

Кинетическое моделирование процесса Фишера–Тропша

Ю.И. Пятницкий, Н.К. Лунев

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-6216

Рассмотрен способ кинетического моделирования реакции синтеза Фишера–Тропша, позволяющий имитировать кинетику реакции и распределение продуктов без ограничений на относительные значения констант скорости отдельных стадий. Способ представляется особенно полезным при анализе кинетики и механизма данной реакции, когда наблюдаемое распределение продуктов реакции значительно отличается от классического распределения Андерсона–Шульца–Флори.

Первые попытки описания распределения продуктов в реакции Фишера–Тропша (ФТ) на основе механизма поверхностного роста углеродных цепей с участием одноуглеродных мономеров были предприняты E. Herington [1], R. Friedel и R. Anderson [2] на основе соотношения

$$M_n = M_1 \cdot \alpha^{n-1} = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}, \quad (1)$$

где n – число углеродных атомов; M_n – мольная доля продукта; α – вероятность роста цепи. В координатах $\lg M_n - n$ уравнение (1) линеаризируется, из его наклона можно найти величину α .

Такая идеализированная модель, обычно называемая в литературе моделью Андерсона–Шульца–Флори (АШФ), с независимой от длины углеродной цепи вероятностью ее роста и одним сортом продукта (линейные парафины или олефины) впоследствии неоднократно усложнялась с учетом реально наблюдаемых продуктов и их распределения.

Еще в работе [2] в схему роста цепи были добавлены стадии, ведущие к разветвлению углеродных цепей, для объяснения образования углеводородов изостроения. Позднее более детальная схема реакции, включающая разветвление углеродных цепей, была предложена В. Wojciechowski [3]. Моделировалось влияние реадсорбции олефинов и инициирование ими новых цепей на распределение продуктов в синтезе ФТ [4]. Влияние вторичных реакций олефинов на распределение продуктов моделировалось также в работах [5, 6]. Н. Schulz и соавт. [7, 8] распространили кинетическое моделирование на реакции образования не только парафинов и олефинов, но и реакции образования оксигенатов (альдегидов и спиртов). Рассмотрена [9] достаточно детальная кинетическая модель для реакций образования парафинов и олефинов с учетом вторичных превращений олефинов.

Помимо работ, в которых были представлены кинетические аспекты распределения продуктов реакции, проводились исследования зависимости общей скорости превращения СО в реакции ФТ от условий реакции

(концентрации, температуры, давления). В ряде работ были предложены кинетические уравнения реакции, опирающиеся на конкретные механизмы адсорбции реагентов (СО и водорода) и начальных стадий их взаимодействия на поверхности катализатора [10–19].

Предпринимались также попытки связать кинетику суммарного превращения СО с кинетическими выражениями для селективности процесса [19], однако они имели ограниченный характер. Например, в работе [19] рассматривались кинетические уравнения для скорости образования метана и высших углеводородов C_{2+} , но лишь для суммарной скорости образования C_{2+} . Попытки получить более полные кинетические уравнения в аналитическом виде наталкиваются, как правило, на непреодолимые трудности, связанные с большой сложностью механизма реакции ФТ и нелинейностью многих его стадий.

Эти трудности могут быть преодолены при использовании методов численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса. Для безградиентного реактора эти уравнения могут быть записаны в общем виде как

$$\frac{d\theta_j}{dt} = (\sum_i r_{ij}^{обп} - \sum_i r_{ij}^{pacx}) / N; \quad (2)$$

$$\frac{dC_k}{dt} = (\sum_i r_{ik}^{обп} - \sum_i r_{ik}^{pacx}) \cdot (S/V) - \frac{C_k}{\tau}, \quad (3)$$

где θ_j – заполнение поверхности j -ми поверхностями интермедиатами; N – концентрация активных центров на поверхности катализатора; $r_{ij}^{обп}$ и r_{ij}^{pacx} – скорости i -х реакций, в которых образуются и расходуются j -е интермедиаты, соответственно; C_k – концентрации k -х соединений в газовой фазе (реагентов и продуктов); $r_{ik}^{обп}$ и r_{ik}^{pacx} – скорости i -х реакций, в которых образуются и расходуются k -е соединения, соответственно; t – время проведения реакции; τ – среднее время пребывания реакционной смеси в слое катализатора.

лизатора; S/V – отношение величины поверхности катализатора к свободному объему в слое катализатора (скорости гетерогенных реакций отнесены к единице поверхности катализатора; член S/V вводится для согласования размерностей в уравнении (3)).

Разработка для реакции ФТ такого подхода, который мы планируем использовать в дальнейшем при анализе экспериментальных данных по кинетике и распределению продуктов реакции, была целью настоящей работы.

Кинетическая модель процесса ФТ, в которой используются уравнения типа (2) и (3), обладает очевидными достоинствами, а именно:

– модель не налагает никаких ограничений на относительные величины констант скоростей отдельных стадий (нет необходимости, например, вводить предположение о квазиравновесности отдельных стадий реакции; такие предположения облегчают вывод кинетических уравнений, но часто никак не обоснованы);

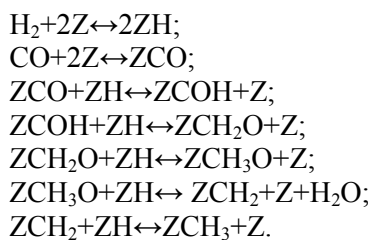
– модель использует не только те стадии, которые дают классическое распределение АШФ, но и такие, которые нарушают это распределение (например, стадии гидрокрекинга углеводородов);

– учитывает реадсорбцию или вторичные реакции продуктов реакции (например, олефинов);

– имитирует влияние температуры, давления, концентрации реагентов, времени пребывания на скорость образования и распределение продуктов реакции;

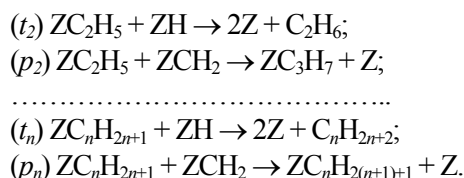
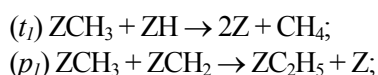
– имитирует не только стационарное, но и нестационарное течение процесса.

Для проверки и иллюстрации возможностей предлагаемого подхода для моделирования кинетики процесса ФТ используем следующую конкретную схему реакции. Он состоит из блока начальных стадий, предложенных и обоснованных (для определенных катализаторов и условий реакции) в работах Г.И. Голодца и Н.В. Павленко с соавт. [15–19]:

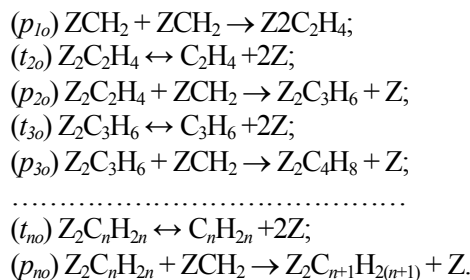


Этот блок реакций включает обратимую адсорбцию реагентов и их превращение в поверхностную метиленовую частицу ZCH_2 , служащую “мономером” в реакциях роста углеродных цепей на поверхности катализатора.

Следующий блок реакций – реакции, ведущие к образованию парафинов по распространенной в литературе схеме:

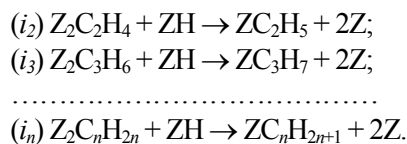


В модель включен также отдельный реакционный путь образования олефинов через поверхностные “алкенильные” комплексы (образование олефинов в реакции ФТ через поверхностную полимеризацию алкенильных комплексов было недавно постулировано и обосновано в работе Р. Maitlis с соавт. [20]):



Предполагается, что стадии t_{no} обратимы, т. е. олефины способны реадсорбироваться и подвергаться таким образом вторичным превращениям в соответствии с литературными данными (см., например, [21]).

Еще один блок реакций, включенных в схему, представляет собой гидрирование на поверхности “алкенильных” комплексов с образованием поверхностных алкильных комплексов:



При неравных нулю константах скорости этих стадий параллельные реакционные пути образования парафинов и олефинов становятся взаимосвязанными.

При расчетах использовали следующие произвольно выбранные параметры реакции (в усл. ед.), которые во всех вариантах, приведенных ниже, были постоянными:

$$\begin{aligned} C_{\text{CO},o} = 1, C_{\text{H}_2,o} = 2; \\ k_1 = 10; k_{-1} = 100; k_2 = 500; k_{-2} = 200; k_3 = 15; k_{-3} = 20; \\ k_4 = 14; k_{-4} = 2; k_5 = 12; k_{-5} = 3; k_6 = 18; k_{-6} = 0,5; k_7 = 3; \\ k_{-7} = 0,1; \tau = 0,8; S/V = 10, N = 1. \end{aligned}$$

Принималось также, что константы скоростей однотипных реакций продолжения и обрыва цепей и их перекрестного взаимодействия не зависят от длины цепи, т. е.

$$\begin{aligned} k_{11} = k_{12} = \dots = k_m; k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn}; k_{t20} = k_{t30} = \dots = \\ k_{tno}; k_{p20} = k_{p30} = \dots = k_{pno}; k_{i1} = k_{i2} = \dots = k_{in}. \end{aligned}$$

Аналогичные равенства принимались для констант реадсорбции олефинов k_{-no} , за исключением константы

реадсорбции этилена, которая принималась в 10–40 раз большей, чем для остальных олефинов, в соответствии с литературными данными по относительной реакционной способности этилена и C_{3+} олефинов в условиях синтеза ФТ [21].

На рис. 1 представлены результаты расчетов для случая, когда реализуется только “алкенильный” механизм роста цепи (константа скорости продолжения цепи через “алкильный” механизм, k_{pm} , принята равной нулю). В этом случае нет прямой взаимосвязи между скоростью образования метана и остальных парафинов, концентрация метана не укладывается в распределение АШФ. Отклонение наблюдается и для C_2 -углеводородов в связи с тем, что константа реадсорбции этилена принята более высокой, чем для других олефинов. Заметим, что подобное отклонение для метана и этилена от классического распределения АШФ часто наблюдается на опыте.

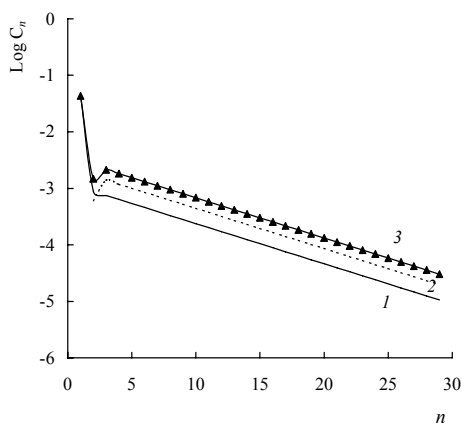


Рис. 1. Зависимость величин $\log C_n$ от числа углеродных атомов n для парафинов (1), олефинов (2) и суммы концентраций парафина и олефина (3) с одинаковым числом n при $k_{in} = 0,4$; $k_{pm} = 0$; $k_{mo} = 0,4$; $k_{plo} = k_{pmo} = 40$; $k_{in} = 4$; $k_{mo} = 2$ ($n \geq 3$); $k_{t20} = 20$

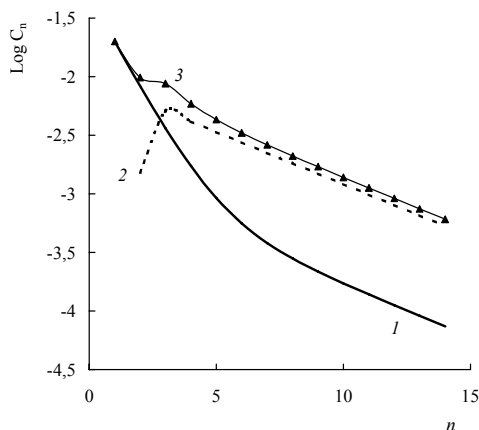


Рис. 2. Зависимость величин $\log C_n$ от числа углеродных атомов n для парафинов (1), олефинов (2) и суммы концентраций парафина и олефина с одинаковым числом n при $k_{in} = 0,4$; $k_{pm} = 0,5$; $k_{mo} = 0,4$; $k_{plo} = 4$; $k_{pmo} = 40$ ($n \geq 2$); $k_{in} = 0,5$; $k_{mo} = 2$ ($n \geq 3$); $k_{t20} = 20$

Расчетные данные представлены (рис. 2) для случая, когда парафины образуются как из поверхностных “алкенильных” комплексов, так и в результате роста углеродной цепи по “алкильному” механизму. Интересно, что в рассмотренном случае есть отклонение от распределения АШФ не только для суммы парафин + олефин, но и для одних только парафинов. Это происходит потому, что при относительно малых величинах n парафины образуются преимущественно по “алкильному” механизму, а при больших n – по “алкенильному”. Зависимости произведения $n C_n$ (пропорционально массовой доле отдельных продуктов в реакционной смеси) от числа углеродных атомов представлены на рис. 3.

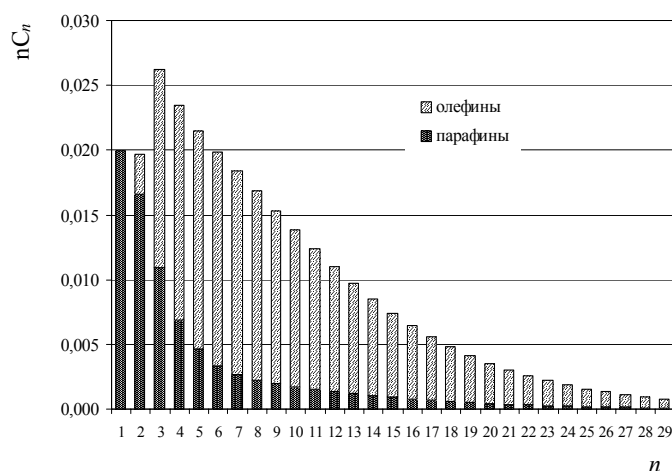


Рис. 3. Массовое распределение парафинов и олефинов (здесь и на рис. 4 значения констант скоростей те же, что в подписи к рис. 2).

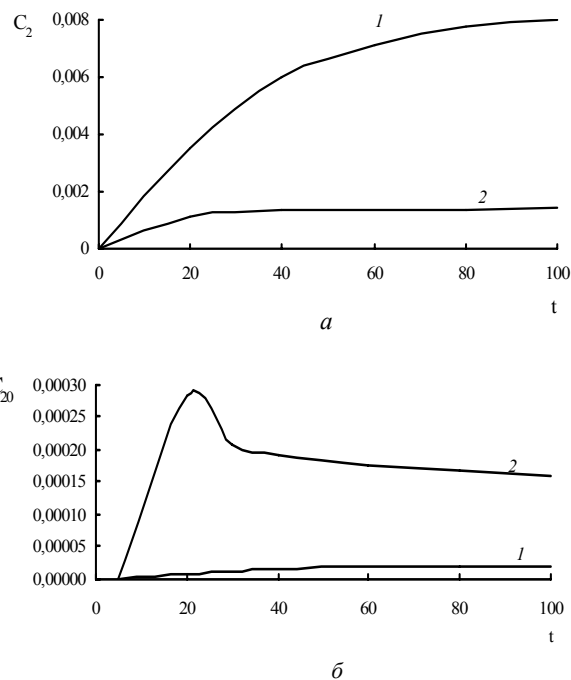


Рис. 4. Зависимость концентрации углеводородов C_2 и C_{20} от времени реакции: 1 – концентрация парафинов, 2 – концентрация олефинов

Выше отмечалось, что при принятом способе расчета можно получать сведения не только о стационарных состояниях системы, но и нестационарных. На рис. 4, а, б дан пример переходного состояния системы для углеводородов C_2 и C_{20} . Реакции образования продуктов имеют некоторый индукционный период, при этом он возрастает с увеличением длины цепи.

Приведенные примеры свидетельствуют, по нашему мнению, о том, что предлагаемый способ кинетического моделирования реакции Фишера–Тропша может быть полезным вспомогательным инструментом для анализа экспериментальных данных, особенно тех, в которых имеют место отклонения от классического распределения Андерсона–Шульца–Флори.

