагальнено основні емпіричні фактори, які характеризують реакційну здатність взаємодії фенольних антиоксидантів PhOH з пероксильними радикалами ROO[•] (структура радикалів ROO[•]; електронна густина в молекулах PhOH; будова орто-замісників, конформаційні ефекти та внутрішньомолекулярний зв'язок у молекулах PhOH; температура).

Interaction reactivity of phenols antioxidants with peroxy radicals

G. A. Kovtun

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

Main empirical factors describing reactivity of phenols antioxidants PhOH with peroxy radicals ROO[•] Have been generalized; (ROO[•] radicals structure, electronic density in PhOH molecules, ortho-substituents structure, conformation effects and intramolecular bond in PhOH molecules; temperature).

Гидроизомеризация *n*-гексана на палладий- и цирконилсодержащих модифицированных морденит-клиноптилолитовых породах

К. И. Патриляк¹, Ф. М. Бобонич², Л. К. Патриляк¹, Ю. Г. Волошина²,

Н. Н. Левчук¹, В. Н. Соломаха², И. Н. Цуприк¹

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

²Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 04039, Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16

На основе модифицированных морденит-клиноптилолитовых пород украинских месторождений синтезирован ряд Pd-содержащих (0,5 % (мас.)) катализаторов, промотированных хлористым циркониллом. Образцы испытаны в изомеризации *n*-гексана: проточные условия; 523–573 К; 3 МПа. Изменение содержания морденитовой компоненты исходных пород в пределах 49–72 % (мас.) практически не влияет на каталитические свойства промотированных образцов; кроме того, промотирование позволяет снизить температуру изомеризации. Распределение продуктов реакции трактовано с позиций протекания изомеризации через гидридный и карбанионный переносы на центрах Бренстеда и Льюиса с участием дегидрогенизационно-гидрогенизационных центров.

Гидроизомеризация пентан-гексановой фракции нефти с целью получения высокооктанового компонента бензина в промышленных условиях осуществляется, в частности, с применением катализаторов на основе деалюминированного синтетического морденита [1]. Вместе с тем соответствующим сочетанием операций и условий декатионирования, термообработки и деалюминирования морденит-клиноптилолитовых пород украинских месторождений (Закарпатье) можно получить катализаторы, эффективность которых находится на уровне таковой образцов, полученных из синтетического морденита [2–5].

В данной работе предпринята попытка дальнейшего повышения активности и селективности Pd-содержащих катализаторов [6], промотированных катионами цирконила. В опытах использовали измельченные (0,5–1,0 мм) породы месторождения Липча различного состава (табл. 1).

Таблица 1. Минералогический и химический состав (% мас.) исходных морденит-клиноптилолитовых пород

Порода	Фазовый состав		Химический состав					
	Морденит	Клиноптилолит	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
А	49	49	64,95	12,23	3,22	0,70	2,35	12,33
Б	72	22	65,90	11,85	2,91	1,12	2,07	10,92

Модифицирование исходной и водородной форм пород, как и в работе [4], проводили раствором 5М HCl в течение 3 ч при температуре кипения водяной бани и соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:10. Водородную форму пород получали прокаливанием их аммониевых форм при 873 К на воздухе в течение 2 ч. В результате кислотной обработки исходной и водородной форм породы А были получены ее деалюминированные формы 1 и 2 соответственно. Аналогично получены деалюминированные формы 3 и 4 породы Б. По величине адсорбции бензола [4] определяли объем микропор модифицированных пород. В образцы деалюминированных пород методом ионного обмена вводили сперва палладий из аммиака [4] в количестве 0,5 % (мас.), а затем цирконил из раствора ZrOCl₂ в количестве 0,6 и 2,05 % (мас.) (в обоих случаях в расчете на чистые металлы), в результате чего был получен ряд образцов катализаторов. Физико-химические свойства модифицированных пород и синтезированных катализаторов представлены в табл. 2, причем шифр образцов катализаторов состоит из номера деалюминированной формы породы с присовокуплением через точку порядкового номера катализатора, полученного на основе данной породы.

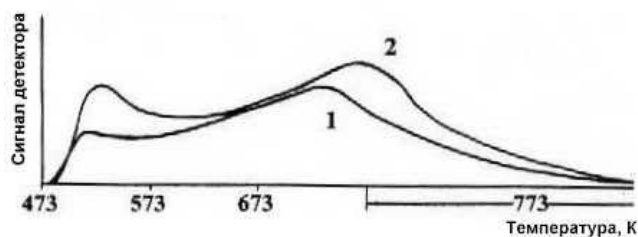
Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, их каталитические свойства – в реакции изомеризации нормального гексана (523–573 К; 3,0 МПа) в проточных условиях [4].

На рисунке представлена зависимость ТПД аммиака для образца 3 деалюминированной породы Б, а также катализатора 3.2 на ее основе с нанесенными палладием и циркониллом в количествах 0,5 и 0,6 % (мас.)

Таблица 2. Физико-химическая характеристика модифицированных пород и синтезированных катализаторов

Исходная порода	Модифицированная порода				Катализатор		
	Номер образца	Форма породы, подвергнутая деалюминированию	Si/Al	Объем микропор по бензолу, см ³ /г	Образец	Модифицирующий агент	
						Палладий, % (мас.)	Цирконий, % (мас.)
А	1	Исходная	11,5	0,059	1.1	0,5	–
					1.2	0,5	0,60
	2	Водородная	5,6	0,054	2.1	0,5	–
Б	3	Исходная	11,7*	0,087	3.1	0,5	–
					3.2	0,5	0,60
	4	Водородная	7,6	0,058	4.2	0,5	0,60

* Образец подвергался двукратной кислотной обработке.



Зависимость ТПД аммиака образца 3 деалюминированной породы Б (1) и палладий-цирконилсодержащего катализатора 3.2 (2) на ее основе

соответственно. Из этого следует, что катализатор характеризуется существенно более высоким содержанием сильных кислотных центров, чем деалюминированная порода.

Наряду с величиной превращения исходного гексана за проход, а также селективностью по сумме ($i-C_5 + i-C_6$) и отдельно по сумме $i-C_6$ весьма важным показателем изомеризации является содержание 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ) в продуктах превращения как наиболее ценного компонента реакционной смеси с точки зрения повышения ее антидетонационных свойств.

Из результатов исследования (573 К) каталитических свойств образцов, не содержащих добавок циркониила (табл. 3, 4, образцы 1.1, 2.1 и 3.1), видно, что фазовый и катионный составы пород, подвергшихся кислотной обработке, оказывают значительное влияние на выходы и составы продуктов реакции. Каждый из указанных образцов имеет явные недостатки: низкую селективность по 2,2-ДМБ (образец 1.1) или по сумме изогексанов (образцы 2.1, 3.1) – 9,4; 88,4 и 75,2 % соответственно.

Модифицирование катализаторов катионами циркониила в количестве 0,6 % (мас.) (образцы 1.2, 2.2 и 3.2) практически не изменяет их суммарную селективность по разветвленным гексанам при 573 К, однако в двух случаях из трех заметно повышает суммарный выход разветвленных гексанов, в том числе 2,2-ДМБ. Интересно, что при 573 К содержание 2,2-ДМБ в смесях разветвленных изомеров гексана в целом несколько ниже, а метилпентанов – наоборот, несколько выше их соответствующих равновесных концентраций.

Таблица 3. Каталитические свойства палладий- и палладий-цирконилсодержащих образцов на основе деалюминированной породы А

Образец	Температура, К	Состав катализата, % (мас.)					Соотношение			Конверсия, %	Содержание, % (мас.)		Селективность по $i-C_6$, % *	2,2-ДМБ/ $i-C_6$, % (мас.)
		C_1-C_5	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	n -Гексан	3-МП/2,2-ДМБ	2-МП/2,2-ДМБ	3-МП/2-МП		$\Sigma i-C_6$	$\Sigma i-C_5 + i-C_6$		
1.1	573	3,17	6,50	35,77	26,51	27,96	4,08	5,50	0,74	72,04	68,77	70,17	95,4	9,4
1.2	523	0,17	1,54	18,72	11,52	68,05	7,48	12,16	0,62	31,95	31,78	31,78	99,4	4,8
	548	0,39	7,60	38,43	21,19	32,48	2,79	5,06	0,55	67,52	67,22	67,35	99,5	11,3
	553	0,37	8,60	45,50	20,90	24,58	2,43	5,29	0,46	75,42	75,00	75,15	99,4	11,5
	573	3,49	13,79	40,04	21,80	20,78	1,58	2,90	0,54	79,22	75,63	76,76	95,4	18,2
2.1	523	Следы	3,22	23,13	11,12	62,53	3,45	7,18	0,48	37,47	37,47	37,47	100,0	8,6
	548	1,76	8,88	38,09	19,97	31,20	2,25	4,29	0,52	68,80	66,94	67,53	97,3	13,3
	573	8,99	12,60	37,20	20,74	20,20	1,65	2,95	0,56	79,80	70,54	74,01	88,4	17,9
2.2	523	0,40	4,57	28,57	16,38	49,94	3,58	6,25	0,57	50,24	49,61	49,70	98,7	9,2
	548	1,84	10,81	40,39	22,60	24,31	2,09	3,74	0,56	75,69	73,80	74,56	97,5	14,6
	573	9,89	13,18	36,83	20,04	19,93	1,52	2,79	0,54	80,07	70,06	73,47	87,4	18,8

* На превращенный n -гексан.

Таблица 4. Каталитические свойства палладий- и палладий-цирконилсодержащих образцов на основе dealюминированной породы Б

Образец	Температура, К	Состав катализата, % (мас.)					Соотношение			Конверсия, %	Содержание, % (мас.)		Селективность по $i-C_6$, %**	2,2-ДМБ/ $i-C_6$, % (мас.)
		C_1-C_5	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	n -Гексан	3-МП/2,2-ДМБ	2-МП/2,2-ДМБ	3-МП/2-МП		$\Sigma i-C_6$	$\Sigma i-C_5 + i-C_6$		
3.1*	573	19,82	9,51	30,99	19,51	20,19	2,05	3,25	0,63	79,81	60,00	67,84	75,2	15,9
3.2*	523	0,16	3,60	25,79	13,69	56,71	3,80	7,16	0,53	43,29	43,08	43,14	99,5	8,4
	548	1,43	8,84	39,34	20,69	29,72	2,34	4,45	0,53	70,28	68,80	69,27	97,9	12,8
	573	12,87	12,04	35,94	19,84	19,69	1,64	2,98	0,55	80,31	67,82	74,10	84,4	17,8
3.3*	523	0,21	5,28	27,90	16,14	50,33	3,06	5,28	0,58	49,67	49,33	49,43	99,3	10,7
	548	0,25	6,27	36,69	23,04	33,53	3,67	6,33	0,63	66,47	66,26	66,36	99,7	9,5
	573	8,26	12,34	34,60	20,94	23,33	1,70	2,80	0,61	76,67	67,88	71,42	88,5	18,2
4.2	523	0,41	6,13	29,83	16,19	47,31	2,64	4,87	0,54	52,69	52,16	52,30	99,0	11,8
	548	3,35	13,17	39,52	21,81	22,38	1,66	3,00	0,55	77,62	74,08	75,22	95,4	17,8
	573	10,79	12,50	35,31	19,74	21,68	1,58	2,82	0,56	78,32	67,55	71,23	86,2	18,5

* Образец подвергался двукратной кислотной обработке.

** На превращенный n -гексан.

В смесях бутанов и пентанов – продуктах гидрокрекинга исходного гексана – содержание изобутана выше, чем в равновесной смеси изомеров бутана, а содержание изопентана близко к таковому равновесной смеси изомеров пентана [7].

Величина объема микропор модифицированных пород 1–4 (табл. 2) показывает, что наблюдаемые различия каталитических свойств исследованных образцов не определяются различиями их текстуры. В частности, уменьшение объема доступных бензолу микропор при переходе от катализаторов 1.1 и 3.1 к катализаторам 2.1 и 4.2 соответственно приводит не к снижению выхода разветвленных изомеров гексана (в том числе 2,2-ДМБ), как можно было ожидать [1], а к его повышению (табл. 3, 4), в чем можно усмотреть существенный вклад внешней поверхности микрокристаллов, средний размер которых оценивается в 0,1 мкм [4], в реализацию реакции изомеризации.

Показательно изменяются соотношения 3-МП/2-МП, 2-МП/2,2-ДМБ и 3-МП/2,2-ДМБ при переходе от палладийсодержащих образцов 1.1 и 3.1 к палладий-цирконилсодержащим 1.2 и 3.2: во всех случаях при 573 К они уменьшаются. Уменьшение особенно значительно для образца 1.2 на основе dealюминированной породы А. Измерение хемосорбции аммиака при температуре 573 К адсорбционно-весовым методом, описанное в [4], показало, что по содержанию сильных кислотных центров dealюминированная порода А уступает dealюминированной H -форме данной породы. Очевидно, дополнительное введение цирконила в первую из них особенно благоприятствует усилению кислотности, что должно привести к ускорению превра-

щения 2-МП в 3-МП, а последнего – в 2,2-ДМБ. Вместе с тем вполне естественным представляется более слабый синергетический эффект от введения цирконила в образец 2 на основе H -формы породы А (больше исходных сильных кислотных центров), а также в образец 3 на основе dealюминированной породы Б (большее содержание сильных кислотных центров из-за повышенного (табл. 1) содержания морденита, не разрушающегося в столь сильной степени, как клиноптилолит [3], при кислотной обработке исходных морденит-клиноптилолитовых пород).

В свете изложенного упомянутое изменение состава изомеризатов в сторону его приближения к равновесному при 573 К вполне естественно.

Модифицирование dealюминированных пород катионами цирконила влияет также на выход и состав продуктов гидрокрекинга (табл. 5): наряду с увеличением выхода углеводородов $< C_4$ рост суммарного выхода разветвленных изомеров гексана сопровождается уменьшением соотношений $i-C_4/(n-C_4 + i-C_4)$ и $i-C_5/(n-C_5 + i-C_5)$. В случае бутанов наблюдаемый эффект может быть обусловлен приближением состава смеси изомеров к равновесному для данной температуры: при 573 К доля изобутана в равновесной смеси составляет 0,41 [7]. Возможно, такой подход применим и к объяснению изменений изомерного состава смеси пентанов, хотя в некоторых случаях концентрация изопентана несколько ниже его концентрации в равновесной смеси изомеров [1, 7]. Из данных табл. 5 следует также, что молярное содержание C_4-C_5 в катализатах существенно превышает молярное содержание углеводородов $< C_4$.

Образование и состав продуктов гидрокрекинга *n*-гексана на декатионированных цеолитах обычно связывают [8] с образованием и последующим β -расщеплением разветвленных карбениевых ионов, содержащих более шести атомов углерода, а это означало бы, что вклад расщепления С-С-связей гексанов в образование продуктов гидрокрекинга не является определяющим. Однако более вероятной нам представляется альтернативная трактовка.

Таблица 5. Состав продуктов гидрокрекинга *n*-гексана (Т=573 К) на палладий- и палладий-цирконилсодержащих образцах

Образец	Содержание продуктов гидрокрекинга в катализаторе, % (мас.)					i-C ₄ /(n-C ₄ +i-C ₄)	i-C ₅ /(n-C ₅ +i-C ₅)
	< C ₄	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅		
1.1	0,31	0,59	0,33	1,40	0,54	0,64	0,72
1.2	0,61	0,79	0,48	1,13	0,48	0,62	0,70
2.1	0,90	2,09	1,24	3,50	1,26	0,63	0,74
2.2	1,24	2,45	1,44	3,41	1,35	0,63	0,72
3.1	0,91	5,14	2,31	7,84	3,62	0,69	0,68
3.2	2,40	2,60	2,24	3,74	1,89	0,54	0,66
3.3	0,44	1,09	1,30	3,54	1,89	0,46	0,65
4.2	1,53	1,98	1,79	3,68	1,81	0,53	0,67

Мы склоняемся к суперкислотному механизму изомеризации [4], согласно которому активация молекулы гексана сводится к ее протонированию с образованием неклассического карбоний-иона. Последний, теряя под воздействием палладия два атома водорода, превращается в классический карбокатион, который подвергается скелетной изомеризации, за чем следует возвращение палладием водорода в виде протона и гидрид-иона с образованием конечного разветвленного продукта и восстановлением кислотного центра Бренстеда.

Стадия собственно скелетной изомеризации сводится к внутримолекулярным перегруппировкам в карбоний-ионных интермедиатах. Перегруппировки включают в себя гидридный перенос, а также перенос углеводородных фрагментов интермедиата после отрыва последних по правилу β -расщепления в виде карбанионов CH₃⁻, C₂H₅⁻ и C₃H₇⁻. Данные карбанионы, как и гидрид-ионы, возникая под воздействием положительного заряда интермедиата, будут присоединяться к положительно заряженному атому углерода с последующим соответствующим перемещением заряда интермедиата и возникновением карбокатиона новой структуры. Поскольку все эти преобразования происходят на кислотном центре Бренстеда, то кристаллическую решетку цеолита можно считать существенным стабилизирующим фактором по отношению к карбокатиону, поэтому вполне возможной представляется

стабилизация даже первичных карбокатионов [9]. Мы не исключаем, что описанные анионные переносы могут происходить при участии льюисовских кислотных центров, тогда как процессы дегидрогенизации-гидрогенизации протекают на палладии. При таком подходе катализатор изомеризации был бы даже не би-, а трифункциональным.

Несмотря на высказанное выше предположение о значительном превращении гексана на внешней поверхности цеолитных кристаллов, которая при указанном среднем размере последних 0,1 мкм составляет величину на уровне 40 м² на 1 г катализатора [4], основные превращения происходят все же внутри цеолитных полостей. Распределение продуктов изомеризации в условиях кратковременности пребывания той или иной молекулы в полостях катализатора и возможных диффузионных затруднений по отношению к молекулам определенных изомеров контролируемо не только термодинамически, но и кинетически, поэтому, как и в случае алкилирования изобутана бутенами на цеолитном катализаторе [10], возможны отклонения от равновесия в обе стороны.

Трактовка скелетной изомеризации через возникновение и перемещение карбанионов CH₃⁻, C₂H₅⁻ и C₃H₇⁻ не исключает возможности отрыва гидрид-ионов от последних положительным зарядом интермедиата с нейтрализацией данного заряда гидрид-ионом и возникновением радикала CH₂⁻ (из CH₃⁻), который рекомбинирует с себе подобным радикалом до этилена, а также непосредственным возникновением этилена и пропилена из C₂H₅⁻ и C₃H₇⁻ соответственно. Возникшие этилен и пропилен дают C₄⁻ и C₅⁻олефины, которые, гидрируясь, суммируются с образующимися из оставшихся на активных центрах линейных фрагментов парафинами C₄ и C₅. С учетом упомянутой возможной стабилизации первичного карбокатиона при образовании C₄- и C₅-углеводородов из этилена и пропилена может иметь место преимущественное возникновение линейных структур. Отсюда – молярная диспропорция между C₁-C₃ и C₄-C₅ в продуктах реакции в пользу C₄-C₅, равно как и падение соотношений i-C₄/(i-C₄+n-C₄) и i-C₅/(i-C₅+n-C₅) на цирконилсодержащем катализаторе.

Из исследования температурной зависимости изомеризации (табл. 3, 4) вытекает, что в случае цирконилсодержащих катализаторов на основе обработанных кислотой H-форм пород суммарный выход разветвленных гексанов может быть увеличен (по сравнению с наблюдаемым при 573 К) за счет снижения температуры процесса до 548 К. При этом резко снижается скорость гидрокрекинга гексанов и соответственно возрастает селективность процесса изомеризации. Увеличение содержания цирконила с 0,6 до 2,05 % (мас.) (образцы 3.2 и 3.3) не приводит к дальнейшему росту активности катализатора. Положительный эффект в данном случае наблюдается только при темпе-

ратуре 523 К в условиях относительно низкой конверсии гексана (табл. 4). В целом наблюдаемое изменение состава смеси изомеров гексана в зависимости от температуры изомеризации (табл. 3, 4), судя по величине отношений 3-МП/2-МП, 2-МП/2,2-ДМБ, $n\text{-C}_6\text{/i-C}_6$, определяется, как упоминалось, тенденцией приближения состава смеси к равновесному при повышении температуры процесса. Так, при 573 К отношение 3-МП/2-МП в большинстве случаев практически совпадает с равновесным соотношением данных изомеров – 0,55 [7], тогда как отношение 2-МП/2,2-ДМБ падает в 1,7–4,2 раза при повышении температуры с 523 до 573 К. Важно, что модифицированные катионами цирконила декатионированные формы пород, различающиеся фазовым составом (образцы 2.2, 4.2), при температуре 523–548 К близки по каталитической активности и селективности. С учетом изложенного выше это указывает на возможность использования морденит-клиноптилолитовых пород месторождения Липча без специального отбора сырья с определенным соотношением морденитовой и клиноптилолитовой фаз.

Таким образом, модифицирование палладийсодержащих катализаторов изомеризации на основе природных цеолитов цирконилом заметно повышает эффективность образцов, что связано с увеличением силы их кислотных центров.

Литература

1. Болтон А. П., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*/ Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, 1980, Т. 2, 337–409.
2. Бобонич Ф. М., Манза И. А., Патриляк К. И. и др., *Минерал. журн.*, 1995, **17** (4), 85.
3. Бобонич Ф. М., Патриляк К. И., Волошина Ю. Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (6), 385.
4. Patrylak K. I., Bobonych F. M., Voloshyna Yu. G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174**, 187.
5. Patrylak K. I., Bobonych F. M., Voloshyna Yu. G. et al., *Book of Abstracts of the 4th European Congress on Catalysis (EuropaCat-4)*, Rimini, Italy, 1999, 596.
6. Szabo G., Cormerais F.-X., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1991, **36** (4), 848.
7. Егизаров Ю. Г., Савчиц М. Ф., Усталовская Э. Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
8. Пуцма М. Л. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*/ Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, 1980, Т.2, 5-125.
9. Patrylak K. I., Manza I. A., Urusova N. P., Zub Yu., *PREPRINTS, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42** (4), 773.
10. Kirsh F. W., Potts J. D., Barmby D. S., *J. Catal.*, 1972, **27** (1), 142.

Поступила в редакцию 31 января 2000 г.

Гідроізомеризація *n*-гексану на паладій- та цирконієвмісних модифікованих морденіт-клиноптилолітових породах

*К. І. Патриляк¹, Ф. М. Бобонич², Л. К. Патриляк¹, Ю. Г. Волошина²,
М. М. Левчук¹, В. М. Соломаха², І. М. Цуприк¹*

¹*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

²*Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України,
Україна, 02039, Київ, просп. Науки, 3; факс (044)265-62-16*

На основі модифікованих морденіт-клиноптилолітових порід українських родовищ синтезовано ряд Pd-вмісних (0,5 % (мас.)) катализаторів, промотованих хлористим цирконієм. Зразки випробувано в ізомеризації *n*-гексану: проточні умови; 523–573 К; 3 МПа. Зміна вмісту морденітової компоненти початкових порід у межах 49–72 % (мас.) практично не впливає на каталітичні властивості промотованих зразків; крім того, промотування, дозволяє знизити температуру ізомеризації. Розподіл продуктів реакції трактовано з позицій перебігу ізомеризації через гідридний та карбаніонний переноси на центрах Бренстеда та Льюїса за участю дегідрогенізаційно-гідрогенізаційних центрів.

Linear Hexane Isomerization on the Palladium- and Zirconyl-Containing Modified Mordenite-Clinoptilolite Rocks

K. I. Patrylyak¹, F. M. Bobonych², L. K. Patrylyak¹, Yu. G. Voloshyna², M. M. Levchuk¹, V. M. Solomakha², I. M. Tsupryk¹

*¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094 Ukraine; Fax: (044) 573-25-52*

*²L.V. Piszarshevskij Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine;
31, prosp. Nauky, Kyiv, 02039, Ukraine; Fax: (044)265-62-16*

A range of Pd-containing (0.5 wt %) catalysts, promoted by ZrOCl₂, has been synthesized on the basis of the modified mordenite-clinoptilolite rocks of Ukrainian deposits. The samples in the linear hexane isomerization are tested: flow conditions, 523-573 K, 3 MPa. The catalytic properties of promoted samples are practically not influenced by the change of parent rock mordenite contents within 49-72 %. Besides, promotion allows to decrease the isomerization temperature. The reaction product distribution from the positions of isomerization proceeding through the hydride and carbanion transitions on the Brønsted, Lewis and dehydrogenization-hydrogenization sites has been treated.

Деякі особливості механізму крекінгу кумолу на кислотних формах цеолітів

Л. К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Запропоновано механізм крекінгу кумолу, згідно з яким розподіл продуктів реакції зумовлений характером активації молекули кумолу: крім протонування орто-, мета- та парапозицій, що приводить до утворення пропілену й бензолу, а також хемосорбції відповідного карбкатиона, зроблено висновок про імовірність протонування позиції 1 і третинного атома вуглецю ізопропільної групи з утворенням *n*-пропілбензольного карбкатиона, який перетворюється у *n*-пропілбензол або залежно від локалізації протона дає толуол чи етилбензол.

Незважаючи на відносну простоту реакції крекінгу кумолу, її механізм все ще далекий від належного розуміння [1, 2]. При його обговоренні бензол і пропілен розглядають, природно, як найімовірніші продукти крекінгу, етилбензол – як менш імовірний, а утворення толуолу не розглядають зовсім [3].

Розподіл продуктів крекінгу, одержаний нами при тестуванні сотень зразків кислотних цеолітних катализаторів імпульсним методом в потоці гелію, відкриває можливість суттєво нової інтерпретації реакційного механізму.

Окрім основних продуктів – бензолу та пропілену – неодмінними їх супутниками є толуол (Т) та етилбензол (Е) – по кілька процентів кожного у реакційній суміші.

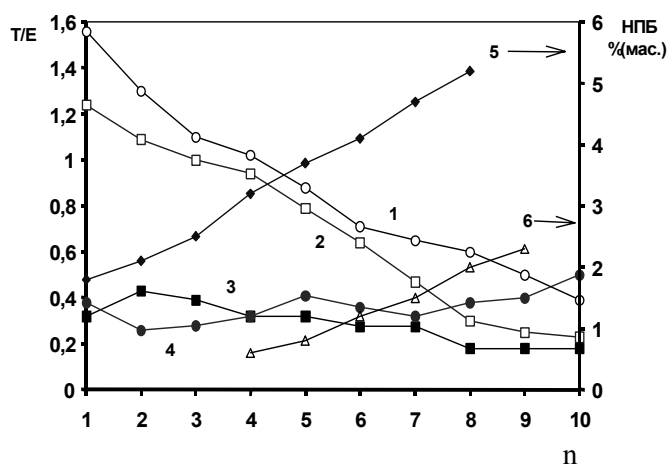
Для прикладу на рисунку подано співвідношення Т/Е залежно від кількості імпульсів (*n*) для двох мікросферичних цеолітвмісних (25 % (мас.) цеоліту Y, Si/Al = 2,3) зразків катализаторів, один з яких (4УС) одержано шляхом чотириразового декатіонування, другий (3УС-ЛУС) – триразовим і додатковим введенням лантану, а також для їх термопарооброблених (800 °С, чиста водяна пара, 2 год) аналогів – 4УС-ТПО та 3УС-ЛУС-ТПО [4].

Бачимо, що співвідношення Т/Е для кожної пари зразків різне: якщо для перших імпульсів свіжих зразків спочатку переважає толуол і лише потім – етилбензол (рисунок, 1 і 2), то для другої пари етилбензол переважає із самого початку (рисунок, 3 і 4). Крім того, у продуктах другої пари зразків утворюється певна кількість *n*-пропілбензолу (НПБ) (рисунок, 5 і 6).

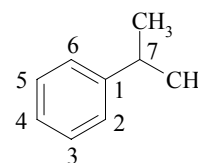
Механізм виникнення цих трьох продуктів ми розглядаємо з точки зору протонування молекули кумолу по різних позиціях, спираючись в подальшому на правило β-розщеплення.

Відповідно розподілу електронної щільності в молекулі НПБ [5] можна прогнозувати локалізацію протона в таких позиціях молекули кумолу в порядку зменшення імовірності: 2, 4, 3, 7, 1. У разі його локалі-

зації в ортопозиції можна очікувати розрив зв'язків 1–6 чи 1–7.



Залежності співвідношення толуол/етилбензол (Т/Е) від числа імпульсів кумолу для свіжих (1 – 4УС, 2 – 3УС-ЛУС) і термопарооброблених (3 – 4УС-ТПО, 4 – 3УС-ЛУС-ТПО) зразків та залежності концентрації *n*-пропілбензолу (% мас.) від числа імпульсів для термопарооброблених (5 – 4УС-ТПО, 6 – 3УС-ЛУС-ТПО) зразків катализаторів



Розрив зв'язку 1–6 означав би розкриття циклу, що виключається [3], а тому в даному разі крекінг зведеться до розриву зв'язку 1–7 з утворенням бензолу та пропілену. Локалізація протона у пара- та мета-позиціях допускає лише розкриття циклу, а значить, ці варіанти протонування не матимуть жодних наслідків, за винятком хемосорбції кумолу на активному центрі катализатора.

Таким чином, єдиним наслідком протонування ци-

клу в наведених позиціях повинен бути крекінг кумолу до бензолу та пропілену або хемосорбція кумолу.

Але тоді виникає питання про механізм утворення толуолу та етилбензолу. За умов розбавлення кумолу гелієм бімолекулярні реакції виключаються [6], а отже, алкілування бензолу навряд чи можливе, а тому наявність толуолу та етилбензолу в продуктах крекінгу примушує припустити також можливість короткочасної локалізації протона у позиції 1. Дестабілізація молекули по вуглецевому атому, який з'єднує цикл з ізопропілним радикалом, може вести до лінеаризації радикалу [3], даючи карбкатионний інтермедіат НПБ, в результаті розщеплення якого утворюється толуол.

Більш імовірною є локалізація протона в позиції 7, що також має своїм наслідком лінеаризацію радикалу й утворення в даному разі етилбензолу.

Зразки 4УС та 3УС-ЛУС вміщують значну кількість слабких брестедових кислотних центрів (БКЦ) [4], на яких, очевидно, кумол спочатку ізомеризується до інтермедіату НПБ, який крекується з утворенням толуолу. Зниження співвідношення Т/Е від імпульсу до імпульсу (рисунок, 1 і 2) свідчить про те, що ці центри і закоксовуються першочергово.

Термічна обробка зразків приводить до зростання сили кислотних центрів за рахунок підвищення співвідношення Si/Al цеолітної компоненти зразка, але у кілька разів зменшує їх кількість [4] і одночасно приводить до виникнення позаграткового алюмінію у вигляді оксиду, який є носієм льюїсових кислотних центрів (ЛКЦ). Тепер поведінка каталізатора суттєво змінюється: перерозподіл кислотних центрів на користь сильних веде до протонування відносно більшої частини молекул кумолу по позиції 7 з переважанням етилбензолу у співвідношенні Т/Е (рисунок, 3 і 4).

Ізомеризація кумолу до НПБ, як і будь-яка ізомери-

зація, вимагає наявності БКЦ та ЛКЦ у складі активного центру каталізатора [7]. У разі переходу від свіжих зразків до термооброблених співвідношення між БКЦ та ЛКЦ суттєво змінюється: на перших – на користь БКЦ, а тому весь утворений НПБ встигає прокрекуватись, тоді як на других, навпаки, домінують ЛКЦ і значна частина НПБ переходить у продукти реакції.

Таким чином, крім протонування молекули кумолу по орто-, мета-, та парапозиціях, що веде до утворення пропілену та бензолу або хемосорбції відповідного карбкатиона, наявність толуолу, етилбензолу та НПБ у продуктах крекінгу свідчить про певну імовірність протонування молекули по позиції 1, а також по третинному атому вуглецю ізопропільної групи з утворенням *n*-пропілбензольного карбкатиона, який, відповідно до правила β-розщеплення дає толуол, етилбензол або переходить у НПБ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Corma A., Wojciechowski B. W., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
2. Pines H., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (4), 599.
3. Asprey S. P., *Wojciechowski B. W. J., Catal.*, 1996, **159**, 246.
4. Патриляк К. И., Назарок В. И., Патриляк Л. К. и др., *Журн. прикл. хим.*, 1999, **72** (3), 798.
5. Липович В. Г., Полубенцева М. Ф., *Алкилирование ароматических углеводородов*, Москва, Химия, 1985.
6. Liu Z., Dadyburjor D. B., *J. Catal.*, 1992, **134**, 583.
7. Patrylak K. I., Bobonych F. M., Voloshyna Yu. G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174**, 187.

Надійшла до редакції 31 січня 2000 р.

Некоторые особенности механизма крекинга кумола на кислотных формах цеолитов

Л. К. Патриляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 04094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Предложен механизм крекинга кумола, согласно которому распределение продуктов реакции обусловлено характером активации молекулы кумола: кроме протонирования орто-, мета- и пара-позиций, что приводит к образованию пропилена и бензола, а также хемосорбции соответствующего карбкатиона, сделан вывод о вероятности протонирования позиции 1 и третичного атома углерода изопротильной группы с образованием *n*-пропилбензольного карбкатиона, который превращается в *n*-пропилбензол или, в зависимости от локализации протона дает толуол или этилбензол.

Some peculiarities of the mechanism of cumene cracking on acid form of zeolites

L. K. Patrylyak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1 Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The mechanism of the cumene cracking, according to which the distribution of reaction products is due to the character of cumene molecule activation, has been proposed: except for protonation of ortho-, meta-, and para-positions, leading to the formation of propene and benzene as well as to chemisorption of corresponding carbocation, a conclusion has been drawn about the probability of position 1 as well as the isopropyl group tertiary carbon atom protonation resulted in the formation of n-propylbenzene carbocation and subsequent transition of the last either into n-propylbenzene or (depending on the proton localization) into toluene or ethylbenzene.

Крекінг кумолу на цеоліті NaY

К. І. Патриляк, Р. В. Ліхнівський, Л. К. Патриляк, І. А. Манза

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

На відміну від кислотних форм цеолітів крекінг кумолу в імпульсному режимі на NaY при 400–500 °С крім пропілену та бензолу дає лише слідові кількості толуолу та етилбензолу, але більш значна частина кумолу ізомеризує до *n*-пропілбензолу. Однак помітна кількість толуолу десорбується з цеоліту при 450–500 °С після попередньої хемосорбції кумолу при 320 °С. Відсутність етилбензолу у продуктах десорбції зумовлена дуже низькою силою центрів Бренстеда на NaY – при температурі дослідів вони спроможні протонувати лише ядро молекули кумолу, але не третинний атом ізопропільної групи.

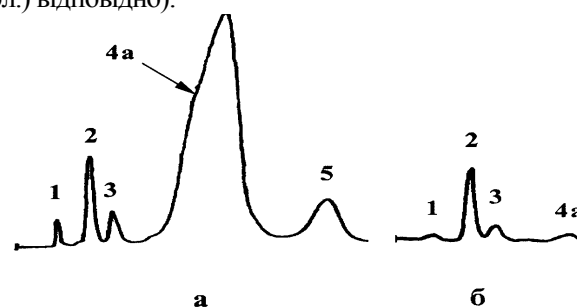
У рамках розробки мікросферичного цеоліт-вмісного каталізатора на основі українського каоліну [1] ми тестували на каталітичну активність в реакції крекінгу кумолу не лише кінцеві та проміжні форми зразків, але й вихідну каолінову мікросферу, а також цеолітвмісну (40 % NaY, Si/Al = 2,25) мікросферу і чистий цеоліт NaY (Si/Al = 2,35).

Крекінг кумолу як на цеолітвмісній мікросфері (ЦВМС), так і на чистому NaY має дуже цікаві особливості, розгляду яких присвячено дану роботу.

Зразки тестували імпульсним методом [1] при температурі 320, 350, 400, 450, 475 та 500 °С. Наважку (0,1 г) з величиною гранул 0,063–0,1 мм у вигляді шару заввишки приблизно 1 мм, зверху та знизу обмеженого кварцовою кришкою, дегідрували у потоці He (0,5 л/год) в процесі програмованого підвищення температури до 500 °С і витримували при цій температурі протягом 1 год. Після охолодження реактора до температури тестування у потік гелію подавали 10–15 імпульсів кумолу по 2 мкл кожен. Газопарова суміш продуктів реакції надходила у ловушку з рідким азотом, у якій вона конденсувалась (–196 °С). Відтак температуру різко підвищували з використанням портативної електропечі, внаслідок чого вміст ловушки виносився потоком He на розділення у хроматографічну колонку і далі – у полум'яно-іонізаційний детектор. Особливість проведення дослідів полягає в тому, що при температурі крекінгу 320–400 °С після подачі останнього імпульсу кумолу та завершення циклу (загальна тривалість дослідів становила 5–7 год) температуру реактора підвищували послідовно до 450 та 500 °С, вловлюючи при кожній з цих температур десорбовані продукти, а потім подаючи їх, як звичайно, на хроматографічний аналіз.

Як чистий NaY, так і ЦВМС дають практично той самий результат. Кумол першого імпульсу при 320 °С адсорбується зразками майже повністю. Імпульсна подача наступних доз кумолу не виявляє жодних ознак крекінгу останнього: поступово зростає лише його проскок за межі реактора у вигляді єдиного піку на хроматограмі. Але відтак вимальовується надзвичайно цікава картина при згаданому підвищенні температури реактора до 450 °С – зразок десорбує цілий ряд продуктів

(рисунк, а): пропілен, бензол, толуол, неперетворений кумол (з домішкою неідентифікованого компонента) та *n*-пропілбензол (2,5; 7,4; 3,0; 78,2 та 8,9 % мол.) відповідно). Подальше підвищення температури до 500 °С дає (рисунк, б) ще деяку кількість пропілену, толуолу та неідентифікованого компонента, а також помітну кількість бензолу (6,0; 17,7; 9,4 та 66,9 % мол.) відповідно).



Хроматограма продуктів, десорбованих зі зразка NaY при температурі 450 (а) та 500 °С (б) після попередньої подачі на зразок 10 імпульсів кумолу в потоці гелію при 320 °С: 1 – пропілен, 2 – бензол, 3 – толуол, 4 – неконвертований кумол з домішкою неідентифікованого компонента 4а, 5 – *n*-пропілбензол

При 350 °С починається деякий крекінг кумолу – на хроматограмах з'являються піки пропілену та бензолу. Тепер кінцеве підвищення температури реактора має своїм наслідком помітно меншу загальну кількість десорбованих продуктів, але якісно вони залишаються незмінними при незмінних у цілому співвідношеннях.

З підвищенням температури крекінгу все більшим стає пік *n*-пропілбензолу. Цікаво також, що при температурі крекінгу 400 °С піки толуолу та етилбензолу практично відсутні на хроматограмі. Більш-менш помітними вони стають лише при температурах крекінгу 475–500 °С, причому толуольний пік чіткіший за етилбензолний.

Викладені експериментальні результати цілком узгоджуються із запропонованим [2] механізмом крекінгу. При 320 °С якщо і має місце яексь розщеплення кумолу, то продукти реакції повністю утримуються слабкими кислотними центрами зразка. Утворення

толуолу відбувається через попередню ізомеризацію кумолу до *n*-пропілбензольного інтермедиату на активному центрі, що поєднує кислотні центри Бренстеда та Льюїса.

На цеоліті NaY наявні слабкі бренстедові центри [3]. Разом з тим натрієві форми фожазитів вміщують також льюїсові кислотні центри [4–6]. Ними є виходи на цеолітну поверхню граткового алюмінію, який, стаючи поверхневим, набуває координаційної ненасиченості, тобто перетворюється у кислотний центр Льюїса.

Ізомеризація кумолу на дуже слабких кислотних центрах NaY потребує, очевидно, певного часу, а тому толуол, як зазначено, практично не утворюється у звичайному режимі тестування кислотних каталізаторів, а лише у разі кількогодінного перебування кумолу в адсорбованому вигляді на поверхні зразка, тоді як етилбензол не утворюється навіть за таких умов: сила бренстедових центрів NaY настільки мала, що вони неспроможні протонувати третинний атом у молекулі кумолу і при 500 °C.

Таким чином, проведення крекінгу кумолу на зразках екстремально низької кислотності та активності, на

яких, по суті, “консервуються” первинні процеси, дає винятково цікавий матеріал для обговорення і поглибленого розуміння механізму крекінгу кумолу, а також для виявлення взаємозв'язку між природою каталітичної активності та перебігом реакцій крекінгу.

Література

1. Патриляк К. И., Назарок В. И., Патриляк Л. К. и др., *Журн. прикл. хим.*, 1999, **72** (3), 798.
2. Патриляк Л. К., *Каталіз и нефтехимія*, 2000, (4), 16–18.
3. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо., Т.1, Москва, Мир, 1980.
4. Патриляк Л. К., Тарануха О. М., *Вісн. держ. ун-ту “Львівська політехніка”, сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.
5. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
6. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп.НАН України*, 1999, (6), 163.

Надійшла до редакції 31 січня 2000 р.

Крекинг кумола на цеолите NaY

К. И. Патриляк, Р. В. Лихневский, Л. К. Патриляк, И. А. Манза

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

В отличие от кислотных форм цеолитов крекинг кумола в импульсном режиме на NaY при 400–500 °C помимо пропилена и бензола дает лишь следовые количества толуола и этилбензола, но более значительная часть кумола изомеризует в *n*-пропилбензол. Однако заметное количество толуола десорбируется из цеолита при 450–500 °C после предварительной хемосорбции кумола при 320 °C. Отсутствие этилбензола в продуктах десорбции обусловлено очень низкой силой центров Бренстеда на NaY – при температуре опытов они способны протонировать ядро молекулы, но не третичный атом изопропильной группы.

Cumene cracking on NaY zeolite

K. I. Patrylyak, R. V. Likhniiovskiy, L. K. Patrylyak, I. A. Manza

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Murmanskay str., , Kyiv, 02094 Ukraine; Fax: (044) 573-25-52*

In contrast to the acid forms of zeolites, NaY at 400 – 500 °C cracks cumene in pulse regime to the propene and benzene with only trace quantity of toluene and ethylbenzene, but essential part of cumene isomerizes to *n*-propylbenzene. However, a considerable quantity of toluene desorbs from zeolite at 450-500 °C, after preliminary chemisorption of cumene at 320 °C. Absence of the ethylbenzene in desorption products is due to very low strength of NaY Bronsted acid sites – at the experimental temperatures they are able to protonate cumene molecule ring only, not the tertiary atom of isopropyl group.

Кополімери моно (*N,N*-диметил) гідразиду малеїнової кислоти та α -олефінів, синтез і властивості

Ю. В. Танчук

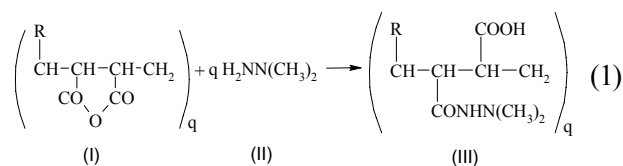
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52

Взаємодією несиметричного *N,N*-диметилгідразину з кополімерами малеїнового ангідриду з гексенном, октеном, деценом, додеценом, тетрадеценом і гексадеценом (кополімерангідрид) отримано водорозчинні поверхнево-активні поліелектроліти – поліміла. Вивчено поверхневий натяг і адсорбцію поліміл на межі розділу фаз водний розчин–повітря і міцелуотворення у розчині.

Після освоєння промисловістю олігомеризації етилену на алюміній-органічних каталізаторах Ціглера-Натта вищі гомологи етилену – α -олефіни (олефіни) – стали найбільш перспективною вихідною сировиною [1] для синтезу поверхнево-активних речовин, як класичних мономерних (ПАР), так і полімерних (ПАП) – поверхнево-активних полімерів.

У попередніх дослідженнях нами показано, що саме урахувавши олефіни середньої молекулярної маси ($C_6 - C_{14}$) через продукти їх співполімеризації з малеїновим ангідридом – кополімерангідриди (СПА) [2] можна найпростішим способом одержувати ПАП заданих молекулярної маси, гідрофобності (число метиленових груп у боковому вуглеводневому радикалі, R) і йоногенності – аніонних і катіонних (поліміла), амфотерних (поліамфоліти) [3]. Для цього достатньо тільки вибрати відповідний α -олефін і модифікуючий реагент.

У цій роботі показано, що для хімічної модифікації СПА (I) можна використати також несиметричний *N,N*-диметилгідразин (НДМГ, II):

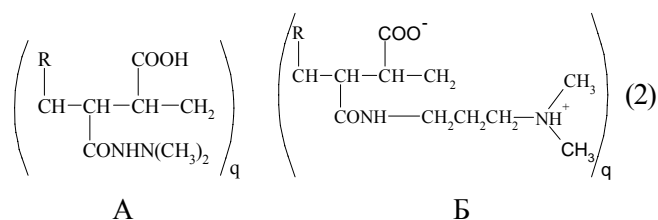


Реакція проводиться у м'яких умовах при температурі 20–40 °С із незначним саморозігріванням в органічному розчиннику (метанол, етанол, ацетон). Кополімери α -олефінів і моно-*N,N*-диметилгідразидів малеїнової кислоти (СПМГ, III) випадають у вигляді білих твердих аморфних осадів практично з кількісним виходом, тобто, що дуже важливо для робіт з високотоксичним НДМГ, останній повністю вибирається (реагує) із реакційної суміші, перетворюючи у гідразидні та карбоксильні всі ангідридні групи СПА.

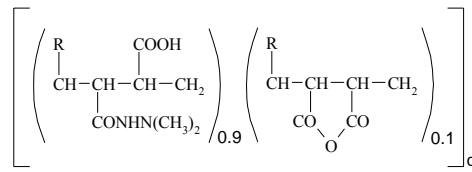
Проте незважаючи на це, щоб мати гарантію повного хімічного зв'язування НДМГ, для хімічної модифікації СПА у цій роботі реагенти брали у молекулярному співвідношенні 0,9 *q* НДМГ: *q* СПА. Про досягнення цієї мети (повне перетворення НДМГ) свідчать кількість азоту і величина кислотних чисел у продуктах модифікації – СПМГ (табл. 1), визначених елементним аналізом та потенціометричним титруванням. Після виділення СПМГ фільтруванням вільний НДМГ не визначається ні у продуктах модифікації, ні у маточному розчині, ні потенціометрично, ні спектрофотометрично.

Для синтезу СПМГ брали СПА (табл. 2), одержані кополімеризацією α -олефінів з малеїновим ангідридом у дихлоретані при температурі 70–80 °С у присутності дібензоїлпероксиду як ініціатора радикальних процесів за відомою методикою [2].

Одержані СПМГ (табл. 1) практично не розчиняються в органічних розчинниках (спирт, ацетон, бензол, гексан). Те, що СПМГ не розчиняються і у воді свідчить про те, що вони знаходяться не в іонізованому стані А на відміну від добре розчинних у воді поліамфолітів Б:



одержаних хімічною модифікацією тих самих СПА диметиламінопротіламіном-1,3 [3, 4]. Тому для вивчення фізико-хімічних (колоїдних) властивостей СПМГ розчиняли в еквівалентній кількості гідроксиду натрію та із вихідного (концентрованого розчину) готували розчини із заданою концентрацією СПМГ.

Таблиця 1. Кополімери α -олефінів і моно(N,N-диметил)гідрозину малеїнової кислоти (СПМГ)

n-R	q	Вихід, %	Знайдено		Формула Лонки	Вирахувано	
			% N	к.ч. мГКОН/Г		% N	к.ч. мГКОН/Г
C ₄ H ₉	116	98,30	10,38	256,3	C _{11,8} H _{21,2} N _{1,9} O ₃	10,67	269,8
C ₆ H ₁₃	59	9,47	233,70	—	C _{13,8} H _{25,2} N _{1,9} O ₃	9,53	240,0
C ₈ H ₁₇	40	98,60	8,58	202,8	C _{15,8} H _{29,2} N _{1,9} O ₃	8,62	216,1
C ₁₀ H ₂₁	21	97,80	7,79	188,7	C _{17,8} H _{33,2} N _{1,9} O ₃	7,86	196,7
C ₁₂ H ₂₅	16	98,20	7,11	176,2	C _{19,8} H _{37,2} N _{1,2} O ₃	7,23	189,5
C ₁₄ H ₂₉	18	99,00	6,54	154,4	C _{21,8} H _{41,2} N _{1,9} O ₃	6,69	166,7

На рис. 1 показано, що концентраційна залежність наведеної в'язкості ($\eta_{\text{вим}}/c - c$) у водних розчинах натрієвих солей СПМГ (Na-СПМГ) є нелінійною, зростає із зменшенням концентрації СПМГ у розчині і непридатна для визначення характеристичної в'язкості ($[\eta]$), що властиво водним розчинам поліелектролітів і обумовлено електростатичним відштовхуванням (набухання) однойменно заряджених бокових функціональних груп (COO⁻) [5].

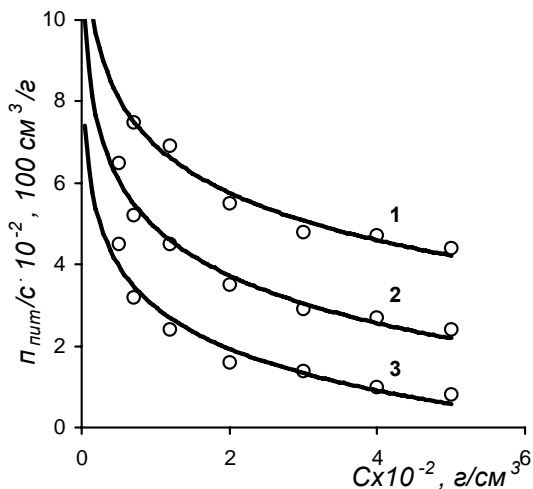
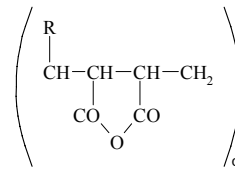


Рис.1. Концентраційна залежність приведенної в'язкості кополімерів малеїнового ангідриду з гексаном (1), деценом (2) та додеценом (3)

За структурою макромолекули СПМГ можна розглядати як певну кількість (q) молекул мономерних (класичних) ПАР, зв'язаних між собою міцними ковалентними зв'язками, що можуть відштовхуватися розтягуючи і притягувати згортаючи макромолекулу залежно від ступеня електролітичної дисоціації і йонної сили розчину. Близька до цієї зміна конформаційного стану макромолекул досягається і при незмінній йонній силі розчину, якщо у макромолекулі поліелектроліту є бокові гідрофобні (вуглеводневі) радикали R, кооперативні сили гідрофобних взаємодій яких направлені протилежно електростатичному

відштовхуванню [6]. Макромолекули СПМГ практично при всіх концентраціях (рис.1) у водних розчинах знаходяться у тим більше звернутому (компактному) стані, чим більши їх гідрофобність (R) і концентрація у розчині.

Таблиця 2. Кополімери α -олефінів і малеїнового ангідриду (кополімерангідриди, СПА)

n-R	q	$[\eta]$, 100 см ³ /Г в МЕК при T=298 К	Середньо- в'язкосна молекулярна маса	Кислотне число мГ КОН/Г
C ₄ H ₉	116	0,136	21140	600
C ₆ H ₁₃	59	0,096	12400	530
C ₈ H ₁₇	40	0,80	9530	470
C ₁₀ H ₂₁	21	0,057	4760	420
C ₁₂ H ₂₅	16	0,049	4710	380
C ₁₄ H ₂₉	18	0,058	5800	340

Така зміна конформаційного стану СПМГ у водних розчинах під впливом гідрофобних взаємодій бокових вуглеводневих радикалів аналогічна асоціації молекул класичних ПАР у міцели (міцелоутворення). Вона має підпорядковуватися тим самим закономірностям, тобто адсорбуватися на границі розділу фаз водний розчин-повітря, понижуючи поверхневий натяг (σ) до певної, мінімальної (σ_{min}) і постійної для даного ПАР величини, і в об'ємі розчину утворювати асоціати (міцели) при певній так званій критичній концентрації міцелоутворення (ККМ) після насичення адсорбційного поверхневого шару. Проте полімерна природа СПМГ вносить деякі відмінності. Так, адсорбція макромолекул СПМГ на

межі розділу фаз водний розчин–повітря має добре виражений кінетичний характер. Рівновага у адсорбційному поверхневому шарі встановлюється повільно, і процес формування адсорбційного шару описується відомим [7] релаксаційним рівнянням:

$$(\sigma_t - \sigma) = (\sigma_0 - \sigma) e^{-t/\tau}, \quad (3)$$

де σ_0 , σ_t і σ – відповідно значення початкового поверхневого натягу, поверхневого натягу у момент часу (t) і рівноважного поверхневого натягу, постійного для розчину з даною концентрацією у заданих умовах для даного ПАП після завершення релаксації, τ – час релаксації, e – основа натурального логарифму.

На рис. 2 показано, що у гомологічному ряду СПМГ час релаксації (τ) змінюється не лінійно, а проходить через максимум для СПМГ з 8 і 10 метиленовими групами у бокових радикалах (СПМГ–8 і СПМГ–10). Така залежність була виявлена нами і раніше при вивченні властивостей інших [8] полімил, отриманих взаємодією СПА з аміаком і, очевидно, не випадкова, а свідчить, що гідрофобні взаємодії у макромолекулах СПМГ–8 і СПМГ–10 найбільш повно компенсують енергію електростатичного відштовхування.

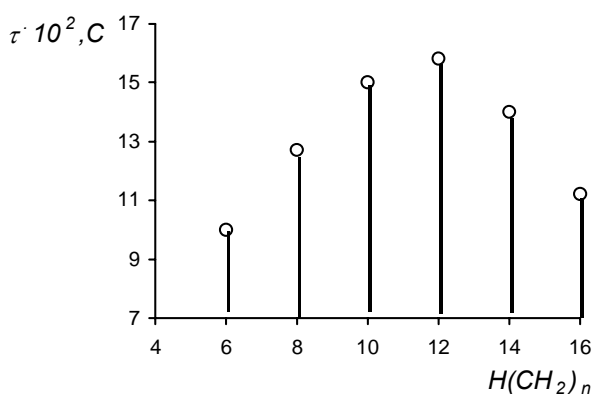


Рис.2. Зміна часу релаксації (τ) у гомологічному ряду СПМГ

Зміна гідрофобності як у бік зменшення, так і у бік збільшення порушує симетричність і рівновагу, за дифільністю макромолекули наближуючи до молекул класичних ПАР, що сприяє швидшому формуванню адсорбційного шару.

Концентраційна залежність рівноважних значень поверхневого натягу (σ) водних розчинів СПМГ має звичайний вигляд (рис. 3), характерний для колоїдних ПАР (ізотерми поверхневого натягу). Із цих даних визначено величини мінімального рівноважного поверхневого натягу (σ_{min}) і значення ККМ у точці перетину прямолінійних ділянок ізотерм поверхневого натягу. Величини (σ_{min}) і ККМ є характеристичними для кожного індивідуального ПАР і ПАП [9] у стандартних умовах (Т-298 К у водних розчинах).

Процес міцелювання у гомологічному ряду СПМГ добре (коефіцієнт кореляції 0,93) описується

(рис. 4) лінійним кореляційним рівнянням:

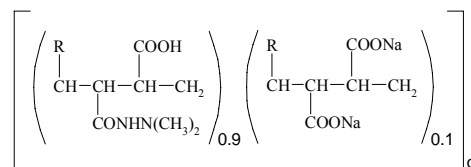
$$\lg KKM_{(n+a)} / KKM_{(a)} = \alpha \rho n, \quad (4)$$

де $KKM_{(n+a)}$ і $KKM_{(a)}$ – критичні концентрації міцелювання будь-яких двох гомологів, що містять у бокових радикалах ($n+a$) і (a) метиленових груп, $\alpha = -0,260$ – відносний внесок однієї метиленової групи у вільну енергію міцелювання ($\Delta\Delta G$) у прийнятому за стандарт гомологічному ряду натрієвих солей вищих аліфатичних карбонових кислот (мила), ρ – константа гідрофобності, що для мил дорівнює одиниці, а для гомологічного ряду СПМГ $\rho = 1,486$. Величина ρ свідчить про те, що величина бокових радикалів (R) у гомологічному ряду СПМГ у 1,486 разів більше підвищує гідрофобність СПМГ, ніж у гомологічному ряду мил. Іншими словами, СПМГ характеризуються вищим внутрішньомолекулярним балансом (ВМБ) [11]:

$$ВМБ = \rho n. \quad (5)$$

Із концентраційної залежності (рис. 3) вираховано величину максимальної адсорбції (Γ_{max}) СПМГ. Ця величина також характеристична для кожного гомолога. Надлишкову двомірну концентрацію СПМГ в адсорбційному поверхневому шарі (Γ_{max}) знаходили графічним рішенням рівняння Шишковського відомим способом [12]. Результати колоїдно-хімічних досліджень СПМГ наведено у табл. 3.

Таблиця 3. Колоїдно-хімічні властивості кополімерів α -олефінів та моно(N,N-диметил)гідрозидів малеїнової кислоти (полімил)



$$\rho = 1,486$$

$n-R$	q	$\sigma_{min},$ МН/М	ККМ, моль/дм ³	ВМБ	$\Gamma_{max} \cdot 10^6,$ моль/м ²
C ₄ H ₉	116	56,3	$4,090 \cdot 10^{-2}$	5,94	0,597
C ₆ H ₁₃	59	47,7	$7,069 \cdot 10^{-3}$	8,91	1,083
C ₈ H ₁₇	40	41,2	$6,480 \cdot 10^{-4}$	11,89	1,830
C ₁₀ H ₂₁	21	38,6	$1,300 \cdot 10^{-4}$	14,86	2,552
C ₁₂ H ₂₅	16	33,3	$3,560 \cdot 10^{-5}$	17,83	4,033
C ₁₄ H ₂₉	18	29,8	$5,630 \cdot 10^{-6}$	20,80	8,336

Таким чином показано, що кополімери вищих α -олефінів і моногідрозиду малеїнової кислоти, отримані хімічною модифікацією кополімерів α -олефінів з малеїновим ангідридом (кополімерангідридів, СПА) несиметричним диметилгідрозидом, є типовими ПАП – полімілами.

В'язкість водних розчинів кополімерів α -олефінів і моно(N,N-диметил)гідрозиду малеїнової кислоти вимірювали на капілярному віскозиметрі Убелодє при температурі 298 К. Поверхневий натяг на межі

розділу фаз водний розчин – повітря вимірювали по методу відриву кільця за Вільгельмі на тензіометрі Lauda. Кислотні числа СПМГ визначали потенціометричним титруванням на рН-121.

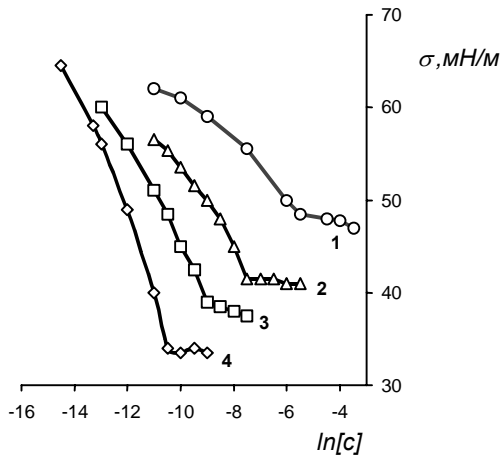


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу на границі розділу фаз водний розчин-повітря для кополімерів моно(N,N-диметил)гідрозиду малеїнової кислоти з гексеном (1), октеном (2), деценом (3), додеценом (4).

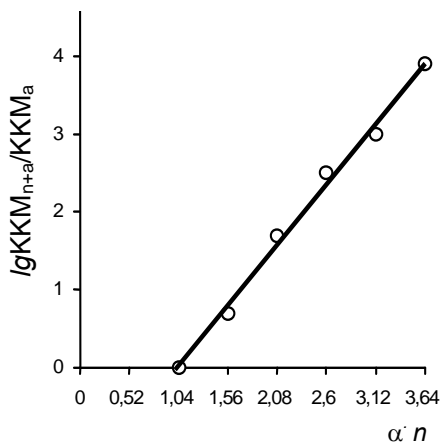


Рис.4. Лінійність вільних енергій міцелювання у гомологічному ряду кополімерів моно(N,N- диметил)гідрозиду малеїнової кислоти іолефінів (СПМГ). ККМ визначали у водних розчинах при T = 298 К.

Кополімер гексену-1 і моно(N,N-диметил) гідрозиду малеїнової кислоти (СПМГ-4). До розчину 36,4 г (0,2 моля) кополімеру малеїнового ангідриду з гексеном – 1 (СПА-4) у 200 мл ацетону під час перемішування додають розчин 10,8 г (0,18 моля) несиметричного диметилгідрозину (НДМГ) у 50 мл ацетону.

Реакційна суміш забарлюється у жовтий (до коричневого) колір і нагрівається до 40 °С, відразу випадає білий твердий осад. Після завершення додавання НДМГ реакційна суміш обезбарвлюється, її перемішують 1–2 год при кімнатній температурі, а осад готового СПМГ-4 виділяють фільтруванням, двічі – тричі промивають на фільтрі рази ацетоном і висушують у сушильній шафі при температурі 40–50 °С.

Аналогічно одержані і інші СПМГ. Їх вихід і фізико-хімічні характеристики наведено у табл. 1.

Література

1. Далин М. А., Плаксунов Т. К., Трущелова Г. И., Серебряков Б. Р. *Получение высших олефинов и синтез на их основе*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, - 1980, - с. 3–27.
2. Танчук Ю. В., Яблонько Б. М. *Сополимеризация высших олефинов и малеинового ангидрида*, Укр.хим.журн., 1989, **55** (3), 311–315.
3. Танчук Ю. В. *Поверхнево-активні поліамфоліти: Синтез та властивості*. Катализ и нефтехимия, 1995 (1), 3–11.
4. А.с. 1089095 СССР, МКИ СО8Г 8/32. *Способ получения амфотерных полиэлектролитов*. Ю. В. Танчук, В. Т. Скляр, А. А. Корниенко – Опубл. 30.04.84. Бюл. № 16.
5. Kurucsev T. *Viscositg of dilute solutions of linear polgelectrolgtes*, Rev.Pure und Appl Chem., 1964, **14** (2), 147–160.
6. Dubin P. L., Strauss U. P., J. Phys. Chem. 1970, **40**, (11), 2842–2847.
7. Lipatov Vu. S., Feinerman A. E., *Adv. Coll. Interface Sci.*, 1979, **11** (3), 226–227.
8. Танчук Ю. В. *Синтез та властивості полімил* Укр.хим.журн., 1996, **62** (10), 139–143.
9. Танчук Ю. В. *Поверхностно-активные вещества. Химическое строение и свойства*, Нефтепереработка и нефтехимия, 1991, вып.41, 12–23.
10. Танчук Ю. В. *Критическая концентрация мицеллообразования и строение ионных ПАВ*, Коллоидн.журн, 1977, **39** (4), 725–731.
11. Танчук Ю. В. *О гидрофильно-липофильном балансе поверхностно-активных веществ*, Докл. АН УССР, сер.Б., 1977 (2), 152–155.
12. Фридрихсберг Д. А. *Курс коллоидной химии*, Л., Химия, 1974, 351 с.

Надійшла до редакції 27 січня 2000 р.

Сополимеры *моно* (N,N–диметил)гидразида малеиновой кислоты и α –олефинов, синтез и 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,N-диметилгидразина с сополимерами малеинового ангидрида с гексеном, октеном, деценом, додеценом, тетра- и гексадеценом (сополимерангидриды) получены водорастворимые поверхностно-активные полиэлектролиты – полимыла. Изучена поверхностное натяжение и адсорбция полимыла на границе раздела фаз водный раствор – воздух и мицеллообразование в растворе.

Copolymers of *mono*(N,N–dymethyl) hydrazide of maleic acid and α -olefines, their synthesis and properties

Yu. V. Tanchuk

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

New water-soluble surface active polyelectrolites – polysoaps have been obtained by interaction of non-symmetrical N,N-dimethyldiazine with maleic anhydride copolymers: hexene, octene, decene, dodecene, tetra- and hexadecene. Their surface tension and adsorbtion on phase boundary water solution / air and micelle formation in water solution have been investigated.