Литература

1. Herington E.F.G., *Chem. Ind.*, 1946, **65**, 346.
2. Friedel R.A., Anderson R.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1212; 2307.
3. Wojciehowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1988, **30**, 629.
4. Novak S., Madon R.J., Suhl H., *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 6083.
5. Iglesia E., Reyes S.C., Madon R.J., *J. Catal.*, 1991, **129**, 238.
6. Iglesia E., *Appl. Catal.*, 1997, **161**, 59.
7. Schulz H., Beck K., Erich E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, **36**, 457.
8. Schulz H., Beck K., Erich E., *Fuel Proc. Techn.*, 1988, **18**, 293.
9. Schulz H., Claves M., *Appl. Catal. A:General*, 1999, **186**, 91.
10. Vannice M.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1976, **14**, 153.
11. Huang C.P., Richardson J.T., *J. Catal.*, 1978, **51**, 1.
12. Meerten R.Z.C., Vellenbrock J.G., *Appl. Catal.*, 1982, **186**, 29.
13. Klose J., Baerns M., *J. Catal.*, 1984, **85**, 105.
14. Huff G.A., Satterfield C.N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 1984, **23**, 696.
15. Golodets G.I., Pavlenko N.V., Tripolski A.I., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1986, **32**, 481.
16. Голодец Г.И., Павленко Н.И., Трипольский А.И., *Кинетика и катализ*, 1987, **28**, 883; 888.
17. Golodets G.I., Pavlenko N.V., Tripolski A.I., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1987, **34**, 373.
18. Павленко Н.И., Прохоренко Е.В., Трипольский А.И. и др., *Кинетика и катализ*, 1989, **30**, 1364.
19. Golodets G.I., Pavlenko N.V., Prokhorenko E.V. et al., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1989, **38**, 119.
20. Maitlis P.M., Quyoum R., Long H.C., Turner M.L., *Appl. Catal. A:General*, 1999, **186**, 363.
21. Schulz H., Claves M., *Ibid*, 1999, **186**, 71.

Поступила в редакцию 30 ноября 2001 г.

Кінетичне моделювання процесу Фішера–Тропша

Ю.І. Пятницький, М.К. Луньов

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Україна, 03039 Київ, пр. Науки, 31; факс: (044) 265-6216

Розглянуто спосіб кінетичного моделювання реакції синтезу Фішера–Тропша, який дає змогу імітувати кінетику реакції та розподіл продуктів без обмежень на відносні значення констант швидкості окремих стадій. Спосіб уявляється особливо корисним при аналізі кінетики та механізму цієї реакції, коли розподіл продуктів реакції, що спостерігається, істотно відрізняється від класичного розподілу Андерсона–Шульца–Флорі.

Kinetic modeling of the Fischer–Tropsch process

Yu.I. Pyatnitsky, M.K. Luneyv

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, Nauki prosp., Kiev, 03039, Ukraine; Fax: (044) 265-6216

Mode of kinetic modeling of the Fischer–Tropsch reaction that allows to simulate the reaction kinetics and products distribution without restriction on relative values of rate constants of separate reaction steps has been considered. The mode seems to be especially useful for analysis of this kinetics and mechanism when there is significant difference between experimental product distribution and the classic Anderson–Schulz–Flory distribution.

Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали

Н.А. Огурцов, Г.С. Шаповал

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

На основе анализа литературных и собственных экспериментальных данных по использованию полианилина в противокоррозионной защите стали расширены представления о механизме каталитического действия допированного и недопированного полианилина на поверхности металла.

Введение

В течение многих десятилетий коррозия является одной из ключевых научных проблем, решение которой может сохранить огромные материальные и финансовые ресурсы. Выделим три основных пути ее решения. Первый – изоляция металла полимерными покрытиями, накладывающими диффузионные ограничения на протекание коррозионных процессов; второй – обработка поверхности металла низкомолекулярными веществами, приводящая к пассивированию, ингибированию или образованию на поверхности плотных, нерастворимых пленок; третий – катодная поляризация металла, устраняющая его анодное растворение.

В области практики и теории защиты металлов от коррозии в последнее время появились новые направления. Одно из них – создание и исследование электропроводящих полимеров (ЭПП), ингибирующих коррозию многих металлов, в том числе и железа. Они могут снижать скорость коррозии в 10^4 раз [1]. Согласно существующей в настоящее время точке зрения, эти материалы способны заменить широко используемые экологически опасные пигменты пассивирующего типа на основе хроматов и свинца [2, 3]. Более того, на основе этих материалов в Германии уже созданы и нашли применение покрытия для защиты углеродистой стали, используемой на заводах очистки сточных вод, на морских судах и в портовых конструкциях [4]. При этом в ряде случаев возможна замена нержавеющей стали на углеродистую, защищенную ЭПП покрытием [5]. Эти материалы кроме антикоррозионного действия значительно снижают обрастание подводных частей морских судов [6].

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм антикоррозионного действия ЭПП. Однако суть большинства из них можно свести к идее образования пассивного слоя за счет ускорения реакций катодных деполяризаторов и окисления металла, что приводит к сдвигу коррозионного потенциала в анодную область и пассивированию поверхности. На наш взгляд, значительно более важной ролью ЭПП является очевидное участие в каталитическом процессе образования пассивного слоя уже при потенциалах чистого

металла. С целью обоснования этой точки зрения необходимо проанализировать опубликованные к настоящему времени экспериментальные данные.

Коррозия и электропроводящие полимеры

Полимеры, как правило, являются диэлектриками. Для придания им электропроводящих свойств их смешивают с металлическими порошками, сажей. При использовании углеродных наполнителей удается получать материалы с электропроводностью, не превышающей $10 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [7]. Н. Shirakawa и соавт. [8] обнаружили рост электропроводности полиацетиленов на 11 порядков при выдержке в парах иода. Данное сообщение вызвало значительный интерес к полимерам, электропроводность которых обусловлена их собственной электронной структурой и не является примесной.

Этот процесс называется процессом допирования. Он отличается от процесса допирования традиционных полупроводников [9]. Если в неорганических полупроводниках допант, создающий дефект кристаллической решетки, вводится в очень незначительном количестве, то в ЭПП его концентрация может превысить 50 %. Допирование в неорганических полупроводниках генерирует дырки в валентной зоне или электроны в зоне проводимости. В ЭПП допирование ведет к образованию дефектов сопряжения полимерной цепи – солитонов, поляронов или биполяронов.

С момента открытия допирования полиацетиленов были предприняты значительные усилия, направленные, с одной стороны, на понимание механизма переноса заряда в этих органических материалах, всестороннее исследование их физико-химических свойств, с другой – на решение многочисленных проблем, возникающих на пути к практическому применению этих новых материалов. К ним, например, относятся низкая стабильность и нетехнологичность [10]. Практически для всех ЭПП характерны неплавкость и нерастворимость в органических растворителях.

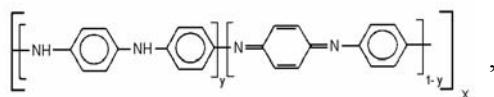
ЭПП можно применять для производства аккумуляторных батарей, токоподводящих покрытий и экранов для защиты от электромагнитного излучения, антистатических упаковок, электронных устройств (диодов, транзисторов, конденсаторов), химических сенсо-

ров, компонентов радиопоглощающих материалов, покрытий и др. [11]. Одним из важных свойств ЭПП является их способность оказывать коррозионно-защитное действие. Первым, кто показал возможность использования ЭПП для защиты от коррозии, был DeVetty [12]. Он установил, что электрохимически полученный полианилин может обеспечивать анодную защиту легированной стали, значительно снижая скорость коррозии в водном растворе кислоты. Исследователи из Космического центра им. Кеннеди и Лос Аламоской национальной лаборатории [13] провели антикоррозионные испытания защитных покрытий на основе полианилина, поли-3-гексилтиофена, поли-3-октилтиофена, поли-3-тиенилметилацетата и поли-3-тиенилэтилацетата и установили, что из названного перечня веществ полианилин является наиболее подходящим. К тому же он привлек внимание исследователей дешевой исходных материалов для его синтеза, растворимостью в некоторых растворителях, хорошим антикоррозионным действием. На мягкой стали с поврежденным покрытием в соленой воде и растворе кислоты после 12 недель испытаний не было обнаружено каких-либо следов коррозии.

Благодаря каким физико-химическим свойствам ЭПП оказывают антикоррозионное действие? Безусловно, одним из них являются их редокс-свойства. Так, стандартный электродный потенциал полианилина ($E_0 = 0,431$ В отн. н. к. с.) [14] расположен между стандартными электродными потенциалами меди и серебра. Поэтому непористое покрытие из полианилина электрохимически эквивалентно таковому из медно-серебряного сплава. Другим свойством, на наш взгляд, является каталитическая редокс-активность, благодаря которой становится возможной пассивация стали в присутствии такого активного депассиватора, как хлорид-анион.

Полианилин и методы получения антикоррозионных покрытий на его основе

Структура полианилина представляет собой чередующиеся фенилендиаминные и хинондииминные звенья:



где $0 \leq y \leq 1$ [15]. Экспериментально достаточно легко получить три основные формы полианилина: лейкоэмеральдин ($y = 1$), эмеральдин ($y = 0,5$), пернигралин ($y = 0$) [16]. Электропроводящую форму полианилина можно получить окислением лейкоэмеральдина [17]. Уникальность полианилина среди ЭПП проявляется в возможности допирования кислотами Брэнстеда. Установлено [18], что при обработке водным раствором кислоты с $\text{pH} \geq 4$ эмеральдиновое основание становится электрическим проводником. Протонирование

иминных атомов азота эмеральдинового основания приводит к реорганизации электронной структуры без изменения общего количества электронов в полимерной цепи с образованием поляронного металла [19, 20].

Долгое время полианилин, как и другие ЭПП, считали технологически трудно перерабатываемым полимером благодаря его ароматической природе, межцепным водородным связям и эффективной делокализации заряда [21]. Однако в конце 80-х годов была открыта растворимость недопированной формы (эмеральдиновое основание) в N-метилпирролидоне [22]. Через несколько лет обнаружили растворимость полианилина, допированного некоторыми функционализированными сульфокислотами в обычных, широко применяемых органических растворителях [23].

Эти открытия проложили дорогу к практическому использованию уникальных свойств полианилина, в том числе его антикоррозионных свойств. Если на первых этапах исследований последних были доступны покрытия, полученные только электрохимическим способом [12, 24–27], то позже преобладали исследования на покрытиях, содержащих более предпочтительный, с практической точки зрения, химически синтезированный полианилин.

В данных исследованиях использовали растворимость недопированного полианилина в N-метилпирролидоне, или так называемую допантиндуцированную растворимость [23] допированного полимера. В настоящее время коммерчески доступный растворимый полианилин известен под торговой маркой Panda® [5] и раствора в органическом растворителе XICP-OS [28], поставляемые фирмой “Монсанто” (Monsanto Company, Ink., USA).

Особо выделим применение высокодисперсной не растворимой формы электропроводящего полианилина, известной под торговыми марками Versicon® (Allied-Signal, Ink., USA) и Ormecon® (Ormecon Chemie GmbH, Germany).

Механизм протекторного действия полианилина

В защитные покрытия полианилин можно вводить как в допированной (протонированной), так и в недопированной формах. Несмотря на общность химических реакций, лежащих в основе защитного действия последних, в механизме их действия существуют некоторые принципиальные отличия, которые будут рассмотрены ниже.

Согласно данным работы [29], можно выделить три фазы антикоррозионного действия покрытий на основе протонированного полианилина. Первая – пассивация поверхности металла, вторая – активная антикоррозионная защита с участием допированной формы полианилина, третья – переход к барьерной защите покрытия после необратимого перехода протонированной формы полианилина в непротонированную.

Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что первой фазой пассивации является

травление поверхности железа [30]. После этого поверхность покрывается слоем оксида железа. Причем его толщина может достигать 1 мкм. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствует, что пассивирующий оксидный слой состоит в основном из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытый с внешней стороны Fe_3O_4 [1, 31]. Эти данные были подтверждены в работе [32]. Методом фурье-ИК-спектроскопии [29] обнаружено образование $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 во время первой фазы антикоррозионного действия полианилина. Во время активной защиты протонированным полианилином наблюдали только стабильные оксиды, такие, как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. После активной протекторной фазы доминировал нестабильный оксид $\gamma\text{-FeOOH}$.

Нанесение полианилинового покрытия на поверхность стали сопровождалось, как правило, сдвигом коррозионного потенциала металла в анодную область. Например, после нанесения от 5 до 20 слоев дисперсии полианилина (Versicon) на поверхность стали [30] коррозионный потенциал в растворе хлорида натрия сдвигался на 100–200 мВ. Для самых лучших образцов сдвиг достигал 800 мВ. Слой недопированного полианилина, отлитый из раствора N-метилпирролидона, толщиной 55–110 мкм сдвигал коррозионный потенциал стали в растворе хлорида натрия на 100 мВ [33]. Согласно данным работы [34], коррозионный потенциал таких же образцов сдвигался на 1,65 В в анодную область в 3,5 %-м растворе хлористого натрия и на 0,25 В в 0,1 М растворе соляной кислоты. Эпоксидный слой толщиной 200 мкм, в состав которого вводили полианилин, допированный камфорсульфокислотой, вызывал сдвиг на 600 мВ как в соляно-кислом растворе, так и в растворе хлорида натрия [32]. Для защитного полианилинового слоя с нарушением сплошности (отверстие диаметром 1,2–1,5 мм) сдвиг коррозионного потенциала в растворах хлорида натрия и соляной кислоты практически отсутствовал [1, 35]. Однако при этом все же наблюдалось значительное снижение тока коррозии. Заметим также, что в отличие от результатов, полученных авторами работы [1], нами было обнаружено [35] различие в поведении допированной и недопированной форм полианилина. Образцы стали, покрытые допированным полианилином, показали снижение скорости коррозии только в растворе соляной кислоты. Образцы со слоем недопированного полианилина продемонстрировали снижение тока коррозии только в растворах хлорида натрия.

Из приведенных выше результатов потенциодинамических исследований видно, что сдвиг потенциала коррозии является переменной величиной и зависит как от условий получения, так и от составов покрытия и коррозионно-активной среды. Отсюда видно, что сдвиг потенциала в анодную область является не причиной пассивирования поверхности стали, а ее следствием. Участие полианилина в процессах, протекающих при электрохимической коррозии, приводит к образованию плотного защитного оксидного слоя. Согласно

данным работы [36], степень протекторной защиты при этом значительно зависит как от толщины оксидного слоя на границе раздела металл–полимер, так и от толщины слоя последнего.

Какую роль выполняет полианилин в этих реакциях? Согласно исследованиям В. Wessling [30], он является катализатором окисления металла. В своих экспериментах автор наблюдал, как в присутствии воды полианилин превращался из зеленой формы (соль эмеральдина) в желтую (лейкоэмеральдин) [37]. Обратная реакция окисления с участием кислорода приводила к регенерации исходного протонированного эмеральдина. В нейтральной среде происходило также образование непротонированной голубой формы. В дегазированном растворе также наблюдался процесс реокисления лейкоэмеральдина с образованием газа на поверхности пленки, предположительно водорода. Реакции, приводящие к пассивации металла, были суммированы В. Wessling в реакционной схеме [5, 37], приведенной на рис. 1.

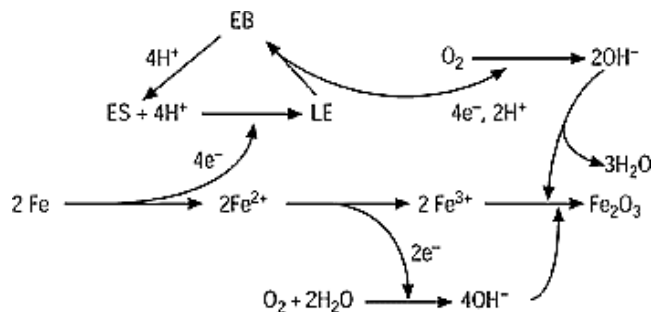


Рис. 1. Схема функционирования полианилина как редокс-катализатора образования пассивного слоя (по [5, 37]): ES – соль эмеральдинового основания, LE – лейкоэмеральдиновое основание, EB – эмеральдиновое основание

Логично предположить, что каталитическое действие полианилина проявляется благодаря образованию поверхностного комплекса Fe–полианилин. Впервые его образование было доказано методом фотоионизационной масс-спектрологии [38]. Позже Р. Kinlen и соавт. [28] привели электрохимическое доказательство образования этого комплекса. Смесь протонированного полианилина (Versicon) с порошком железа на стеклоуглеродном электроде демонстрировал сдвиг потенциала окисления лейкоэмеральдина в эмеральдин на 250 мВ в анодную область.

Согласно точке зрения авторов работ [28, 39], ключом к успеху покрытий на основе ЭПП является их нечувствительность к точечным дефектам (pin hole) и небольшим царапинам. Способность полианилина пассивировать поверхность металла в точечных дефектах покрытий была проиллюстрирована в работе [39] методом сканирования электрода. В ней было показано, что стальные пластины, покрытые композитным слоем допированного полианилина и поливинилбутираля, проявляют анодную активность в точечных де-

фектах покрытия и катодную активность на поверхности электропроводящего полимерного композита при погружении в водопроводную воду. Со временем гальваническая активность точечных дефектов уменьшалась. Для двухслойного покрытия, образованного электропроводящим композитом и верхним эпоксидным слоем, авторы наблюдали как анодные, так и катодные точечные дефекты. Причем их активность и поведение зависели от типа допанта. Для полианилина, допированного аминотриметиленфосфоновой кислотой, наблюдали снижение активности дефектов во времени. Для полианилина, допированного сульфоновыми кислотами, кроме снижения активности отдельных дефектов, наблюдали также смену катодно-анодной активности.