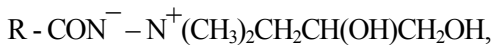
Синтез і властивості N (N',N'-диметил-N'-гідроксиетиламоній) імідів карбонових кислот

Ю. В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52

Наведено результати дослідження реакції аддукта несиметричного N,N-диметил-гідразину і етиленоксиду з метилестерами карбонових кислот. Отримані N(N,N-диметил-N-гідроксиетиламоній)іміди вищих карбонових кислот є ефективними колоїдними поверхнево-активними речовинами. Вивчено їх поверхневу активність і міцелювання у водних розчинах.

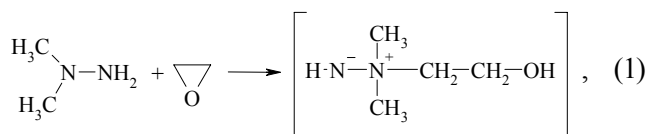
У роботі [1] показано, що взаємодією метилестерів карбонових кислот з несиметричними N,N-диметил-гідразином (НДМГ) та 1,2-епокси-3-гідроксипропаном (гліцидол) практично з кількісним виходом утворюються амонійіміди:



вищі гомологи ($R = \text{C}_5\text{H}_{11} \div \text{C}_{17}\text{H}_{35}$) яких за своїми фізико-хімічними (колоїдними) властивостями і структурою відносяться до типових поверхнево-активних речовин (ПАР). Однак через дефіцитність та високу собівартість гліцидолу ПАР на його основі не можуть бути перспективними, особливо для широкого практичного застосування. Тому для синтезу ПАР амонійімідного типу слід виходити із доступної сировини – етиленоксиду та пропиленоксиду.

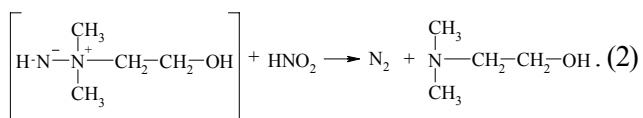
Нами показано, що ПАР амонійімідної структури і аналогічні за властивостями можуть бути одержані також на основі етиленоксиду. Синтез здійснюється у дві хімічні стадії.

На першій стадії НДМГ реагує з етиленоксидом, утворюючи аддукт – N,N-диметил-N-(2-гідроксиетил) імін (монійімін):



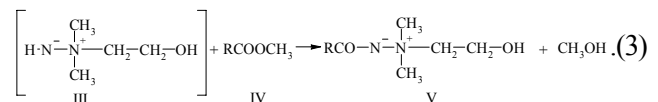
ілідна структура якого підтверджується наявністю в ІЧ - спектрі аддукта (III) широкої смуги поглинання у ділянці 3600 – 3000 і 1569 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням OH та $\equiv \text{N} - \text{N}$ зв'язків [2, 3], а також його хімічними перетвореннями.

Так, нами показано, що амонійімін (III) реагує з азотистою кислотою і при цьому практично з кількісним виходом виділяється елементарний азот (газ) і утворюється N,N-диметиламіноетанол:



Реакція проводиться при температурі 0–10 °С у ксилому середовищі за класичною методикою діазотування ароматичних амінів [4] або аналізу α -амінокислот по методу ван-Слайка [5].

На другій стадії амонійімін (III) реагує з метилестерами карбонових кислот з утворення N(N,N-диметил-N-гідроксиетиламоній) – імідів-амонійімідів (V):



Реакція проходить при температурі 60–80 °С практично з кількісним виходом амонійімідів і метанолу. Синтез можна проводити як в органічному розчиннику (метанол, етанол, ізо-пропанол), так і без нього.

На рис.1 показано, що у надлишку естеру (молярне співвідношення III : V рівне 1 : 10) реакція добре описується кінетичним рівнянням першого порядку і її швидкість (табл.1) практично не залежить від молекулярної маси вихідного метилестеру. Енергія активації (рис.2) цього перетворення ($E_{\text{акт}} = 18,3 - 19,7$ кДж/моль) невисока. Вплив розчинника на швидкість реакції не вивчався.

Таблиця 1. Кінетичні параметри реакції метилестерів карбонових кислот заддуктом несиметричного диметиламіну та етиленоксиду в етанолі

$$n\text{-RCOOCH}_3 + [\text{HN} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] \rightarrow n\text{-RCOON}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

R	T, K	$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}$	E, КДж / моль
C ₁₁ H ₂₃	313	0,253 ± 0,03	18,30
	326	0,930 ± 0,06	
	333	1,957 ± 0,02	
	343	2,938 ± 0,04	
	353	6,207 ± 0,06	
C ₁₅ H ₃₁	323	0,567 ± 0,02	19,07
	333	2,011 ± 0,06	
	343	3,210 ± 0,12	

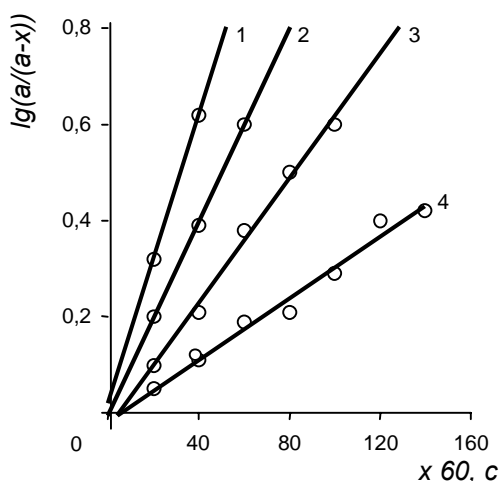


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих реакції N,N-диметил-N(2-гідроксиетил)іміну з метиллауратом при 351(1), 333(2), 326(3), К(4) у спирті

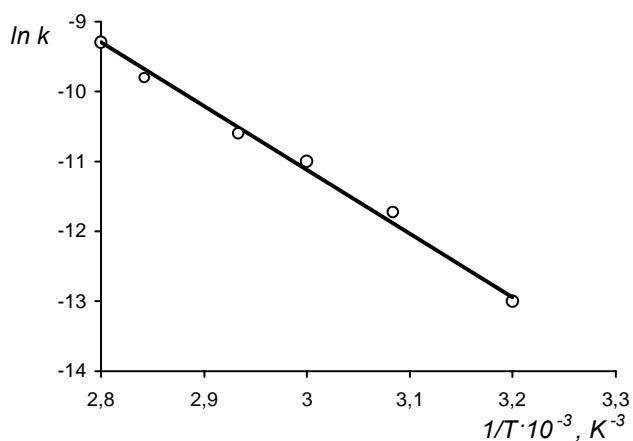


Рис. 2. Температурна залежність констант швидкості реакції псевдопершого порядку між метиллауритом і N,N-диметил-N(2-гідроксиетил)іміном в етанолі

Для препаративного одержання амонійїмідів реакцію проводили у середовищі ізо-пропанолу або етанолу при еквімолярному співвідношенні реагентів і температурі 70–80 °С протягом 6–8 год. Амонійїміди (табл. 2) являють собою в'язкі прозорі безколірні або слабо окрашені (жовтуваті) рідини чи низькоплавкі білі аморфні речовини, що добре розчиняються у більшості органічних розчинників та у воді.

Наявність розвинутих (великих) вуглеводневих радикалів (гідрофобна частина молекули) і гідрофільної амонійїмідної (ілідної) групи надає амонійїмідам здатності адсорбуватися на межі розділу фаз водний розчин–повітря і знижувати поверхневий натяг (σ). На рис. 3 подано ізотерми поверхневого натягу найперспективніших як ПАР гомологів N(N,N-диметил-N-гідроксиетиламонійїмідів. Із цих даних видно, що ізотерми мають звичайний (класичний) для колоїдних ПАР вигляд – у всіх випадках із збільшенням концентрації σ зменшується і після досягнення певної концентрації, так званої критичної концентрації міцелутво-

рення (ККМ) величина поверхневого натягу стає постійною (σ_k), характерною для кожного гомолога у стандартних умовах. Із збільшенням вуглеводневого радикалу (R) значення σ_k зменшується. Величини ККМ знаходили за точками перегину ізотерм поверхневого натягу (рис. 3) звичайним способом.

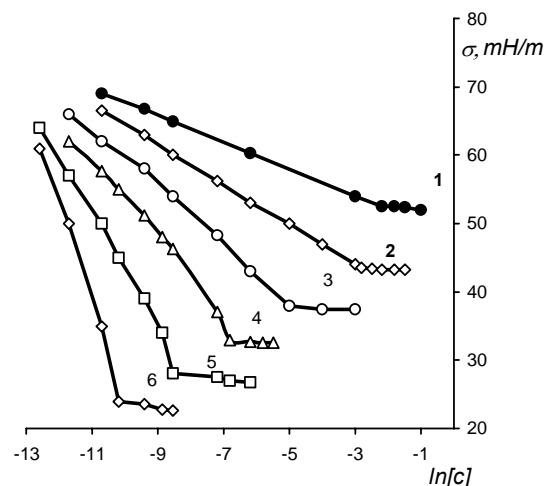


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу на межі розділу фаз водний розчин–повітря для кополімерів моно(N,N-диметил)гідразиду малеїнової кислоти з гексеном (1), октеном (2), деценом (3), додеценом (4)

З теорії розчинів колоїдних ПАР [6] відомо, що ККМ є константою рівноваги між молекулярнодисперсним і міцелярним (асоційованим) станами ПАР у розчинах, тобто

$$\Delta \dot{G}_m = RT \ln \text{ККМ}, \quad (4)$$

де $\Delta \dot{G}_m$ – вільна енергія міцелутворення, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, ККМ є характеристичною величиною для кожного індивідуального ПАР. Виходячи з цього знайдено, що зміна ККМ у гомологічному ряду амонійїмідів (V) задовільно (коефіцієнт кореляції 0,91) описується (рис.4) рівнянням

$$\lg \text{ККМ}_{(n+a)} / \text{ККМ}_{(a)} = \alpha \rho n, \quad (5)$$

де $\text{ККМ}_{(n+a)}$ і $\text{ККМ}_{(a)}$ – ККМ двох гомологів, що у гідрофобній частині мають молекули (n + a) і (a) метиленових груп, $\alpha = -0,260$ – відносний внесок однієї метиленової групи у вільну енергію міцелутворення у прийнятому за етанол гомологічному ряду миль жирних кислот [7] і ρ – константа гідрофобності, що характеризує відносну здатність до міцелутворення у даному гомологічному ряду ПАР [8]. Константа гідрофобності амонійїмідів (V), отриманих на основі етиленоксиду ($\rho = 1,504$), дещо вища, ніж $\rho = 1,451$ для амонійїмідів, одержаних із гіцедолу [1], що свідчить про більшу гідрофобність амонійїмідів (V), обумовлену відсутністю другої гідроксильної групи.

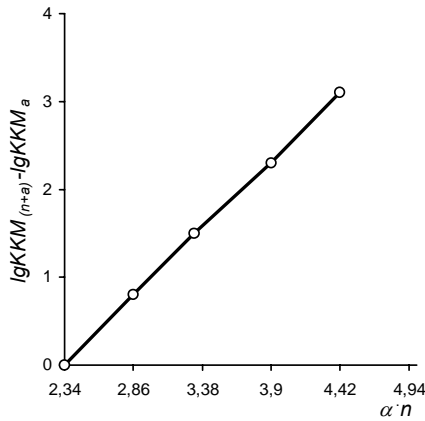
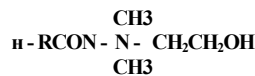


Рис. 4. Лінійність вільних енергій міцелутворення у гомологічному ряду N(N,N-диметил-N-гідроксиетиламоній)імідів карбонових кислот

ІЧ-спектри знімали на приладі Spekord-80 у таблетках з KBr, поверхневий натяг вимірювали за методом Вільгельмі по відриву кільця на потенціометрі Lauda. Зміну концентрації N,N-диметил-N(2-гідроксиетил)іміну у процесі кінетичних досліджень визначали потенціометричним титруванням 0,1 л соляною кислотою на рН-метрі рН-121 з хлорсрібним і каломельними електродами.

Таблиця 2. N(N,N-Диметил-N-гідроксиетиламоній)іміди вищих жирних кислот,



R	Вихід, %	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Знайдено, %			Формула	Вирахувано		
			C	H	N		C	H	N
C ₇ H ₁₃	96	—	62,48	10,41	12,06	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	63,12	10,59	12,27
C ₉ H ₁₉	94	—	64,73	10,73	10,57	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	65,34	11,70	10,84
C ₁₁ H ₂₃	97	46–47	—	—	10,04	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₂	—	—	9,77
C ₁₃ H ₂₇	99	61–63	67,11	11,96	8,77	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ O ₂	68,74	12,18	8,90
C ₁₅ H ₃₁	98	77–78	—	—	7,93	C ₂₀ H ₄₂ N ₂ O ₂	—	—	8,18
C ₁₇ H ₃₅	99	96–98	70,79	12,30	7,41	C ₂₂ H ₄₆ N ₂ O ₂	71,29	12,51	7,56

Таблиця 3. Колоїдно-хімічні властивості N(N,N-диметил-N-гідроксиетиламоній)імідів карбонових кислот + n-R-CON-N(CH₃)₂CH₂CH₂OH у водних розчинах при температурі + 25 °С, $\rho = 1,504$

R	M	$\alpha_{\text{к}}, \text{мН/м}$	ККМ, моль/дм ³	ВМБ
C ₇ H ₁₃	228,34	52,18	$2,670 \cdot 10^{-1}$	10,52
C ₉ H ₁₉	256,41	44,60	$4,699 \cdot 10^{-2}$	13,53
C ₁₁ H ₂₃	284,48	38,28	$7,287 \cdot 10^{-3}$	16,54
C ₁₃ H ₂₇	312,56	33,73	$1,098 \cdot 10^{-3}$	119,55
C ₁₅ H ₃₁	340,63	28,42	$1,6989 \cdot 10^{-4}$	22,56
C ₁₇ H ₃₅	368,11	26,11	$3,288 \cdot 10^{-5}$	25,56

Література

1. Танчук Ю. В., Григор'єв А. О., Котенко С. І., *Укр.хім.журн.*, 1996, **62** (10), 89–95.

N,N - Диметил - N (2 - гідроксиетил)імін(аддукт). До 75 мл (60 г, 1 моль) розчин несиметричного N - диметилгідазину у 100 мл етанолу, попередньо охолодженого до $-5-0^\circ\text{C}$, при перемішуванні та зовнішньому охолодженні додавали по краплях 40 г (1,2 моля) сконденсований охолоджений до 0°C етиленоксид, Охолодження припиняли і реакційну суміш при перемішуванні витримували 2 год, даючи їй нагрітися до кімнатної температури,

Із проби (18 г реакційної суміші) відганяли розчинник у вакуумі (10–2 мм), при температурі до 40°C вакуумували до постійної маси і одержали 10 г прозорої безколірної в'язкої рідини, Знайдено, %: С – 45,61; Н – 11,13; N – 25,86; C₄H₁₂ N₂O. Вирахувано, %: С – 46,12; Н – 11,61; N – 26,89.

n-Лаурил-N(N,N-диметил-N-гідрокси-етил)імід. До 26 г (0,25 моля) розчину N,N-диметил-N-2-гідроксиетиліміну у 20 мл етанолу одноразово додавали 55 г (0,25 моля) метиллаурату і при перемішуванні із зворотнім холодильником нагрівали до 80°C протягом 8 год, Розчинник відганяли у вакуум при температурі не вище 60°C , Білий аморфний осад сушили у вакуумі і перекристалізовували із спирту, Аналогічно отримано інші амонійіміди (табл. 2)

2. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, Москва, Мир.

3. Mc.Killp W. J., Sladel R. C., *Canad. J. Chem.*, 1967, **45** (21), 2619–2623.

4. Николенко Л. Н., *Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям*, Москва, Высш. школа, 1961.

5. Губен-Вейль, *Методы органической химии. Том 2, Методы анализа*, Москва, Госхимиздат, 1963.

6. Фридрихсберг Д. А., *Курс коллоидной химии*, Ленинград, Химия, 1974.

7. Танчук Ю. В., *Коллоидн. журн.*, 1977, **39** (4), 725–731.

8. Танчук Ю. В., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1991, вып. 41, 12–23.

Надійшла до редакції 27 січня 2000 р.

Синтез и свойства N(N',N'-диметил-N'- гидроксиэтиламмоний)имидов карбоновых кислот

Ю. В. Танчук

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

Приведены результаты исследования реакции аддуктов несимметричного N,N-диметилгидразина и этиленоксида с метилэстерами карбоновых кислот. Полученные N(N,N-диметил-N-гидроксиэтил)имиды высших карбоновых кислот являются эффективными коллоидными поверхностно-активными веществами. Изучены их поверхностная активность и мицеллообразование в водных растворах.

Synthesis and properties of N(N',N'-dymethyl-N'- hydroxy ethyl ammonium)imides of carbonic acids

Yu. V. Tanchuk

*Institute of Bbioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044)573-25-52*

Reaction of adducts of dissymmetric N,N-dimethylhydrazine and ethylenoxide with methylesters of carbonic acids has been analyzed. N(N,N-dimethyl-N-hydroxyethyl) imides of higher carbonic acids, obtained by this reaction, are effective surface active substances. Their surface activity and micelle formation in aqueous solutions have been investigated.

Новые возможности получения вязущих материалов

Л. Н. Шкаранута, В. В. Даниленко, Л. А. Тищенко

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

Приведены результаты создания оригинальных рецептур вязущих материалов из остаточных продуктов и отходов нефтепереработки. На модельных установках исследованы режимы получения вязущих материалов в аппаратах с турбулентным и суперкавитационным смешением. Определены их оптимальные рецептуры и разработаны способы получения. Создана математическая модель суперкавитационного смесителя и разработан метод инженерного расчета. Показана возможность получения композиционных вязущих материалов методом компаундирования с использованием суперкавитационных смесителей на Кременчугском и Дрогобычском нефтеперерабатывающих заводах

Промышленное и дорожное строительство, коксохимия, другие отрасли испытывают острую потребность в высококачественных вязущих материалах. Их дефицит компенсируют использованием высокотоксичных каменноугольных и сланцевых смол, дегтей, а также битумов, получаемых методом бескомпрессорного окисления непосредственно в строительных организациях. В то же время имеется целый ряд остаточных, побочных и некондиционных нефтепродуктов и отходов, которые пока не находят квалифицированного применения (нефтяные гудроны, экстракты селективной очистки масел, асфальты деасфальтизации, нефтяные шламы, кислые гудроны и пр.). Только небольшое их количество используют при получении битумов [1, 2]. Отмеченное во многом объясняется несовершенством существующих технологических процессов. Значительные сдвиги в производстве вязущих материалов возможны за счет расширения сырьевой базы создания композиций, включающих в себя упомянутые выше ингредиенты, и интенсификации процессов с помощью суперкавитирующих аппаратов [3]. В суперкавитирующих гидродинамических смесителях обеспечивается высококачественное смешение вязких сред и высокоэнергетическое кавитационное воздействие на реакционные процессы, смыкание кавитационной каверны, образующейся в таком смесителе при обтекании рабочего органа жидкостью, происходит за его пределами, чем предотвращается кавитационное разрушение. Обработка исходных компонентов в режимах жесткой гидродинамической кавитации (относительная длина каверны $\bar{l}_k = 1,5-2,5$) приводит к образованию свободных радикалов, уменьшает индукционный период, ускоряет в целом весь процесс окисления.

Для выявления рациональных рецептур была создана модельная установка (трехлопастный винт; $r_{cp} =$

$=22,5$ мм; $b/\tau = 1,8$; $H/D = 1,2$), (рис. 1), реализующая при скорости вращения крыльчатки $80-140$ с⁻¹ устойчивые кавитационные режимы, и изучена возможность получения композиционных вязущих с использованием нефтяного и кислого гудронов, экстрактов от очистки масел, окисленных битумов, петролатума Дрогобычского и Кременчугского нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).

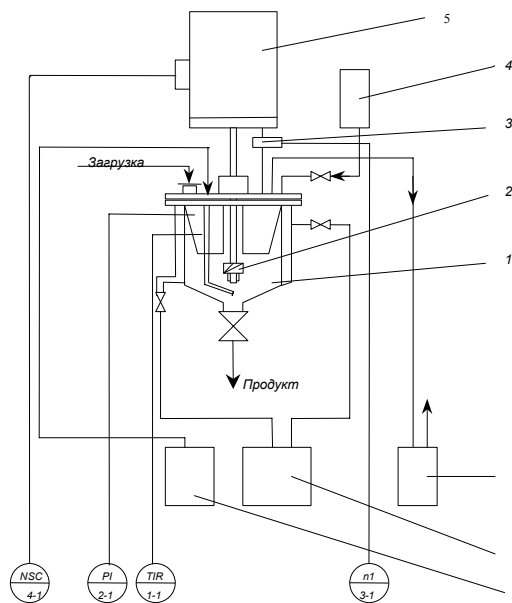


Рис. 1. Схема модельной установки: 1 – реактор, 2 – суперкавитационный винт, 3 – датчик оборотов, 4 – мерник, 5 – электродвигатель, 6 – вакуумный насос, 7 – термостат, 8 – компрессор; 1-1 – контроль температуры, 2-1 – контроль давления, 3-1 – контроль оборотов, 4-1 – регулирование оборотов мешалки

Установлено, что при использовании продуктов Дрогобычского НПЗ (табл.1) управление пенетрацией вязущих за счет введения кислого гудрона

Таблица 1. Характеристики вяжущих материалов на основе продуктов Дрогобычского НПЗ

Масс%ва д%и к%мп%нент%, %				Темпера- тура раз- г- чени и°С	Пенетра- ци иИ мм	Раст жи- м%стьисм	Температра хр3пк%этии°С	Адгези п% %бразц3 № 2
Битум 70/30	ГЗдр%и	Кислый гЗдр%и	Талл% вый пек					
100,0	—	—	—	74,0	20	3,5	—	—
—	100,0	—	—	49,0	—	—	—	Не выд.
70,0	30,0	—	—	54,0	40	7,8	—	“
50,0	50,0	—	—	54,5	85	14,0	-29	“
45,0	55,0	—	—	49,0	100	18,0	—	“
45,0	55,0	—	—	49,0	80	19,5	-25	“
40,0	60,0	—	—	49,5	105	14,5	—	“
30,0	70,0	—	—	52,0	—	—	—	“
40,0	60,0	—	—	49,0	170	—	-18	“
20,0	80,0	—	—	52,0	—	—	—	“
25,0	73,0	1,0	1,0	49,0	73	—	-21	Выд.
24,7	72,1	2,2	1,0	54,5	—	—	—	“
24,4	72,7	2,0	0,9	52,5	60	—	-27	“
19,9	79,6	0,5	—	51,5	275	—	—	Не выд.
19,8	79,2	1,0	—	49,0	125	13,5	—	Выд.
19,7	78,8	1,5	—	50,5	80	—	—	“
19,6	78,3	2,1	—	51,0	70	11,0	—	“
19,4	77,4	1,1	2,1	49,0	110	12,5	—	“
19,6	77,4	1,0	2,0	48,0	115	14,0	-25	“
19,0	76,0	1,0	4,0	49,0	105	13,2	-23	“
19,3	77,3	1,4	2,0	53,0	70	10,0	—	“
14,8	84,2	1,0	—	48,0	114	12,5	-30	“
14,7	82,3	1,0	2,0	48,0	130	11,6	—	“
18,9	75,8	1,5	3,8	49,5	80	—	—	“

Примечание. Не выд. — не выдерживает. Выд. — выдерживает.

возможно лишь в ограниченных пределах при достаточно жестких требованиях к глубине отбора дистиллятных фракций, оправдано введение определенных количеств строительного битума и таллового пека. В связи с высоким содержанием парафинов большинство образцов обладает низкой дуктильностью. Рост растяжимости наблюдается при длительном нагреве вяжущего материала, содержащего кислый гудрон, однако и в этом случае величина дуктильности не превышает 20 см (45 % битума, 50 % гудрона). Основная часть композиций, содержащих кислый гудрон, имела хорошую адгезию к мрамору. Существенно улучшает адгезию вяжущего введение

в его состав 2 % таллового пека. Дальнейшее увеличение его массовой доли до 4 % не оказывает заметного влияния на адгезию, но несколько снижает температуру хрупкости.

Выполненные исследования позволили определить оптимальные рецептуры вяжущих материалов, (табл. 2 и 3) и разработать постоянные технические условия.

Изучено влияние кавитационного воздействия при получении вяжущих окислением. Установлено, что при числах кавитации 0,13–0,22 и скорости подачи воздуха 100 ч⁻¹ процесс окисления завершается за 0,5–0,7 ч, а при расходе воздуха 200 ч⁻¹ — за 0,3 ч.

Таблица 2. Характеристика оптимальных составов композиционных дорожных вяжущих материалов (КВ) на основе продуктов Дрогобычского НПЗ, являемых жомпаунд, рован, емя

Масс%ва д%и к%мп%нен2%ви%					Темпер=23- р=р=зм г- чени °С	Пене2р=ци при 25 °С и мм	Темпер=23р= р3пк%2и °С	М=рк=КВ
Би23м 70ь0	ГЗдр%н t _p =49 °С	ГЗдр%н t _p =43 °С	Кислый гЗдр%н	Т=л%ый пек				
№10	80ю	—	№0	№0	50	№5	—37	№0ь200
37ю	—	60	№0	2ю	5№	№0	—39	№0ь200
22ю	75ю	—	№0	2ю	5№	№0	—35	90ь№0
36ю	—	60	2ю	2ю	54	№7	—34	90ь№0
38ю	—	58	2ю	2ю	55	№6	—33	90ь№0
24ю	72ю	—	2ю	2ю	53	70	—27	60ь90
35ю	—	60	3ю	2ю	57	73	—24	60ь90

Примечание. Сцепл ем%2ь (дгези) к мр=м%ф3 п%%р=ци3 № 2 — выдержив=2.

Таблица 3. Оптимальные составы вяжущих на основе сырья Кременчугского НПЗ

Асф=ль2%ф экс2р=к2н= смесь	ГЗдр%н	Кислый гЗдр%н	Пе2р%ф л=23м	Пене2р=ци при 25 °С и мм	Темпер=23р= р=зм гчэф ни и °С	Р=ε2 жиф м%2ьи см	Темпер=23р= эр3пк%2и °С	М=рк= в ж3шег% КВАГУ
60	37,5	0,5	2	220	44	—	-23	200/300
62	35,0	1,0	2	165	46	65	-21	130/200
67	30,0	1,0	2	105	48	60	-17	90/130
75	21,0	2,0	2	70	51	52	-15	60/90

Другими словами, кавитационное воздействие приводит к сокращению продолжительности процесса в 20–30 раз. Дальнейшее увеличение скорости подвода воздуха оказывает обратное действие – возрастает уровень газификации суперкаверн.

Следует отметить, что даже непродолжительная кавитационная обработка в течение 1–10 с радикально уменьшает продолжительность индукционного периода и в целом сокращает время окисления с 8–10 до 5–6 часов.

Исходя из разработанных рецептов получения композиционных вяжущих материалов [5-10], найденных последовательности введения ингредиентов, температуры и времени синтеза, с учетом существующих на заводах оборудования и коммуникаций, были разработаны и освоены технологические схемы получения композиционных вяжущих асфальтогудронных для дорожного строительства (КВАГУ) и для брикетирования угля (КВАГУ-Б) на Кременчугском НПЗ (рис. 2) и композиционных вяжущих (КВ) на Дрогобычском НПЗ (рис. 3), ключевыми элементами которых являются суперкавитационные смесители.

Произведено более 5000 т вяжущего материала КВ и около 40000 т вяжущих материалов КВАГУ и КВАГУ-Б.

Устройство суперкавитирующего смесителя с неподвижным (статическим) рабочим органом, установленного на Дрогобычском НПЗ, показано на рис.4 (а, б).

Предпринята попытка расчета суперкавитирующего смесителя. За основу взята теория стационарного двумерного суперкавитационного течения через решетку лопаток произвольной формы, развитая О. Фуруйя [4].

Приведенные ниже соотношения базируются на общем замысле этой теории, но они адаптированы к конкретным условиям получения вяжущих материалов и свободны от неточностей и опечаток текста статьи О. Фуруйя (упущена мнимая единица в выражении переменной годографа $\omega(i)$, неверно указана область ξ в формуле преобразования физической плоскости в ζ -плоскость), а также его последователей (различие между установочным углом и углом наклона контура, ошибка определения ζ как действительного числа и пр.)

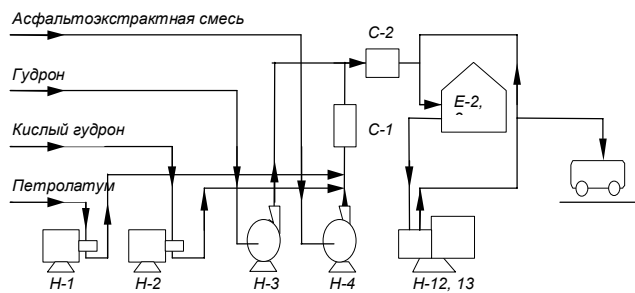


Рис. 2. Схема получения композиционных вяжущих материалов КВАГУ на Кременчугском НПЗ

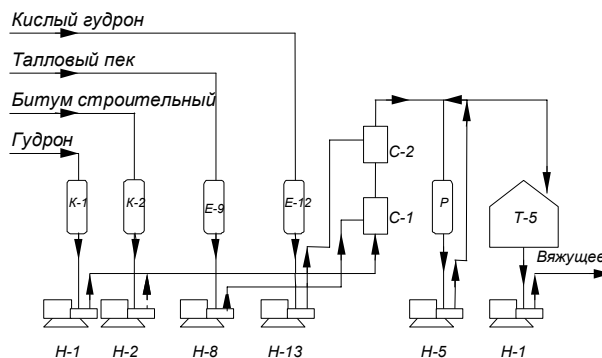


Рис. 3. Схема получения вяжущих материалов компандированием на Дрогобычском НПЗ

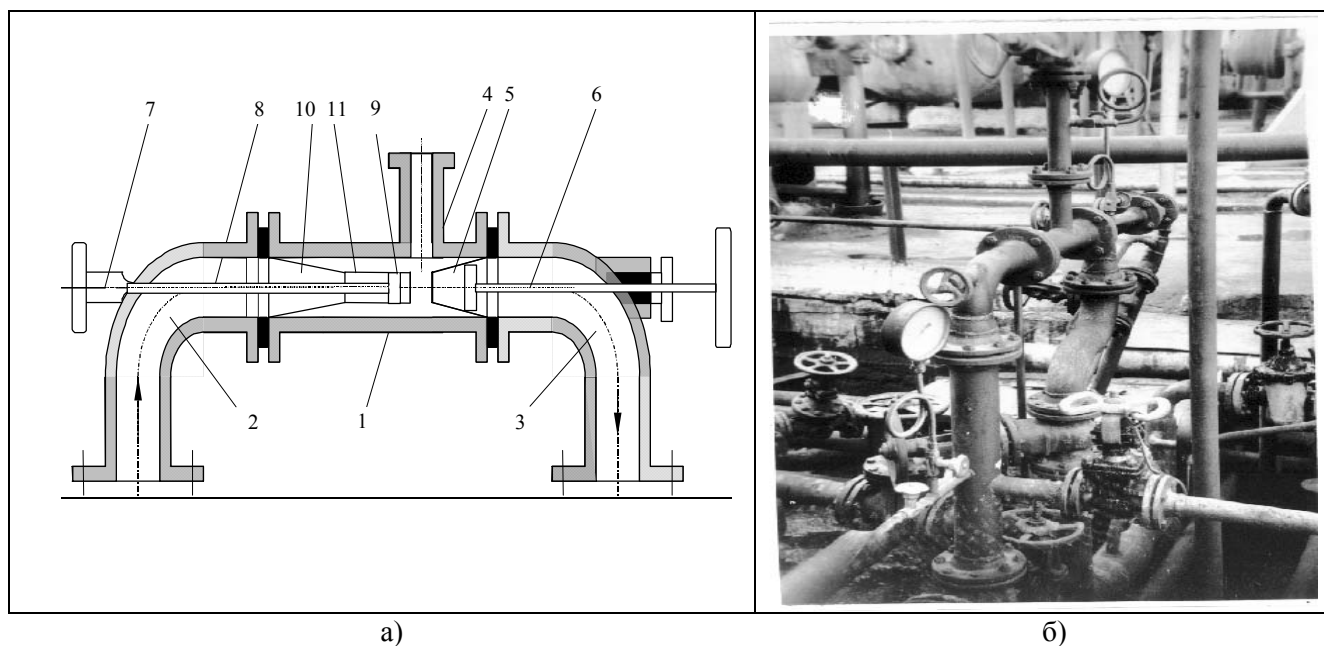


Рис. 4. Суперкавитационный смеситель а – суперкавитационный смеситель в сборе: 1 – корпус, 2 – вход, 3 – выход, 4 – эжекционный вход, 5 – диффузор, 6 – регулировочный винт, 7 – ввод в зону кавитации, 8 – полая ступица, 9 – суперкавитирующая крыльчатка, 10 – конфузор, 11 – цилиндрический рабочий участок; б – суперкавитационный смеситель, установленный на Дрогобычском НПЗ

$$f_1 = \sqrt{\rho_1 \rho_2} \cos\left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}\right) \left[-\frac{\ln(\sqrt{1 + \sigma}/U_2)}{\pi} \int_0^1 \frac{(\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi' + 1)(\xi' - b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} - \frac{1}{\pi} \int_{-1}^b \frac{\beta(\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi' + 1)(-\xi' + b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} - \int_0^b \frac{(\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi' + 1)(b - \xi')} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} + \frac{\ln(\sqrt{1 + \sigma}/U_2)}{\pi} \int_b^c \frac{(\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi' + 1)(\xi' - b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} \right] + \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin\left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}\right) \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left(\frac{\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \tilde{A} \cos \delta \int_a^{-1} \frac{d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(\xi'-b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} + \right. \\
& + \frac{1}{\pi} \tilde{A} \cos \delta \int_{-1}^b \frac{\beta d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(b-\xi')} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} + \tilde{A} \cos \delta \int_0^b \frac{d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(b-\xi')} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} - \\
& \left. - \frac{\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \tilde{A} \cos \beta \delta \int_b^c \frac{d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(\xi'-b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} \right) - \alpha_1 = 0; \\
f_2 = & \sqrt{\rho_1 \rho_2} \cos \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \right) \left(- \frac{\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \tilde{A} \cos \delta \int_a^{-1} \frac{d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(\xi'-b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} - \right. \\
& - \frac{1}{\pi} \tilde{A} \cos \delta \int_{-1}^b \frac{\beta d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(b-\xi')} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} - \tilde{A} \cos \delta \int_0^b \frac{d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(b-\xi')} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} + \\
& \left. + \frac{\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \tilde{A} \cos \beta \delta \int_b^c \frac{d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(\xi'-b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} \right) + \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \right) \times \\
& \times \left(- \frac{\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \int_0^{-1} \frac{(\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(\xi'-b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} - \right. \\
& - \frac{1}{\pi} \int_{-1}^b \frac{\beta (\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(b-\xi')} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} - \int_0^b \frac{(\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(b-\xi')} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} + \\
& \left. + \frac{\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \int_b^c \frac{(\xi' - \tilde{A} \sin \delta) d\xi'}{\sqrt{(\xi'+1)(\xi'-b)} \left[(\xi')^2 + \tilde{A}^2 - 2\xi' \tilde{A} \sin \delta \right]} \right) + \ln U_2 = 0; \\
f_3 = & \frac{\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \left[\ln \frac{-(1+b)}{2\sqrt{(a+1)(a-b)} + (a+1) + (a-b)} + \ln \frac{1+b}{2\sqrt{(c+1)(c-b)} + (c+1) + (c-b)} \right] + \\
& + \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{1-b}{1+b} + \frac{1}{\pi} \int_{-1}^b \frac{\beta d\xi'}{\sqrt{(1+\xi')(b-\xi')}} - \alpha_2 = 0;
\end{aligned}$$

$$f_4 = s(-1) - S = 0; s(\varepsilon) = -\int_{\varepsilon}^b h(\xi', a, b, c, U_2(a_2)) \cdot k(\xi', \tilde{A}) d\xi', \text{ где при } -1 < \xi < b$$

$$h(\xi', a, b, c, U_2(a_2)) = \frac{1}{U_2} \exp\{-\text{Im}(\omega(\xi))\} = \left[\exp\left\{ \frac{-\ln(\sqrt{1+\sigma}/U_2)}{\pi} \times \right. \right.$$

$$\times \left(\pi + \arcsin \frac{(1+\xi)(a-b) + (\xi-b)(1+a)}{(\xi-a)(1+b)} + \arcsin \frac{(1+\xi)(c-b) + (\xi-b)(1+c)}{(c-\xi)(1+b)} \right) +$$

$$\left. + \frac{\sqrt{(1+\xi)(b-\xi)}}{\pi} \int_{-1}^{\xi'} \frac{\beta(\xi'')}{\sqrt{(1+\xi'')(\xi''-\xi)}} d\xi'' \right] \frac{2\sqrt{b}\sqrt{(1+\xi)(b-\xi)} + \xi(b-1) + 2b}{-\xi(1+b)U_2}$$

$$k(\xi, \tilde{A}) = \frac{dW}{d\xi} = \frac{d}{\pi} \frac{\xi \cos \delta}{(\xi - \tilde{A} \sin \delta)^2};$$

$$f_5 = \frac{d}{\pi} \left(\cos \delta \ln \sqrt{\frac{\tilde{A} + c^2 - 2c\tilde{A} \sin \delta}{\tilde{A} + a^2 - 2a\tilde{A} \sin \delta}} + \varphi \sin \delta \right) - d[\sin(\alpha_1 + \gamma) - U_2 \sin(\alpha_2 + \gamma)] = 0.$$

Здесь: \tilde{A} – коэффициент в конформном отображении; a, b, c – координаты на оси ξ ; s – длина смоченной части профиля, отсчитываемая от верхней точки начала каверны; S – полная длина смоченной части профиля; U_2 – скорость потока на бесконечности за решеткой; α_1 и α_2 – углы потока на бесконечности перед и за решеткой; β – угол наклона профиля лопатки; γ – установочный угол; δ – установочный угол решетки в плоскости потенциала;

$$\rho_1 = \sqrt{\tilde{A}^2 + 2\tilde{A} \sin \delta + 1}; \rho_2 = \sqrt{\tilde{A}^2 - 2\tilde{A} \sin \delta + b^2};$$

$$\varphi_1 = \arctg\left(\tilde{A} \cos \delta / (\tilde{A} \sin \delta + 1)\right);$$

$$\varphi_2 = \arctg\left(\tilde{A} \cos \delta / (\tilde{A} \sin \delta - b)\right) \text{ при } \tilde{A} \sin \delta > b$$

и $\varphi_2 = \pi + \arctg\left(\tilde{A} \cos \delta / (\tilde{A} \sin \delta - b)\right)$

при $\tilde{A} \sin \delta < b$.

Численный анализ полученной модели представляет серьезные трудности, и с момента опубликования основополагающей работы О. Фуруйи нам не удалось найти ни одной работы, описывающей вычислительную процедуру. Блок-схема расчета представлена на рис. 5.

Получение вектора решений (a, b, c, \tilde{A} и α_2) методом Ньютона–Канторовича (блок МНК) – процесс итерационный, его окончание контролируется подпрограммой SOLVE, в которой отслеживается выполнение абсолютной и относительной точности результата путем сравнения значений на текущем и предыдущем шагах вычисления. Если хоть одна из погрешностей (абсолют-

ная или относительная) превышает заданное значение, программа возвращается на блок исходных данных для корректировки шага итерации. Переход на подпрограмму SOLVE осуществляется только в случае невырожденности матрицы коэффициентов системы нелинейных уравнений, которая проверяется в подпрограмме DECOMP. При выполнении заданной точности программа переходит в блок RESSKW, где всем x_i ставятся в соответствие физические переменные, и формируется корректный вывод результата. Правые части уравнений вычисляются подпрограммой PCHU.

Определенные трудности имеют место при численном решении интегралов, входящих в уравнения математической модели. Показана целесообразность представления зависимости $\beta(\xi)$ в виде полиномов 3-го порядка для трех интервалов $[-1, b_1], [b_1, b_2], [b_2, b]$ и преобразования путем соответствующих замен k выражениям, имеющим особенности вида $1/\sqrt{x}$. Тогда решение сводится к вычислению двух интегралов, один из которых вычисляется с помощью разложения в окрестности ε ($\varepsilon \ll k$), а другой – с помощью стандартной подпрограммы DGAUS:

$$I = \int_0^k \frac{f(x)}{\sqrt{x}} dx = \int_0^{\varepsilon} \frac{f(x)}{\sqrt{x}} dx + \int_{\varepsilon}^k \frac{f(x)}{\sqrt{x}} dx =$$

$$= \sqrt{\varepsilon} \left[\frac{100}{189} f(0) + \frac{832}{945} f\left(\frac{\varepsilon}{4}\right) + \frac{16}{315} f\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) + \frac{64}{135} f\left(\frac{3\varepsilon}{4}\right) + \frac{62}{954} f(\varepsilon) \right] +$$

$$+ \text{DGAUS}\left(\varepsilon, k, \frac{f(x)}{\sqrt{x}}, 1.D - 5\right)$$

Например, третий интеграл в выражении для f_1 преобразуется к виду, имеющему особенность $1/\sqrt{x}$ путем замены $x = b - \xi$.

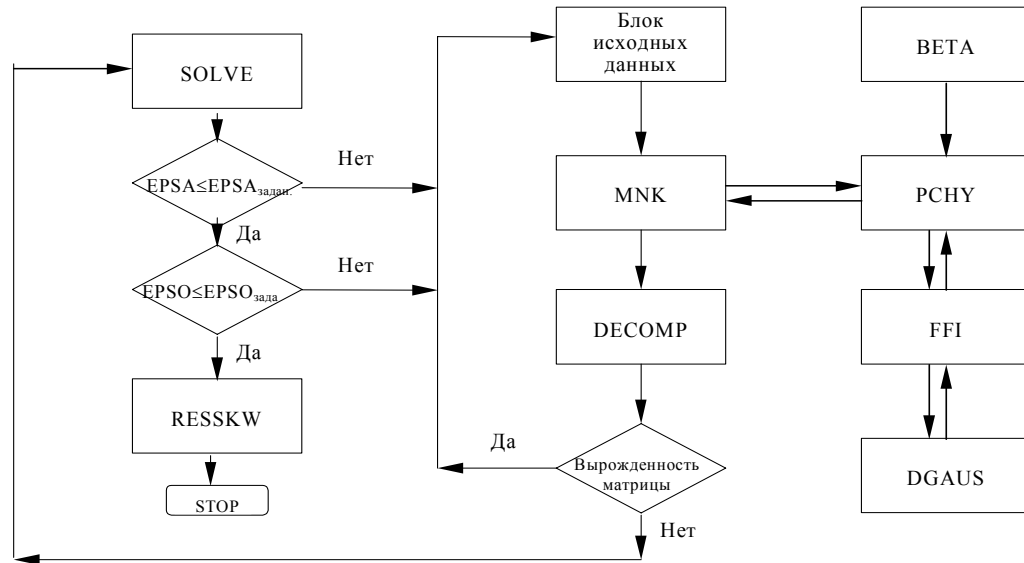


Рис. 5. Блок-схема решения математического описания суперкавитационного смесителя

При этом

$$f(x) = (b - x - \tilde{A} \sin \delta) \cdot (b - x + 1)^{-1/2} \times \\ \times \left[(b - x)^2 - \tilde{A}^2 - 2(b - x) \tilde{A} \sin \delta \right]^{-1}.$$

Интегралы вычисляются подпрограммой FFI, которая, в свою очередь, вызывает стандартную подпрограмму DGAUS.

В блоке исходных данных задается вектор начального приближения X_0 , (каждому x_i ставится в соответствие физическая величина $a_0, b_0, c_0, A_0, \alpha_0$) вектор начального отклонения H_0 , который изменяется в ходе решения системы в зависимости от точности на каждом шаге итерации. Исходными данными являются также значения переменных, необходимые для решения системы нелинейных уравнений ($h, k, n, EPSA, EPSO$), вычисления интегралов ($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$), а также технологические параметры ($\gamma, \delta, \sigma, S, d$).

Отдельным блоком (BETA) предусмотрено формирование зависимостей $\beta = \beta(\xi')$ и $\beta = \beta(x)$.

С помощью математической модели было определено число кавитации (σ), отвечающее наиболее благоприятным технологическим режимам ($I_k \sim 2$), оценена скорость потока реагентов, приводящая к режимам суперкавитации (~ 12 м/с). Экспериментально возникновение кавитационного шума идентифицировали при скорости 9–11 м/с. Удовлетворительное совпадение приведенных результатов свидетельствует о возможности использования разра-

ботанной процедуры расчета для оценки параметров суперкавитационного смесителя.

Таким образом, используя предложенные рецептуры и технологические процессы, из остаточных, побочных и некондиционных продуктов нефтепереработки можно получать высококачественные вяжущие материалы различного назначения. Результаты работы положены в основу создания промышленных процессов получения вяжущих материалов на Кременчугском и Дрогобычском нефтеперерабатывающих заводах.

Литература

1. Фролов А. Ф., Титова Т. С., Аминов А. И., Билобров П. И., *Химия и технология топлив и масел*, 1987, (1), 7.
2. Печеный Б. Г., *Битумы и битумные композиции*, Москва, Химия, 1990.
3. Немчин А. Ф., Сергеев Г. И., Мачинский А. С., *Суперкавитирующие аппараты. Обзорная информация*, Вып.5, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1988.
4. Фуруйя О., *Труды американского общества инженеров-механиков*, 1975, 4, 129.
5. А.с. 1231063 СССР, *Бюл. изобрет.*, 1986, (18).
6. А.с. 124407 СССР, *Бюл. изобрет.*, 1986, (20).
7. А.с. 1529200 СССР, *Бюл. изобрет.*, 1990, (4).
8. А.с. 1782981 СССР, *Бюл. изобрет.*, 1992, (47).
9. Патент Украины 16 899, *Бюл.*, 1997 (4).
10. Патент Украины 22 163 А, *Бюл.*, 1998 (2).

Поступила в редакцию 24 февраля 2000 г.

Нові можливості одержання в'язучих матеріалів

Л. М. Шкарапута, В. В. Даниленко, Л. А. Тищенко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044)573-25-52*

Наведено результати створення оригінальних рецептур в'язучих матеріалів з залишкових продуктів і відходів нафтопереробки. На модельних установках досліджено режими одержання в'язучих матеріалів в апаратах з турбулентним і суперкавітаційним перемішуванням. Визначено їх оптимальні рецептури і розроблено способи одержання. Створено математичну модель суперкавітаційного змішувача і розроблено метод інженерного розрахунку. Вивчено можливість одержання композиційних в'язучих матеріалів методом компаундування з використанням суперкавітаційних змішувачів на Кременчуцькому і Дрогобицькому НПЗ.

New possibilities of deriving of binding materials

L. N. Shkaraputa, V. V. Danilenko, L. A. Tishchenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

The results of binding materials original formula creation from oil processing residues and waste materials have been presented. Conditions of binding materials production in turbulent and supercavitational mixing apparatus on pilot models have been investigated. Optimum binding materials formula has been defined modes their production have been developed. Mathematical model of supercavitational amalgamator has been created, method of engineering calculation has been developed. The possibility of composite binding materials deriving by compounding method using supercavitational amalgamators on Kremenchug and Drogobych oil processing plants has been investigated.

Взаємодія сульфоленів і сульфоланів з амінами

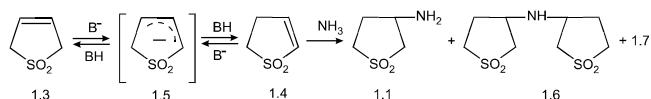
П. І. Пархоменко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул.Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Наведено узагальнені результати синтезу алкіламінів 1,1-діоксотіолоанового ряду. Досліджено взаємодію 3-тіолен-1,1-діоксиду та 3-метил-3-тіолен-1,1-діоксиду з аміаком, етилендіаміном, моноетаноламіном, метиламіном, диметиламіном, аліламіном і бензиламіном; 2-тіолен-1,1-діоксиду з 3-аміноссульфоланом та піперидином; 3,4-епоксісульфолану з етилендіаміном, етаноламіном і диетаноламіном; 3-аміноссульфолану з гліцидолом; 3,4-дибромсульфолану з диметиламіном. Синтезовано аміни, оксіаміни та їх гідрохлориди. Методом напівнейтралізації визначено рКа аміноссульфоланів.

Роботи з синтезу та дослідження п'ятичленних циклічних сульфонів та їх амінопохідних з'явилися на початку ХХ ст. [1–22]. Ариламіноссульфолани вперше синтезовано у ІБОНХ НАН України [23–25].

Відомо, що при взаємодії аміаку (1.2) з сульфоланом-3 (1.3) спочатку відбувається ізомеризація останнього в сульфолан-2 (1.4) через проміжний карбаніон (1.5) [26–28]:

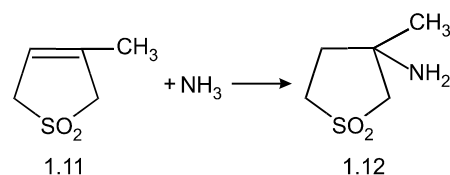


За даними ГРХ, крім аміну 1.6 у технічному продукті містяться 1–4 % сполук 1.3 і 1.4, а також 5–7 % продукту, який, за даними ПС і спектроскопії ЯМР ¹³С, являє собою сульфоланіл-3-амонієву сіль сульфоланіл-3-сульфоїксоїди (1.7) [28]. Будову солі 1.7 підтверджено незалежним синтезом із відомого [29] сульфоланіл-3-сульфоїксоїду (1.8) і аміну (1.1), а також сульфоланіл-3-сульфоїксоїди (1.9).

Дослідження та ідентифікацію продуктів амінування сульфолану-3 водним розчином аміаку проводили не тільки традиційними методами органічної хімії, а також із застосуванням методу спектроскопії ЯМР ¹³С у поєднанні з ГРХ. Встановлено, що у зразках, одержаних при взаємодії сульфолану-3 з водним аміаком в технічному аміні 1.1 крім сполук 1.3, 1.4, і 1.6 присутній також сульфоланол-3 (1.10), а сіль 1.7 відсутня [30].

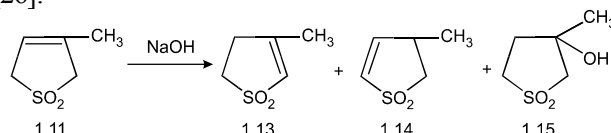
3-Аміноссульфолани є вихідними речовинами для синтезу фунгіцидів і бактерицидів [31, 32], а також регуляторами росту рослин [33].

Відомо, що сульфолан-3 взаємодіє з рідким [10, 11, 34, 35] і водним аміаком та амінами [36, 37, 38], утворюючи 3-аміноссульфолани. Реакція сульфолану-3 з рідким аміаком супроводжується утворенням ряду побічних продуктів [35]. Тому ми проводили дослідження, використовуючи водні розчини аміаку, амінів та сульфоланів. Нагрівання 3-метилсульфолану-3 (1.11) з водним аміаком у співвідношенні 1:6 (моль) протягом 8 год аналогічно [36] привело до утворення 3-аміно-3-метилсульфолану (1.12) з виходом 29,5 %. Збільшення часу нагріву до 100 год підвищило вихід до 63 %:



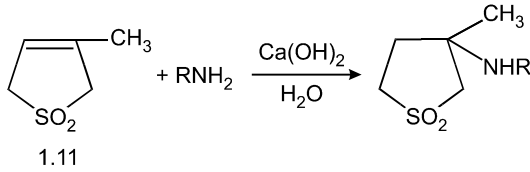
Реакцію ізомеризації каталізують гідроксиди лужних і лужноземельних металів [26]. Тому було цікаво дослідити реакцію амінування сполуки 1.11 у присутності каталізатора.

Автори [37] під час ізомеризації сульфону 1.11 у водному розчині гідроксиду натрію отримали рівноважну суміш вихідної речовини і 3-метилсульфолану-2 (1.13) у відсотковому співвідношенні 11:89. Є дані, що в суміші у невеликій кількості міститься 4-метилсульфолан-2 (1.14) і 3-метил-3-оксісульфолан (1.15), який утворюється при гідратації сполуки 1.13 [26]:



Використання каталізаторами ізомеризації сульфоланів-3 гідроксидів лужно-земельних металів замість гідроксидів лужних металів знижує або виключає утворення 3-оксісульфолану [38]. Тому для ізомеризації ми використовували гідроксид кальцію. Порівнюючи результати, одержані нами і авторами [37], встановлено, що ізомеризація сполуки 1.11 в 1.13 у присутності гідроксиду кальцію іде повільніше, ніж у присутності гідроксиду натрію, а у продуктах реакції при каталізі гідроксидом кальцію відсутні 4-метил-сульфолан-2 (1.14) і 3-метил-3-оксісульфолан (1.15).

Взаємодією водного розчину 3-метилсульфолану-3 з аміаком і первинними амінами при нагріванні (65 °С) у присутності гідроксиду кальцію протягом 100 год з виходом 65–87 % було синтезовано 3-аміно- та 3-алкіламіно-3-метилсульфолани, раніше не описані в літературі. Вихід сульфоланіл-3-бензиламіну становив 13,5 %, що, можливо, пояснюється стеричними причинами. Залишок реакційної маси складався із суміші сполук 1.11 і 1.13 у співвідношенні 11: 89:



3-Метил-3-бензиламіноссульфолан був ідентифікований у вигляді гідрохлориду, оскільки на повітрі вільна основа темніє. Будова синтезованих сполук підтверджена даними елементного аналізу, ІЧ-, ПМР- і ЯМР ^{13}C - спектроскопії.

Ізомерного 4-аміно-3-метилсульфолану в реакційній суміші не знайдено. Є дані, що три- заміщені сульфолени-2 не приєднують аміни [26]. Однак нами встановлено, що 3-метилсульфолен-2 приєднує метиламін при 60-65 °С протягом 30 год з утворенням 3-метилсульфоланіл-3-метиламіну з виходом 55 %.

Ідентичність продуктів, одержаних при взаємодії сполук 1.11 і 1.13 з метиламіном, підтверджує, що спочатку протікає реакція ізомеризації подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в кільці сульфону з наступною реакцією нуклеофільного приєднання аміну до похідного сульфолену-2.

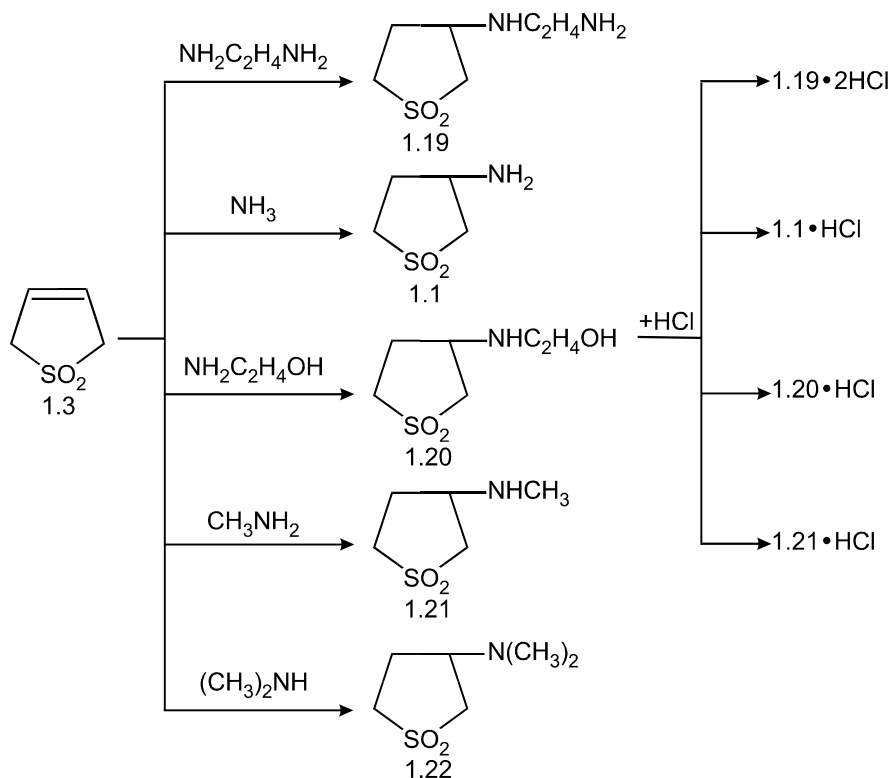
Збільшення швидкості конверсії 3-метилсульфолену-3 в продукти приєднання амінів по $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку в присутності гідроксиду кальцію пояснюється підвищенням швидкості ізомеризації до 3-метилсульфолену-2 за рахунок більшої основності гідроксиду кальцію порівняно з основністю аміаку чи амінів.

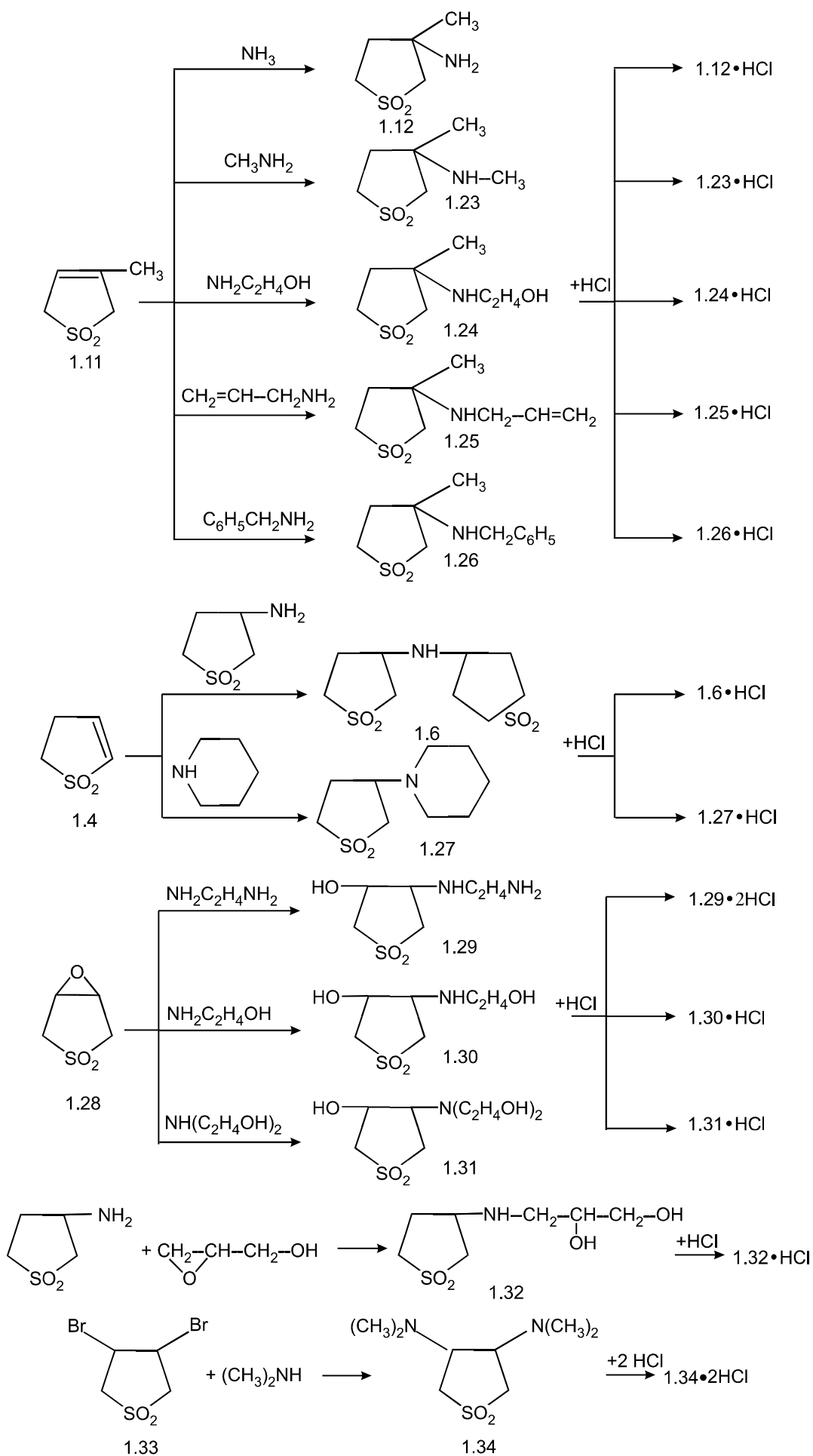
Під час нагрівання 3-аміно-3-метилсульфолану у воді в присутності гідроксиду кальцію було кількісно виділено вихідний амін, а сполуки 1.11 і 1.13 не знайдено, що доводить незворотність реакції.

У третьому положенні сульфоланового кільця метильна група створює значний стеричний вплив на вихід кінцевих продуктів. Так, при взаємодії 3-метилсульфолену-3 з надлишком ізопропіламіну у водному розчині в присутності гідроксиду кальцію протягом 30 год було виділено суміш вихідної речовини та ізомерного 3-метилсульфолену-2. Продукту приєднання аміну не знайдено.

У патентах [9, 10, 16, 20, 39-41] повідомлялося про синтез оксіамінів та поліамінів сульфоланового ряду з метою використання їх як антикорозійних речовин і затверджувачів епоксидних смол з цінними механічними властивостями. Патентні дані не дають чіткого уявлення про умови проведення реакцій та властивості і будову синтезованих речовин.

З метою вивчення властивостей амінів та оксіамінів сульфолану і сульфолену, впливу сульфоланового радикала на реакційну здатність аміногруп нами проведено дослідження реакцій сульфолену-3 з етилендіаміном (1.16), етаноламіном (1.17), метил- і диметиламіном; 3-метилсульфолену-3 з аміаком, метиламіном, моноетаноламіном, аліламіном, бензиламіном; сульфолену-2 з сульфоланіл-3-аміном і піперидином; 3,4-епоксісульфолану з етилендіаміном, моно- та діетаноламіном (1.18); 3-аміноссульфолану з гліцидомом; 3,4-дибромсульфолану з диметиламіном. Результати цих дослідів наведено у табл. 1.





Реакцію сульфоленив-3 з аміаком і низькокиплячими алкіламінами проводили в автоклаві при нагріванні (65–95 °С) протягом 20–100 год у водних розчинах. Взаємодію з висококиплячими амінами здійснювали аналогічно або з додаванням сульфоленив-3 до нагрітого розчину (70–95 °С) аміну. Співвідношення реагентів сульфоленив : амін = 1 : 3–6 (моль). Вихід амінів високий, у більшості випадків вище 90 %. Аміни являють собою маслянисті або низькоплавкі сполуки. Із реакційної суміші аміни виділяли обробкою останньої активованим вугіллям, випарюванням у вакуумі води і надлишку аміну. За необхідності освітлення вугіллям проводять також після випарювання надлишку аміну. Вміст сульфоланіламінів в одержаних таким чином зразках досить високий і становить, як правило, понад 90 %. Для отримання аналітично чистих препаратів “технічний амін” переводили у гідрохлорид, який промивали розчинниками, розчинювали у воді, переводили в основу за допомогою карбонату або бікарбонату натрію, воду випарювали, залишок екстрагували відповідним розчинником, останній випарювали і у залишку отримували чистий амін у вигляді основи. Гідрохлориди сульфоланіламінів є, як правило, безбарвними, кристалічними речовинами, добре розчинними у воді. Гідрохлорид дисульфоланіл-3-аміну у воді розчиняється дуже слабо. Результати взаємодії сульфоленив та сульфоланів наведено у табл. 1.

Для одержання 3-оксі-4-аміносульфоланів ми досліджували реакцію 3,4-епоксісульфолану з амінами. Встановлено, що 3,4-епоксісульфолан реагує з етилендіаміном, моно- і діетаноламіном з віділенням тепла та утворенням оксіамінів. Продукти реакції, отримані після випарювання води і надлишку вихідного аміну, є маслянистими або низькоплавкими речовинами з вмістом цільового продукту понад 95 %. Для одержання речовин високого ступеня чистоти очищення проводять, як описано вище. Синтезовані сполуки наведено у табл. 1.