В механизме протекторной защиты покрытий на основе полианилина определенную роль, по-видимому, играет возможность переноса заряда от металлической поверхности к поверхности покрытия. На это обращали внимание авторы работ [28, 29, 36]. Данный процесс необходимо учитывать при разработке антикоррозионных покрытий. Перемещение реакций катодной деполяризации с границы раздела металл-покрытие на поверхность защитного покрытия или границу электропроводящего праймера и верхнего покрытия (рис. 2) приводит к уменьшению диффузии воды и ионов к поверхности металла, постепенному увеличению градиента концентрации кислорода и ограничению электрохимической активности поверхности металла. Эти процессы положительно влияют на срок действия покрытия, поскольку предотвращают обычные пути его деструкции за счет подщелачивания и отслаивания на катодных участках.

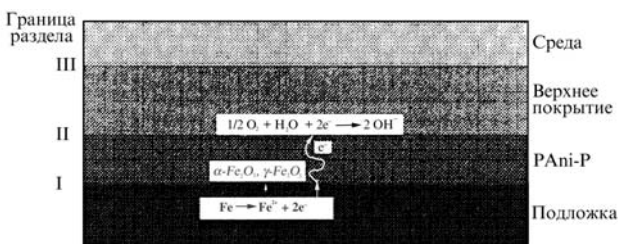


Рис. 2. Схематическое представление механизма протекторного действия полианилинового праймера в фазе активной антикоррозионной защиты (по [29])

Антикоррозионные испытания покрытий на основе полианилина (испытания в нейтральных солевых растворах и в атмосферных условиях) сопровождаются переходом зеленой допированной формы полианилина в голубую недопированную форму [29]. Этот переход необратимый, так как уменьшение pH среды не приводит к репротонированию полианилина. На начальном этапе перехода покрытие все еще оказывает защитное действие. Однако позже начинаются отслаивание и образование коррозионных пятен, причем всегда на голубых участках покрытия.

Защитные покрытия на основе недопированного полианилина в ряде случаев более эффективны по сравнению с таковыми на основе допированного полианилина. Исследование механизма защитного действия недопированной формы полимера показало, что подобно действию допированной формы на поверхности металла образуется тонкий защитный слой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытый с внешней стороны Fe_3O_4 [1, 36, 40]. При этом степень защиты значительно зависит от толщины данного слоя. В механизмах действия двух форм полианилина существенным отличием является значительно более низкая проницаемость электролитов через пленку недопированного полианилина и лакокрасочных покрытий на его основе [41, 42]. Так, сопротивление пор пленок недопированного полианилина, найденное методом электрохимической импедансной спектроскопии, равнялось $2 \cdot 10^8$ Ом, для пленок полианилина, допированного толуолсульфокислотой – $2 \cdot 10^6$ Ом. В основе этого различия лежат глубокие изменения электронной структуры полимера, происходящие в процессе допирования, в результате чего полимерная цепь полианилина приобретает положительные заряды – до одного заряда на димер, и которые компенсируются анионами допанта. Такая полиэлектролитная природа допированного полимера приводит к гидрофиллизации поверхности полианилина и облегчает доступ электролитов из окружающей среды в объем пленки.

Рассмотрим более подробно возможность каталитического действия полианилина на процесс образования защитной оксидной пленки на поверхности железа. Согласно современной теории пассивного состояния металлов [43–45], гетерогенное зарождение зародышей оксида и их дальнейший рост относят к основным процессам возникновения пассивирующего слоя. Теория исходит из идеи К. Феттера [46] о стационарном кислородном обмене между оксидом и диссоциирующими молекулами воды в плотной части двойного электрического слоя, согласно уравнению: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$.

Механизм образования оксида на границе с металлом включает в себя переход последнего из его собственной решетки в окисную, последующий ионный перенос через пассивирующий слой и переход ионов металла в раствор. Вакансии решетки металла затем преобразуются в кислородные вакансии, в которые встраиваются ионы кислорода.

Анализ приведенных выше литературных данных свидетельствует о том, что в контакте с полианилином железо способно переходить в пассивное состояние при потенциалах значительно более низких (особенно в кислой среде), чем таковые активации E_a и пассивации E_p поляризационных кривых чистого металла. Это наводит на мысль о том, что механизм образования оксидного слоя в этом случае отличается от обычного и включает в себя стадию каталитического восстановления кислорода.

Для проявления каталитической функции у полианилина имеются все необходимые предпосылки. Как известно, в окислительном катализе участвуют центры, выполняющие несколько функций [47]. Одной из них является обеспечение кислородного обмена – адсорбция, перевод его в активную форму и последующее удаление в качестве составной части продуктов реакции. Вторая функция центров состоит в обеспечении электронного обмена. Третьей функцией является связывание реагентов и промежуточных соединений.

Согласно литературным данным [48], полианилин обратимо адсорбирует кислород. Более того, методом ЭПР показано, что, с одной стороны, неспаренный электрон полярона (P), расположенного в полимерной цепи полианилина, взаимодействует с кислородными $2p_{\pi}^*$ электронами с образованием непрочного комплекса O_2-P [49]. С другой – полианилин способен к обратимому окислительно-восстановительному переходу между лейкоэмеральдиновой и эмеральдиновой формами. В реакции восстановления эмеральдина участвует железо, о чем свидетельствует травление поверхности стали при контакте с полианилином. Образовавшийся лейкоэмеральдин затем окисляется кислородом воздуха до эмеральдина [50]. С нашей точки зрения, наиболее вероятным продуктом восстановления кислорода, участвующего в образовании оксида, является надперекисный анион O_2^- . Это согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми полианилин катализирует образование O_2^- при электрохимическом восстановлении кислорода на полианилине в физиологическом растворе [51].

Образовавшийся надперекисный анион диффундирует на поверхность металла. Предположительно можно представить и дальнейшее развитие процесса по механизму, подобному таковому образования окислов металлов [52]. Последний включает в себя три различные последовательные этапа – хемосорбцию, внедрение кислорода из хемосорбированного слоя в приповерхностный слой, образование оксида. Можно предположить, что участие аниона облегчает стадию внедрения, поскольку после присоединения электрона к кислороду молекула приобретает отрицательный заряд, связь O–O ослабляется, что облегчает диссоциацию молекулы.

На основании вышеизложенного можно предположить схему катализа полианилином образования протекторного оксидного слоя с участием кислорода (рис. 3). Этот механизм включает в себя отличные от известного механизма стадии [44, 45]. Однако после образования такого слоя механизм защитного действия может не отличаться от известного. В частности, обладая полупроводниковыми свойствами, он задает межфазный потенциал, который, как показано в работе [45], зависит от концентраций молекул воды и ионов водорода в двойном электрическом слое, с одной стороны, и от концентрации вакансий кислорода на поверхности пассивного оксидного слоя, с другой. Имен-

но поэтому его образование ведет к изменению коррозионного потенциала [30, 32–34].

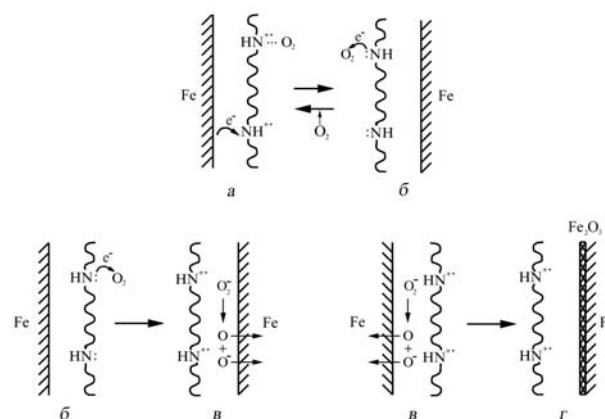


Рис. 3. Схема каталитического образования пассивного оксидного слоя: а – образование комплекса полианилин-кислород, восстановление эмеральдиновой формы полианилина; б – окисление лейкоэмеральдина и образование надперекисного аниона; в – хемосорбция надперекисного аниона, его диссоциация, стадия внедрения атома и иона кислорода в приповерхностный слой металла; г – формирование пассивного оксидного слоя

В процессе образования оксидного слоя важную роль, очевидно, играет и комплекс железа с полианилином. Можно сделать следующие предположения относительно природы связи в этом комплексе. Для металлов d-группы, в том числе и железа, характерно образование комплексов с разнообразными молекулами. Для комплексов металлов с низкой степенью окисления, в том числе нульвалентной, стабилизация становится возможной, когда у лиганда наряду с неподеленными парами электронов имеются также и свободные орбитали. Иминная группа $-N=C<$ недопированного полианилина может образовывать с железом σ -связь за счет неподеленной пары электронов азота и π -связь, предоставляя свободную разрыхляющую $p\pi$ -орбиталь для заполненных $d\pi$ -орбиталей металла. Протонированный эмеральдин может образовать комплекс за счет дативной связи, возникающей в результате оттягивания электронов с $d\pi$ -орбиталей металла на орбитали полярона, наполовину заполненные или разрыхленные.

Относительно роли комплекса железа с полианилином в каталитическом образовании оксидного слоя можно сделать несколько предположений. Во-первых, он может принимать участие в каталитическом образовании надперекисного аниона или других кислородсодержащих частиц, участвующих в реакции образования оксида. Во-вторых, образование таких комплексов на поверхности металла, особенно анодных участках, препятствует адсорбции таких сильных депассиваторов, как хлорид-ионы. В третьих, полимерную цепь допированного полианилина можно рассматривать как молекулярный проводник, в котором движение поляронов эквивалентно таковому электронов в

противоположном направлении. Поэтому комплекс на поверхности металла может играть роль эмиттера электронов, которые используются для частичного восстановления кислорода.

Факторы, влияющие на протекторную эффективность полианилина и его композитов

Несмотря на достаточно большое количество работ, дающих положительную оценку перспективности коррозионной защиты стали ЭПП, в том числе полианилином, имеются также и критические высказывания. Добавление ЭПП в состав обычных лакокрасочных покрытий не гарантирует их эффективного функционирования. Об этом, например, могут свидетельствовать результаты работы [2]. Авторами показано, что полианилин марок Panda® и Versicon® в смеси с обычными лакокрасочными покрытиями не проявляет существенной антикоррозионной защиты. В некоторых случаях наблюдается даже ее снижение по сравнению со стандартом. Использование же полианилина в качестве грунтовки с тремя различного типа верхними покрытиями показало значительное улучшение противокоррозионной защиты стали. Это свидетельствует о том, что ЭПП не функционируют как обычные пигменты, применяемые в антикоррозионных лакокрасочных материалах.

Эффективность защиты полианилина зависит от типов пленкообразующих, используемых для получения покрытий. Так, Р. Kinlen и соавт. [28] были испытаны двухслойные покрытия с грунтовками, в состав которых вводили полианилин. Результаты испытаний в течение 1000 ч в соляном тумане показали значительное ухудшение защиты покрытий с грунтовками на основе полианилина, фенолоформальдегидной и акриловой смол и полиуретановым верхним слоем по сравнению со стандартами. В то же время покрытия с грунтовками на основе полианилина, алкидной смолы и эпоксидным верхним слоем продемонстрировали результаты, эквивалентные покрытию с неорганической грунтовкой, наполненной цинком.

Эффективность защиты двухслойных покрытий зависит от природы верхнего слоя [53]. Полианилиновый праймер CORPASSIV® с верхним эпоксидным слоем оказывает защитное действие, которое превосходит таковое аналогичного покрытия с цинковым праймером, в растворе хлорида натрия. При исследовании CORPASSIV® с верхним акриловым покрытием были получены неудовлетворительные результаты.

Двухслойные покрытия с полианилиновым праймером и обычным изолирующим слоем обнаруживают синергизм действия [54]. Отслаивание полианилинового покрытия от мягкой стали в растворе соляной кислоты (CORREPAIR® II) происходило на 2-е сутки после начала испытаний. Покрытие без полианилина (CORREPAIR® III) в этом испытании выдерживало 5 сут. Двухслойное покрытие с нижним полианилиновым слоем на 20-е сутки испытаний не выявляло како-

го-либо отслаивания. Исследования методом электрохимической импедансной спектроскопии свидетельствуют о том, что двухслойное покрытие не эквивалентно сумме указанных однослойных покрытий. На графике Найквиста, полученного для двухслойного покрытия, появляется прямая линия с наклоном 45° к реальной оси (рис. 4). Появление импеданса Варбурга свидетельствует о протекании редокс-реакций внутри композитных пленок. Поэтому улучшение коррозионно-защитных свойств не связано с улучшением изоляции металла от воздействия агрессивных компонентов окружающей среды. Импедансная зависимость этого покрытия описывается эквивалентной схемой, включающей компоненту реакции переноса заряда, ограниченную диффузией коррозионных частиц.

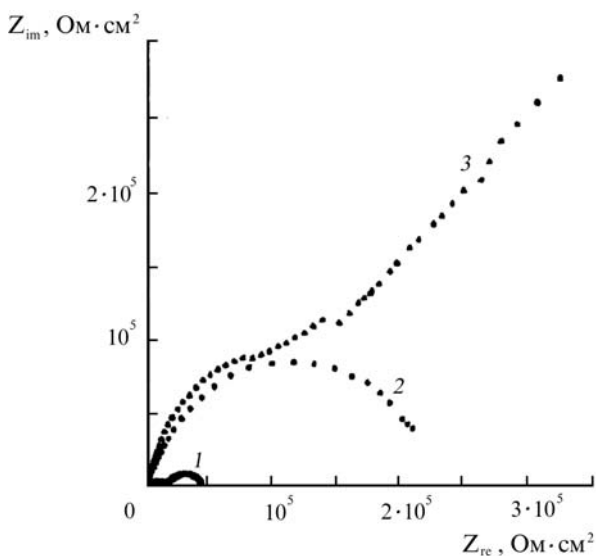


Рис. 4. График Найквиста мягкой стали, покрытой полианилиновым праймером (1), изолирующим покрытием (2), полианилиновым праймером с верхним изолирующим покрытием (3), в 1 М НСl через 6 ч (по[54])

Приведенные выше результаты показывали возможность создания высокоэффективных защитных однослойных покрытий. Например, сталь St 37 с композитным покрытием на основе допированного полианилина и эпоксидной смолы, отвержденной кислотой Льюиса, имеет коррозионный потенциал, значительно сдвинутый в анодную область [32]. Заметим также, что состав с 0,6 % полианилина вызывает сдвиг потенциала на 200 мВ превышающий потенциал, полученный для композита с 0,9 % полианилина. Составу с малым содержанием полианилина отвечают более низкие токи коррозии, чем составу с более высоким содержанием полианилина.

Влияние содержания недопированного полианилина в составе однослойного эпоксидного покрытия на его коррозионно-защитные свойства исследовали в работе [6]. Как видно из таблицы в растворе хлористого натрия только покрытия с низким содержанием полианилина сдвигают потенциал в анодную область и

при этом существенно снижают ток коррозии. В растворе соляной кислоты потенциал коррозии смещается в катодную область. Однако, несмотря на это, ток коррозии значительно снижается. При этом он достигает минимального значения для промежуточных величины концентрации полианилина.

Коррозионные параметры мягкой стали с покрытием из эпоксидной смолы, смешанной с эмеральдиновым основанием (ЕВ) (по [6])

ЕВ, %	$E_{I=0}$, В (отн. к н. э.)	$I_{кор}$, мкА	R_n , кОм
Мас. доля 3,5 % NaCl			
0	-0,541	0,102	337,8
1,0	-0,387	0,023	1430,0
1,2	-0,358	0,062	769,0
2,0	-0,562	0,034	1872,0
0,1МНСl			
0	-0,574	29,18	9,86
0,4	-0,643	0,307	212,5
1,0	-0,655	0,163	259,1
1,5	-0,613	3,06	30,52

*Потенциал коррозии. **Ток коррозии. ***Поляризационное сопротивление. Площадь тестируемого покрытия составляет 10 см².