Взаємодією 3-аміносульфолану з гліцидолом отримано з виходом 94 % сульфоланіл-3-(2,3-діоксіпропіл-1)аміну, деякі властивості якого наведено у табл. 1.

3,4-Діаміносульфолани – нестійкі сполуки і часто в процесі очищення розкладаються. Нами знайдені умови одержання 3,4-біс(диметиламіно) сульфолану високої чистоти за реакцією 3,4-дибромсульфолану з диметиламіном.

Потенціометричним титруванням за методом [42] було визначено константи дисоціації амінів сульфоланового ряду. Оскільки всі амінопохідні сульфолану та сульфолану легко утворюють солі, а деякі сполуки цього ряду стійкі тільки у вигляді солей, для їх характеристики вигідно користуватися саме величиною рК_a, яка визначається безпосередньо при титруванні солі або вільного аміну. В табл. 2 наведено значення

рК_a амінів сульфолану та сульфолану.

Як видно з цієї таблиці, всі аміносульфолани та сульфолани є більш слабкими основами, ніж аміак [43]. Це вказує на досить сильні електроакцепторні властивості сульфоланільного радикала. Введення у β-положення до аміногрупи ще одного електроакцепторного замісника або подвійного зв'язку зменшує основність аміну, а заміщення атома водню біля атома азоту на алкільний радикал – збільшує.

Як свідчать дані табл. 2, що *цис*-оксіаміни менш основні, ніж відповідні *транс*-сполуки. Це можна пояснити тим, що *цис*-ізомери утворюють міцний внутрішньомолекулярний зв'язок, за рахунок чого зменшується електронна густина на атомі азоту і, відповідно, основність аміну. Отже, за наявності двох ізомерних оксіамінів з невідомою орієнтацією замісників на основі їх значень рК_a можна встановити взаємну орієнтацію оксі- та аміногруп.

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук одержано на спектрометрі Spеcord-80 та UR-20 в таблетках КВг, спектри ПМР – на імпульсному Фур'є-спектрометрі Bruker 100 в розчині ДМСО D₆ відносно ТМС. Кількість сульфоленив визначали за допомогою ГРХ на приладі Хром-42. Довжина колонки 1,2 м, діаметр – 9 мм, газ-носій – гелій, витрата – 43 см³/хв, детектор полум'яноіонізаційний.

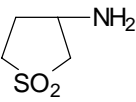
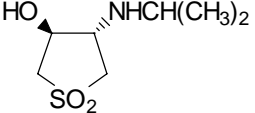
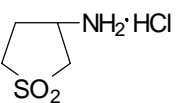
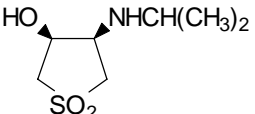
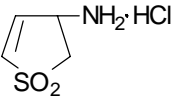
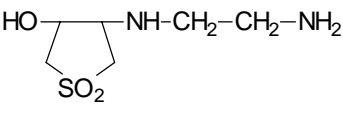
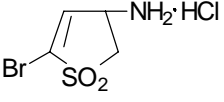
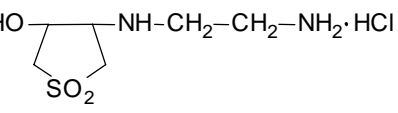
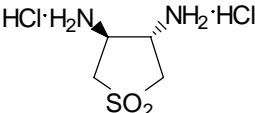
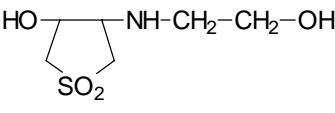
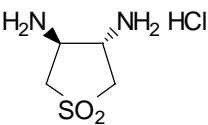
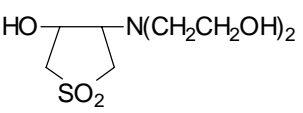
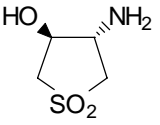
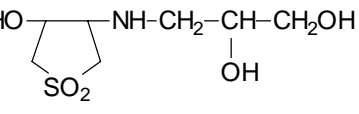
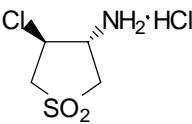
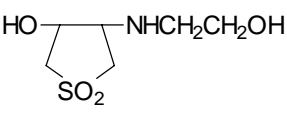
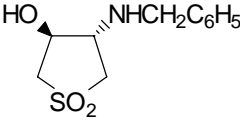
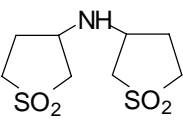
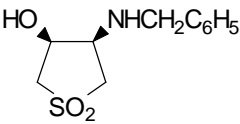
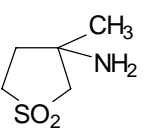
1,1-Діоксотіоланіл-3-(2-аміноетилен)амін (1.19). *Метод А.* Суміш 22,76 г (0,2 моля) 3-тіоленив-1,1-діоксиду, 100 г 58%-го водного розчину етилендіаміну (0,95 моля) в 400 мл води нагрівали 20 год при 80 °С. Випарювали воду і етилендіамін у вакуумі. Одержали 33 г маслоподібної речовини. Вихід – 97 %.

1,1-Діоксотіоланіл-3-(2-аміноетилен)амін (1.19). *Метод Б.* До суміші 198 г (3,3 моля) етилендіаміну і 35 мл води, нагрітої до 80 °С, додали 78 г (0,66 моля) сульфоленив-3, перемішували 10 год. Воду і надлишок етилендіаміну випарювали у вакуумі. Одержали 116 г 1.19 у вигляді масла. Вихід – 98 %.

1,1-Діоксотіоланіл-3-(2-аміноетилен)амін гідрохлорид (1.19 · 2HCl). *Метод А.* В 100 мл метанольного розчину 10 г (0,056 моля) сполуки 1.19 борбатували газоподібний хлористий водень. Одержали осад 12,37 г речовини 1.19 · 2HCl. Вихід – 88 %. *t*_{пл} – 228–238 °С розкладом. Знайдено, %: С – 28,7; Cl – 27,8; N – 11,15; S – 12,8; C₆H₁₆Cl₂N₂O₂S. Обчислено, %: С – 28,7; Cl – 28,2; N – 11,15; S – 12,7.

1,1-Діоксотіоланіл-3-(2-аміноетилен)амін гідрохлорид (1.19 · 2HCl). *Метод Б.* До 96 г (0,53 моля) аміну 1.19 додали 70 мл 35%-ї HCl. Надлишок кислоти випарювали у вакуумі, осад промивали ацетоном. Одержали 110 г солі 1.19 · 2HCl. Вихід – 83 %. *t*_{пл} – 228–230 °С.

Таблиця 2. Значення рК_a азотпохідних сульфанолю

Сполука	Номер сполуки	Титрант	рК _a	Сполука	Номер сполуки	Титрант	рК _a
	1.1	HCl	6,80		1.44	HCl	6,60
	1.35	NaOH	6,70		1.45	HCl	6,35
	1.36	NaOH	5,95		1.29	HCl	9,50
	1.37	NaOH	5,45		1.46	HCl	6,25
	1.38	NaOH	2,70		1.30	HCl	5,80
	1.39	NaOH	6,20		1.31	HCl	7,30
	1.40	HCl	6,30		1.32	HCl	6,00
	1.41	NaOH	5,10		1.20	HCl	6,25
	1.42	HCl	5,60		1.60	HCl	3,25
	1.43	HCl	5,25		1.12	HCl	6,55

Для NH₄OH титрант HCl рК_a = 9,24 [42].

Сульфоланіл-3-(2-оксіетилен)амін (1.20). До розчину 182 г (3 моля) моноетаноламіну в 180 мл води, нагрітого до 95 °С, за 45 хв додали 86 г (0,73 моля) сульфолану-3 і витримали 5 год. Воду і надлишок моноетаноламіну випарювали у вакуумі. Одержали 134,3 г маслоподібної речовини, яка при зберіганні кристалізується. Вміст аміну, визначений титруванням 0,1N HCl, становив 98 %. Вихід – 94%. $t_{пл}$ – 45–48 °С.

Сульфоланіл-3-(2-оксіетилен)амін гідрохлорид (1.20 · HCl). До розчину 5,23 г 1.20 у 50 мл води додавали 3 мл 35%-ї HCl. Воду випарювали у вакуумі. Осад промивали ацетоном. Одержали 6,13 г солі. Вихід 98 %. $t_{пл}$ 114–116 °С. Знайдено, %: С – 33,29; Cl – 16,40; N – 6,52; S – 14,58; $C_6H_{14}ClNO_3S$. Обчислено, %: С – 33,40; Cl – 16,43; N – 6,49; S – 14,86.

Сульфоланіл-3-метиламін (1.21). Суміш 1,8 кг (15,25 моля) 1.3, 2,55 кг (82 моля) метиламіну (7,5 л водного метиламіну, що містить 0,34 г/мл метиламіну) нагрівали в автоклаві при 85 °С 5 год при 5–6 атм. Воду і метиламін випарювали у вакуумі. Одержали 2,2 кг продукту, який містить > 99 % цільового аміну. Вихід – 98 %. За даними ГРХ, сульфолану-3 і сульфолану-2 в продукті реакції не виявлено.

Сульфоланіл-3-диметиламін (1.22). Суміш 136 г (1,15 моля) сульфолану-3, 104 г (2,3 моля) (400 мл 26%-го водного розчину) диметиламіну нагрівали в автоклаві 20 год при 85 °С. Воду випарювали у вакуумі. Одержали 181,5 г аміну. Вихід – 96 %.

Сульфоланіл-3-диметиламін гідрохлорид (1.22 · HCl). До розчину 87 г (0,53 моля) сульфолану-3-диметиламіну додавали 60 мл 35%-ї HCl, випарювали у вакуумі, залишок промивали ацетоном. Одержали 98 г солі. Вихід – 93 %. $t_{пл}$ – 208–210 °С.

Загальна методика синтезу. 3-метил-3-аміносульфолану (1.12), 3-метилсульфоланіл-3-метиламіну (1.23), 3-метилсульфоланіл-3-аліламіну (1.25). Суміш 13,2 г (0,1 моля) сульфолану-3, 100 мл 25%-го водного розчину відповідного аміну або аміаку, 0,2 г (0,0035 моля) оксиду кальцію нагрівали в автоклаві при 65 °С протягом 100 год. Після охолодження обробляли активованим вугіллям і фільтрували, воду і надлишок аміну випарювали у вакуумі водострумневого насосу при температурі 50–60 °С. Залишок розчиняли у 20 мл води і добавляли розчин HCl до рН 4–4,5. Воду випарювали у вакуумі. Залишок промивали хлороформом або ацетоном і обробляли розчином 28,6 г (0,1 моля) десятиводного карбонату натрію у 150 мл води. Фільтрат екстрагували хлороформом, екстракт висушували над безводним сульфатом натрію. Хлороформ випарювали при пониженому тиску. Отримали маслоподібні продукти, із яких 3-метилсульфоланіл-3-аліламін не кристалізувався, а 3-метилсульфоланіл-3-амін і 3-метилсульфоланіл-3-метиламін при зберіганні поступово кристалізували.

3-Метилсульфоланіл-3-аліламін гідрохлорид

(1.25 · HCl). До 4,44 г (0,025 моля) аміну 1.25 в 10 мл води додавали розчин HCl до кислої реакції, воду випарювали у вакуумі, залишок промивали ацетоном. Одержали 3,6 г солі. Вихід – 54 %. $t_{пл}$ – 209 °С (розкл).

3-Метил-3-(2-оксіетиламіно)сульфолан (1.24). Суміш 13,2 г (0,1 моля) 3-метилсульфолану-3, 30,5 мл (0,5 моля) етаноламіну, 0,2 г (0,0035 моля) оксиду кальцію у 100 мл води перемішували 100 год при 60–70 °С, охолоджували до 20–25 °С, обробляли активованим вугіллям, у вакуумі (133 Па) випарювали воду і надлишок етаноламіну. Залишок розчиняли у 50 мл води і добавляли HCl до рН 4–4,5. Воду випарювали у вакуумі. Осад промивали ацетоном чи хлороформом і обробляли розчином 28,6 г (0,1 моля) десятиводного карбонату натрію у 150 мл води з активованим вугіллям, фільтрували і воду випарювали у вакуумі. Залишок екстрагували діоксаном, діоксановий розчин сушили над сульфатом натрію, фільтрували, діоксан випарювали у вакуумі. Одержали маслянисту речовину. Вихід – 65 %.

3-Метилсульфоланіл-3-бензиламін гідрохлорид (1.26). Суміш 26,4 г (0,2 моля) 3-метилсульфолану-3, 107 г (1 моль) бензиламіну, 0,4 г (0,007 моля) оксиду кальцію у 200 мл води перемішували при 60 °С протягом 100 год. Відділяли органічний шар, обробляли активованим вугіллям і тричі промивали водою по 100 мл при 0–5 °С. Залишок розчиняли в пропанолі-2 і додавали концентровану HCl до рН 4. Осад відокремлювали. Вихід – 13,5 %.

Ди-(1,1-діоксотіоланіл-3)амін (1.6). Суміш 118 г (1 моль) 2-тіолан-1,1-діоксиду, 212 г (1,5 моля) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду в 200 мл води кип'ятили 100 год. Осад 230 г 1.6 відділили. Вихід – 91%. $t_{пл}$ – 131–132 °С. Знайдено, %: N – 5,38; S – 25,49; $C_8H_{15}NO_4S_2$. Обчислено, %: N – 5,52; S – 25,31.

Ди-(1,1-діоксотіоланіл-3)амін гідрохлорид (1.6 · HCl). До 25,3 г (0,1 моля) дисульфоланіл-3-аміну в 100 мл води додавали HCl до кислої реакції. Воду випарювали у вакуумі. Одержали 25 г речовини 1.6 · HCl. Вихід – 86 %. $t_{пл}$ – 263 °С з розкладом. Знайдено, %: N – 5,00; S – 22,12; $C_8H_{16}ClNO_4S_2$. Обчислено, %: N – 4,83; S – 22,12.

3-Піперидилсульфолан (1.27). До 20 г (0,17 моля) сульфолану-2 у 90 мл води додавали 16,36 г (0,19 моля) піперидину. Температура суміші спонтанно піднімалася з 20 до 40 °С. Суміш 30 хв. нагрівали при температурі 60 °С. Воду і надлишок піперидину випарювали у вакуумі. Одержали 34,4 г аміну. Вихід – 100%. $t_{пл}$ – .

3-Піперидилсульфолан гідрохлорид (1.27 · HCl). До 34,4 г (0,17 моля) сполуки 1.27 у 100 мл води додавали розчин HCl до кислого середовища. Воду випарювали у вакуумі. Залишок промивали ацетоном. Одержали 35 г солі. Вихід – 86 %. $t_{пл}$ – 223–224 °С. $t_{пл}$ – 218–219 °С [].

3-Окси-4-(2-аміноетилен)аміноссульфолан (1.29).

До розчину 60 г (1 моль) етилендіаміну в 30 мл води додавали 27 г (0,2 моля) 3,4-епоксісульфолану. Температура спонтанно підвищувалася з 25 до 40 °С. Перемішували 20 год при 20–25 °С. Надлишок етилендіаміну випарювали у вакуумі. Одержали 37,2 г продукту з вмістом цільового оксидіаміну 97,5 %. Вихід – 93 %.

3-Оксі-4-(2-аміноетилен)аміноссульфолан дигідрохлорид (1.29 · НСІ). До 6,58 г (0,034 моля) 3-оксі-4-(2-аміноетилен)аміноссульфолану в 50 мл води додавали розчин НСІ до кислої реакції. Воду випарювали у вакуумі. Залишок промивали ацетоном. Отримали 7,3 г білого осаду солі. Вихід – 80 %. $t_{пл}$ – 190–200 °С (з розкладом).

3-Оксі-4-(2-гідроксіетилен)аміноссульфолан (1.30). До розчину 122 г (2 моля) моноетаноламіну в 15 мл води і 35 мл 2-пропанолу, нагрітому до 75 °С, додавали протягом 1 год 90 г (0,67 моля) 3,4-епоксісульфолану. Температура спонтанно підвищувалась до 85 °С. Суміш нагрівали 15 год при 80 °С. Воду і етаноламін випарювали у вакуумі. Одержали 130 г маслянистої рідини з 95 %-м вмістом цільової речовини.

3-Оксі-4-(2-гідроксіетилен)аміноссульфолан гідрохлорид (1.30 · НСІ). До 40 г (0,21 моля) аміну 1,30 додавали розчин НСІ до кислого середовища, воду випарювали у вакуумі, залишок промивали ацетоном. Одержали 40 г солі. Вихід – 82 %. $t_{пл}$ – 147–150 °С. Знайдено, %: С – 31,27; Cl – 15,23; S – 13,72; $C_6H_{14}ClNO_4S$. Обчислено: С – 31,10; Cl – 15,30; S – 13,83.

3-Оксі-4[ди(2-ідроксіетилен)]аміноссульфолан (1.31). До розчину 58 г (0,55 моля) діетаноламіну в 150 мл води, нагрітому до 80 °С, додавали 73 г (0,544 моля) 3,4-епоксісульфолана і перемішували при цій температурі 12 год. Воду і діетаноламін випарювали у вакуумі. Одержали 122,6 г маслянистої рідини з вмістом основної речовини 98 %. Вихід – 95 %.

3-Оксі-4[ди(2-ідроксіетилен)]аміноссульфолан гідрохлорид (1.31 · НСІ). До 5,5 г (0,023 моля) оксіаміну 1.31 в 25 мл води додавали 3 мл 35 %-го розчину НСІ. Воду випарювали у вакуумі. Залишок тричі промивали ацетоном. Одержали 6,18 г маслянистої рідини. Вихід – 97%.

Сульфоланіл-3-(2,3-діоксіпропіл-1)амін (1.32). До розчину 90 г (0,66 моля) 3-аміноссульфолану в 150 мл води при 70 °С додавали по краплям за 2 год розчин 49,3 г (0,66 моля) гліцидолу в 100 мл 2-пропанолу. Нагрівали 11 год при 70 °С. У вакуумі випарювали воду. Одержали 130,89 г маслянистої рідини. Вихід – 94%. Знайдено, %: N – 6,51; S – 15,43; $C_7H_{15}NO_4S$. Обчислено, %: N – 6,69; S – 15,32.

Сульфоланіл-3-(2,3-діоксіпропіл-1)амін гідрохлорид (1.32 · НСІ). До розчину 4,36 г (0,02 моля) аміну 1.32 в 50 мл води додавали 2 мл 35 %-ї НСІ, утворювався осад 4,2 г. $t_{пл}$ – 143–144 °С. Знайдено: С –

34,15; Cl – 14,30; S – 13,00; $C_7H_{16}ClNO_4S$. Обчислено: С – 34,21; Cl – 14,42; S – 13,04.

3,4-Ди(диметиламіно)сульфолан (1.34). До 59,85 г (1,33 моля), 200 мл 30 %-го водного розчину диметиламіну додавали 27,8 г (0,1 моля) 3,4-дибромсульфолану. Суміш нагрівали 1 год при 50 °С. Екстрагували (4 x 50 мл) хлороформом. Хлороформний екстракт висушували над хлористим кальцієм і випарювали у вакуумі при кімнатній температурі до постійної маси. Одержали 20,2 г 1.34. Вихід – 98 %. $t_{пл}$ – 62–63,5 °С.

3-Оксі-4-аміноссульфолан гідрохлорид (1.40 · НСІ). До 3,78 г (0,025 моля) 3-оксі-4-аміноссульфолану в 10 мл води додали 3 мл 35 %-ї НСІ, воду випарювали у вакуумі при температурі < 50 °С. Осад промивали ацетоном. Одержали 4,2 г солі. Вихід – 90 %. $t_{пл}$ – 249–250 °С. Знайдено, %: Cl – 18,69; S – 17,20; $C_4H_{10}ClNO_3S$. Обчислено, %: Cl – 18,89; S – 17,08.

Література

1. Matthews H., Strangle M., Pat. 236386 German, 1910. *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, I, 829–835.
2. Matthews H., Strangle M., Pat. 6897 British, 18.03. 1914. *Ibid.*
3. Matthews H., Strangle M. Pat. 5073 British, 1.04. 1915. *Ibid.*
4. Matthews H., Strangle M. Pat. 5074 British, 1.04. 1915. *Ibid.*
5. Matthews H., Strangle M., *Proc. K. Acad. Witsensch. Amsterdam*, 1914, 17, 585, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, I, 829–835.
6. Ostromislenski R., *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1915, 47, 1983. Matthews H., Strangle M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, I, 829–835.
7. Грушкевич-Грохимовский Е., *Журн. Рус. Физ.-хим. О.*, 1916, 48, (4), 880–894.
8. Pat. 506839 Німеччина, кл. 120 23/03, Publ. 13.07.1929.
9. Carpmael A. I. G., Pat., 489974, 430043, Великобритания, Publ. 8.08.1938. *Chem. Abstr.*, 1939, 33, 644.
10. Delfs D., Werk I. G., Pat. 2219006 USA, Заявл. в Німеччині 22.01.1937, в США Publ. 22.10.1940. *Ibid.*, 1941, 35, 1902.
11. Delfs D., Werk I. G., Pat. 2291798 USA, Заявл. в Німеччині 22.01.1937, в США 25.09.1940, Publ. 04.08. 1942. *Ibid.* 1943, 37, 778.
12. Delfs D., Pat. 2360860 USA, Publ. 24.10.1944.
13. Morris C., Snider A. V., Pat. 2461341 USA, Publ. 8.02.1949. *Chem. Abstr.*, 1949, 43, 3851a.
14. Morris R. C., Snide A. V., Pat. 2530070 USA, Publ. 14.11. 1950. *Chem. Abstr.*, 1951, 45, 2983b.
15. Mahan J., Fauske S. C., Pat. 2610192 USA, Publ. 09.09.1952.
16. Newey H. A., Pat. 3041352 USA, Publ. 26.06. 1962.
17. Faith H. E., Pat. 3183246 USA, Publ. 11.05.1965.

18. Argyle C. S., Reed R. A., Pat. 3196163 USA, Publ. 20.06.1965.
19. Faith H. E., Pat. 3197482 USA, Publ. 27.07.1965.
20. Fritz H. E., Yunik R. P., Pat. 3306912 USA. Publ. 28.02.1967.
21. Cobb R. L., Pat. 3357996 США, Publ. 12.12.1967.
22. Leffler M. T., Krueger W. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, (1), 370.
23. Безменова Т. Э., Дульнев П. Г., А.с. 340661 СССР. *Бюл. изобретений*, 1972, (18), 73. А.с. 371232 СССР Там же, 1973, (12), 74.
24. Безменова Т. Э., Дульнев П. Г. *Химия гетероцикл. соединений*, 1972, (9), 1193–1195.
25. Безменова Т. Э., Дульнев П. Г., *Доп. АН УРСР*, 1972, 34, (1), 45–47.
26. Безменова Т. Э., *Химия тиолен-1,1-диоксидов*, Киев, Наук. думка, 1981.
27. Argyle C. S., Goadby S. C., *J. Chem. Soc.*, 1967, (10), 2156–2170.
28. Пархоменко П. И., Белокур В. П., Рыбакова М. В., Слущкий В. И. и др., *Журн. прикл. химии*, 1988, **61**, (4), 862–865.
29. Безменова Т. Э., Матяш Л. П., Безменов А. Я., *Химия гетероцикл. соединений*, 1972, (10), 1351–1352.
30. Роженко А. Б., Сидоренко В. М., Шкарапута Л. Н., Пархоменко П. И. и др., *Нефтехимия и нефтепереработка*, 1993, (45), 40–43.
31. Пархоменко П. И., Безменова Т. Э., Черепенко Т. И. и др., А.с. 566452 СССР, *Открытия. Изобретения*, 1981, (15), 286.
32. Борейко В. К., Безменова Т. Э., Пархоменко П.И. и др., *Химия в сельск. хоз-ве*, 1984, (8), 27–28.
33. Безменова Т. Э., Бондарева Л. А., Борисенко В. П.и др., А.с.835394 СССР, *Открытия. Изобретения*, 1981, (21), 16.
34. Пархоменко П. И., *Реактивы и особо чистые вещества. Методы получения реактивов и особо чистых веществ*, Москва, НИТЕХим., 1974, Вып.2, (28), 5-7.
35. Fenysa J. G. E., Pera J. D., Pat. 4181806 USA, Publ. 04.01.1980.
36. Loev V., *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, (11), 4394–4399.
37. Brice L., Chang M., Smith J., Sullivan S., *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, (9), 2814–2819.
38. Безменова Т. Э., Турянчик И. Г., А.с. 215232 СССР, *Открытия. Изобретения*, 1968, (13), 22.
39. Downes & Robbins, Пат. 880896 Великобрит., Publ. 25.10.1961.
40. J.A.Kemp & CO, Пат. 975285 Великобрит., Publ. 11.11.1964.
41. N. Mitchel. Carbid Corporation., Пат., 4057390 USA, Publ. 08.11.1977.
42. Альберт А., Сержант Е., *Константы ионизации кислот и оснований*, Москва; Ленинград, Химия, 1964.
43. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*, Москва, Химия, 1971.

Надійшла до редакції 31 січня 2000 р.

Взаємодія сульфоленов і сульфоланов з амінами

П. І. Пархоменко

*Інститут біоорганічної хімії і нефтехімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, ул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Приведены обобщенные результаты синтеза алкиламинов 1,1-диоксотиолонового ряда. Исследовано взаимодействие 3-тиолен-1,1-диоксида и 3-метил-3-тиолен-1,1-диоксида с аммиаком, этилендиамином, моноэтанололамином, метиламином, диметиламином, аллиламином и бензиламином; 2-тиолен-1,1-диоксида с 3-аминсульфоланом и пиперидином; 3,4-эпоксисульфолана с этилендиамином, этаноламином и диэтанололамином; 3-аминосульфолана с глицидом; 3,4-дибромсульфолана с диметиламином. Синтезированы амины, оксиамины и их гидрохлориды. Методом полунейтрализации определены рКа аминосульфоланов

Interaction of sulfolenes and sulfolanes with amines

P. I. Parkhomenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kiev, 02094, Ukraine; Fax: (044) 573-25-52*

The survey is on the synthesis of alkylamines of 1,1-dioxythiolane. Interaction of 3-sulfolene and 3-methyl-3-sulfolene with ammonia, ethylenediamine, ethanolamine, methylamine, dimethylamine, allylamine and benzylamine; of 2-sulfolene with 3-aminosulfolene and piperidine; 3,4-epoxysulfolene with ethylenediamine, ethanolamine and diethanolamine; 3-aminosulfolane with glycidol; 3,4-dibromsulfolane with dimethylamine have been investigated. A number of new amines, oxyamines and their hydrochlorides have been synthesized. The constants of dissociation of aminosulfolanes have been determined.

Впровадження інноваційних процесів у нафтопереробну промисловість України

М. М. Дец

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул.Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Пропонується впровадження на заводах України процесів алкілування та ізомеризації з метою одержання високооктанових компонентів бензинів, каталітичного крекінгу мазуту, модернізації установок каталітичного крекінгу і риформінгу, будівництва процесів нафтохімії, виробництво екологічних мастильних матеріалів на базі олій рослинного походження.

Для того щоб українська нафтопереробна промисловість була конкурентоздатною із зарубіжною, необхідно в першу чергу збільшити глибину переробки нафти до 80 % і вище.

Слід зазначити, що не кожний поглиблюючий процес може привести до пониження собівартості й підвищення якості (що дуже важливо) товарних нафтопродуктів.

Тільки впровадження найбільш прогресивних процесів може підвищити конкурентоздатність нафтопереробних заводів (НПЗ) [1].

Раніше [2–4] були виділені процеси, які доцільно впроваджувати у найближчий час на вітчизняних нафтопереробних заводах. Сюди належать не тільки нові процеси, що слід заново створити, а й ті, які можна з відносно невеликими затратами модернізувати.

У разі модернізації вітчизняних НПЗ є два шляхи. Перший – найбільш легкий і надійний – це закупка за кордоном нових прогресивних процесів і модернізація старих за участю спеціалістів провідних фірм. Але такий підхід коштуватиме відносно дорого. Враховуючи нестачу коштів, для України він не зовсім перспективний. Другий – використання своїх можливостей (вітчизняних науковців, проєктантів, інженерів заводів, потужностей машинобудівних заводів тощо) під час створення нових процесів і модернізації старих. Цей шлях значно дешевший і ним доцільно йти насамперед при модернізації старих процесів.

Перед тим як приймати рішення щодо реконструкції та будівництва установок і цехів, необхідно максимально використати значний науковий потенціал України. Проблеми доцільно обговорювати на нарадах фахівців науково-дослідних і навчальних інститутів галузі, проєктантів, інженерів заводів. Після прийняття відповідних рішень (нехай і попередніх) слід організувати зустрічі (наради, консультації) наших спеціалістів з представниками зарубіжних фірм.

Пропозиції фірми (без належного і детального їх обговорення фахівцями України) можуть добре вписуватися в окремо взятий завод чи цех, але не завжди відповідатимуть державній або галузевій політиці щодо технології і глибини переробки нафти, асортименту

продукції та обсягів її виробництва. Можливі також варіанти, коли фірми нав'язуватимуть нам не зовсім сучасні процеси. Грамотний вибір і закупка найсучасніших і найраціональніших процесів у зарубіжних фірм набувають великого значення.

У нафтопереробці на відміну від машинобудівних і металургійних підприємств значно легше модернізувати старі виробництва (установки, цехи) до рівня найсучасніших. Часто це вдається зробити заміною основних апаратів (реакторів, мішалок та ін.) на більш модернізовані нові або застосуванням ефективніших каталізаторів чи реагентів. Так, на установках електрознесення і зневоднення (ЕЛОУ) найефективнішим є застосування нових ефективних деемульгаторів для конкретних нафт і оптимізація схем електрознесення.

На вітчизняних установках атмосферно-вакуумної перегонки доцільно збільшити відбір вакуумного газойлю (на 25–30 %) поглибленням вакууму в колонах і застосуванням нових типів тарілок.

Звуження фракційного складу масляних дистилатів надасть суттєві технологічні і економічні переваги подальшої переробки дистилатної сировини при селективному очищенні і гідрогенізаційних процесах. Крім цього переробка дистилатів вузького фракційного складу дозволить виробляти рідкі мастила з кращими показниками температури спалаху і випаровування.

На існуючих установках каталітичного крекінгу вакуумного газойлю доцільно провести відповідні роботи з їх модернізації та використанням найефективніших зарубіжних [5, 6] каталізаторів (ультрастабільні цеоліти з вмістом рідкоземельних металів до 8–10 %). Сировина для таких реконструйованих установок, які працюватимуть на вищезазначених каталізаторах, вимагає попереднього гідроочищення.

Доцільно також закупити процес каталітичного крекінгу для переробки гідроочищеного мазуту.

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (ІБОНХ) розроблено відносно дешеві високо-ефективні цеолітні каталізатори каталітичного крекінгу на основі просянівського каоліну. Необхідно прискорити випробування цих каталізаторів на промислових установках крекінгу.

На сьогодні на НПЗ України експлуатується ряд установок каталітичного риформінгу. На них за останні роки стали застосовувати нові зарубіжні каталізатори, що спричинило значне зменшення в бензинах ароматичних вуглеводнів (одне з важливих рішень екологічної і технічної проблем) і підвищення ізопарафінів. Застосування таких каталізаторів дало можливість виробляти високооктанові бензини без застосування екологічно шкідливого тетраетилсвинцю.

Провідні зарубіжні фірми як сировину риформінгу використовують також продукти вторинного походження (бензинові фракції з установок коксування, крекінгу тощо). На українських НПЗ з метою збільшення виробництва високооктанових бензинів так само необхідно використовувати сировину вторинного походження.

При виробництві бензинів А-95 і А-98 є велика потреба в алкілаті – продукті алкілування олефінів (бутенів) з ізопарафінами (ізобутаном) з утворенням високооктанових ізопарафінів.

На Кременчуцькому або Лисичанському НПЗ доцільно побудувати установки алкілування з використанням сировини – олефінів і ізопарафінів з установок каталітичного крекінгу і застосуванням ефективних цеолітних каталізаторів, розроблених в БОНХ НАН України.

При виробництві високооктанових бензинів А-95 і А-98 є потреба у низьковипаючих ізопарафінових вуглеводнях (до 70 °С). На сучасних установках ізомеризації використовують біфункціональні каталізатори, що містять платину або паладій на кислому носії. Сировину на таких установках піддають гідроочистці на алюмо-кобальт-молібденових каталізаторах. Низьковипаючі прямогонні бензини – найкраща сировина для такого процесу ізомеризації.

Є потреба в будівництві на українських НПЗ установок ізомеризації такого типу.

На Заході під час виробництва високооктанових бензинів досить широко застосовується метил-трет-бутиловий ефір, який одержують з доступної сировини – метанолу і олефіну (бутиламілену); у світі виробляється близько 15 млн т цього продукту.

Нині в Україні слід орієнтуватися на виробництво високооктанових компонентів алкілування та ізомеризації; тому що останні значно дешевші від метил-трет-бутилового ефіру.

У нашій країні дуже слабо розвинута нафтохімія.

На базі нижчих олефінів нафтопереробки (етилен, пропилен, бутилени, стирол) доцільно організувати виробництва продуктів нафтохімії: спиртів, оксидів, етиленгліколю, альдегідів, кетонів, фенолу, ацетону, олігомерів етилену і пропилену, неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) та ін.

Виробництво продуктів нафтохімічного синтезу дає на порядок більші прибутки, ніж виробництво палив.

Гідратацією етилену, пропилену, бутиленів (у присутності кислотних і цеолітних каталізаторів) можна одержати етиловий, ізопропиловий, пропиловий, бутілові спирти як цінну сировину для виробництва різноманітних товарних продуктів (пластмас, волокон, ПАР). Окисненням (у присутності каталізаторів) етилену і пропилену можна одержувати важливі для подальшої хімічної переробки оксиди етилену і пропилену. На базі цих оксидів можна виготовляти цілу гаму ПАР (емульгаторів, деемульгаторів тощо).

Доцільно організувати виробництво (ПАР) – основних компонентів миючих засобів.

Традиційними є алкілбензолсульфонати, які виробляються з нафти. Але в останні роки у ФРН набули застосування більш екологічні сульфопохідні метилестерів, які виробляються з рослинних олій (головним чином ріпакової).

В Україні найдоцільнішим є впровадження на сільськогосподарських підприємствах вирощування розроблених методами генної інженерії високоолеїнового ріпаку та високоолеїнового соняшнику та організація виробництва із них великомасштабного виробництва ПАР (для миючих засобів) і екологічних мастильних матеріалів.

Література

1. Степанов А.В., Горюнов В.С., *Ресурсосберегающая технология переработки нефти*, К., Наук. думка, 1993.
2. Дец М.М., *Нефтяная и газовая промышленность*, 1973, (3), 37.
3. Дец М.М., *Там же*, 1997, (5), 42.
4. Дец М.М., *Каталіз и нефтехимия*, 1996 (2), 29.
5. Parkinson G., Jonson E. *Chem. Engineering*. 1989, (9), 30–33, 35–91.
6. Desai P.H., Haseltine R.P., *Oil and Gas J.*, 1989, (43), 68–70.

Надійшла до редакції 31 січня 2000 р.

Внедрение инновационных процессов в нефтеперерабатывающую промышленность Украины

М. М. Дец

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

Предлагается внедрение на заводах Украины процессов алкилирования и изомеризации с целью получения высокооктановых компонентов бензинов, процесса каталитического крекинга мазута, модернизацию установок каталитического крекинга и реформинга, строительство процессов нефтехимии, производство экологически чистых масел на базе масел растительного происхождения.

Installation of innovation oil processing at the plants of Ukraine

M. M. Dets

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

Installation of processing units of alkylation and izomerization at the plants of Ukraine in order to receive high-octane level gasoline components; black mineral oil catalytic cracking process, catalytic cracking and reforming processing unit modernisation; oil conversion processing units construction, production of ecologically pure oil from vegetable oils have been proposed.

Автоматична система реєстрації змін маси та переміщень для вивчення кінетики нестационарної топохімічної реакції, що протікає зі зміною маси твердої фази

А. І. Зеленіна, І. Л. Зайцевський, В. І. Карманов

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Якщо реакція протікає зі зміною маси твердої фази, застосовують гравіметричний метод аналізу, який у разі нестационарних топохімічних реакцій, що швидко протікають, ставить багато проблем. На основі оптичного перетворювача розроблено нову методику автоматичної реєстрації маси та переміщень для вивчення кінетики нестационарної топохімічної реакції і програмне забезпечення роботи комп'ютерної системи досліджень.

Для дослідження кількісних закономірностей фізико-хімічних процесів, що супроводжуються зміною маси твердого реагенту, найчастіше застосовується гравіметричний метод. За допомогою традиційних пружинних карцевих терез Мак-Бена з катетометричним відрахунком показників через складність фіксації зміни маси та часу дослідження початкових стадій процесів, що швидко протікають, провести дуже складно. Вживання імпульсного методу подання реагентів вносить додаткове збудження та неточність в систему і ускладнює подальшу обробку отриманих результатів.

У зв'язку з обмеженням величини наважки, яку кладуть на пружинні терези, та велику неоднорідність зразків гранул для одержання достовірних даних необхідними є проведення великої кількості дослідів в кожному режимі та їх наступна статистична обробка. При цьому дисперсія відтворення результатів є великою. Це завдання можна успішно вирішити, якщо застосовувати чутливий датчик сил, що дозволяє автоматично та безперервно реєструвати хід експерименту за допомогою комп'ютера. Останнім часом все частіше з'являються конструкції, їх перевага є очевидною.

У літературі описано чутливі мікротерези на основі механотронного перетворювача, які дають змогу перетворювати механічні сили на електричні імпульси [1].

Промисловістю розроблені й випускаються електронно-механічні перетворювачі (механотрони) з високоточними електромеханічними параметрами. Відомо використання пристроїв даного типу для визначення невеликих змін лінійних величин. Але застосування цих пристроїв для безпосереднього вимірювання маси завдає великих труднощів. Основною перешкодою під час прямого визначення маси за допомогою механотрона як датчика сил є вузький діапазон вимірюючих зусиль та чутливість до зовнішніх перешкод. Усунути

це можливо, якщо застосовувати компенсаційний спосіб вимірювання маси, який знижує чутливість до зовнішнього впливу. При цьому забезпечується робота механотрона з постійною, близькою до нуля, деформацією механічної системи, що значно підвищує його лінійність, та вводиться електронне демпфірування, яке різко знижує чутливість до зовнішніх вібрацій. Завдяки цьому можна практично виключити обмеження величин наважки, використати датчик переміщень як нульовий вимірювач. Механотрон вигідно поєднується з інтегральними операційними підсилювачами, що дозволяє легко застосувати їх для роботи і введення у комп'ютер вихідного сигналу. Блок-схему механотронного перетворювача наведено у роботі [2].

Раніше [3] при вивченні кінетики реакції хлористого водню з твердою фазою на рівні макета було використано подібну систему вимірювань за допомогою механотронного датчика, показано принципову можливість застосування механотрона для визначення зміни маси твердої фази та проведено дослідження кінетики топохімічної реакції твердих акцептуючих контактів із хлористим воднем [3].

У зв'язку з наявністю великої кількості теоретичних та експериментально виявлених джерел нестабільності механотрона як основи системи автоматичної реєстрації маси зразків для задач хімічної кінетики було визначено альтернативні варіанти механічної частини мікротерезів, а саме: а) системи вимірювання розбалансу мікротерезів; б) системи компенсації розбалансу мікротерезів.

Щодо першої системи (а), то для неї було розглянуто варіанти датчика нульового положення мікротерезів. На основі деференційного трансформатора та оптрона з відкритим каналом.

Перевагами датчика над деференційним трансфор-

матором є висока точність і стабільність характеристик, що, однак, дається ціною його конструктивної складності та складною системою обробки його вихідного сигналу. Крім того, цей трансформатор має обмежений діапазон переміщень, які лінійно реєструються, і може бути схильний до швидкого впливу хімічно активних реагентів, застосованих в експерименті.

Цих недоліків немає у датчика розбалансу на основі оптрона з відкритим каналом. У ньому вимірювання відхилення здійснюється за ступенем перекидання проміння транспарантом спеціальної форми, інтенсивність якого реєструється кремнієвим фотодіодом зі схемою перетворення ток–напруга. Цей датчик має обмежений діапазон реєструємих відхилень, а також високі точність та швидкодію, може працювати в умовах хімічного середовища. Якраз такий датчик і було закладено в розроблену систему мікротерезів. Зібрано та досліджено його макет, на основі отриманих результатів розроблено конструкція дослідного зразка, призначеного для застосування у мікротерезах.

Це стосується другої системи (б), то для неї було вибрано торсійну конструкцію з електродинамічним приводом як найстабільнішу, в якій силові коефіцієнти не залежать від властивостей матеріалу конструкції.

Завдяки вибраним конструктивним рішенням, розроблена система забезпечує точність вимірювання зміни маси не гірше 10^{-4} , що при масі зразка близько 1 сН дає абсолютну помилку 100 мкг і дозволяє проводити високоточне вимірювання динаміки зміни маси зразка в ході топохімічної реакції, або процесів сорбції-десорбції. Блок-схему розробленої системи реєстрації маси наведено на рис.1.

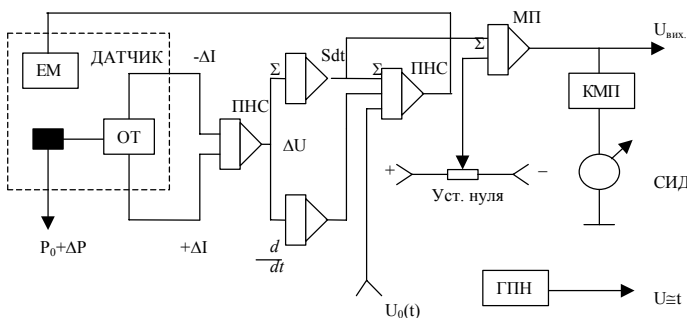


Рис.1. Блок-схема розробленої системи реєстрації маси: ЕМ- електромагнітні ваги, ОТ – оптрон; ПНС- перетворювач струм–напруга, МП – масштабний підсилювач, КМП – двопороговий компаратор

Зразок, занурений у проточний реактор, піднімається до коромисла мікротерезів, яке є частиною електромеханічної системи компенсації розбалансу. На початку досліду проводиться попереднє балансування мікротерезів за допомогою плавно переміщуваної по мікрогвинту противаги, що сприяє розширенню діапазону реєстрації привісу та підвищенню загальної точності вимірювань.

Процес попереднього балансування контролюється за сигналом блока реєстрації розбалансу. У разі досяг-

нення задовільного початкового балансу система повідомляє про можливість початку експерименту.

Під час зміни маси зразка у ході експерименту порушується баланс мікротерезів, що реєструється оптоелектронним блоком і служить вхідним сигналом до блока автоматичної балансування. Завданням блока балансування є встановлення початкового положення коромисла мікротерезів за допомогою електродинамічної системи, яка задає обертовий момент, що компенсує початкове положення коромисла терезів.

Вхідний сигнал електродинамічної системи автоматичної балансування є мірою привісу і служить за вихідний сигнал мікротерезів, що далі поступає на блок попередньої обробки сигналу, пізніше на блок вводу ПЕОМ.

Для застосування у розроблених мікротерезах було вибрано варіант комп'ютерної системи на базі ПЕОМ.

Основою системи є блок датчика, до якого входять оптрон і електромагніт компенсації маси. Маса P_0 , що вимірюється, прикладено до рамки зі струмом, яка перебуває в полі електромагніту маси. Підвіс зразка закріплено на кінці цієї рамки. У робочому стані масу P_0 врівноважено зусиллям електромагніта так, що розбаланс оптоелектронного датчика є нульовим.

Якщо вимірювана маса ΔP_0 перевищує зусилля електромагніта та величину ΔP , це викликає поворот механічної системи оптрона і призводить до розбалансу сигналів опто-електронного датчика, який вимірюється диференціальним перетворювачем струм–напруга (ПНС). З метою ліквідації статичної помилки врівноваження вихідний сигнал ПНС інтегрується, далі подається на вхід ПНС, який керується струмом електромагніта.

Вихідний сигнал інтегратора і струм електромагніта зростають, доки зусилля останнього не компенсує ΔP і розбаланс оптрона не буде знову точно нульовим. Через те, що зусилля електромагніта з постійним магнітом лінійно пов'язане з його струмом, вихідний сигнал зростає пропорційно ΔP .

Крім інтеграла вихідної напруги ПНС на сумуючий вхід ПНС подається його перша похідна. Це забезпечує стійкість системи й ефективне демпфірування зовнішніх коливань.

Напруга зовнішнього управління $U(t)$ також подається на вхід ПНС. З його допомогою задається закон змін маси $P_0(t)$. При цьому вихідний сигнал системи являє собою відхилення, що реєструється від заданої зміни маси.

Зовнішнім сигналом служить лінійно змінювана напруга. Це дозволяє долати лінійні процеси і отримувати інформацію щодо відхилення від лінійності. Можливо моделювання і більш складних функцій.

При калібровці мікротерезів застосовується масштабний підсилювач з регулюючим коефіцієнтом перетворення.

Двухпороговий компаратор керує світлодіодами, які

сигналізують про вихід вимірюваної маси за задані межі.

Калібровка системи проводиться регулюванням резистора у ланцюзі зворотного зв'язку.

При експлуатації системи було вжито заходи щодо ліквідації вібрацій, діючих на датчик. Для цього блок датчика закріпили на масивній основі, встановленій на чотирьох демпфіруючих амортизаторах АД-2.

Застосування оптоелектронного блока автоматичної реєстрації розбалансу мікротерезів, що виникає під впливом зміни маси зразка, дозволяє одержувати інформацію у вигляді електричного сигналу, який дуже зручно можна обробляти за допомогою комп'ютерної системи.

Інтеграція системи забезпечується пакетом прикладних програм по проведенню експериментів з хімічної кінетики, що забезпечують візуалізацію, реєстрацію та необхідну обробку експериментальних даних.

У мікротерезах застосовано комп'ютерну систему на основі ПЕОМ IBM AT 286 з підсистемою збирання та обробки інформації типу ET 1050.

Таким чином, для процесу реєстрації привісу вхідним сигналом служить сигнал розбалансу від оптоелектронного датчика, який вводиться у ПЕОМ через перший канал АЦП плати ET 1050.

Темп виборок цього сигналу задається виходячи зі швидкості перебігу хімічної реакції з таким розрахунком, щоб не втрачалася інформація, але водночас не виникали надто великі обсяги інформаційних файлів. Наприклад, при очікуваному часі перебігу реакції близько 1 с темп виборок програмується 1–2 тис.с, що дасть обсяг файла близько 3–6 кбайт. Другий канал АЦП природно використовувати для вимірювання температури у реакторі. Інші вхідні канали АЦП можуть застосовуватися для вводу аналогових сигналів від датчиків тиску газів-реагентів та ін.

Вихідні канали плати ET 1050 дають змогу виводити одразу три аналогових сигнали. Вони можуть використовуватися для керування двокоординатним самописцем для побудови в ході експерименту поточної залежності час–маса зразка, яка є необробленими вихідними даними експерименту.

У ході експерименту оператор взаємодіє з програмою через інтерфейс користувача, який дозволяє зручно змінювати параметри реєстрації сигналу привісу (початкова маса, темп виробок, масштаб реєстрації, тощо), візуалізувати отриману залежність привісу від часу, зберігати одержані дані у файлі з вибраним ім'ям, візуалізувати та застосовувати як фон для порівняння даних попередніх експериментів і теоретичних залежностей, заданих автоматично.

Оператор у будь який момент може зупинити реєстрацію даних і повторити експерименти від початку. Програмний інтерфейс забезпечує індикацію поточного часу, номерів експерименту та зразка, часу від початку останнього часу вимірювання, температури реактора тощо. Вихідні дані кожного експерименту збері-

гаються у файлах з унікальним ім'ям, яке пропонується при виклику функції запису даних.

За допомогою нової комп'ютерної системи реєстрації зміни маси твердої фази було проведено дослідження кінетики нестационарної топохімічної реакції газ–тверде тіло.

Реакції за участю твердої фази протікають нестационарно, що пов'язано з їх топохімічною природою, тобто з локалізацією реакції на поверхні розділу твердих фаз: вихідної твердої речовини та твердого продукту. Утворення та розвиток поверхні розділення твердих фаз безпосередньо і за рахунок реакції визначає нестационарний характер її розвитку. На початку процесу, коли зародки фази твердого продукту відсутні, швидкість реакції, що спостерігається, дуже мала, але з утворенням зародків і відповідно поверхні розділення твердих фаз вона зростає, проходить через максимальне значення, а потім знижується з перекриванням зростаючих ядер і утворенням суцільного шару твердого продукту. Відповідно інтегральна кінетична крива реакції має S-подібний вигляд.

Провести кінетичний аналіз у цьому випадку можна, тільки маючи значення питомої швидкості реакції, які можливо визначити шляхом аналізу експериментальних даних, одержаних до утворення суцільного шару продукту, що викликає дифузійне гальмування, тобто на початковому етапі протікання реакції.

У загальному випадку швидкість реакції визначається як швидкістю взаємодії, так і інтенсивністю підведення реагуючої речовини та відводу продукту реакції. Таким чином, швидкість реакції є функцією як швидкості хімічної реакції, так і швидкості дифузії газоподібного реагенту через шар твердого продукту реакції[4].

Кількісний опис кінетики взаємодії оснований на принципі безперервного потоку. Більшість топохімічних реакцій є квазістационарними.

Необхідною і достатньою умовою квазістационарності системи послідовних стадій є наявність стадії, швидкість якої набагато менше за швидкість інших стадій, тобто наявність лімітуючої стадії. Практично вивчення кінетики процесу здійснюють в умовах, в яких можна виділити та провести дослідження лімітуючої стадії реакції.

Дослідження кінетики нестационарної реакції газ–тверде тіло проводили на прикладі реакції лужних контактів із хлористим воднем та оксидом сірки при температурах 300–400 °С та 10%-концентрації кислих газів в аргоні, в проточному реакторі.

Виявлено кінетичну зону, в якій відсутній вплив лінійної швидкості зони потоку (W) на максимальне значення швидкості реакції (від значень 3 см за 1 с та вище).

Кінетичні криві реакції лужних контактів із хлористим воднем та оксидом сірки наведено на рис.2.

Вони мають вигляд, типовий для топохімічних реакцій газ–тверде тіло. На початку реакції швидкість ма-

ла, далі вона різко зростає, а потім після досягнення максимального значення різко знижується, поступово наближаючись до мінімальних значень.

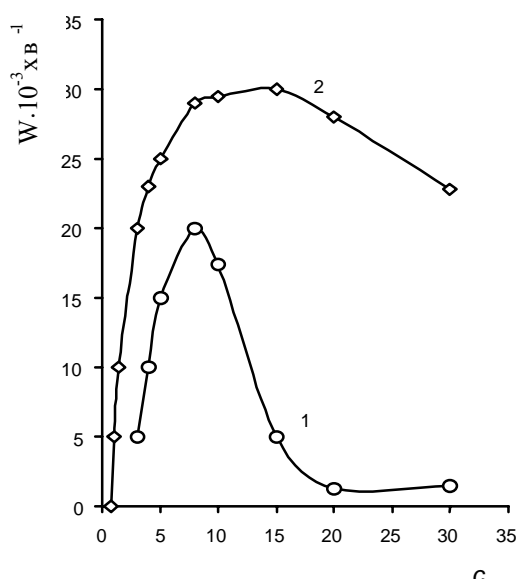


Рис. 2. Кінетичні криві реакції лужних контактів з хлористим воднем та оксидом сірки: 1 – HCl, 2 – SO₂

Отже, за допомогою розробленої нами принципово нової комп'ютерної системи на основі найчутливішого оптоелектронного блока автоматичної реєстрації розбалансу мікротерезів досліджено кінетику нестационарної топохімічної реакції, що супроводжується зміною

маси твердої фази.

Проведено вивчення кінетичних залежностей реакції лужних контактів із хлористим воднем та оксидом сірки, що є основою для створення математичного опису процесу очищення газових викидів від кислих домішок за допомогою акцептуючих контактів, реалізованого на дослідному заводі "Спецелектрометалургія" Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

Література

1. Берлин Г.С., *Приборы и техника эксперимента*, 1970 (6), 5-12.
2. Зайцевский И.Л., Зеленина А.И., Тменов Д.Н., *Там же*, 1979 (5), 254-257.
3. Зайцевский И.Л., Зеленина А.И., Тменов Д.Н., *Кинетика и катализ*, 1983, **24** (5), 1273-1275.
4. Розовский А.Я. *Роль химии поверхности гетерогенных реакций и катализе.* - в кн.: *Химия поверхности окисных катализаторов*, Москва, Наука, 1979.

Надійшла до редакції 9 лютого 2000 р.

Автоматическая система регистрации изменений массы и перемещений для изучения кинетики нестационарной топохимической реакции, протекающей с изменением массы твердой фазы

А. И. Зеленина, И. Л. Зайцевский, В. И. Карманов

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

Реакции с участием твердой фазы протекают не стационарно, что связано с их топохимической природой, а именно с локализацией реакции на поверхности раздела твердых фаз. Для изучения реакций, протекающих с изменением массы твердой фазы, применяют гравиметрический метод анализа, который в случае быстротекущих нестационарных топохимических реакций вызывает много проблем. На основе оптронного преобразователя разработана новая методика автоматической регистрации изменения массы и перемещений для изучения кинетики нестационарной топохимической реакции и программное обеспечение работы компьютерной системы исследований.

Automatic system of mass variation and moving registration used for the study of the non-stationary topochemical reaction accompanied by solid phase mass variation henol

A. I. Zelenina., I. L. Zaitsevsky, V. I. Karmanov

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine; Fax (044) 573-25-52*

Reactions including solid phase are of a non-stationary character due to their topochemical nature, namely, to the localisation of reaction on solid phase boundary. To study the reaction accompanied by solid phase mass variation, a gravimetric analysis method is commonly used which in case of a rapid non-stationary chemical reaction entails a lot of problems. On the basis of optothron transformer new method of automatic mass variation and moving registration for the non-stationary topochemical reaction kinetics study and computer research system software have been developed.

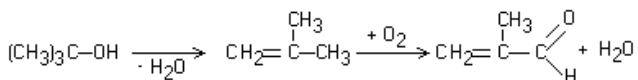
Вплив домішок іонів кальцію на каталітичні властивості залізо-телур-молібденоксидного каталізатора окиснення *трет.*бутанолу в метакролеїн

В. М. Жизневський, К. Мд. Кхан, Е. В. Федевич

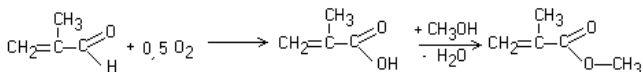
Львівський держаний аграрний університет,
Україна, 29040, Дубляни Львівської обл.; факс: (0322) 79-32-31

Досліджено промотуючу дію іонів кальцію на каталітичні властивості залізо-телур-молібден-оксидного каталізатора окиснення *трет.*бутанолу в метакролеїн. Максимальний вихід цільового продукту – метакролеїну – забезпечує каталізатор, який містить промотор у кількості, що відповідає атомному співвідношенню Ca/Mo = 0,05. В оптимальних умовах (663 К і час контакту 3,33 с) вихід метакролеїну становить 94,5%.

У роботі [1] показано, що залізо-телур-молібден-оксидний (Fe-Te-Mo-O) каталізатор є ефективним в реакції окиснення ізобутилену в метакролеїн (МА). Його можна отримати також із *трет.*бутанолу (ТБС), суміщаючи в одному реакторі реакцію дегідратації спирту в ізобутилен і реакцію окиснення останнього в МА на відповідному каталізаторі за схемою



Відомо, що окисненням МА отримують метакрилолу кислоту, яка є важливим мономером у хімічній промисловості:



Значна частина цієї кислоти витрачається на синтез її ефірів, які використовуються в хімії полімерів. Найпотужнішим є виробництво метилметакрилату, полімеризацією якого отримують так зване органічне скло. При окисненні ТБС на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі одержано гірші результати, ніж при окисненні ізобутилену [2], що пов'язано з утворенням більшої кількості побічних продуктів.

Водночас додавання до цього каталізатора невеликих домішок лужних або лужноземельних елементів значно поліпшує його каталітичні властивості в реакції окиснення ізобутилену в МА [3]. Кращі результати одержано у разі промотування каталізатора лужноземельними елементами [3].

Тому доцільно було дослідити вплив лужноземельних металів на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-каталізатора в реакції перетворення ТБС у МА.

Дану роботу присвячено вивченню впливу іонів кальцію на каталітичні властивості цього контакту із співвідношенням елементів Fe:Te:Mo-O = 1 : 0,85 : 1.

Каталізатори готували змішуванням розчинних речовин цих елементів у воді, використовували Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O (х.ч.); H₂TeO₄ · 2 H₂O (х.ч.); (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (х.ч.); Ca(NO₃)₂ (х.ч.). Для додавання промотору (Ca²⁺) готували його розчин у воді та вносили відповідну кількість цього розчину в розчин інших компонентів. Отриману суміш випаровували при постійному перемішуванні на водяній бані. Сушили при температурі 373–473 К і прожарювали 5 год при 723 К. Одержану масу добре розмелювали, зволожували до пастоподібного стану і формували у вигляді "хробачків", які спочатку сушили на повітрі, а потім піддавали температурній обробці в наведеному вище режимі. Каталізатор подрібнювали до розміру 2–3 мм, засипали у реактор і активували реакційною сумішшю (5% (мол.) ТБС у повітрі) до постійної активності. Отриманий таким чином каталізатор використовували для досліджень у проточному реакторі, який було підключено до газової системи хроматографа. Для повного аналізу продуктів реакції використовували два датчики (катарометр, ПІД) і три колонки: дві – для аналізу газів на катарометрі і одну – рідких продуктів реакції на ПІД. На першій колонці для аналізу газів визначали вміст CO₂ і газоподібних вуглеводнів, на другій – вміст O₂, N₂, CO. Ці колонки працювали при кімнатній температурі. На третій колонці (ПІД), розміщеній у термостаті хроматографа, нагрітого до температури 343 К, визначали суму олефінів C₄, дивініл, МА та рідкі продукти окиснення (оцтовий альдегід, ацетон та ін.), якщо вони були у реакційній суміші.

Результати та обговорення

У табл. 1 наведено значення питомої поверхні досліджуваних каталізаторів до і після активації робочою сумішшю. Бачимо: у разі оброблення каталізатора робочою сумішшю його поверхня суттєво зменшується, що свідчить про значні структурні зміни в процесі відновлюючої реакційної суміші. Результати дослідження промотуючої дії іонів кальцію на

каталітичні властивості досліджуваного каталізатора подано у табл. 2 та на рис. 1, 2.

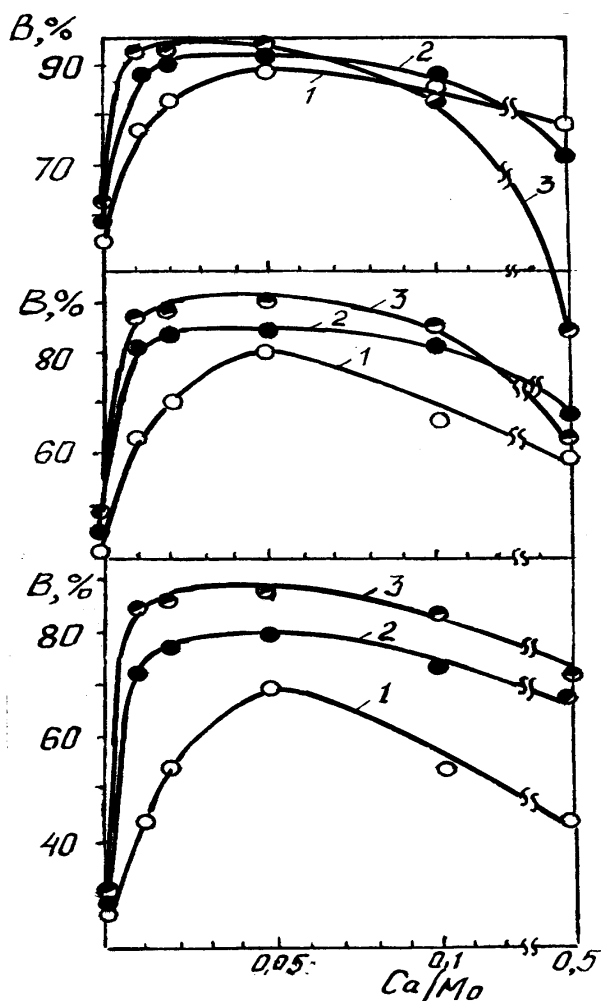


Рис. 1. Вплив вмісту промотуючої домішки кальцію на вихід МА при окисленні ТБС на Fe-Te-Mo-O каталізаторі при 633 (а), 663 (б) і 693 К (в) і різних часах контакту (τ_k): 1 – $\tau_k = 1,25$ с; 2 – 1,82 с; 3 – 3,3 с

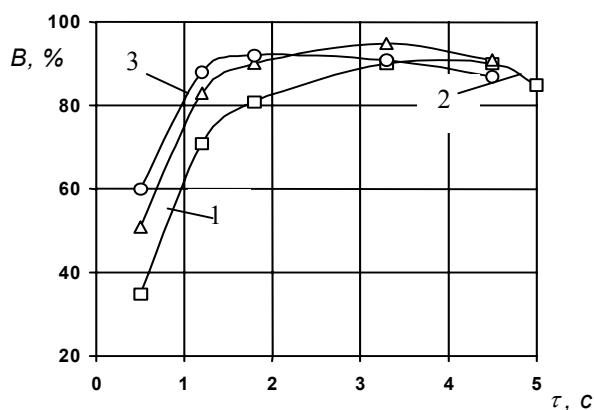


Рис. 2. Вплив часу контактування на вихід МА на оптимальному ($\text{Ca/Mo} = 0,05$) каталізаторі при різних температурах (1 – 633; 2 – 663; 3 – 693 К)

Таблиця 1. Питома поверхня Fe-Te-Mo-O-каталізаторів (Fe: Te:Mo = 1 : 0,85 : 1) промотованих домішками кальцію

Співвідношення атомне Ca/Mo	0,0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5
Питома поверхня каталізатора (до активації), $\text{m}^2/\text{г}$	22,4	8,7	8,20	5,20	7,0	8,2
Питома поверхня каталізатора (після роботи), $\text{m}^2/\text{г}$	0,9	1,2	1,10	0,60	0,7	1,9

У всіх дослідях ТБС зазнавав 100 % -ї конверсії в ізобутилен, який у подальшому підлягав окислювальним перетворенням.

З поданих у табл. 2 результатів видно, що введення до складу досліджуваного каталізатора промотуючої домішки іонів кальцію в кількості, яка відповідає атомному співвідношенню $\text{Ca/Mo} = 0,01$, значно підвищує активність каталізатора і разом з тим різко збільшує селективність утворення МА. Наприклад, як-що на каталізаторі без промотору максимальна селективність (при 633 К і часі контакту 3,3 с) становить 75 %, то за цих самих умов каталізатор, що містить зазначену кількість іонів кальцію, забезпечує 96,2 %-ну селективність утворення МА.

Подальше збільшення вмісту промотору до співвідношення $\text{Ca/Mo} = 0,02$ і $0,05$ підвищує активність. Так, при 633 К і часі контактування 1,25 с каталізатори, які містять промотор у кількостях, що відповідає співвідношенням $\text{Ca/Mo} = 0,01$; 0,02 і 0,05, забезпечують відповідно 49,4; 60,2 і 78,2 % конверсії і C_4H_8 . Збільшення кількості промотору до співвідношення $\text{Ca/Mo} = 0,1$ знижує активність каталізатора, за тих самих умов проведення реакції конверсія ізобутилену знижується до 59,4 %.

Як видно із сукупності поданих у табл. 2 експериментальних даних, зміна вмісту промотору в межах співвідношення $\text{Ca/Mo} = 0,01$ ÷ $0,05$ не справляє значного впливу на селективність утворення цільового продукту реакції – МА. Подальше збільшення вмісту іонів кальцію суттєво знижує селективність його утворення. Таким чином, максимальні активність і селективність утворення МА проявляють каталізатори, що містять промотор в інтервалі співвідношень $\text{Ca/Mo} = 0,02$ ÷ $0,05$.