Как было сказано выше, в антикоррозионной защите можно использовать как допированную, так и недопированную формы полианилина. Относительно соотношения эффективности действия этих форм среди исследователей единодушие отсутствует. Так, исследователи университетов Огайо [40], Дрекслера [55], компании “Эйр Продакс энд Кэмикэлс” (США) [41, 42] считают, что защитное действие недопированной формы полианилина превосходит таковое допированной формы. Группа исследователей из компании “Монсанто” полагает, что электропроводящая форма полианилина и другие ЭПП имеют принципиальное преимущество и являются ключевым звеном развития лакокрасочных материалов [28, 39]. Президент компании “Ормекон” (Германия) [5] считает, что для успешного антикоррозионного применения покрытия, содержащие полианилин, должны обладать металлическими свойствами. Другие исследователи менее категоричны. Например, работы Хельсинского университета [56] и наши исследования [35] показали зависимость эффективности антикоррозионного действия двух форм полианилина от кислотности среды.

Важными характеристиками лакокрасочных покрытий, влияющих на эффективность антикоррозионного действия, являются их проницаемость по воде, адгезия к субстрату, катодное отслаивание. Комплексные испытания двухслойных покрытий, содержащих полианилин, были осуществлены Т. Schauer и соавт. [29]. Для этого были использованы праймер фирмы “Ормекон” (Pani-P) и три верхних эпоксидных покрытия различного состава: из органо-растворимых (ЕР),

водо-растворимых (ЕР1) и водо-растворимых со смазывающими добавками (ЕР2) эпоксидных смол. Установлено, что проницаемость по воде Pani-P и ЕР1 составляет приблизительно 2 г/(м²·ч), ЕР – 0,15; ЕР2 – 5,5 г/(м²·ч). Адгезионные испытания показали, что верхние слои ЕР и ЕР1 улучшают адгезию полианилинового праймера к субстрату. Для покрытия Pani-P/ЕР2 наблюдали адгезионный разрыв на межслоевой границе раздела. Испытания катодного отслаивания осуществляли на образцах с надрезом в покрытии длиной 3 см и шириной 1 мм в 0,5 М NaCl с катодной поляризацией при -1,05 В (отн. к н. э.). Из результатов испытаний, приведенных на рис. 5, видно, что катодный ток зависит от состава верхнего покрытия. Катодный ток для этих покрытий можно расположить в следующий ряд: ЕР2 > ЕР1 > ЕР, из которого видно, что лучшие барьерные свойства верхнего слоя соответствуют покрытиям с большей устойчивостью к катодному отслаиванию. Дополнительные адгезионные испытания после 24 ч катодной поляризации показали хорошие результаты для покрытия с верхним слоем из ЕР. При использовании покрытий ЕР1 и ЕР2 наблюдали межслоевое расслаивание.

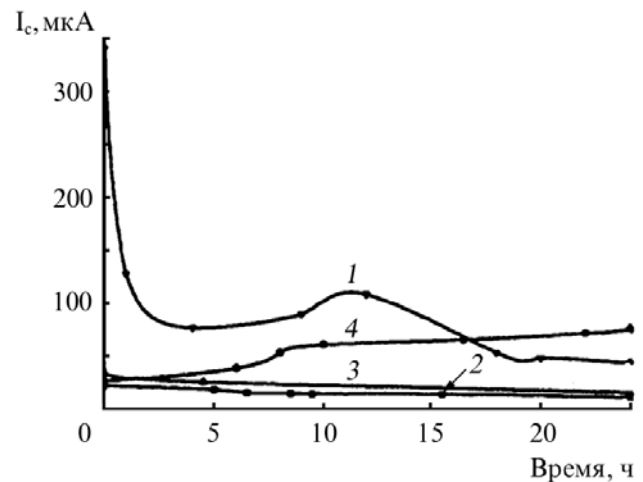


Рис. 5. Зависимость катодного тока от времени при тестировании на катодное отслаивание полианилинового праймера Pani-P (1), полианилинового праймера с верхним покрытием ЕР (2), полианилинового праймера с верхним покрытием ЕР1 (3), полианилинового праймера с верхним покрытием ЕР2 (4) ([29])

Таким образом, анализ литературных и собственных экспериментальных данных по использованию ЭПП, в частности полианилина, в противокоррозионной защите стали позволил нам расширить представления о каталитических процессах и реакциях переноса заряда, которые наблюдаются при взаимодействии полианилина как с защищаемым металлом, так и компонентами агрессивной среды. В целом эти представления могут быть использованы при создании ингибированных покрытий нефте- и газопроводов Украины.

Литература

1. Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B., *Synth. Met.*, 1995, **71** (1–3), 2163.
2. Sitaram S.P., Stoffler O.J., Okeefe T.J., *J. Coat. Technol.*, 1977, **69** (866), 65.
3. He J., Gelling V.J., Tallman D.E., *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (10), 3667.
4. Wessling B., *Chem. Innovation*, 2001, **31** (1), 34.
5. Wessling B., *Synth. Met.*, 1998, **93** (2), 143.
6. Wang X.H., Li J., Zhang J.Y. et al., *Ibit.*, 1999, **102** (1–3), 1377.
7. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З., *Электропроводящие полимерные композиции*, Москва, Химия, 1984.
8. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977 (4), 578.
9. MacDiarmid A.G., Mammone R.J., Krawczyk J.R. et al., *Mol. Cryst. And Liquid Cryst.*, 1984, **105** (1–4), 89.
10. Maiti S., *Ind. J. Chem.*, 1994, **33A** (6), 524.
11. Miller J.S., *Adv. Mater.*, 1993, **5** (9), 671
12. DeBerry D.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132** (5), 1022.
13. Thompson K.G., Bryan C.J., Benicewicz B.C. et al., *Report LA-UR-92-360, Los Alamos National Laboratory*, Los Alamos, 1991.
14. Huang W.-S., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, (11), 1784.
15. Asturias G.E., MacDiarmid A.G., *Synth. Met.*, 1989, **29** (1), E157.
16. MacDiarmid A.G., Chiang J.-C., Richter A.F. et al., *Ibit.*, 1987, **18** (1–3), 285.
17. Ray A., Asturias G.E., Kersner D.L., *Ibit.*, 1989, **29** (1), E141.
18. Chiang J.-C., MacDiarmid A.G., *Ibit.*, 1986, **13** (1–3), 193.
19. Ginder J.M., Richter A.F., MacDiarmid A.G. et al., *Solid State Commun.*, 1987, **63** (2), 97.
20. Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F. et al., *Synth. Met.*, 1987, **18** (1–3), 303.
21. Vikki T., Pietila L.O., Osterholm H., *Macromolecules*, 1996, **29** (8), 2945.
22. Angelopoulos M., Asturias G.E., Ermer S.P. et al., *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1988, **160**, 151.
23. Cao Y., Smith P., Heeger A.G., *Synth. Met.*, 1992, **48** (1), 91.
24. Trochnagels G., Winand R., Weymeersch A. et al., *J. Appl. Electrochem.*, 1992, **22** (8), 756.
25. Camalet J.L., Lacroix J.C., Aeiyaeh S. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **416** (1/2), 179.
26. Sazou D., Georgolios C., *J. Ibit*, 1997, **429** (1/2), 81.
27. Bernard M.C., Hugotlegoff A., Joiret S. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (3), 995.
28. Kinlen P.J., Silverman D.C., Jeffreys C.R., *Synth. Met.*, 1997, **85** (1–3), 1327.
29. Schauer T., Joos A., Dulog L. et al., *Progr. Org. Coat.*, 1998, **33** (1), 20.
30. Wessling B., *Adv. Mater.*, 1994, **6** (3), 226.
31. Wessling B., *Synth. Met.*, 1997, **85** (1–3), 1313.
32. Talo A., Passiniemi P., Forsen O. et al., *Ibit* 1997, **85** (1–3), 1333.
33. Santos J.R., Mattoso L.H., Motheo A.J., *Electrochim. Acta*, 1998, **43** (3/4), 309.
34. Mirmohseni A., Oladegaragoze A., *Synth. Met.*, 2000, **114** (2), 105.
35. Pud A.A., Shapoval G.S., Kamarchik P. et al., *Ibit.*, 1999, **107** (2), 111.
36. Fahlman M., Jasty S., Epstein A.J., *Synth. Met.*, 1997, **85** (1–3), 1323.
37. Wessling B., *Congress Papers of 4th Nunberg Congress, 7-9 April 1997*, 25.
38. Sauerland V., Schindler R.N., *Synth. Met.*, 1996, **82** (3), 193.
39. Kinlen P.J., Menon V., Ding Y., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (10), 3690.
40. Jasty S., Epstein A.J., *Proc. Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Mater.: Sci. Eng.*, 1995, **72**, 565.
41. McAndrew T.P., Miller S.A., Gilicinski A.G. et al., *Ibit.*, 1996, **74**, 204.
42. McAndrew T.P., *Trends Polym. Sci.*, 1997, **5** (1), 7.
43. Попов Ю.А., Алексеев Ю.В., *Электрохимия*, 1985, **21** (4), 499.
44. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М., *Там же*, 1997, **33** (5), 509.
45. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д., *Там же*, 1997, **33** (5), 577.
46. Феттер К., *Электрохимическая кинетика*, Москва, Химия, 1967.
47. Моррисон С., *Химическая физика поверхности твердого тела*, Москва, Мир, 1980.
48. Aasmundtveit K., Genoud F., Hous E. et al., *Synth. Met.*, 1995, **69** (1–3), 193.
49. Kang Y.S., Lee H.J., Namgoong J. et al., *Polymer*, 1999, **40** (9), 2209.
50. Yano J., Terayama K., Yamasaki S. et al., *Electrochim. Acta*, 1998, **44** (2/3), 309.
51. Kawashima N., Takamatsu M., Morita K., *Coll. Surfaces B – Biointerfaces*, 1998, **11**, 297.
52. Робертс М., Макки Ч., *Химия поверхности раздела металл–газ*, Москва, Мир, 1981.
53. Wessling B., Posdorfer J., *Electrochim. Acta*, 1999, **44** (12), 2139.
54. Li P., Tan T.C., Lee J.Y., *Synth. Met.*, 1997, **88** (3), 237.
55. Wei Y., Wang J.G., Jia X.R. et al., *Polymer*, 1995, **36** (23), 4535.
56. Talo A., Forsen O., Ylasaari S., *Synth. Met.*, 1999, **102** (1–3), 1394.

Каталітична дія поліаніліну в процесі інгібування корозії сталі

М.О. Огурцов, Г.С. Шаповал

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

З аналізу літературних джерел та особистих експериментальних даних з використання поліаніліну в протикорозійному захисті сталі розвинуто уявлення щодо механізму каталітичної дії допованого та недопованого поліаніліну на поверхні металу.

Catalytic effect of polyaniline for anticorrosion protection of mild steel

N.A. Ogurtsov, G.S. Shapoval

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

Conceptions of catalytic mechanism of anticorrosion protection of mild steel by doped and undoped polyaniline have been extended on the basis of the literature and own experimental data.

Виробникам і спеціалістам у галузях екології, вторинної переробки пластмас та радіаційної медицини

Відділ електрохімії органічних сполук Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України пропонує для впровадження наступні розробки:

1. Спосіб хімічної переробки відпрацьованої ПЕТ тари на етиленгліколь, терефталеву кислоту та її солі.
2. Експрес-метод і прилад для визначення стійкості плівкових ізоляційних матеріалів до катодного відшарування .
3. Сенсорний електропровідний матеріал, чутливий до основних та кислих газів.
4. Експрес-метод оцінки ефективності антиоксидантів та радіопротекторів.

Телефон: 559-70-63

Каталітичний крекінг: практика і теорія, розвиток досліджень в Україні

Л.К. Патриляк

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

Подано стислий огляд основних етапів розвитку технології каталітичного крекінгу, еволюції каталізатора від природних алюмосилікатів до синтетичних цеолітів, формування сучасних поглядів на кислотну природу активності каталізатора крекінгу, шляхів становлення уявлень про карбоній-іонні механізми крекінгу. Розглянуто основні технології виробництва каталізатора крекінгу. Коротко представлено результати найновіших досліджень, виконаних в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України в галузі каталітичного крекінгу.

Каталітичний крекінг виник як подальший розвиток термічного крекінгу, вперше впровадженого у промисловість у 1912 р. [1]. Як відомо, основне їх призначення – збільшення виробництва бензинів за рахунок керосино-газойлевих фракцій нафти, вакуумних дистилатів і важких нафтових залишків. Обидва процеси докорінно різняться механізмом перебігу і здебільшого складом продуктів конверсії. У процесі каталітичного крекінгу реалізується ціла низка послідовно-паралельних реакцій, у яких беруть участь молекули як вихідної сировини, так і продуктів перетворення [2–15]: розщеплення парафінів до аліфатичних вуглеводнів меншої молекулярної маси; трансформація нафтенів до олефінів; деалкілування алкілароматичних вуглеводнів та їх розпад по бічних ланцюгах; крекінг олефінів до ненасичених продуктів меншої молекулярної маси; ізомеризація; перерозподіл алкільної групи між двома ароматичними вуглеводнями; диспропорціонування; перерозподіл водню; полімеризація, конденсація, коксоутворення.

Першими каталізаторами крекінгу вважають H_2SO_4 , H_3PO_4 та $AlCl_3$ [5] – каталізатори полімеризації олефінів, оскільки побічними продуктами полімеризації були фракції з температурою кипіння бензинів, але докорінні зміни у крекінзі пов'язані із застосуванням твердих каталізаторів. Піонерами технічного втілення крекінгу на останніх були вчені США, хоча безсумнівними науковими досягненнями у цьому напрямку позначені зусилля С.В. Лебедева, М.Д. Зелінського, О.О. Баландіна, Б.О. Казанського, А.Ф. Плате та ін. [5]. На період бурхливого розвитку каталітичного крекінгу припадають також початок і розквіт наукової діяльності В.С. Гутирі [5, 6, 16] в Азербайджанському науково-дослідному інституті нафтопереробної промисловості (АзНДІ НП), діяльності, яка завершилась впровадженням у 1953 р. першої в СРСР установки каталітичного крекінгу з пилевидним шаром каталізатора [5–7, 16]. З 1959 р. і до своєї кончини у 1973 р. В.С. Гутиря працював у системі Академії наук України, де його роботи знайшли продовження [17–20].

1. Основні етапи становлення технології каталітичного крекінгу

Крекінг на стаціонарному шарі каталізатора. Першим процесом каталітичного крекінгу, реалізованим у нафтопереробній промисловості в широкому масштабі у 1936 р., був процес Гудрі [2–4] із стаціонарним шаром формованого природного алюмосилікатного каталізатора на основі активованої кислотою відбілюючої глини такого складу: 76 % SiO_2 ; 16,8 % Al_2O_3 ; 1,6 % Fe_2O_3 ; 2,4 % CaO та 1,3 % MgO . Каталізатор завантажували у систему з декількох вертикальних колон-конвертерів, оснащених сіткою труб, по яких циркулювала розплавлена суміш солей для відводу тепла регенерації. Нагріті у трубчастій печі пари сировини надходили до одного з конвертерів і після перетворення на каталізаторі (0,5 МПа, 450–460 °С) переходили у ректифікаційну колону, де продукти конверсії ділились на бензин, лігроїн та дизпаливо. З відпрацюванням каталізатора в одному конвертері сировина автоматично переводилась у другий і т. д. Конвертер із відпрацьованим каталізатором відключався і після вакуумного видалення вуглеводневих парів продувався гарячим повітрям для випалювання смол і коксу. Тривалість циклу каталізу становила від 30 до 130 хв. Крекінг вели лише в одному з конвертерів, решта перебувала на різних стадіях регенерації каталізатора. Вихід бензину дорівнював 45 %, октанове число – 77–81 за моторним методом (о.ч. ММ). Газоутворення було набагато нижчим, ніж при термічному крекінзі, а за своїм складом газ характеризувався кількаразово вищим вмістом водню, пропілену, бутенів, ізобутану та *n*-бутану і, відповідно, в кілька разів нижчим вмістом метану та етану. Рідкі продукти відрізнялись високою хімічною стабільністю завдяки низькому вмісту олефінів.

Крекінг на рухомому шарі. Складність технічного оформлення описаного процесу, пересиченість схеми автоматикою покликали до життя вже у 1939 р. [21] процес з рухомим шаром порошкоподібного каталізатора того ж хімічного складу, що й у процесі Гудрі. Сировину прокачували через трубчасту піч, де вона

підігрівалась і випаровувалась, а на виході парів із печі у трансферну лінію вдувався катализатор у вигляді пудри. Відтак суміш парів сировини та катализатора надходила у реакційну камеру. Суміш газів і парів з відпрацьованим порошком катализатора вводилась у циклонний сепаратор, де порошок відділявся від вуглеводневих парів, безперервно видалявся із циклонного сепаратора та струменем гарячого повітря вдувався у регенераційну камеру. Із неї катализатор знову повертався у процес крекінгу, а вуглеводневі гази та пари з реакційної камери безперебійно надходили на ректифікацію. Тиск не перевищував 0,3–0,4 МПа. Вихід бензину з о.ч. 78–82 (ММ) сягав до 50 % на сировину. Бензин вміщував 10–12 % ароматичних вуглеводнів.