Найприйнятливішим для оптимізації процесу параметром є вихід цільового продукту, тобто добуток конверсії ізобутилену на селективність утворення МА.

Як видно з рис.1, на якому показано вплив вмісту промотуючих домішок іонів кальцію на вихід цільового продукту при температурі 633; 663 і 693 К, максимальний вихід МА (94,8 %) досягнуто при 663 К на каталізаторі з атомним співвідношенням $\text{Ca/Mo} = 0,05$. Тому можна вважати, що оптимальним для досліджуваної реакції є каталізатор складу $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoCa}_{0,05}\text{O}_x$, де x – кількість атомів кисню, необхідних для насичення валентностей елементів, що входять до складу

катализатора.

Таблиця 2. Вплив домішок кальцію на каталітичні властивості залізо - телур - молібденокисного катализатора в реакції окислення ТБС до МА (реактор проточний; швидкість потоку $V_{п} = 0,55 \text{ см}^3/\text{с}$; 5 % мол. ТБС у повітрі)

Співвідношення Са/Мо (атомне)	Час контакту, с	Температура реакції, К	Конверсія $i\text{-C}_4\text{H}_8$, %	Селективність, %			Вихід МА, %
				МА	CO ₂	CO	
0	1,25	633	81,0	70,1	20,1	10,0	56,8
		663	66,5	70,5	21,2	8,3	46,9
		693	39,0	71,0	19,8	9,2	27,7
	1,82	633	84,2	72,1	18,9	9,0	60,6
		663	69,1	73,0	19,3	7,7	50,4
		693	41,0	71,0	20,0	9,0	29,1
	3,30	633	93,1	71,0	18,8	10,2	64,8
		663	73,2	74,5	16,5	9,0	54,5
		693	42,5	75,0	16,0	9,0	31,9
0,01	1,25	633	84,4	98,0	4,6	2,3	78,6
		663	72,5	94,0	4,0	2,0	68,2
		693	49,4	92,3	5,1	2,6	45,6
	1,82	633	95,1	94,5	3,7	1,8	89,8
		663	89,7	95,8	2,8	1,4	86,0
		693	76,8	95,9	2,7	1,4	73,7
	3,30	633	98,3	95,4	3,1	1,5	93,8
		663	97,3	94,6	2,9	1,5	92,0
		693	91,1	96,2	2,5	1,3	87,6
0,02	1,25	633	92,3	91,6	5,6	2,8	84,6
		663	81,0	93,2	4,5	2,3	75,5
		693	60,2	92,9	4,7	2,4	55,9
	1,82	633	97,5	91,6	5,7	2,7	89,4
		663	94,3	93,8	4,1	2,1	88,5
		693	84,1	94,4	3,7	1,9	79,3
	3,30	633	99,6	92,2	5,2	2,6	91,9
		663	98,7	93,7	4,9	2,4	92,5
		693	94,8	94,4	3,7	1,9	89,5
0,05	1,25	633	95,2	93,3	93,3	4,5	2,2
		663	89,9	94,1	94,1	3,9	2,0
		693	78,2	91,4	91,4	5,7	2,9
	1,82	633	97,7	94,3	94,3	3,8	1,9
		663	94,4	94,6	94,6	3,6	1,8
		693	86,0	94,1	94,1	3,9	2,0
	3,30	633	99,1	94,5	94,5	3,7	1,7
		663	98,8	95,6	95,6	2,9	1,5
		693	92,9	95,7	95,7	2,9	1,4
0,10	1,25	633	91,5	91,2	91,2	5,9	2,9
		663	77,0	91,7	91,7	5,5	2,8
		693	59,4	91,1	91,1	5,9	3,0
	1,82	633	98,8	89,3	99,3	7,1	3,6
		663	94,5	92,0	92,0	5,3	2,7
		693	80,6	93,2	93,2	4,5	2,3
	3,30	633	99,2	85,2	85,2	9,9	4,9
		663	98,8	91,5	91,5	5,7	2,8
		693	91,7	93,4	93,4	4,4	2,2
0,50	1,25	633	94,0	84,2	84,2	10,5	5,3
		663	77,8	84,9	84,9	10,1	5,0
		693	54,4	84,1	84,1	10,6	5,3
	1,82	633	98,5	72,9	72,9	18,1	9,0
		663	90,8	80,0	80,0	13,4	6,6
		693	73,3	86,9	86,9	8,8	4,3

3,30	633	99,1	38,4	38,4	41,1	20,5
	663	97,6	68,0	68,0	21,4	10,7
	693	94,7	74,4	74,4	17,0	8,6

На каталізаторі оптимального складу при температурі 633; 663 і 693 К досліджено вплив часу контакту на перебіг процесу окиснення *трет.*бутанолу. На кривих (рис. 2) залежності виходу метакролеїну від часу контакту спостерігається максимум, який з зниженням температури зсувається в бік більшого часу контакту.

Максимальний вихід цільового продукту (94,5 %) досягається при 663 К і часі контакту 3,3 с. Ці умови слід вважати оптимальними для реалізації досліджуваного процесу.

Встановлено, що домішки катіонів лужних (Li, Na, K) та лужноземельних елементів (Be, Mg, Sr, Ba) також справляють промотуючу дію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O – каталізатора окиснення *трет.*бутанолу в метакролеїн, проте найефективнішими тут є іони кальцію.

Спеціальними дослідженнями встановлено, що $FeTe_{0,85}MoCa_{0,05}O_x$ відзначається високою стабільністю

в роботі [3] і може бути рекомендований до застосування при реалізації досліджуваного процесу.

Література

1. Жизневский В. М. *Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов*. Автореф. дисс. доктора наук.- М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1982. 33 с.
2. Кожарський В. А. *Каталитическое окисление низкомолекулярных стиртов C₁-C₄*. Автореф. дисс. канд. наук. Львов ЛПИ. 1985. 21 с.
3. Двончова Эдита. *Модифицирование катализаторов окисления изобутилена*. Автореф. дисс. канд. наук. Львов ЛПИ. 1988. 17 с.

Надійшло до редакції 8 липня 1999 р.

Влияние примесей ионов кальция на каталитические свойства железо-теллурамибденооксидного катализатора окисления *трет.*бутанола в метакролеин

В. М. Жизневский, К. Мд. Кхан, Е. В. Федевич

*Львовский государственный аграрный университет
Украина, 29040, Дубляны Львовской обл.; факс: (0322)79-32-3*

Изучено промотирующее действие ионов кальция на каталитические свойства железо–теллурамибденооксидного катализатора окисления *трет.*бутанола в метакролеин. Максимальный выход продукта – метакролеина – обеспечивает катализатор, который содержит промотор в количестве, соответствующем атомному соотношению Ca/Mo = 0,05. В оптимальных условиях (663 К и время контакта 3,33 с) выход метакролеина составляет 94,5 %.

The influence of admixtures of calcium and iron on catalytic properties of iron-tellurium-molybdenum-oxides catalyst of *трет.*butanol oxidation into methacrolein

V. M. Zhyznevsky, K. Md. Khan, J. V. Fedevych

*Lviv State Agricultural University,
Lviv-Dubljany, 29040, Ukraine, Fax.: (0322) 793-231*

Promoting action of calcium ions on catalytic properties of the iron–tellurium–molybdenumoxigen catalyst of *трет.*butanol oxidation into methacrolein has been investigated. Maximum yield of the product – methacrolein – provides catalyst containing promoter in amount appropriate to a nuclear ratio Ca/Mo = 0,05. In optimum conditions (663 K and contact time 3,33 sec) the yield of methacrolein achieves 94,5 %.

Исследование и разработка гидридных катализаторов обессеривания углеводородов

А. И. Зеленина, В. А. Дорошенко, Л. Л. Попенко

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

Гидриды на основе Ni-Zr - сплава являются перспективными катализаторами процессов обессеривания углеводородного топлива. Разработана методика и получены лабораторные образцы капсулированных контактов-катализаторов, в которых Ni-Zr-гидрид получен в механически прочную, инертную для водорода и керосина оболочку и при этом сохраняет свои каталитические свойства.

Гидриды на основе Ni-Zr-сплава являются перспективными катализаторами процессов обессеривания углеводородного топлива. На этих катализаторах глубокая степень очистки жидкого топлива от соединений серы достигается в более мягких условиях по сравнению с применяемыми в нефтепереработке традиционными катализаторами гидроочистки. Однако существенным недостатком последних является их саморазрушение в процессе обессеривания, что ведет к увеличению гидродинамического сопротивления слоя гидрида, его потерям вследствие уноса образующегося мелкодисперсного порошка потоком реакционной смеси, к засорению коммуникаций установки пылью. Помимо этого увеличение объема гидридной фазы в процессе сорбции водорода приводит к возникновению дополнительных напряжений на стенки реактора, что может вызвать его деформацию.

Указанные технико-эксплуатационные затруднения препятствуют широкому использованию гидридов в качестве катализаторов гидрообессеривания и требуют создания композиционных материалов, имеющих форму, пригодную для использования в каталитических реакторах, и способных длительное время работать без механического разрушения.

Во многих странах мира ведутся исследования по созданию композиционных материалов для аккумулялирования водорода.

Наиболее распространенными связующими для гидридов являются полимерные материалы (полиэтилен, полипропилен, эфиры целлюлозы, фторопласт и др.) и металлы (медь, никель, железо и др.), их оксиды, соли и прочие синтетические и природные материалы. К преимуществам композиционных материалов с полимерными связующими относятся возможность получения изделий заданной формы, сохраняющих сорбционные свойства, соответствующие чистым гид-

ридам, инертность связующего по отношению к водороду, относительно низкая стоимость связующего.

Возможно также напыление на поверхность листа из синтетических пористых материалов сплавов металлов с последующей обработкой их водородом [1], использование механической смеси порошкообразного гидрида и фторопласта, которой наполняют проницаемые для водорода контейнеры [2]. Присутствие фторопласта предупреждает возникновение в процессе гидрирования большого напряжения на стенки контейнера при увеличении объема.

Предположенные гидрид-полимерные композиции используют как аккумулятор водорода либо для извлечения его из сложных газовых смесей. Однако применение этих материалов для создания катализаторов гидрообессеривания ограничено низкой температурой начала деструкции, набуханием или растворением полимерных связующих в углеводородах.

Композиты получают смешением порошков гидридов и других компонентов с последующим прессованием, прокаткой или сплавлением, но прокатанные образцы имеют более высокую адсорбцию водорода и они более прочные, чем полученные сплавлением.

Чаще всего используют гидриды и порошки марганца, железа, кобальта, никеля, меди, хрома, ванадия, алюминия или сплавы этих металлов.

Однако получение композитов путем смешения гидрида и связующего не исключает возможности уноса из матрицы разрушенных частичек гидрида.

Существующие традиционные подходы создания композиционных материалов не позволяют создать катализаторы, удовлетворяющие промышленным требованиям.

В ИБОНХ НАН Украины разрабатываются гидрид-удерживающие композиционные материалы, имеющие форму, пригодную для использования в каталитических реакторах и способных к длительной работе без

механического разрушения. Для полного исключения потерь гидрида нами предложен способ капсулирования порошкообразного Ni-Zr-сплава в механически прочную, проницаемую для водорода и углеводорода неорганическую оболочку.

Материалы для внешней оболочки подбирали исходя из условий инертности к водороду и углеводородам, с учетом адгезивных свойств, прочности, доступности и стоимости.

Получены капсулированные гидриды, в которых частицы не уносятся через внешнюю оболочку капсулы, в то же время проницаемую для водорода и углеводородов, сохраняющие высокую каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания.

Внешний вид и разрезы образцов, полученных капсулированием, представлены на рис. 1.

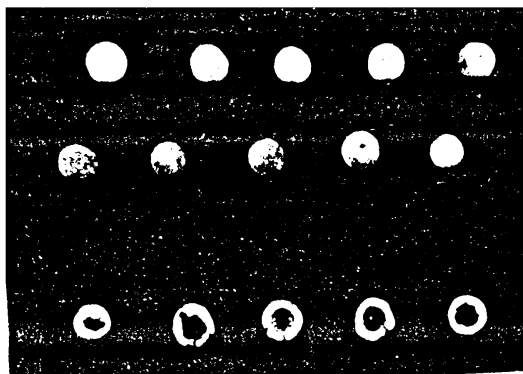


Рис.1. Внешний вид и разрезы образцов, полученных капсулированием: 1 и 2 ряды – целые гранулы после прокаливания, 3 ряд – расколы гранул после прокаливания

Как видно из фото, капсулы имеют сферическую форму, полое ядро, толщина оболочки не превышает 1,0–1,5 мм.

Активность полученных образцов изучали на примере реакции демеркаптанизации и извлечения общей серы из керосиновой фракции. Для исследования применяли керосиновую фракцию (н.к. -180°C , к.к. -311°C) западно-сибирской нефти с 0,0127 % меркаптановой серы и 0,113 % общей серы. Содержание меркаптановой серы определяли потенциометрическим титрованием по ГОСТ 17323-71, общей серы – методом сжигания в лампе по ГОСТ 19212-73.

Активность образцов исследовали в проточном реакторе объемом 100 см^3 , перед началом опыта систему продували водородом. Выход на заданную температуру осуществляли при постоянной подаче водорода в реактор. Продукты реакции отбирали в ловушку через каждый час.

Влияние температуры на степень очистки керосина от меркаптановой серы при разных значениях объем-

ной скорости подачи керосина на Ni-Zr-гидриде приведена в таблице.

Степень очистки керосина от меркаптановой серы при разной температуре. Соотношение керосин : $\text{H}_2 = 1 : 100\text{ м}^3/\text{м}^3$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Степень очистки, %	
	Объемная скорость подачи керосина	
	1 ч^{-1}	4 ч^{-1}
170	–	28,9
220	55,2	35,1
270	66,7	48,4
320	97,7	89,3
370	98,8	91,4
420	98,8	91,9

Из представленных данных видно, что увеличение температуры и объемной скорости подачи керосина вызывают рост степени демеркаптанизации, достигающей 98,8 %.

Зависимость степени очистки керосина от объемной скорости его подачи на Ni-Zr-гидриде показывает, что увеличение объемной скорости способствует значительному снижению степени очистки. Особенно существенно оно при скорости подачи керосина более 4 ч^{-1} . При $V=10\text{ ч}^{-1}$ степень очистки не превышает 10 %.

Влияние соотношения керосин : водород на степень очистки керосина от меркаптановой серы (температура – 320°C , $V_{\text{кер.}} = 4\text{ ч}^{-1}$) представлено ниже:

Соотношение керосин : H_2 , $\text{м}^3/\text{м}^3$	Степень очистки, %
1:20	75,5
1:50	74,3
1:100	89,3
1:150	69,2

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что оптимальными условиями проведения процесса демеркаптанизации на Ni-Zr-гидриде являются: температура $-300\text{--}370^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи керосина – $0,5\text{--}4\text{ ч}^{-1}$, соотношение керосина : $\text{H}_2 = 1 : 100\text{ м}^3/\text{м}^3$.

Важным показателем Ni-Zr-гидрида является стабильность его работы во времени, приведенная на рис.1, при температуре 320°C и соотношении керосина : $\text{H}_2 = 1 : 100\text{ м}^3/\text{м}^3$ в течение 40 ч. работы степень демеркаптанизации снизилась с 89 до 85 %. Изменение соотношения керосин : H_2 до $1 : 20\text{ м}^3/\text{м}^3$ вызывает значительное снижение степени очистки.

Активность Ni-Zr-гидрида после 12 циклов окислительно-восстановительной обработки на степень демеркаптанализации приведена на рис.2.

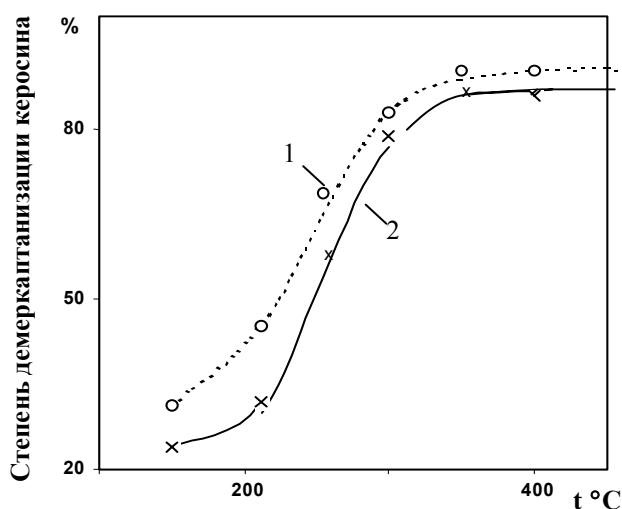


Рис. 2. Активность Ni-Zr-гидрида после 12 циклов окислительно-восстановительной обработки на степень в реакции демеркаптанализации керосина: 1 — исходный гидрид, 2 — гидрид после окислительно-восстановительной обработки

Условия обработки: окислительная стадия: температура — 350 °С, подача воздуха — 170 нсм³/мин,

продолжительность — 4 ч⁻¹; восстановительная стадия: температура — 350 °С, подача водорода 120 нсм³/мин, продолжительность — 4 ч⁻¹.

Таким образом, разработана методика и получены лабораторные образцы капсулированных контактов — катализаторов, в которых Ni-Zr-гидрид помещен в механически прочную, инертную для водорода и керосина оболочку, при этом он сохраняет свои каталитические свойства.

Литература

1. Заявка 63-17201 Япония, МКИ СО1 В 3/00. Листы, поглощающие водород и их изготовление /Дугия Хиротаки (Япония) № 61 — 161670; Заявлено 09.07.86. Оpubл. 25.01.88.

2. Пат. 4600525, США МКИ СО1 В 31/16. Добавки к материалу аккумулирующему водород, которая увеличивает текучесть материала. Baker Nathariel R., Lunch Franblin E. № 400440; Заявлено 21.07.82. Оpubл. 15.07.86.

Поступила в редакцию 8 февраля 2000 г.

Дослідження і розробка гідридних катализаторів знесірчення вуглеводнів

А. І. Зеленина, В. А. Дорошенко, Л. Л. Попенко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044)573-25-52*

Гідриди на основі Ni-Zr сплаває перспективними катализаторами процесів знесірчення вуглеводневих палив. Розроблена методика і одержані лабораторні зразки капсульованих контактів-катализаторів, в яких Ni-Zr гідрид розташовано в механічно міцну, інертну для водню та керосину оболонку і яка при цьому зберігає свої каталітичні властивості.

Hydrocarbon desulphurisation hydride catalyst study and development

A. I. Zelenina., V. A. Doroshenko, L. L. Popenko

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

Hydrides on Ni-Zr alloy base are promising hydrocarbon fuel desulphurisation processes catalysts. Methods of manufacture have been developed and new test specimens of encapsulated contact-catalysts with Ni-Zr hydride placed into a strong shell, inert toward hydrogen and kerosene and at the same time preserving its catalytic properties have been obtained.

Вплив фотохімічної модифікації на старіння компатибілізованих сумішей поліолефінів

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

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

З метою покращення міжфазної адгезії у сумішах на основі ПЕВТ/ПП та ПЕНТ/ПП різного процентного складу було введено компатибілізатори - співполімери етилену з пропіленом. Для цього вимірювались і оцінювались значення модуля Юнга, напруги та деформації розриву, напруги та деформації шийкоутворення. Ефективність фотохімічної модифікації оцінювалася за вмістом гель-фракції та за формою кривих ДСК. Встановлено, що введення компатибілізаторів і наступна фотомодифікація під впливом УФ-опромінення в присутності ініціаторів ксантону або антрахінону та термостабілізатора приводять в основному до покращення механічних характеристик. Причина цього явища, можливо, полягає в пригнічуванні процесу сегрегації, а також реакцій окиснення та деструкції.

За узагальненими даними, у світовому масштабі на виробництво полімерних матеріалів витрачають близько 4 % загальної кількості видобутої нафти. Понад 90 % цього обсягу становлять поліолефіни, а саме: поліетилен, поліпропілен, полібутен. Одним з основних шляхів створення нових полімерних матеріалів для потреб сучасних технологій стало застосування сумішей полімерів [1–3]. Вирішальну роль у забезпеченні комплексу бажаних фізико-механічних характеристик відіграє оптимальна мікрогетерогенна структура утворених матеріалів, яка може бути досягнута шляхом введення так званих компатибілізаторів [2, 4, 5]. Локалізуючись у граничному шарі, вони сприяють кращому диспергуванню і поліпшують міжфазну адгезію.

Звичайним, найпоширенішим типом компатибілізатора для суміші полімерів А і В є кополімер АВ. Можливості сучасного молекулярного дизайну дозволяють використовувати різноманітні кополімери – статистичні, стереоактивні та блок-кополімери. Їх додають в суміш до змішування або утворюють у процесі реакційного змішування [4, 6]. Компатибілізатор стабілізує суміш шляхом розподілу блоків свого ланцюга в різних фазах, здійснюючи таким чином фізичне "прищеплення" фаз.

Для компатибілізації сумішей поліетилен (ПЕ) / поліпропілен (ПП) найчастіше застосовують кополімери етилену та пропілену з різним співвідношенням комономерів і різною послідовністю їх розташування в полімерному ланцюзі. Ці добавки дійсно спроможні значно покращити пластичність сумішей, але водночас вони негативно впливають на їх міцність і знижують модуль еластичності [7, 8]. Одночасно показано, що для підвищення міцності сумішей ПЕ/ПП можна застосувати їх зшивання шляхом утворення сітки хімічних зв'язків, деякі з яких, можливо, перебувають у міжфазній зоні між макромолекулами різних полімерів [9].

У нашому дослідженні було здійснено спробу по-

єднати методи зшивання та компатибілізації сумішей ПЕ/ПП з метою покращення їх механічних властивостей, особливо в умовах старіння при підвищеній температурі. Перспективність застосування методу фотохімічного зшивання сумішей поліолефінів (ПО) ґрунтується на деяких його перевагах порівняно з іншими, а саме: високій селективності, малій енергоємності, простоті апаратного оформлення, екологічній чистоті [5]. На відміну від пероксидних зшиваючих систем фотоініціатори та коагенти зшивання можуть бути легко введені до розплаву полімерів. Фотохімічний метод дозволяє селективно впливати на області з підвищеним вмістом фотоініціюючого агента, якими є граничні ділянки розділу фаз у полімерних багатокомпонентних системах. Вплив на останні дозволяє змінювати в бажаному напрямку властивості утворених гетерогенних полімерних композицій. Існування можливості вибору температурного режиму, що забезпечував би перебування одного або обох компонентів суміші у твердому стані чи в розтопі, надає додаткові можливості регулювання будови модифікованого матеріалу.

У даній роботі для приготування сумішей поліолефінів використовували ПЕВТ Bralene RA 2-19, Slovnaft, показник текучості розплаву (ПТР) = 2,0; ПЕНТ Liten VB 33, ПТР = 0,25; ізотактичний ПП Tatren MD 100, Slovnaft, ПТР = 3,7.

Як компатибілізатор використовували продукти Dutral TP 60/X, Dutral EPDM, Dutral TP 3-60/X, Dutral TP 3-30/X, Dutral TP 20 EL/X. До сумішей додавали термостабілізатор FAU-13 та пероксидний ініціатор прищеплення Luperox у процесі змішування в кількості 0,5 %.

Змішування компонентів проводили в апараті типу Бенбері при 160–180 °С. Як фотоініціатор використовували ксантон (КС) та 9,10-антрахінон (АХ) (Єрванський завод хімреактивів), які вводили в розплав у процесі змішування. Чистий КС вводили в кількості

0,5 %. Концентрати КС та АХ являють собою суміші компатибілізаторів та фотоініціатора – 6 % АХ і 0,5 % Luregox та 4 % КС 15 мас. частин концентрату змішували з 85 мас. частинами суміші ПЕ/ПП.

Зшивання сумішей проводили на повітрі. Пресування плівок завтовшки 10^{-4} і 10^{-3} м здійснювали при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в прес-формах між обкладками з поліефірної плівки. Останні опромінювали світлом лампи ДРТ-1000 з відстані 18 см. Для механічних випробувань було виготовлено зразки у формі лопаток з розширеними на кінцях завтовшки $8 \cdot 10^{-4}$ м, які опромінювалися з обох боків протягом 5 хв. Ступінь окиснення зразків контролювали за зміною інтенсивності смуг поглинання при 1680 і 1720 см^{-1} методом ІЧ-спектроскопії.

Вміст гель-фракції у зразках визначали шляхом екстракції їх у киплячому ксилолі протягом 8 год із зміною розчинника через 4 год. Величину нерозчиненої частки рохраховували аналогічно, як у роботі [10].

Зразки відпалювали на повітрі при температурі $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ продовж 290 діб (= 6960 год). Тести напруга–видовження здійснювали на установці Instron 4301 CCTS. Випробовування зразків при підвищеній температурі проводили на установці FP-10, обладнаній термокамерою. Швидкість витягування становила $5 \cdot 10^{-3}$ м/хв.

Було досліджено набір композицій для чотирьох базових сумішей: ПЕНТ 30 % /ПП 70 %, ПЕНТ 70% /ПП 30 %, ПЕВТ 30 % / ПП 70 %, ПЕВТ 70% /ПП 30%. Для механічних випробувань з кожної суміші було зроблено дві серії зразків і одна з них зшивалась, відповідно інша залишалась незшитою (таким чином було одержано 50 різноманітних сумішей). Обидві серії зразків відпалювали протягом 290 діб (за винятком контрольних зразків, які не відпалювались). Після того як зразки було відпалено, визначались такі механічні характеристики, як деформація шийкоутворення, напруга шийкоутворення, деформація розриву, напруга розриву та модуль Юнга.

Температуру (t_m) та теплоту топлення (ΔH_m) визначали на калориметрі Perkin Elmer DSC-2. Зразки сумішей масою 5–6 мг нагрівали зі швидкістю $1,25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Для всіх зразків було проведено порівняльний аналіз впливу різних компатибілізаторів на механічні властивості фотохімічно зшитих сумішей під час термічного старіння. На рис.1 подано зміни подовження до розриву як одного із характеристичних показників, після зшивання та старіння для сумішей ПЕВТ/ПП 70/30 % з різними типами компатибілізаторів. Зважаючи на діаграми, (рис.1), можна зробити висновок, що найкращий компатибілізуючий ефект має Dutral TP 60/X, до складу якого входить близько 60 % блочних сегментів ПП. Аналогічну картину спостерігали щодо сумішей іншого складу, які вивчалися. Тому в подальших поданих результатах більшу увагу приділяли саме композиціям із цим компатибілізатором.

Видовження до розриву, %

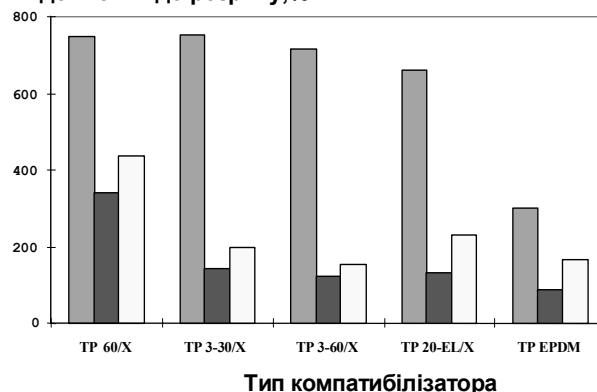


Рис.1. Залежність величин деформації до розриву сумішей ПЕВТ/ПП 70/30 % з ініціатором КС від типу компатибілізатора для незшитих (1 колонка), незшитих і відпалених (2 колонка), зшитих і відпалених (3 колонка) зразків

У таблиці подано результати визначення величини гель-фракції для ряду композицій з компатибілізатором Dutral TP 60/X. Встановлено, що найбільші виходи гель-фракції було досягнуто у сумішах, збагачених ПЕ, оскільки фаза ПП значно меншою мірою піддана зшиванню. З фотоініціаторів найефективнішим виявився КС. У разі використання прищепленого антрахінону як ініціатора зшивання вміст гелю був найнижчий. Це можна пояснити впливом кліткового ефекту, що знижує мобільність радикалів і відповідно вихід вузлів зшивання [5].

Вихід гель-фракції g (%) зразків сумішей ПЕВТ/ПП і ПЕНТ / ПП з компатибілізатором Dutral TP 60/X та різними ініціаторами, опроміненими 3 хв лампою ДРТ-1000 при температурі $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ініціатор	ПЕВТ	ПЕНТ	ПП	ПЕВТ/ПП		ПЕНТ/ПП	
				30/70	70/30	30/70	70/30
КС	54,6	46,4	18,2	32,4	42,3	29,6	38,8
АХ	47,8	41,3	14,1	28,1	36,5	24,8	32,5
АХ*	39,5	37,7	9,8	20,7	30,8	16,9	25,9

АХ* - антрахінон прищеплений

Спираючись на результати попередніх досліджень [8], можна стверджувати, що вплив компатибілізаторів на властивості сумішей ПЕВТ/ПП виразно виявляється для композицій у співвідношенні 30/70 %. Це обумовлено особливостями мікрогетерогенної структури сумішей ПЕ/ПП. Саме в цій ділянці здійснюється “обертання фаз”, тобто перехід від дисперсії ПП в безперервній фазі ПЕ до дисперсії ПЕ у фазі ПП. Залежно від в’язкості компонентів та особливості приготування сумішей у деякому концентраційному інтервалі, куди входить ПЕВТ/ПП 30/70 %, фази обох полімерів не є безперервними. Це зумовлює відносне погіршення механічних властивостей (рис. 2).

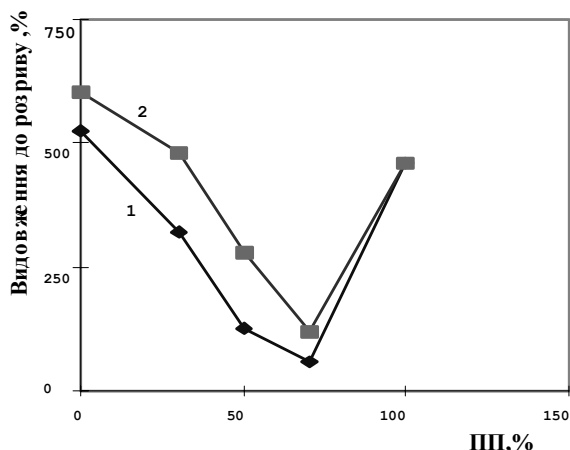


Рис.2. Залежність величини деформації до розриву зразків сумішей ПЕВТ/ПП (1) та ПЕНТ/ПП (2) з компатибілізатором Dutral TP 60/X, ініціатором КС, термостабілізатором FAU, опромінених по 5 хв з обох боків і відпалених протягом 61 доби, від вмісту ПП в композиціях.

На рис. 3 (а, б) та 4 (а, б) подано результати механічних випробувань для сумішей ПЕВТ/ПП 30/70 % і ПЕНТ/ПП 30/70 % з компатибілізатором Dutral TP 60/X, ініціатором КС та термостабілізатором FAU. Ураховуючи графіки, можна стверджувати, що для незшитих композицій відбувається деяке зменшення величин напруги та деформації. Для зшитих зразків значення механічних характеристик в основному покращуються з часом старіння, в інших випадках вони залишаються сталими.

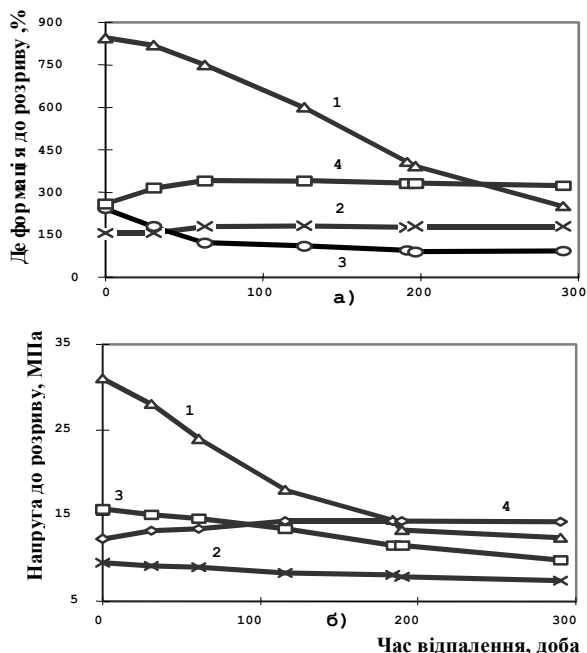


Рис.3. Залежність величини деформації (а) та напруги (б) до розриву зразків сумішей ПЕВТ/ПП (1, 2) та ПЕНТ/ПП (3, 4) 30/70% з компатибілізатором Dutral TP 60/X, ініціатором КС, термостабілізатором FAU незшитих (1, 3) та зшитих (2, 4) від часу відпалення

Таку поведінку модифікованих композицій можна пояснити стабілізацією структури сумішей під дією фотохімічного зшивання та усуненням негативних процесів, які призводять до руйнування матеріалу. До цих негативних процесів перш за все належать сегрегація мікрофаз одного з компонентів суміші.