Безперервність процесу дозволила вилучити ненадійну автоматику, але головним прогресивним нововведенням було просторове розділення реактора та регенератора. Стадії крекінгу та регенерації не лімітували одна одну, що значно спростило технологію в цілому. Обидва принципи витримали перевірку часом і збереглись до сьогодні.

У 1941 р. було реалізовано процес каталітичного крекінгу у "киплячому" шарі пиловидного катализатора [22]. У 1942 р. впроваджено технологію з рухомим (спадаючим) шаром крупносферичного (3–4 мм) катализатора – процес "Термофор", який паралельно з першим процесом проіснував до 70-х років минулого сторіччя [13, 22], коли технологія "Термофор" була витіснена процесом з висхідним потоком мікросферичного (40–100 мкм) катализатора [23, 24].

У сучасних установках катализатор експлуатується в безперервному циркуляційному режимі у контурі реактор-регенератор. Особливо жорсткими (700–750 °С, парціальний тиск водяної пари – до 0,03 МПа) є умови в регенераторі, у якому катализатор "проводить" до 99 % часу. В результаті стирання мікросферичних частинок при постійному русі (в регенераторі реалізується режим киплячого шару) катализатор постійно втрачається. А тому в процесі роботи установки необхідне безперебійне її підживлення (приблизно 0,5–1,0 кг свіжого катализатора на 1 т переробленої сировини при загальній масі циркулюючої твердої фази 400–450 т на установці потужністю до 1000 т/рік сировини). У каталітичному крекінгу в колишньому СРСР зроблено Грозненським нафтовим науково-дослідним інститутом (ГрозНДІ) та Всесоюзним науково-дослідним інститутом нафтопереробної промисловості (ВНДІ НП) [10, 14].

2. Еволюція катализатора

Глини та аморфні синтетичні алюмосилікати. Носієм каталітичних властивостей відбілюючих глин кислотної активації був монтморилоніт [5, 6, 22], який не відзначається надто високою каталітичною активністю і не несе в собі достатніх резервів її підвищення шляхом, наприклад, варіювання компонентним складом,

застосуванням хімічного модифікування тощо. Значні переваги в цьому відношенні належать синтетичним алюмосилікатам, а тому вже з 1940 р. домінуючим катализатором крекінгу став синтетичний аморфний алюмосилікат [22], як крупно-, так і мікросферичний.

У крекінзі оксид кремнію сам по собі інертний, тоді як відповідним чином суміщений з ним алюміній вже у кількості 0,1 % веде до виникнення значної каталітичної активності. Спроби замінити оксид алюмінію оксидами деяких інших елементів – MgO, ZrO₂ та ThO₂, Cr₂O₃ – не дали позитивного результату [25].

Серед способів приготування алюмосилікатних катализаторів найпоширенішою була технологія сумісного висаджування алюмо- та силікагелів з наступним просочуванням змішаного гелю після того, як він зазнав синерезису, розчином солі алюмінію. Свіжовисаджений алюмосилікагель не виявляє кристалічної структури, однак остання розвивається в процесі його старіння. Активацію катализатора здійснювали витісненням з нього натрію катіонами алюмінію або амонію.

Катализатори з вмістом Al₂O₃ 2–25 та близько 50 % називали відповідно низько- та високоглиноземними. В останньому випадку атомне співвідношення алюмінію та кремнію відповідає приблизно одиниці. Зі збільшенням вмісту алюмінію в алюмосилікатному катализаторі зростала його стабільність в експлуатації та при термообробці [25].

У 50–60-ті роки загального визнання набули крупносферичні катализатори, які готували за описаною схемою. Разом з тим вже у другій половині 40-х років під керівництвом В.С. Гутири було розроблено та реалізовано технологію мікросферичного алюмосилікатного катализатора [6], а тому виробництво крупносферичних алюмосилікатів з позицій сьогодення можна охарактеризувати як певною мірою регресивне на фоні більш ранньої і водночас прогресивнішої технології мікросферичних алюмосилікатних катализаторів.

Цеоліти як поворотний пункт до сучасного катализатора крекінгу. Синтез Р.М. Барером цеолітів у кінці 40-х років [26] був прологом до катализаторів крекінгу нового покоління. Інтенсивна робота над вивченням можливості використання цеолітів як катализаторів крекінгу починається з синтезом та промисловим випуском у 1954 р. широкопористого цеоліту NaX. Особливо плідною ця робота стає після одержання та налагодження виробництва у 1959 р. цеоліту NaY [27]. Справжня ж революція у каталітичному крекінзі відбулась після того, як у 1962 р. цеолітну фазу вдалось інкорпорувати у матрицю [28–30].

Нині галузь синтезу цеолітів перетворилась у самостійний, цілковито сформований розділ науки [26, 30–36], а їх роль у нафтопереробці та нафтохімії високопоцінована у найновіших працях [37–40]. Цеоліти можна трактувати як неорганічні полімери, що включа-

ють аніонну ґратку, складену зв'язаними між собою тетраедрами AlO_4 та SiO_4 із спільними кисневими атомами. Основним структурним елементом фожазитів є кубооктаедр, або содалітова комірка, яка включає 24 іони Si та Al, 36 кисневих аніонів, а геометрично має 8 гексагональних та 6 квадратних площин. Будучи з'єднаними між собою гексагональними призмами, содалітові комірки дають жорстку тривимірну структуру фожазиту (рис. 1, [41]) з безперервною системою порожнин загальною площею $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$. Згідно з П. Вейсом [42], цеолітвмісний катализатор може розглядатись як прийнятний для практичного використання за наявності поверхні від 100 до кількох сотень квадратних метрів на 1 см^3 зразка. Пориста структура фожазиту складена системою великих і малих пор. Перша включає сферичні порожнини діаметром 1,2–1,3 нм, кожна з яких межує з чотирма ідентичними. Великі порожнини з'єднані між собою вхідними вікнами діаметром 0,8–0,9 нм, складеними з 12 кілець. Ці порожнини легко сорбують (практично прямокутна ізотерма) вуглеводні C_{18} – C_{25} , у тому числі ароматичні з одним, двома та трьома циклами у молекулі, які представлені у важких газоялях, хоча дуже громіздкі молекули не можуть у них проникнути. Система малих порожнин – це внутрішній простір содалітових комірок і гексагональних призм із вхідними 6-членними кільцями діаметром 0,25 нм. Вона недоступна для молекул органічних речовин, але здатна сорбувати воду та аміак. У структурі цеоліту наявні кристалографічно відмінні позиції кисню, позначені цифрами 1–4. Було виявлено також своєрідну ієрархію локалізації катіонів, зокрема катіони натрію в дегідратованому фожазиті типу Y локалізовані переважно в чотирьох позиціях – місцях I, Г, П та II (через U позначено центри содалітових комірок).

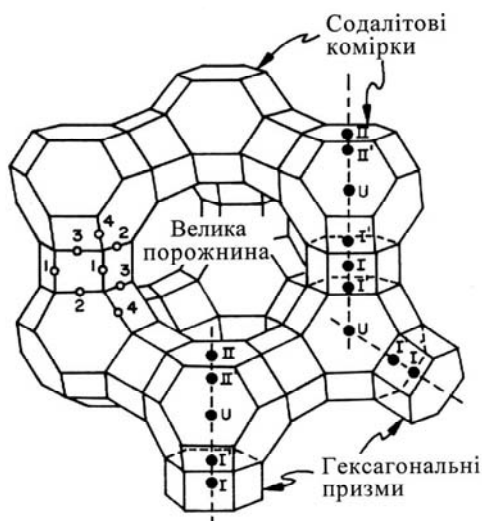


Рис. 1. Схема кристалічної ґратки фожазиту із зазначенням кисню різної локалізації (о), а також певних позаґраткових позицій (•)

Катіони La^{3+} (0,792 нм у гідратованому стані) можуть увійти у малі порожнини лише після позбавлення їх від гідратних оболонок прожарюванням чи дегідратацією у вакуумі. "Голі" катіони La^{3+} (0,23 нм) вільно проникають крізь вікна між великими та малими порожнинями. Кожен рідкісноземельний катіон може координуватись з трьома структурними кільцями содалітової комірки та трьома атомами кисню молекул води майже до октаедричної структури, а тому може давати винятково стійкі комплекси високої катіонної густини всередині содалітових комірок, залишаючи великі порожнини зовсім без катіонів [43].

Виняткова роль цеолітів в еволюції катализатора крекінгу впливає з їх кристалічності та регулярності структури, що робить порожнини строго визначеними за розмірами, а отже, до каталітичної активності додається молекулярно-ситовий ефект.

Переваги цеолітів у порівнянні з аморфним алюмосилікатом було підтверджено при крекінзі багатьох індивідуальних вуглеводнів і нафтових фракцій. Зокрема, застосовуваний у промисловому крекінзі фожазит у рідкісноземельній формі перевершує аморфний алюмосилікат за активністю більш ніж у 10 000 разів [44].

Дуже важливою особливістю цеолітів є їх здатність сильно прискорювати одну з найважливіших стадій і реакцій каталітичного крекінгу – гідридний перенос. Цю особливість пов'язують [32] з високим адсорбційним потенціалом цеолітних порожнин і значно більшою концентрацією в цеоліті активних центрів порівняно з їх концентрацією у аморфному алюмосилікаті.

3. Розвиток поглядів на природу активності катализаторів крекінгу

Формування уявлень про кислотну природу активності. Алюмосилікатні катализатори як тверді кислоти по суті є аналогами рідких кислот. Та усвідомлення цієї аналогії було непростим. Позицію щодо кислотної природи активності катализаторів крекінгу було сформульовано далеко не відразу після промислової реалізації перших процесів. З висоти нинішнього розуміння проблеми це видається парадоксальним у зв'язку з двома, здавалось б, очевидними обставинами.

По-перше, згідно з В.С. Гутирею [5, 6], ще С.В. Лебедєв у 1935 р. першим з дослідників дав підстави для проведення паралелей між комплексною каталітичною дією природних алюмосилікатів і дією H_2SO_4 та AlCl_3 (В.С. Гутиря відзначає [5, с. 26], що передчасна смерть крупного вченого перервала подальший розвиток робіт, а через те ряд деталей, специфічних для каталітичної дії алюмосилікатів, що вже намітилися у його дослідженнях, залишилися невисвітленими). Більше того, В.Е. Тищенко та Г.А. Рудаков, вивчаючи ізомеризацію пінену, ще у 1933 р. встановили [5], що глина флоридин за своєю дією подібна до H_2SO_4 , а Ф.Н. Гайер у тому ж році [45] показав навіть, що катализатор, який вміщує оксиди алюмінію та кремнію, проявляє кисло-

тні властивості.

По-друге, у 30-ті роки було встановлено, що обробка природних алюмосилікатів сірчаною чи соляною кислотою істотно підвищує їх каталітичні, зокрема крекінгові властивості [5, 6].

Проте навіть натяків на те, що активним початком алюмосилікатних каталізаторів можуть бути кислотні центри Бренстеда, не зустрічаємо.

Перші реальні успіхи у напрямку сучасних уявлень про природу активності каталізатора крекінгу було зроблено при спробі розкриття механізму каталітичного розщеплення вуглеводнів. Й. Туркевич та Р.К. Сміт припустили [46], що крекінг іде лише у разі обміну воднем, а вуглеводні адсорбуються тільки на деяких специфічних участках поверхні каталізатора. При цьому було постульовано здатність каталізатора віддавати чи приймати водневі атоми.

У 1947 р. було зроблено першу спробу трактовки механізму каталітичного крекінгу на основі теорії іонних реакцій Р.С. Генсфордом [47], який описав цей механізм у термінах карбенієвих іонів Ф.С. Уйтмора [48, 49]. Дещо пізніше С.Л. Томас [50] незалежно від Р.С. Генсфорда запропонував аналогічний механізм, а головне ясно висловив припущення, що активною частиною каталізатора є кислота HAlSiO_4 .

Хоча кислотний характер алюмосилікатних каталізаторів перебував уже "поза сумнівом" [51], тим не менше активною частиною поверхні вважались або згадана кислота $(\text{HAlSiO}_4)_x$ [50], або атоми алюмінію з дефіцитом електронів [51]. Останнє можна трактувати і як здогад про одночасну наявність в алюмосилікатних каталізаторах двох типів кислотності – протонної та апротонної [52–54], тобто бренстедової та льюїсової. Лише у середині 50-х років настала визначеність щодо природи активних центрів [55].

Ідучи за визначеннями Й.Н. Бренстеда та Дж.Н. Льюїса, твердою кислотою може бути назване тіло, яке має властивість віддавати протон або приймати електронну пару відповідно. Глини відносяться до числа твердих кислот з найдовшою історією – її початок губиться у 20-х роках минулого століття. За глинами ідуть синтетичні аморфні алюмосилікати, а з 1970-х років – цеоліти.

Для характеристики сили кислотності твердофазних об'єктів використовують логарифмічну функцію Гаммета H_0 [56]: чим більше за абсолютною величиною від'ємне значення H_0 , тим сильніші кислотні центри. Так, величина H_0 вихідного монтморилоніту знаходиться в межах $+1,5 \dots -3,0$. Помітно сильнішу кислотність має каолініт: від $-3,0$ до $-5,6$. Однаково підвищеною кислотністю характеризуються водневі форми цих мінералів: від $-5,6$ до $-8,2$. Для синтетичних алюмосилікатів $H_0 \leq -8,2$. Для продовження послідовного ряду твердих кислот на рис. 2 наведено рідкі й тверді кислоти більшої сили, так званих суперкислот, для яких H_0 перебуває в діапазоні від -10 до -20 [57]. З

рис. 2 видно, що за силою кислотності алюмосилікатний каталізатор близький до концентрованої H_2SO_4 .

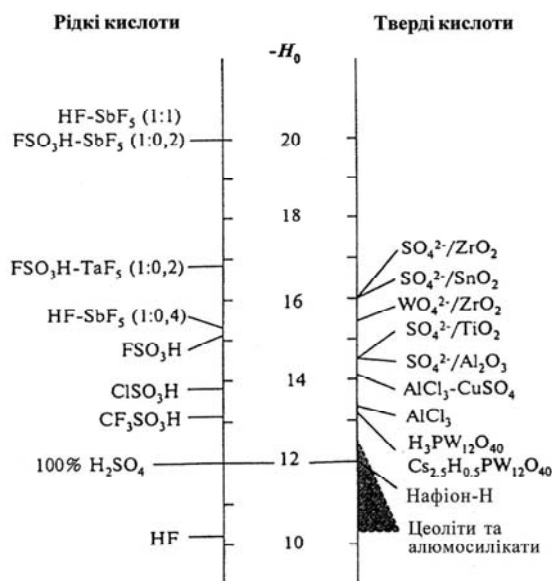


Рис. 2. Шкала суперкислотності з ілюстрацією кислотної сили деяких рідких і твердих кислот

Для визначення кислотності за шкалою Гаммета застосовують спеціальні індикатори та прийоми титрування. Використовують інші методи вивчення кислотності твердих тіл: адсорбцію газоподібних основ Льюїса [56, 58–65], диференціальний термічний аналіз з використанням хемосорбованого піридину [66], ІЧ-спектроскопію [67, 68], протонний магнітний резонанс [69–74], фотоелектронну спектроскопію [75], мікрокалориметрію [76].

Дуже чутливим, інформативним і широко використовуваним методом дослідження кислотності твердих каталізаторів є вивчення на них модельної реакції крекінгу кумолу [77–91], особливо у мікрояривах – ваговому [88], імпульсному [89, 90], маспектрометричному [91].

Механізм формування цеолітної кислотності. Наявність обмінних катіонів (як правило, натрію) відкриває широкі можливості модифікування цеолітів, передусім одержання їх кислотних форм [31–33, 92]. Цеоліти набувають помітної кислотності вже після обміну натрію на кальцій. Якщо при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (мікроімпульсний метод) NaY практично не крекує кумолу [93, 94], то зразок $0,7\text{ CaNaY}$ за цих же умов демонструє практично повну його конверсію [95]. Хоча подібно до цеоліту NaY , CaNaY практично не поглинає в області валентних коливань ОН-груп $3500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [96–98], а адсорбція піридину на зразках теж не приводить до помітної різниці їх спектрів поглинання в області $1400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ [98].

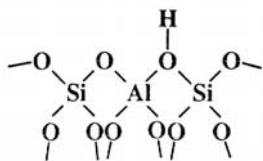
Природу кислотності кальційвмісних фожазитів можна вбачати в утворенні бренстедових центрів на

поверхні цеоліту через розщеплення молекул води в силовому полі катіонів кальцію [31, 34]. За аналогічною схемою трактують [31, 34] виникнення бренстедової кислотності в результаті введення інших катіонів з валентністю, більшою за одиницю. У разі лантану на кожному його катіоні можливий гідроліз однієї, двох чи навіть трьох молекул води. На противагу кальцію заміна натрію на лантан призводить до появи в ІЧ-спектрі смуги поглинання при 3550 см^{-1} , інтенсивність якої зростає зі збільшенням кількості введенного лантану, що дало змогу зробити припущення про аналітичність даної смуги [99–101].

LaNaY набагато активніший за CaNaY, обидва зразки істотно відрізняються між собою за співвідношенням пропілен:бензол у продуктах крекінгу кумолу [95]: на першому з них переважає пропілен, на другому – бензол. А отже, природа катіона має великий вплив на характер виникаючої кислотності. Причина відмінності може критись у різній дії катіона (як льюїсового центру) на генеровані гідроксили в напрямку більшого чи меншого зростання рухливості протонів. Так, введена в цеоліт кислота Льюїса (BF_3) утворює поверхневий комплекс з центрами Бренстеда, одночасно підсилюючи їх [102].

Проте заміна натрію на катіони інших металів не є домінуючим способом для формування кислотності цеолітів – основним є їх декатіонування заміщенням значної частини натрію амонієм з наступним термічним розкладом останнього до аміаку та протонів, які формують бренстедові кислотні центри. Зразки інтенсивно поглинають в області 3640 см^{-1} , а після адсорбції піридину дають смугу поглинання при 1550 см^{-1} , характерну для іону піридинію [57, 67, 68, 103–105].

Поверхневі кислотні OH-групи зображують у вигляді мостикових гідроксилів [106], коли атом кисню формально виступає тривалентним:

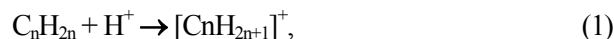


Слід вважати, що така передача поверхневої кислотності є достатньо адекватною. Так, у разі ступеня декатіонування NaY 84 % методом ЕПР знайдено [107–109] тільки 25 % кислотних центрів Льюїса, якими в цьому випадку можуть бути лише координаційно ненасичені атоми алюмінію, утворені під час декатіонування зразка. Не виключено, що зображена мостикова структура та структура з координаційно ненасиченим алюмінієм перебувають у термодинамічній рівновазі [110].

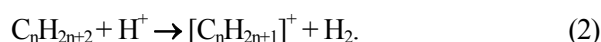
4. Механізм каталітичного крекінгу

Класичний механізм Б.С. Грінсфельдера. Вище вже

відзначено ту важливу роль, яку відіграли зусилля проникнення у механізм крекінгу для встановлення кислотної природи активних центрів каталізатора. Продуктивність спроб Р.С. Генсфорда [47] і С. Томаса [50] пояснити крекінг алкенів на основі теорії іонних реакцій стала очевидною відразу, і вже у 1949 р. Б.С. Грінсфельдер із співробітниками [111] запропонував класичний ланцюговий механізм, згідно з яким першою стадією реакції є протонування олефіну по ненасиченому зв'язку з утворенням карбенієвих іонів (карбокатионів)



існування яких невдовзі було доведено експериментально [112, 113]. А. Обладу та співавт. [114] належить точка зору, що утворення карбокатиона можливе також через відрив гідрид-іона від парафінової молекули:

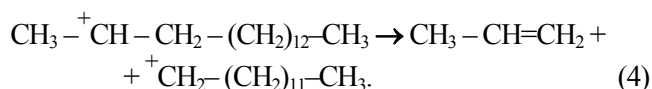


Однак в останніх роботах [110] така можливість ставиться під сумнів.

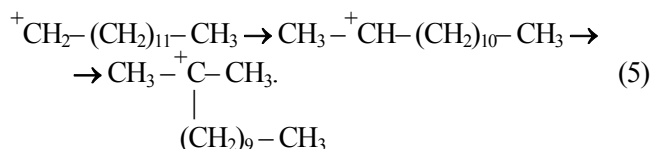
Згідно з класичною теорією [8, 111], карбокатиони іонізують молекули парафіну за механізмом ланцюгової реакції:



Розпад карбенієвих іонів, за С. Томасом [50] та Б.С. Грінсфельдером [111], іде ступінчасто через розрив зв'язку С–С у β -положенні по відношенню до позитивно зарядженого атома вуглецю (β -розпад). Так, для карбокатиона $\text{C}_{16}\text{H}_{31}^+$ маємо



Виникаючі первинні карбокатиони схильні до ізомеризації з утворенням більш стійких вторинних, а у подальшому – третинних. Останнє вже є скелетною ізомеризацією:



Значне переважання розгалужених вуглеводнів у продуктах каталітичного крекінгу порівняно з продуктами термічного є однією з характерних ознак першого.

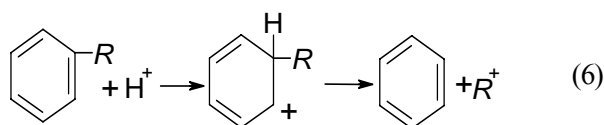
Згідно з класичним механізмом, розпад парафінових молекул має йти до утворення вуглеводнів C_3 – C_4 .

Значні ускладнення для класичного механізму крекінгу парафінів становить стадія (3), що веде до появи початкового карбокатиона на основі парафінової молекули, а тому теорія постулює або наявність олефінів у

парафіновій сировині як домішок, або їх виникнення шляхом чисто термічного розпаду парафінових молекул, що уможливує стадії (1) та (2) відповідно.

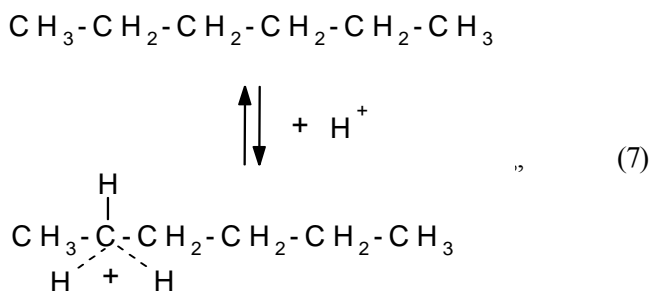
Крекінгу парафінів значною мірою уподібнюється крекінг нафтенів, особливо на початковій стадії, оскільки обидва типи вуглеводнів – насичені. Для випадку нафтенів питання зародження карбеніювого іона має ту ж актуальність, що і для парафінів.

Простіше в рамках класичного механізму виглядає початкова стадія крекінгу алкілароматичних вуглеводнів. Основний варіант механізму побудований [8] на аналогії між бензолним кільцем, як ненасиченою структурою, та олефіною молекулою. Перша стадія зводиться до утворення сильного комплексу протон-арен (або каталізатор-арен) з подальшим відщепленням іона карбенію

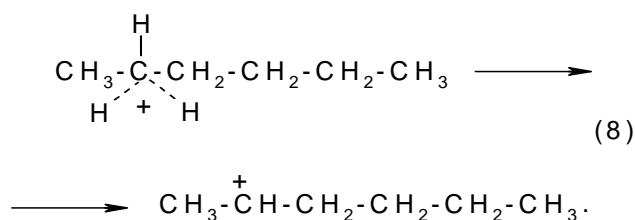


Механізм теж далеко не до кінця зрозумілий, бо вважається, що протон іде у позбавлену водню позицію. По-перше, це суперечить правилу Марковникова, по-друге, ця позиція є єдиною електропозитивною у кільці [115].

Сучасний механізм на основі уявлень Дж. Ола. Справжнім проривом у теорії органічних реакцій та реакційної здатності стали підходи Дж. Ола початку 1970-х років [116–121], які ґрунтуються на уявленні про суперкислотність, коли сила кислотних центрів за шкалою Гаммета на 8–10 порядків перевершує силу концентрованої сірчаної кислоти. Суперкислоти, за Дж. Ола, спроможні протонувати насичені молекули, в тому числі парафінові вуглеводні, до структур з пентакоординаним атомом вуглецю



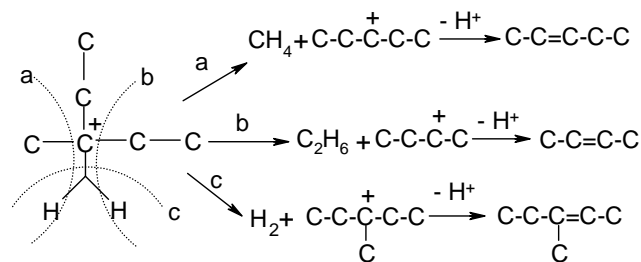
поіменованих карбеніювими іонами, які в подальшому, через втрату двох водневих атомів, можуть переходити до класичних карбенію-іонних структур [33, 101]



Стадія (7) є саме тою стадією, якої не вистачало класичній теорії крекінгу. Що ж до стадії (8), то її перебігу можуть сприяти льюїсові кислотні центри, які можуть утримувати відщеплений водень [101, 120].

Суперкислотна теорія Ола, створена в надрах органічної хімії, не відразу увійшла у теорію крекінгу вуглеводнів. До 1984 р. вона порівняно рідко згадувалась у цьому зв'язку [10, 123]. Величина суперкислотності для системи, наприклад $\text{SbF}_5\text{-HF}$ ($H_0 \sim -20$), не асоціювалась з кислотністю не те що алюмосилікатів, але й цеолітів, які за силою кислотних центрів знаходяться на рівні H_2SO_4 та HF ($H_0 \sim -8 \dots -10$) [124, 125]: не враховувалось дуже істотноше (на багато порядків) зростання сили кислотних центрів аморфних алюмосилікатів і цеолітів за рахунок підвищеної температури. Одним з перших, хто дуже близько підійшов до усвідомлення значущості теорії Ола для крекінгу, був С.Н. Хаджієв [10].

Наступним дуже серйозним кроком у розвитку суперкислотної теорії крекінгу був механізм крекінгу алканів В. Гаага та Р. Дессау [126]. Механізм виник на основі аналізу розподілу продуктів крекінгу 3-метилпентану та *n*-гексану на твердих кислотах (HZSM-5, цеоліт Y, алюмосилікат) при 350–550 °C у широкому діапазоні конверсії. За В. Гаагом і Р. Дессау, карбеніюві іони підлягають не β-, а α-розпаду:



Механізм знайшов широке визнання [110, 127, 128].

Зовсім недавно стали відомі експериментальні факти [129–132] (і це вже створює затруднення як для класичної, так і сучасної теорій крекінгу), згідно з якими на дейтерованих твердих кислотних чи навіть суперкислотних каталізаторах обмінні на дейтерій піддається водень лише первинних вуглецевих атомів ізобутану. Так саме при контакті повністю дейтерованого ізобутану з водневими формами цеолітів дейтерообмін між цеолітом і каталізатором відбувається лише за рахунок дейтерію первинних вуглецевих атомів [133].

Незважаючи на недоліки, класичний механізм не втрачає актуальності через те що суперкислотний механізм демонструє адекватність лише для крекінгу чи-

стих парафінів. У разі сумішей парафінів з олефінами протонування останніх іде, природно, набагато легше. Тобто класичний механізм продовжує співіснувати з сучасним.

Цілоком закономірно, що реакція крекінгу продовжує інтенсивно вивчатись з використанням тих чи інших індивідуальних вуглеводнів [110, 134–154]. Одним з них є кумол [10, 11, 25, 77–81, 141, 142, 155–157]. Не удаючись у детальний аналіз робіт, відзначимо два дуже важливих моменти.

По-перше, у ряді робіт з експериментального вивчення крекінгу кумолу [77, 78, 155] серед продуктів перетворення відсутній толуол за наявності крім бензолу та пропілену цілої гама інших продуктів.

По-друге, не зовсім виправданим видається уявлення про протонування молекули кумолу в позиції ізопропільного відгалуження з повною делокалізацією заряду у кільці.

5. Технології каталізатора крекінгу

Вдале суміщення цеолітної та матричної фаз у межах мікросфери [28–30] привело, як уже говорилось, до різкого прогресу в каталітичному крекінзі завдяки заміні аморфного алюмосилікатного каталізатора цеолітвмісним [22]. Наукова література стосовно каталізатора крекінгу не вельми багата на публікації з детальним розглядом ролі матриці, хоча її важливість встановлено давно [10, 11, 106, 158–160], рівно як і на інші деталі, пов'язані з технологією каталізатора з огляду на особливу комерційну значущість даного продукту [161–165].

Узагальнено можна говорити про дві основні технології: змішування та *in situ* [14].

Перша ґрунтується на використанні готового цеоліту Y з можливими домішками цеолітів деяких інших типів [166–171]. Модифіковану до кислотної форми цеолітну фазу гомогенізують з матричною компонентою, суспензію формують до мікросфери, а останню прожарюють для надання їй належної міцності [172]. В ролі матриці використовують каолін, кремнегель, алюмогель, деякі оксиди та спеціальні добавки [173–176].

Технологія *in situ* передбачає синтез цеолітної фази у попередньо сформованій каоліновій мікросфері з використанням каолінових оксидів кремнію та алюмінію [177, 178]. Після формування мікросфери шляхом розпилювальної сушки частину її прожарюють при температурі 1000–1100 °C для надання міцності, а частину – при 740–800 °C для перетворення каоліну у метакаолін з активацією оксидів кремнію та алюмінію. Синтез цеолітної фази (умови процесу орієнтують на одержання цеоліту Y) локалізується на поверхні мезопор і транспортних каналів у мікросфері. Цеолітвмісну мікросферу піддають активації іонним обміном з проміжними ультрастабілізаціями.

Кожна з технологій має як переваги, так і недоліки,

що дає змогу їм успішно конкурувати, займаючи відповідні ніші на світовому ринку [179].

Виробники каталізаторів приділяють значну увагу застосуванню промотуючих елементів. Серед останніх непогано зарекомендували себе метали групи 1B [180], Ga, Zn [181] та Mn [20, 182], що підвищують термостійкість каталізаторів.

У результаті жорсткості режиму експлуатації свіжий каталізатор протягом перших циклів різко змінює свої фізико-хімічні та каталітичні характеристики – великих руйнувань зазнає цеолітна фаза, у кілька разів падає активність. Цей період іменують періодом стабілізації – при подальшій циркуляції основні експлуатаційні характеристики каталізатора місяцями залишаються відносно стабільними. Такий каталізатор називають стабілізованим, або рівноважним.

Основними характеристиками зразків є показники їх роботи не у свіжосинтезованому, а рівноважному стані. Через те виникає вельми складна проблема прогнозування поведінки синтезованого каталізатора в умовах реального крекінгу, тобто після його стабілізації [183]. При розробці В.С. Гутирєю та співавт. [6] аморфного алюмосилікатного каталізатора зразки стабілізували прожарюванням при 800 °C протягом 2 год у повітрі. Такі умови є недостатньо жорсткими для стабілізації сучасних цеолітвмісних каталізаторів – для них продуктивнішим виглядає суміщення дії високих температур з руйнівною дією водяної пари [183].

6. Розробка вітчизняного каталізатора

За відсутності власного виробництва цеолітів і наявності великих запасів високоякісного каоліну Україні доцільно орієнтуватись на технологію *in situ*. Останніми роками в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України виконано цикл робіт [90, 93, 184–199], спрямованих на створення вітчизняного мікросферичного цеолітвмісного каталізатора крекінгу на базі високоякісного каоліну Просянівського родовища Дніпропетровської обл.

Знайдено оптимальні співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ та $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, що забезпечують максимальні виходи цеолітної фази у складі цеолітвмісної мікросфери (ЦВМС). Для реакційних середовищ оптимального складу вивчено кристалізацію цеоліту в часі. Встановлено, що вміст цеолітної фази ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6\text{--}4,8$) може становити 65–70 %, однак для синтезу каталізатора рекомендовано ЦВМС із вмістом цеоліту 39 % [184]. Така ЦВМС за співвідношенням мікро-, мезо- та макропористості дуже близька до товарного каталізатора корпорації Енгельгард з вмістом цеоліту близько 15 % [185]. Це свідчить про близькі дифузійно-кінетичні характеристики обох об'єктів.

Метод термопрограмованої десорбції аміаку виявляє в ЦВМС (як і в порошкоподібному NaY виробництва АТ "Сорбент", Росія) невелику кількість сильних кислотних центрів [185].

При 320 °С ЦВМС лише хемосорбує кумол без ознак крекінгу, тоді як подальший прогрів наважки до 450–500 °С дає цілу гаму продуктів крекінгу з аномальним розподілом компонентів у порівнянні з їх розподілом для каталізатора: дуже високий вміст *n*-пропілбензолу за відсутності етилбензолу [93, 185, 186]. Першу відмінність трактовано через утворення домішкового толуолу в результаті попередньої лінеаризації ізопропільної групи кумолу зі швидкістю, вищою за швидкість виникнення толуолу. Другу – відсутністю льюїсових кислотних центрів на ЦВМС та NaY, що перешкоджає формуванню класичного карбокатиона із неklasичного.