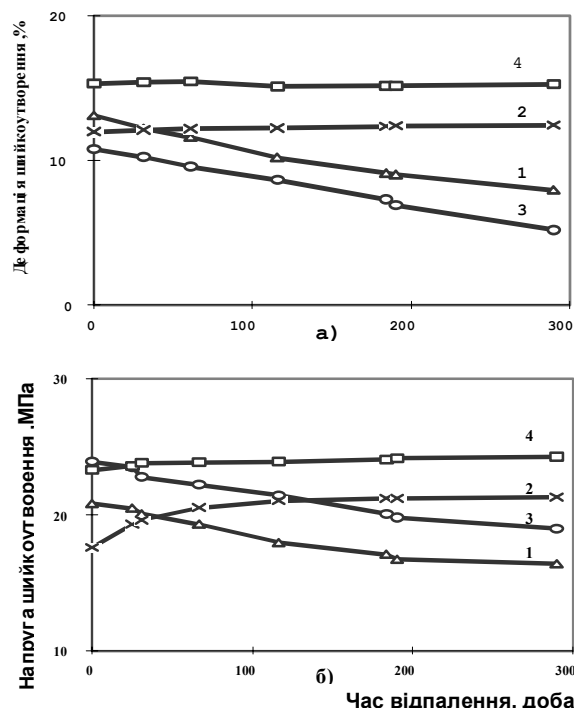


Рис.4. Залежність величини деформації (а) та напруги (б) шийкоутворення зразків сумішей ПЕВТ/ПП (1, 2) та ПЕНТ/ПП (3, 4) 30%/70% з компатибілізатором Dutral TP 60/X, ініціатором КС, термостабілізатором FAU незшитих (1, 3) та зшитих (2, 4) від часу відпалення

Сегрегація є результатом розморожування великих рухливих ланок полімерних ланцюгів та укрупнення фаз полімерів під впливом підвищеної температури протягом тривалого часу. Непрямим доказом того, що цей процес відбувається в сумішах, є підвищення напруги шийкоутворення під час відпалення, що, як відомо, перебуває у безпосередній залежності від перфектності та розміру надмолекулярних утворень [2].

Якщо до складу суміші входило 70 % ПП, то модуль Юнга не змінюється з часом відпалення, оскільки його значення залежить саме від вмісту фази ПП, яка погано зшивається. Незначне збільшення напруги шийкоутворення в цьому випадку відбувається внаслідок підвищення кристалічності високомодульної фази ПП.

Зшиті суміші демонструють вищі значення деформації та напруги шийкоутворення, ніж відповідні їм немодифіковані. Утворена сітка попереджає локальні перенапруження, забезпечуючи більш рівномірний розподіл прикладеної напруги, і таким чином перешкоджає утворенню шийки. Але густина сітки у сумішах з вмістом фази ПП 70 % не є єдиним фактором

підвищення пластичності, зокрема, через порівняно невелику щільність фотохімічного зшивання ПП. У той же час при такому співвідношенні ПЕ не може утворювати безперервної фази. Значним впливом на пластичність можна лише пояснити покращання міжфазної взаємодії між компонентами, яке виявляється в більш повній передачі напруги в системі.

Свідчення міжполімерного зшивання можна отримати з даних ДСК. Після відпалювання відбуваються зміни форми піків, що належать до окремих компонентів суміші. Температура топлення кристалітів ПЕ зміщується у бік вищих значень. Після фотомодифікації структури суміші стабілізуються внаслідок утворення міжланцюгових зв'язків. При цьому відпалення не спричинює значної сегрегації суміші, як це спостерігається для незшитих зразків.

Фотоініційоване зшивання може також сприяти процесам окиснення та деструкції, які, в свою чергу, призводять до погіршення механічних властивостей. Методом ІЧ-спектроскопії контролювали процес окиснення зразків. Встановлено, що у вибраному режимі старіння не призводить до суттєвого накопичення карбонільних груп. Присутність термостабілізатора і антиоксиданту успішно запобігає небажаним реакціям окиснення та деструкції. Тому зміни механічних характеристик є перш за все результатом змін у фазовій структурі композицій.

Коли основною фазою композиції є ПЕ, то зшивання сприяє кращій передачі навантаження на мікрофази ПП, модуль яких збільшився і здатні краще деформуватися. У такому випадку закономірно підвищується і напруга шийкоутворення.

Було досліджено вплив природи фотоініціатора і способу його введення в суміш на механічні характеристики. На рис. 5 подано графіки залежності деформації до розриву для композиції складу ПЕВТ/ПП 30/70 % з компатибілізатором Dutral TP 60/X та ініціаторами КС, введеними із концентрату КС, та АХ, прищепленим за допомогою пероксидного ініціатора.

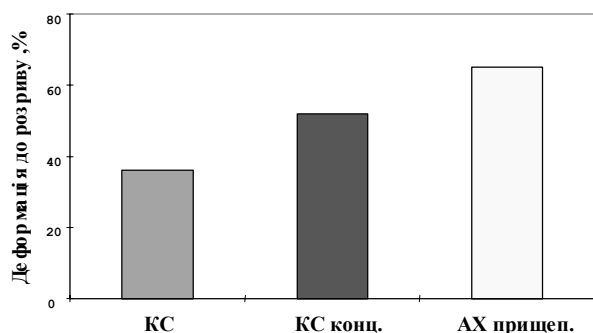


Рис.5. Залежність величин деформації до розриву модифікованих і відпалених протягом 61 доби сумішей ПЕВТ/ПП 30%/70% з компатибілізатором Dutral TP 60/X і термостабілізатором FAU від природи і способу введення ініціатора

Як видно з діаграм, найкращі результати з точки зору пластичності досягаються при використанні прищепленого АХ. Це пояснюється локалізацією прищепленого АХ у міжфазних ділянках і селективним характером утвореної сітки. Завдяки цьому зшивки підвищують міжфазну взаємодію, але не утворюють суцільної сітки, яка негативно впливає на пластичність композитів. Одержані закономірності можуть бути застосовані для створення нових полімерних матеріалів як продуктів крупнотонажного нафтохімічного синтезу, а також для регулювання їх механічних властивостей і здатності розкладатися у природному середовищі.

Література

1. Тагер А. А., Блинов В. С., *Успехи химии*, 1987, **56**, (6), 1004–1023.
2. *Физико-химия многокомпонентных полимерных систем*. Т.2. Полимерные смеси и сплавы / Под ред. Ю. С. Липатова, Киев, Наук. думка, 1986.
3. Бернштейн В. А., Егоров В. М., *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физхимии полимеров*, Ленинград, Химия, 1990.
4. Bao Jun Qu, Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **49**, 1799–1801.
5. Замотаев П. В., Качан А. А., *Фотохимическое модифицирование полиолефинов*, Киев, Наук. думка, 1990.
6. Замотаев П. В., Митюхин О. П., *Высокомолекуляр. соединения. А.*, 1993, **32**, 4, 87–92.
7. Gupto D., Valenza A., La Mantia F.P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, **39**, 865–873.
8. Zamotaev P., Chodak I., Mityukhin O., Chorvath I., *Ibid*, 1995, **56**, 935–946.
9. Chiu W.-Y., Fang Sh.-J., *Ibid*, 1985, **30**, 1473–1489.
10. Замотаев П. В., Митюхин О. П., *Укр. хим. журн.*, 1992, **58**, (5), 452–456.

Надійшла до редакції 27 січня 2000 р.

Влияние фотохимической модификации на старение компатибилизированных смесей полиолефинов

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

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

С целью улучшения межфазной адгезии в смесях на основе ПЭВД/ПП та ПЭНД/ПП разного процентного состава были введены компатибилизаторы – сополимеры этилена с пропиленом. Для этого измерялись и оценивались значения модуля Юнга, напряжения и деформации разрыва, напряжения и деформации шейкиобразования. Эффективность фотохимической модификации оценивалась по содержанию гель-фракции и по форме кривых ДСК. Установлено, что введение компатибилизаторов и последующая фотомодификация под влиянием УФ-облучения в присутствии инициаторов ксантона или антрахинона и термостабилизатора приводят в основном к улучшению механических характеристик. Причина этого явления, возможно, состоит в подавлении процесса сегрегации, а также реакций окисления и деструкции.

Photochemical modification influence on ageing of compatibilized polyolefins blends

O. V. Shibirin, O. P. Mityukhin, Z. O. Streltsova, P.V. Zamotaev

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

For interfacial adhesion improvement in LDPE/PP and HDPE/PP blends with different composition the compatibilizers (which are the block copolymers of ethylene and propylene) were added. The elastic modulus, strength and elongation at break, strength and elongation at yield determined and estimated. The photochemical modification effectivity has been evaluated by gel content and by the shape of DSC curves. It has been found out that the compatibilizers addition followed by photomodification by UV-irradiation with xantone or anthraquinone initiators and termostabilizator has been resulted in essential improvement of mechanical properties. The reason for this is, possibly, the fact of segregation process depression and oxidation and degradation processes as well.

Нова синтетична мастильно-холодильна рідина на основі похідних адипінової кислоти

Г. В. Лесюк, **В. І. Костюк**, Х. О. Охримович

Український науково-дослідний інститут нафтопереробки "МАСМА",
Україна, 03142, Київ, пр. Палладіна, 4; факс: (044) 444-24-13

Робота присвячена дослідженню похідних адипінової кислоти як поліфункціональних компонентів для створення мастильно-холодильних рідин (МХР). Систематичні дослідження з використання похідних адипінової кислоти у композиціях МХР дозволили створити нову стійку до мікробного ураження МХР з тривалим строком експлуатації – Віхол-1.

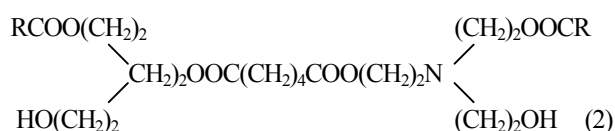
Комплексні естери (продукти конденсації спиртів з карбоновими кислотами) широко застосовують у техніці як мастильні матеріали [1]. Зокрема, як поліфункціональні компоненти емульсійних і масляних МХР використовуються і достатньо вивчені продукти конденсації алканоламінів з вищими монокарбовими кислотами [2, 3], алкіленгліколи з сумішшю адипінової і вищих монокарбових кислот [4], а також вищих одноатомних спиртів з дикарбовими кислотами [5]. Мета роботи – синтез продуктів конденсації триетаноламіну або триетиленгліколю із сумішшю адипінової і вищих монокарбових кислот та створення на їх основі синтетичної МХР.

Досліджували технічні зразки насичених жирних монокарбових кислот, адипінової та олеїнової кислот, триетаноламіну, триетиленгліколю.

Дослідження зразків МХР проводили за допомогою стандартних методів, зокрема ГОСТ 6243, антикорозійних властивостей [6], мастильної ефективності [7].

Багатоатомні спирти конденсували з карбовими кислотами при заданій температурі 150 °С з точністю ± 5 °С, при інтенсивному перемішуванні і зниженому тиску (53,3–66,7 КПа) на завершальному етапі. Повноту перетворення вихідних реагентів у продуктах реакції контролювали за величинами кислотного числа комплексних естерів і кількості реакційної води, що виділялася.

Отримані продукти конденсації можна зобразити, виходячи з аналізу літературних даних [2–5], як комплексні естери триетиленгліколю (1) і триетаноламіну (2), де R – алкільний радикал C₁₀-C₁₃:



Характеристики одержаних продуктів конденсації наведено у таблиці. Видно, що продукти конденсації KE-2 (триетаноламіновий комплексний естер) можна отримати за коротший проміжок часу (7 год), ніж триетиленгліколевий естер тих самих карбових кислот (10 год). Такий висновок відповідає і літературним даним [3]. Його можна пояснити тим, що конденсація триетаноламіну з карбовими кислотами проходить через стадію утворення солей. Це значно прискорює процес і дає змогу вести його за нижчих температур – 140–150 °С порівняно з етерифікацією інших спиртів. Окрім того, комплексний естер KE-2 повністю розчиняється у воді, що дозволяє застосовувати його у композиціях синтетичних МХР.

Характеристика продуктів конденсації багатоатомного спирту (2 молі) і адипінової кислоти (1 моля)

Шифр продукту реакції	Спирт	Тривалість синтезу, год	Показник якості продукту конденсації			
			Кислотне число, мгКОН/г	Гідроксильне число, мгКОН/г	В'язкість кінематична при 50 °С	Розчинність у воді
К-1	Триетиленгліколь	10	23,7	21,4	31,5	Часткова
К-2	Триетаноламін	7	24,4	165,8	82,7	Повна

На основі комплексного естеру триетаноламіну, адипінової і насичених вищих монокарбових кислот (продукт KE-2) нами розроблена синтетична МХР Віхол-1, показники якості якої подано нижче:

Показник	Концентрат	Норма
Зовнішній вигляд		Однорідна масляниста рідина світло-коричневого кольору
Запах		Специфічний, не подразнювальний
В'язкість кінематична при 50 °С, м ² /с в межах		(10–25)·10 ⁻⁶
Питома маса, г/см ³ , в межах		1,000–1,100
Кислотне число, мг КОН/г, в межах		15–25
Стабільність при низьких температурах (-15 °С)	Витримує	
Стабільність при зберіганні	“ - “	
	3 %-й робочий розчин	
РН, у межах		8–10
Корозійна агресивність робочого розчину	Витримує	
Схильність до піноутворення, см ³ , не більше		Не більше 600
Стійкість піни, см ³ , не більше		Не більше 200

Додаткові дослідження антикорозійних і мастильних властивостей МХР Віхол-1 показали, що її може бути рекомендовано для обробки кольорових металів, чавунів, вуглецевих та легованих сталей при технологічних операціях різання і шліфування. На машинобудівному заводі ім. Петровського (Київ) МХР Віхол-1 пройшла випробування при операціях нарізання різьби М8 на верстаті 20132 в деталі із сталі А-12, при фрезеруванні сталі марки ХВГ, при обробці деталей із сплавів ал. АК12-3, Д16Т, сталі А-12 на токарному станку моделі 1К620. Результати випробувань показали, що МХР Віхол-1 забезпечує високу чистоту поверхні обробляємих деталей, збільшує строк служби ріжучого інструменту.

Крім того, МХР Віхол-1, як показали лабораторні дослідження (ГОСТ 9.085) та промислові випробування, притаманна висока антимикробна стійкість.

Отже, на основі похідних адипінової кислоти розроблена нова синтетична мастильно-холодильна рідина Віхол-1.

Література

1. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты (синтез, свойства, применение, международные стандарты)*: Пер. с англ Г. И. Липкина / Под ред. проф. Д. С. Заславского, Москва, Химия, 1988.
2. Максимова А. С., Дорфман С. Б., Исследование продуктов конденсации карбоновых кислот с диатаноламином в качестве компонентов водосмешиваемых СОТС. *Науч. тр. ВНИИПКнефтехим Смазочно-охлаждающие технологические средства для механической обработки металлов*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1988, Вып.13, 46.
3. Вамош Е., Льендьошише Л., Папп Й., *Производные триэтанолamina как противокоррозионные присадки. Совершенствование технологии производства присадок*, Киев, Наук. думка, 1976, 18.
4. Стулий А. А., Шаповал Б. С., Теория и практика разработки и применения синтетических смазочно-охлаждающих технологических средств, *Науч. тр. ВНИИПКнефтехим, Смазочно-охлаждающие технологические средства для механической обработки металлов*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1988, Вып.13, 151.
5. Турянчик И. Г., Кочирко Б. Ф., Кальченко М. Ф. и др. *Смазочные материалы и битумы*: Тез. докл. междунар. конф., Плевен (Болгария), 1990.
6. Антропов Л. И., Герасименко Д. С., *Защита металлов*, 1966, (2), 113.
7. Темненко В. П., Смазочно-охлаждающие технологические среды. *Науч. тр. ВНИИПКнефтехим Москва, ЦНИИТЭнефть* 1982, 170.

Надійшла до редакції 6 квітня 2000 р.

Новая синтетическая смазочно-охлаждающая жидкость на основе производных адипиновой кислоты

*Г. В. Лесюк, **V. I. Kostiuik**, К. О. Охримович*

*Украинский НИИ нефтепереработки "МАСМА",
Украина, 03142, Киев, пр. Палладина, 46; факс:(044) 444-24-13*

Работа посвящена исследованию производных адипиновой кислоты (ПАК) как полифункциональных компонентов для создания смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Проведенные исследования по использованию ПАК в композициях позволили создать новую устойчивую к микробному поражению СОЖ с длительным сроком эксплуатации – Вихол-1.

New synthetic metal working fluid based on adipinic acid derivatives

*G. V. Liesiuk, **V. I. Kostiuik**, K. O. Ochrimowich*

*Ukraine Scientific and Research Institute of Refining Industry "MASMA",
46, Acad. Palladin Avn., 03142, Kyiv, MSP, Ukraine, Fax: (044) 444-24-13*

The work is devoted to the research of adipinic acid derivatives (DAA) as multifunctional components for creation of metalworking fluids. Studies have been carried out to use these DAA in the compositions of metalworking fluids that allowed to create a new metalworking fluid "VIKHOL-1" with the extended service life and stable to a microbic attack.

Підвищення радіаційної стійкості пластичних мастил *бис*(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатами) металів

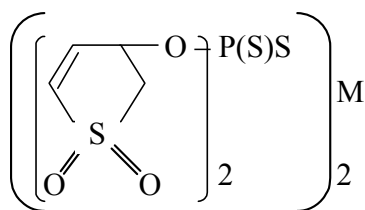
В. В. Суховєєв, О. В. Москаленко, Г. О. Ковтун, Г. Г. Сенченко, Г. Ф. Пустарнакова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Наведено результати дослідження антирадіаційних властивостей *бис*(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів – Cu, Co, Ca, Ba у складі пластичного мастила ВНП НП-275 – перфторалкілполіестеру, загущеного силікагелем. Знайдено, що комплекси перехідних металів підвищують радіаційну стійкість пластичного мастила при γ -опроміненні ^{60}Co (20 °C).

Розвиток ядерної енергетики та космічної техніки вимагає розробки мастильних матеріалів з підвищеною стійкістю до радіації [1]. Комплекси перехідних металів здатні каталізувати обрив ланцюгів окиснення та розпад гідропероксидів, а також акцептувати сольватовані електрони та збуджені стани органічних молекул, тобто здатні брати участь у процесах, які можуть привести до інгібування радіаційних перетворень [2, 3].

Нами вперше оцінена антирадіаційна ефективність *бис*(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів (M) загальної формули:



де M – Cu, Co, Ca і Ba, у складі пластичного мастила.

Ці комплекси синтезували згідно з методикою [4]. Елементний аналіз (C, H, P, S, M), рентгеноелектронні та ІЧ-спектри сполук відповідають загальній формулі ML_2 .

Антирадіаційні властивості комплексів ML_2 проводили у складі товарного пластичного мастила ВНП НП-275, яке є перфторалкілполіестером, загущеного силікагелем. Вихідний зразок мастила мав такі характеристики: межа міцності – 480 Па (20 °C); в'язкість – 130 Па/с (20 °C); пенетрація – 230 (25 °C). Це пластичне мастило використовують у силових гвинтових та нарізних передачах, а також у механізмах керування атомними реакторами при температурах до 250 °C [5]. Як еталон для порівняння використаний відомий антирад для нафтопродуктів – додецилселенід [1]. Зразки пластичного мастила піддавали γ -опроміненню на дослідній установці з ізотопом ^{60}Co при $P_{\text{O}_2} = 0,2$ МПа та 20 °C.

Результати досліджень, що характеризують вплив

комплексів ML_2 на зміну межі міцності пластичного мастила до і після γ -опромінення (ΔP , Па), наведено у таблиці.

Радіаційна стійкість пластичних мастил ВНП НП-275 при γ -опроміненні ізотопом ^{60}Co ($P_{\text{O}_2} = 0,2$ МПа, 20 °C)

Антирад (A)	А, м.ч	ΔP , Па	
		50 Мрад	100 Мрад
Пластичне мастило ВНП НП-275 без антирадів	0	85	105
Додецилселенід	2,0	70	90
CuL_2	2,0	40	80
CoL_2	2,0	41	75
CaL_2	2,0	60	90
BaL_2	2,0	65	90

З аналізу цих даних можна зробити висновок, що досліджувані комплекси перехідних металів підвищують радіаційну стійкість мастила при γ -опроміненні, причому більш ефективно, ніж відомий антирад. Наприклад, при дозі γ -опромінення 50 Мрад для пластичного мастила, що містить 2 м.ч. досліджуваного комплексу купруму, $\Delta P = 40$ Па, тоді як для мастила, що містить додецилселенід, ΔP зростає до 70 Па. Комплекси перехідних металів (наприклад CaL_2) діють на рівні додецилселеніду. Антирадіаційна ефективність раніше досліджених *бис*(N-сульфоланаміноацетатів) металів (Mn, Cu, Ni, Co, Fe, Sn) [3] нижча, ніж комплексів ML_2 . Так, при концентрації 2,0 м.ч. *бис*(N-сульфоланаміноацетату)купруму і CuL_2 , що досліджується, при 50 Мрад показник $\Delta P = 55$ [3] і 40 Па відповідно.

Тобто, результати, що спостерігаємо, свідчать про можливість підвищення радіаційної стійкості нафтопродуктів за допомогою комплексів перехідних металів.

Таким чином, одержані результати, а також дані робіт [6–9] свідчать про те, що у складі нафтопродуктів комплекси ML_2 поряд із антиокиснювальними [6] та трибологічними [7–9] мають і антирадіаційні властивості. Ці дослідження демонструють можливість спря-

мованого підбору поліфункціональних присадок до пластичних мастил на основі бис(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів.

Література

1. Романцев М. Ф., *Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения*, Москва, Атомиздат, 1978.
2. Ковтун Г. А., Моисеев И. И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
3. Суховеев В. В., Ковтун Г. А., Швыдко Е. В., Пустарнакова Г. Ф., *Катализ и нефтехимия*, 1997, (3), 26–27.
4. Суховеев В. В., Ковтун Г. О., Москаленко О. В., Сенченко Г. Г., *Наук. зап. НДП*, 1996, XVI (1), 31–34.

5. Синицын В. В. *Пластичные смазки в СССР*, Москва, Химия, 1984.
6. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Кратко Г. А., Суховеев В. В., *Доп. АН України*, 1991 (4), 105–104.
7. Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А., *Катализ и нефтехимия*, 1995, (4), 25–26.
8. Ковтун Г. А., Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С., *Катализ и нефтехимия*, 1996, (2), 35–36.
9. Суховеев В. В., Москаленко О. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А., *Катализ и нефтехимия*, 1997, (3), 18–19.

Надійшла до редакції 17 січня 2000 р.

Повышение радиационной стойкости пластичных смазок бис(сульфолен-2-ил-4-дитиофосфатами) металлов

В. В. Суховеев, О. В. Москаленко, Г. А. Ковтун, Г. Г. Сенченко, Г. Ф. Пустарнакова

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

Представлены результаты исследования антирадиационных свойств бис(сульфолен-2-ил-4-дитиофосфатов) металлов (Cu, Co, Ca, Ba) в составе пластичной смазки ВНИИ НП-275 – перфторалкилполиэфира, загущенного силикагелем. Обнаружено, что комплексы переходных металлов повышают радиационную стойкость пластичной смазки при γ -облучении ^{60}Co (20 °C).

Raising of radiation stability of plastic greases bis(sulpholen-2-il-4- by dithiophosphates) of metals

V. V. Sukhoveev, O. V. Moskalenko, G. A. Kovtun, G. G. Senchenko, G. F. Pustarnakova

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

The antiradiative properties of bis (sulpholen-2-il-4-dithiophosphates) of metals (Cu, Co, Ca, Ba) in the composition of plastic grease VNI NP 275 - perphthoralkilpolyester, thickened by silicagel are adduced. It has been revealed, that at γ -irradiation ^{60}Co (20 °C) the transition metal complexes raise the radiation stability of plastic grease.

Антиокиснювальна ефективність *біс*(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів у базовому мастилі

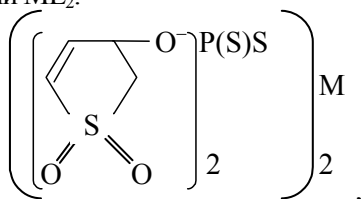
В. В. Суховєєв, О. В. Москаленко, Г. О. Ковтун, Г. Г. Сенченко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Оцінено антиокиснювальні властивості *біс*(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів (ML_2) за величиною періоду індукції на кінетичній кривій поглинання субстратом (базове мастило – естери пентаеритриту та фракції СЖК C_5-C_9). Виявлено, що інгібуюча ефективність комплексів ML_2 вища, ніж промислових антиоксидантів, і змінюється в залежності від природи центрального атому у такій послідовності металів: $Cu > Co > Ni > Ca$. Механізм антиокиснювальної дії комплексів ML_2 обумовлений обривом ланцюгів окиснення та каталізом розкладу гідропероксидів при низькій імовірності утворення вільних радикалів у об'ємі мастила.

Металокомплексні сполуки, включаючи і органо-дитіофосфати металів, використовуються як антиокиснювальні присадки до нафтопродуктів [1–8].

З метою пошуку нових поліфункціональних присадок до палив і мастил (олив) нами оцінені антиокиснювальні властивості дитіофосфатів металів (М) загальної формули ML_2 :



де М – Cu, Co, Ni, Ca у складі базового мастила.

Перелічені вище дитіофосфати металів одержано за загальною методикою [4, 9]. Елементний аналіз (С, Н, Р, S, М), рентгенелектронні та ІЧ-спектри відповідають наведеній формулі ML_2 .

Антиокиснювальні властивості цих комплексів металів досліджували у складі базового мастила на основі естерів пентаеритриту та фракції СЖК C_5-C_9 . Ефективність антиокиснювальної дії комплексів ML_2 оцінювали за періодом індукції на кінетичній кривій поглинання $8 \cdot 10^{-2}$ моль /л кисню мастилом при 160–180 °С та при їх початкових концентраціях 0,5–2,0 м.ч. за методикою [1].

Антиокиснювальні властивості металокомплексних сполук порівнювали з промисловим інгібітором окиснення: 2,6-*ди-трет*-бутил-4-метилфенолом (іонолом) та 4,4'-діоктилдіфеніламіном (ДАТ). Результати досліджень наведено у таблиці.

Згідно з даними таблиці, досліджувані комплекси металів за антиокиснювальною ефективністю перевищують відомі промислові антиокиснювальні присадки іонол і ДАТ. Так, при початкових концентраціях іонолу та *біс*(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфату) купруму пе-

ріоди індукції для них становлять 15 та 175 хв (180 °С) відповідно.

Антиокиснювальні властивості *біс*(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів у синтетичному базовому мастилі на основі естерів пентаеритриту

Інгібітор окиснення (I)	t, °С	Концентрація (I), м.ч.	Антиокиснювальні властивості, τ, хв	
Мастило без інгібітора	180	0,0	6 ± 1	
	200	0,0	2 ± 1	
2,6-(<i>ди-трет</i> -C ₄ H ₉) ₂ -4-(CH ₃)C ₆ H ₂ OH (іонол)	180	2,0	15 ± 2	
	(4-C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄) ₂ NH (ДАТ)	180	2,0	16 ± 1
		CuL ₂	180	0,5
	180		2,0	175 ± 2
	NiL ₂	200	0,5	49 ± 2
		180	0,5	40 ± 2
180		2,0	170 ± 4	
CaL ₂	200	0,5	31 ± 1	
	180	0,5	19 ± 2	

Ефективність комплексів металів змінюється у такій послідовності центрального атому металів: $Cu > Co > Ni > Ca$.

Механізм антиокиснювальної дії комплексів ML_2 пов'язаний з обривом ланцюгів окиснення (реакції з пероксильними радикалами) та з каталітичним розкладом гідропероксидів при низькій імовірності утворення вільних радикалів в об'ємі мастила.

Так, за методикою [1, 3] вимірювали константи швидкості взаємодії комплексу CuL_2 з пероксильними радикалами окиснювального базового мастила $k = (2,7 \pm 0,2) \cdot 10^5$ л/(моль·с) (120 °С). Для присадки іонол за тих же умов досліду величина k майже на порядок нижча – $2,1 \cdot 10^4$ л/(моль·с) [3].

При початкових концентраціях гідропероксидів базового мастила та комплексу CuL_2 , рівних $1,4 \cdot 10^{-4}$ і $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л відповідно, стехіометричний коефіцієнт розкладу гідропероксидів становив $f' = 76 \pm 4$, а імовірність утворення вільних радикалів в об'ємі мастила $\gamma = 0,14 \pm 0,04$ (120 °С, методика [1], акцептор вільних радикалів – 4,4',5,5'-тетраметил-2-феніл-3-оксид-2-імідазолін-1-оксил).

Таким чином, на основі сульфолановмісних дитіофосфатів перехідних металів (Cu, Co, Ni) можливий синтез і спрямований підбір нових антиокиснювальних присадок до мастил на основі синтетичних естерів.

Література

1. Ковтун Г. А., Моисеев И. И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
2. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления*, Киев, ИБОНХ НАН Украины, 1994.
3. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия ингибито-*

ров окисления органических соединений, Киев, Наук. думка, 1995.

4. Кулиев А. М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1972.
5. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Кратко Г. А., Суховеев В. В., *Доп. АН УРСР*, 1991, (4), 105–107.
6. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Суховеев В. В., Кратко Г. А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, (43), 39–41.
7. Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б., Ковтун Г. А., *Доп. АН України*, 1992, (11), 140–143.
8. Ковтун Г. А., Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б., *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1992, **28**, (3), 236–238.
9. Суховеев В. В., Ковтун Г. О., Москаленко О. В., Сенченко Г. Г., *Наук. зап. НДПШ*, 1996, XVI, (1), 31–34.

Надійшла до редакції 17 січня 2000 р.

Антиокислительная эффективность бис(сульфолен-2-ил-4-дитиофосфатов) металлов в базовой смазке

В. В. Суховеев, О. В. Москаленко, Г. А. Ковтун, Г. Г. Сенченко

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

Оценены антиокислительные свойства бис(сульфолен-2-ил-4-дитиофосфатов) металлов (ML_2) по величине периода индукции на кинетической кривой поглощения субстратом (базовая смазка – эфиры пентаэритрита и фракции СЖК $\text{C}_5\text{--C}_9$). Обнаружено, что ингибирующая эффективность комплексов ML_2 выше, нежели промышленных антиоксидантов, и изменяется в зависимости от природы центрального атома в следующей последовательности металлов: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ca}$. Механизм антиокислительного действия комплексов ML_2 обусловлен обрывом цепей окисления и катализом разложения гидрпероксидов при низкой вероятности образования свободных радикалов в объеме смазки.

Antioxidative efficiency of bis(sulpholen-2-il-4-dithiophosphates) metals in basic grease

V. V. Sukhoveev, O. V. Moskalenko, G. A. Kovtun, G. G. Senchenko

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

Antioxidative properties of bis(sulpholen-2-il-4-dithiophosphates) metals (ML_2) have been evaluated according to the period of induction on the kinetic curve of sorby substratum (the basic grease: the esters of pentaeritrit and fractions SFA $\text{C}_5\text{--C}_9$). It has been revealed that the inhibiting efficiency of some complexes ML_2 was higher than that of the industrial antioxidants and changed depending on the nature of the central atom in the following succession: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ca}$. The mechanism of antioxidative action of ML_2 complexes is stipulated for oxidation chains breaking and hydroperoxides decomposition catalysis at low probability of free radicals formation in grease volume.