Встановлено закономірності формування кислотності та активності каталізатора іонним обміном натрію ЦВМС на катіони амонію та лантану [187].

Експериментально змодельовано процес стабілізації каталізатора в промисловій установці та запропоновано експрес-метод лабораторної стабілізації синтезованих зразків обробкою їх в атмосфері чистої водяної пари при 800 °С, який імітує процес промислової стабілізації [187, 188].

Показано, що каталізатори, одержані *in situ*, характеризуються вищою термовологостійкістю, ніж каталізатори методу змішування, завдяки ефективнішій стабілізуючій ролі матриці, спричиненій наявністю генетичного зв'язку між матричною та цеолітною компонентами [187, 189, 190]. Однак спектр кислотності каталізаторів, одержаних *in situ*, збагачений кислотними центрами середньої сили, які сприяють олігомеризації олефінів, тоді як каталізатори змішування характеризуються меншим вмістом таких центрів [187].

Зроблено спробу регулювання кислотного спектру цирконієм. Показано здатність останнього до видалення центрів середньої сили. Сформульовано положення, згідно з яким реакція крекінгу, що реалізується на сильних центрах, відвертає перебіг на них олігомеризації олефінів [187]. Виявлено термовологостабілізуючу дію цирконію на цеолітну фазу. Основна перевага синтезованого каталізатора є поєднання максимальної стабілізуючої ролі матриці по відношенню до цеолітної фази (перевага способу *in situ*) з оптимальним кислотним спектром (перевага способу змішування).

Встановлено, що молярне співвідношення пропілен/бензол у продуктах крекінгу кумолу може змінюватись у широких межах – від 0,7 для свіжих і термопарооброблених (800 °С, 2 год, пара) до 1,6 для термооброблених (800 °С, 2 год, повітря) зразків [187, 188, 191].

Досліджено динаміку зміни співвідношення толуол/етилбензол у продуктах крекінгу кумолу в ході дезактивації каталізатора на зразках різної природи активності та кислотної сили [187]. Встановлено, що на свіжосинтезованих зразках з високою бренстедовою кислотністю переважає толуол, а з їх дезактивацією, рівно як і на стабілізованих каталізаторах з льюїсовою компонентою кислотності, домінує етилбензол.

Запропоновано механізм активації молекули кумолу протонуванням її у фенільне ядро з локалізацією позитивного заряду в *o*-положенні та наступним β-розпадом карбокатиона до пропілену та бензолу, або ж локалізацією заряду у місці ізопропільного відгалуження, подальшою лінеаризацією радикалу та крекінгом карбокатиона до толуолу [187, 192, 193]. В обох випадках каталізатором вивільняється олефін та утримується ароматичний карбокатион аж до відновлення активного центру. Реалізується також механізм активації суперкислотним протонуванням по третинному вуглецевому атому ізопропільної групи. Тепер маршрут подальшого перетворення залежить від природи кислотності зразка. За відсутності льюїсової компоненти у складі активних центрів реалізується α-розпад неklasичного карбокатиона з вивільненням бензолу та утримуванням до відновлення активного центру. Наявність льюїсової компоненти веде до перетворення неklasичних карбокатионів до класичних через відщеплення молекули водню з подальшою лінеаризацією ізопропільної групи та крекінгом карбокатиона за правилом β-розпаду з утворенням етилбензолу.

Таким чином, продовжується вдосконалення технологій каталітичного крекінгу, технологій виробництва каталізатора, поглиблюється розуміння природи його активності та механізмів перебігу реакцій крекінгу. Певною інтенсифікацією позначено дослідження ряду аспектів каталітичного крекінгу в Україні. На основі великого масиву експериментальних даних з синтезу каталізаторів, їх термопарової та хімічної модифікації, вивчення фізико-хімічних і каталітичних властивостей проміжних і кінцевих форм синтезованих зразків знайдено оптимальні умови синтезу та модифікації каталізаторів, створено лабораторну модель їх стабілізації, запропоновано інші експериментальні методики. В результаті вдалось, як нам здається, просунутись у розумінні природи активності каталізаторів і механізму крекінгу алкілароматичних вуглеводнів. Розроблений у лабораторних умовах каталізатор витримує за ОСТ 38.01161-78 порівняння з товарними зразками корпораций Грейс/Девісон і Енгельгард. Одержані дані покладено в основу технологічної схеми та техніко-економічного обґрунтування виробництва.

Література

1. Hatch L.F., *Hydrocarbon Process*, 1969, **48** (2), 77.
2. Houdry E.J., Burt W.F., Pew A.E., Peters W.A., *Refiner. Natural Gasoline Mfr.*, 1938, **17** (11), 574.
3. Houdry E.J., Burt W.F., Pew A.E., Peters W.A., *Natl. Petrol. News*, 1938, **30** (48), 570.
4. Houdry E.J., Burt W.F., Pew A.E., Peters W.A., *Oil and Gas J.*, 1938, **37** (28), 40.

5. Гутыря В.С., *Крекинг и риформинг нефтепродуктов в присутствии алюмосиликатных катализаторов*, Баку, Азнефтеиздат, 1944.
6. Гутыря В.С., *Каталитические процессы в нефтепереработке и нефтехимии*, Киев, Наук. думка, 1988.
7. Крамской В.П., *Элементы теории процессов крекинга и риформинга над циркулирующим мелкодисперсным контактно-каталитическим материалом*, Баку, Азнефтеиздат, 1958.
8. Гринсфельдер Б.С., *Химия углеводородов нефти*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1958, Т. 2, 114.
9. Облад А.Г., Милликен Т.Х., Миллс Г.А., *Там же*, 140.
10. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.
11. Войцеховский Б.В., Корма А., *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, Москва, Химия, 1990.
12. Scherzer J., *Octane-enhancing Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects*, New York, Marcel Dekker, Inc., 1990.
13. *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherlands), AKZO Chem. Div., 1991.
14. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов глубокой переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.
15. *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997.
16. *Виктор Степанович Гутыря / Биобиблиография ученых УССР*, Под ред. В.П. Мусиенко, Киев, Наук. думка, 1985.
17. Галич П.Н., Голубченко И.Т., Гутыря А.А. и др., *Нефтехимия*, 1962, **2** (2), 193.
18. Галич П.Н., Голубченко И.Т., Гутыря В.С. и др., *Укр. хим. журн.*, 1965, **31** (11), 1117.
19. Голубченко И.Т., Галич П.Н., Гутыря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1968, **182** (6), 1348.
20. Тарануха О.М., *Катализ и катализаторы*, 1974, Вып. 12, 117.
21. Foster A.L., *Refiner. Natural Gasoline Mfr.*, 1939, **18** (10), 412.
22. Venuto P.B., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.
23. Letzsch W.S., Dharia D.J., *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 1.
24. O'Connor P., Olthof F.P., Smeink R., Coopmans J., *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 85.
25. Скарченко В.К., *Алюмосиликатные катализаторы в свете современной теории гетерогенно-каталитических процессов*, Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
26. Barrer R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, London, Acad. press, 1982.
27. Milton R.M., *ASC Symp. Ser.*, 1989, **398**, 1.
28. Plank C.J., Rosinski E.J., Hawthorne W.P., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 1964, **3** (3), 165.
29. Plank C.J., Rosinski E.J., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 1967, **63** (73), 26.
30. Oblad A.G., *Oil and Gas J.*, 1972, **70** (13), 84.
31. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита: структура, химия, использование*, Москва, Химия, 1976.
32. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1.
33. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 2.
34. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н., *Синтетические цеолиты*, Москва, Химия, 1981.
35. *Zeolite Synthesis*, Eds M.L. Occelli, H.E. Robson, *ACS Symp. Ser.*, 1989.
36. Feijen E.J.P., Martens J.A., Jacobs P.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 3.
37. Degnan T.F., *Topics in Catal.*, 2000, **13** (4), 349.
38. Marcilly C.R., *Ibid.*, 357.
39. Martino G., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 83.
40. Levinbuk M.I., Usachev N.Y., *Ibid.*, 2471.
41. Scherzer J., Bass J.L., Hunter F.D., *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1194.
42. Weisz P.B., *Chem. Technol.*, 1973, **3** (8), 498.
43. Olson D.H., Kokotailo G.T., Charnell J.F., *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968, **28**, 305.
44. Miale J.N., Chen N.Y., Weisz P.B., *J. Catal.*, 1966, **6** (2), 278.
45. Gayer F.H., *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 1122.
46. Turkevich J., Smith R.K., *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 466.
47. Hansford R.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 849.
48. Whitmore F.C., Church, J.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3710.
49. Whitmore F.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 94.
50. Thomas C.L., *Ibid.*, 1949, **41**, 2564.
51. Milliken T.H., Mills G.A., Oblad A.G., *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, (8), 279.
52. Trambouze Y.J., Perrin M., de Mourgues L., *Advan. Catal.*, 1957, **9**, 544.
53. Грязнова З.В., Панченков Г.М., *Успехи химии*, 1959, **28** (5), 1523.
54. Топчиева К.В., *Пробл. кинетики и катализа*, 1960, **10**, 247.
55. Шмерлинг Л., *Химия углеводородов нефти*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1958, Т. 2, 213.
56. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир, 1973.
57. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559.
58. Ono Y., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1992, **34** (3), 179.
59. Gorte R.J., Biaglow A.I., *Fluid Cracking Catalysts*,

- Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 217.
60. Abello M.C., Gorriz O.F., Rivarola J.B., Velasco A.P., *Appl. Catal. A: General*, 1995, **129** (1), 93.
61. Hashimoto K., Masuda T., Fujikata Y. et al., *Ibid.*, 1997, **162** (1/2), 29.
62. Hashimoto K., Masuda T., Fujikata Y. et al., *Ibid.*, 57.
63. Niwa M., Katada N., *Catal. Surv. Jpn.*, 1997, **1** (2), 215.
64. Miyamoto Y., Katada N., Niwa M., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **40** (1–3), 271.
65. Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 307.
66. Бремер Г., Штайнберг К.Х., *Основы предвидения каталитического действия*, Москва, Наука, 1970, Т. 2, 339.
67. Уорд Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1, 147.
68. Kotrel S., Rosynek M.P., Lunsford J.H., *J. Catal.*, 1999, **182**, 278.
69. Heeribout L., Semmer V., Batamack P. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **101A**, 831.
70. Turov V.V., Brei V.V., Khomenko K.N., *Microp. Mesop. Mater.*, 1998, **23** (3/4), 189.
71. Heeribout L., Semmer V., Batamack P. et al., *Ibid.*, 1998, **21** (4–6), 565.
72. Derouane E.D., He H., Derouane-Abd Hamid S.B., Ivanova I., *Catal. Lett.*, 1999, **58**, 1.
73. Semmer-Herlédan V., Heeribout L., Batamack P. et al., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **34** (2), 157.
74. Иванова И.И., *Рос. хим. журн.*, 1998, **42** (1/2), 67.
75. Defosse C., Canesson P., *Faraday Trans. Soc.*, 1976, **72** (11), 2565.
76. Auroux A., *Topics in Catal.*, 1997, **4**, 71.
77. Corma A., Wojciechowski B.W., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
78. Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1998, **40** (3), 209.
79. She L., Su H., Li X., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1985, **20**, 335.
80. Bielanski A., Malecka A., *Zeolites*, 1986, **6** (4), 249.
81. Ghoneim F.B., Selim M.M., *Egypt. J. Chem.*, 1985, **28** (3), 183.
82. Fukase S., Wojciechowski B.W., *J. Catal.*, 1988, **109** (1), 180.
83. Ширинская Л.П., Комаров В.С., Тельбиз Г.М. и др., *Докл. АН БССР*, 1977, **21** (11), 1012.
84. Sultann E.A., Selim M.M., *J. Chem. Soc. Pak.*, 1989, **11** (2), 96.
85. Dadyburjor D.B., Bellare A., *J. Catal.*, 1990, **126** (1), 261.
86. Malecka A., *Pol. J. Chem.*, 1991, **65** (4), 589.
87. Macedo J.C.D., Mota C.J.A., de Menezes S.M.C. et al., *Appl. Clay Sci.*, 1994, **8** (5), 321.
88. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
89. Youseff A.M., Ahmed A.I., Samra S.E. et al., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1998, **16** (3), 175.
90. Ліхньовський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Каталіз і нафтехімія*, 2001, (7), 1.
91. Brei V.V., Kaspersky V.A., Khomenko K.N., Chuiko A.A., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1996, **14** (6), 349.
92. Van Santen R.A., De Gauw F.J.M.M., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 127.
93. Патриляк К.І., Ліхньовський Р.В., Патриляк Л.К. та ін., *Каталіз і нафтехімія*, 2000, (4), 19.
94. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catal.*, Kyiv, 2000, 85.
95. Яковенко А.В., Ліхньовський Р.В., Патриляк К.І., *Каталіз і нафтехімія*, 2001, (7), 5.
96. Тельбиз Г.М., Галич П.Н., Гутьря В.С., *Докл. АН СССР*, 1982, **262** (1), 256.
97. Тельбиз Г.М., *Автореф. дис... канд. хим. наук*, Киев, 1984.
98. Патриляк Л.К., Бартош П.І., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.
99. Патриляк К.І., Бортышевский В.А., Цупрык И.Н. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **283** (2), 384.
100. Патриляк К.І., Цупрык И.Н., Бортышевский В.А. и др., *Материалы Третьей Все союз. конф. "Применение цеолитов в катализе"*, Москва, АН СССР, 1985, 7.
101. Патриляк К.І., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
102. Makarova M.A., Bates S.P., Dwyer J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11309.
103. Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н., *Успехи химии*, 1983, **52** (3), 426.
104. Corma A., Nieman J., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 217.
105. Кустов Л.М., *Рос. хим. журн.*, 1998, **42** (1/2), 163.
106. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.
107. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту. "Львівська політехніка"*, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 1998, (342), 235.
108. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
109. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
110. Kissin Y.V., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2001, **43** (1/2), 85.
111. Greensfelder B.S., Voge H.H., Good G.M., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2573.
112. Rubalcava H., *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1517.
113. Leftin H.P., *Ibid.*, 1960, **64**, 1714.
114. Облад А., Милликен Т., Милс Г., *Каталіз в органічній хімії*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1953, 185.

115. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф., *Алкилирование ароматических углеводородов*, Москва, Химия, 1985.
116. Olah G.A., *J. Chem. Soc.*, 1972, **94** (3), 808.
117. Olah G.A., *Chem. Brit.*, 1972, **8** (7), 281.
118. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1251.
119. Olah G.A., Olah J.A., *Ibid.*, 1256.
120. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5), 793.
121. Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J., *Superacids*, New York, John Wiley & Sons, 1985.
122. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Гутыря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **282** (6), 1382.
123. Topchieva K.V., *Applications of Zeolites in Catalysis*, Budapest, Akad. Kiado, 1979, 35.
124. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7308.
125. Иванов А.В., Кустов Л.М., *Рос. хим. журн.*, 1998, **44** (2), 21.
126. Haag W.O., Dessau R.M., *Proc. 8th Int. Cong. Catalysis*, Berlin, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, 305.
127. Kotrel S., Knozinger H., Gates B.C., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **35/36**, 11.
128. Corma A., Orchilles A.V., *Ibid.*, 21.
129. Sommer J., Hachomy M., Garin F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 1135.
130. Sommer J., Habermacher D., Hachomy M. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **46**, 193.
131. Sommer J., Sassi A., Hachoumy M. et al., *J. Catal.*, 1997, **171**, 391.
132. Sommer J., Jost R., Hachoumy M., *Catalysis Today*, 1997, **38**, 309.
133. Engelhardt J., Hall W.K., *J. Catal.*, 1995, **151**, 1.
134. Zhao Y., Bamwenda G.R., Groten W.A., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1993, **140**, 243.
135. Falabella Sousa-Aguiar E., Pinhel da Silva M., Murta Valle M.L. Forte da Silva D. *Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1994, **39** (3), 356.
136. Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 360.
137. Xie C.-G., Pan R.-N., Li Z.-T., *Ibid.*, 393.
138. Bamwenda G.B., Zhao Y.X., Wojciechowski B.W., *J. Catal.*, 1995, **157**, 209.
139. Zhao Y.X., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1996, **163**, 365.
140. Zhao Y.X., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1996, 374.
141. Cumming K.A., Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38** (1), 101.
142. Wojciechowski B.W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36** (8), 3323.
143. Yaluris G., Madon R.J., Dumesic J.A., *J. Catal.*, 1997, **165**, 205.
144. Galiano M.C., Sedran U.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 4207.
145. Corma A., Miguel P.J., Orchilles A.V., *J. Catal.*, 1997, **172**, 355.
146. Kissin Y.V., *Ibid.*, 1998, **180**, 101.
147. De la Puente G., Sedran U.A., *Ibid.*, 1998, **179**, 36.
148. Kung H.H., Williams B.A., Babitz S.M. et al., *Catalysis Today*, 1999, **52**, 91.
149. Kotrel S., Rosynek M.P., Lunsford J.H., *J. Catal.*, 2000, **191**, 55.
150. Kazansky V.B., Senchenya I.N., Frash M., Van Santen R.A., *Catal. Lett.*, 1994, **27** (3/4), 354.
151. Pieterse J.A.Z., Seshan K., Lercher J.A., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 2567.
152. Jentoft F.C., Gates B.C., *Topics in Catal.*, 1997, **4**, 1.
153. Kung H.H., Williams B.A., Babitz S.M. et al., *Ibid.*, 2000, **10**, 59.
154. Iernia L., Quesada A., Lujano J., Imbert F.E., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 2483.
155. Asprey S.P., Wojciechowski B.W., *J. Catal.*, 1996, **159**, 246.
156. Małecka A., *Ibid.*, 1997, **165**, 121.
157. Bellare A., Dadyburjor D.B., *Ibid.*, 1993, **140** (2), 510.
158. Roelofsen J.W., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 235.
159. Bremer H., Wendlandt K.-P., Vogt F. et al., *Proc. Int. Symp. on Zeolite*, Shiofok (Hungary), 1985, 369.
160. Hayward C.-M., Winkler W.S., *Hydrocarbon Process*, 1990, **69** (2), 55.
161. Brait A., Seshan K., Lercher J.A., *Appl. Catal. A: General.*, 1998, **169** (2), 299.
162. Weinstabl H., Ecker A., Brait A. et al., *Ibid.*, 315.
163. Haas A., Harding D.A., Nee J.R.D., *Microp. Mesopor. Mater.*, 1999, **28** (2), 325.
164. De la Puente G., Souza-Aguiar E.F., Zotin F.M.Z. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2000, **197** (1), 41.
165. Rawet R., Cerqueira H.S., Pinto J.C., *Ibid.*, 2001, **207** (1/2), 199.
166. Adewuyi Y.G., *Ibid.*, 1997, **163** (1/2), 15.
167. Fajula F., Kubicek N., Vaudry F. et al., *Ibid.*, 1998, **175** (1/2) 159.
168. Dzikh I.P., Lopes J.M., Lemos F., Ribeiro F.R., *Book of Abs. of 4th Eur. Cong. on Catal. (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 630.
169. Aitani A., Yoshikawa T., Ino T., *Catalysis Today*, 2000, **60** (1/2), 111.
170. Degnan T.F., Chitnis G.K., Schipper P.H., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **35/36**, 245.
171. Wallenstein D., Harding R.H., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **214** (1), 11.
172. Gilson J.-P., *Pat. 4834867 USA*, Publ. 30.05.89.
173. Avidan A.A., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 43.
174. Алиев Р.Р., Лупина М.И., *Хим. технология топлив и масел*, 1995, (4), 17.
175. Gamero M.P., Maldonado M.C., Morenno M.J.C.

- et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 375.
176. Wang J.-S., Li B.-L., Xu X.-Z. et al., *Fluid Cracking Catal.*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 111.
177. Horzera J.P., Edison N.J., *Pat.* 3752772 USA, Publ. 14.08.73.
178. Himpis F.L., Matawan N.J., *Pat.* 4581341 USA, Publ. 08.04.86.
179. Hartman M.E., *AKZO Catal. Symp. 1991. Plenary Session*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 1.
180. Chu P., *Pat.* 4845063 USA, Publ. 04.07.89.
181. Gilson J.-P., *Pat.* 4834867 USA, Publ. 30.05.89.
182. Plank C.J., Rosinski E.J., *Pat.* 3325397 USA, Publ. 06.02.61.
183. Sedran U.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36**, 405.
184. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.Й. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
185. Ліхнівський Р.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
186. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catal.*, Kyiv, 2000, 85.
187. Патриляк Л.К., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
188. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
189. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranookha O.M., *Book of Abstracts of 4th Eur. Cong. on Catal. (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.
190. Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 100.
191. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., Манза І.А. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 9.
192. Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catal.*, Kyiv, 2000, 84.
193. Патриляк Л.К., *Катализ и нефтехимия*, 2000 (4), 16.
194. Патриляк Л., Ліхнівський Р., Манза І. та ін., *Тези II наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості"*, Львів, 1999, 44.
195. Ліхнівський Р., Патриляк Л., Кукушкіна А. та ін., *Там же*, 45.
196. Patrylak L., *Abstracts of 4th Polish-Ukrainian Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Lublin (Poland), 1999, 20.
197. Patrylak K., Likhnyovskyi R., Patrylak L. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Odessa, 2000, 149.
198. Patrylak L., Patrylak K., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., *Ibid.*, 152.
199. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.Й. та ін., *Пат.* 28551А України, Опубл. 29.12.1999, 16.10.2000.

Надійшла до редакції 27 листопада 2001 р.

Каталитический крекинг: практика и теория, развитие исследований в Украине

Л.К. Патриляк

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

Представлен сжатый обзор основных этапов развития технологии каталитического крекинга, эволюции катализатора от природных алюмосиликатов к синтетическим цеолитам, формирования современных взглядов на кислотную природу активности катализатора крекинга, путей становления представлений о карбоний-ионных механизмах крекинга. Рассмотрены основные технологии производства катализатора крекинга. Коротко представлены результаты новейших исследований, выполненных в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины в области каталитического крекинга.

Catalytic Cracking: practice and theory, development of researches in Ukraine

L.K. Patrylak

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

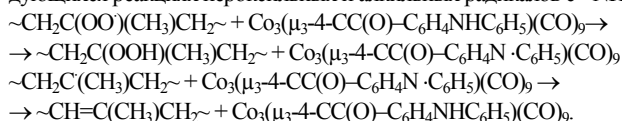
Concise review of the basic stages of catalytic cracking technology development, of the catalyst evolution from natural aluminosilicates to synthetic zeolites, of the formation of modern sights on the acid nature of cracking catalyst activity, of the progress of idea about carbon-ion cracking mechanisms have been shown. The basic technologies of the cracking catalyst considered. The results of the newest researches carried out in the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine in catalytic cracking field have been shortly presented.

Кластер кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ в катализе обрыва цепей окисления полипропилена

Г.А. Ковтун, В.А. Плужников, С.А. Циганков, Г.Ф. Пустарнакова

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

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления твердого полипропилена кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ при 120 °С. Обоснован механизм катализа, который реализуется в чередующихся реакциях пероксильных и алкильных радикалов с >NH и >N-группами лиганда:



Химия кластерных соединений металлов – новое направление современной химии, интенсивно развивающееся на стыке координационной химии, катализа, химии высокомолекулярных соединений, физики наноразмерных систем, молекулярной биологии, других областей науки [1–3].

В работах [3–7] описаны первые примеры катализа стадий обрыва цепей в процессах жидкофазного окисления органических соединений кластерами переходных металлов (безлигандных, молекулярных) с различным составом и строением металлоостова. Продолжая эти исследования, нами впервые обнаружен катализ стадии обрыва цепей окисления твердого изотактического полипропилена (ППИ) кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ (I), ведущий к длительному торможению радикально-цепного процесса окисления этого полимера.

Кластер (I) синтезировали согласно данным работ [8, 9]. Элементный анализ (С, Н, N, Co) и ИК-спектры растворов полученного соединения в CCl_4 соответствовали формуле (I). Так, валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1585 \pm 2$ (1586 см^{-1} [9]). Структурные особенности кластерных соединений общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ ($R = \text{H}$, алкил, арил и др.) (рис. 1) изложены в обзоре [10]. Над тремя атомами кобальта равностороннего треугольника $\text{Co}_3(\text{CO})_9$, расположен sp^3 -гибридизованный атом углерода. Три атома кобальта связаны с ним простыми $\text{Co}-\text{C}$ -связями, направленными под углом 60° к плоскости треугольника. Тетраэдрическое окружение атома углерода несколько искажено, поскольку углы $\text{Co}-\text{C}-\text{Co}$ составляют в среднем 80° . Все атомы электронно, а также координационно насыщены, кластерная группировка $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ диамагнитна [10].

В качестве субстрата окисления использовали твердый ППИ ($M = 2,6 \cdot 10^3$, степень кристалличности – 0,65, зольность – 0,1 %). Носителями цепей окисления ППИ являются алкильные R ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$) и перок-

сильные радикалы $\text{ROO}\cdot$ ($\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{OO})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$) [11]. Скорость окисления образцов ППИ измеряли волюмометрически по поглощению кислорода (методика [11, 12]). В качестве термического инициатора цепей окисления (120 °С) использовали пероксид изопропилбензола [11]. Подготовка образцов ППИ для исследований описана в работе [13]. К 1,0–1,8 г полимера приливали расчетное количество бензольного раствора инициатора и кластера кобальта (20–25 °С). Полученный таким образом образец ППИ перемешивали в агатовой ступке для лучшего распределения реагентов и затем сушили при комнатной температуре (давление 0,01 МПа). Время, необходимое для полного удаления бензола из ППИ, оценивали по изменению спектра ЭПР стабильного нитроокисильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) согласно данным работы [14]. Для наших опытов оно составляло $\approx 1,5$ ч.

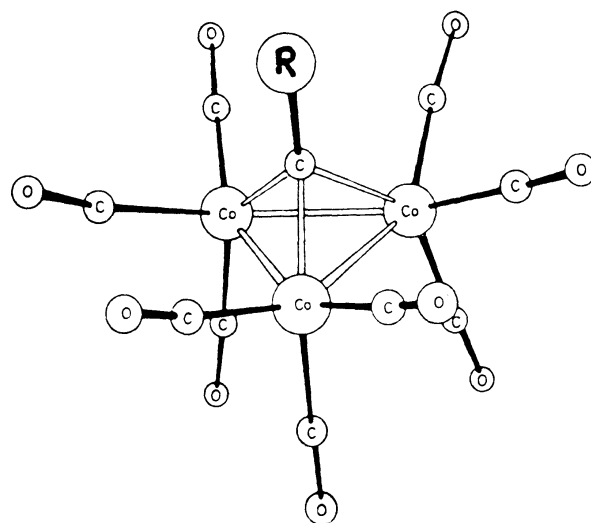


Рис. 1. Структурная формула кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ [10]

Кластер кобальта(I) при его начальных концентрациях 10^{-3} – 10^{-4} моль/кг ингибирует авто- (рис. 2) и инициированное окисление ППИ (рис. 3).

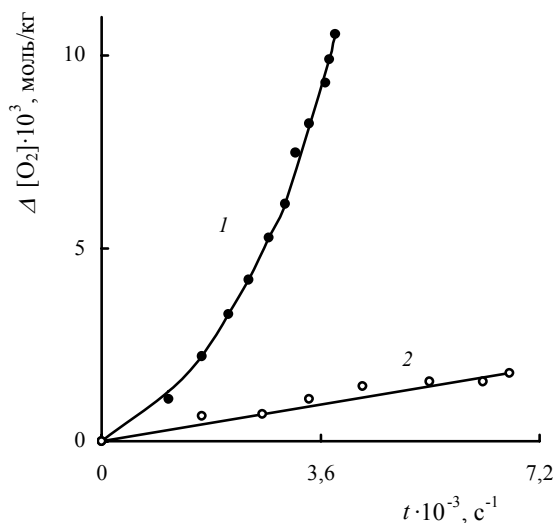


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении ППИ в отсутствии (1) и в присутствии $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/кг кластера кобальта (2); $P_{O_2} = 0,1$ МПа, 120°C

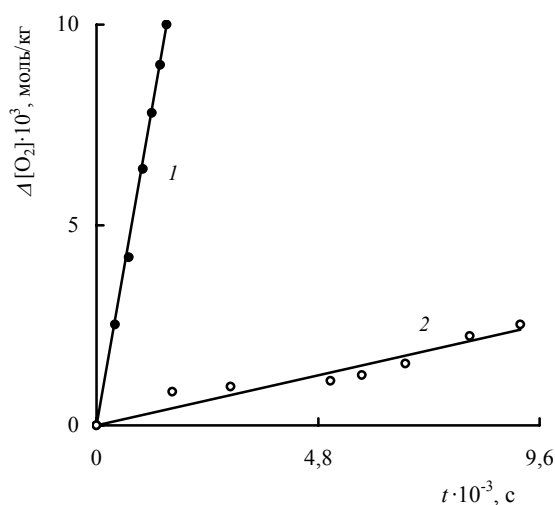


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ППИ в отсутствии (1) и в присутствии $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг кластера кобальта (2); $W_i = 8,2 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), $P_{O_2} = 0,1$ МПа, 120°C

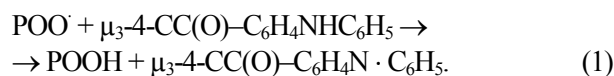
При парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0,01$ МПа наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления полимера $f = \tau W / [I]_0 = 36 \pm 6$, где τ – теоретический период индукции однократного обрыва цепей окисления ППИ кластером, рассчитанный при $f = 2$ [9]; $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ (моль/(кг·с)) – скорость инициирования цепей пероксидом изопропилбензола (начальная концентрация инициатора – $4,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, 120°C) [11]. Следовательно, исследуемый кластер кобальта(I) каталитически (многократно) участвует в обрыве цепей окисле-

ния. Характерно, что с уменьшением парциального давления кислорода ($P_{O_2} < 0,12$ МПа) параметр f возрастает (таблица).

Брутто-стехиометрические коэффициенты реакций обрыва цепей окисления твердого ППИ кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), 120°C)

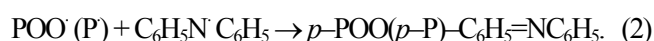
P_{O_2} , МПа	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10	0,12
f	36 ± 8	27 ± 5	12 ± 3	$7,1 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,6$

Основным реакционным центром в молекуле кластера(I) является NH-группа лиганда $\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$:



Подтверждением именно такого направления реакции (1) является обнаружение методом ЭПР короткоживущих N-центрированных радикалов (окисление проводили в термостатированном реакторе-ампуле, помещенном в резонатор прибора EX-2542 при 50°C ; инициатор – азо-бис-изобутиронитрил [12]), а также накопление пероксидов (метод иодометрии [11, 12]). Использование γ -излучения изотопом ^{60}Co – источник свободных радикалов в системе $\{I - O_2 - \text{матрица адамантана} (-30^\circ\text{C})\}$ – позволило наблюдать изотропные спектры ЭПР N-центрированных радикалов (предположительно аминильных) и оценить характерную для них константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $a_N \approx 14,5$ э, а также фактор $g \approx 2,003$. В спектрах ЭПР не наблюдается сверхтонкого взаимодействия с ядром кобальта, которое могло бы свидетельствовать о дополнительной делокализации неспаренного π -электрона N-центрированного радикала по этому ядру. Использование матрицы адамантана обусловлено тем, что в ней затруднены поступательная диффузия и гибель свободных радикалов, но возможно их быстрое вращение – одно из главных условий экспериментального получения изотропных спектров ЭПР.

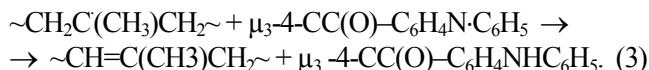
Согласно выводам работ [11, 15], аминильные радикалы, образующиеся при инициированном окислении карбоцепных полимеров свободными ароматическими аминами, рекомбинируют как с пероксильными, так и с алкильными радикалами, давая в обрыве цепей неактивные молекулярные продукты, например



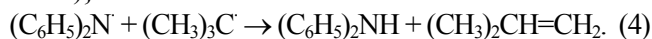
В соответствии с реакциями (1) и (2) стехиометрический коэффициент f должен быть равным двум. Нами экспериментально получено $f \gg 2$ (таблица).

Этот необычный факт можно объяснить следующим. Со снижением парциального давления кислорода в окисляемом твердом ППИ доля алкильных радикалов P' всегда возрастает, так как $[P'] / [POO'] \sim (1/P_{O_2})$

[11]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции кросс-диспропорционирования:



Экспериментальным подтверждением протекания реакции типа (3) является образование дифениламина (метод фотоколориметрии [12]) и изобутилена (метод газожидкостной хроматографии [12]) в модельной системе $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} - (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{абсолютный бензол} - 50^\circ\text{C}\}$:



В этих опытах источником радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ нами использовано термическое расщепление тетрафенилгидразина (методика [16]), а радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ – фотохимическое расщепление азо-бис-трет-бутанала [12]. Так, при скорости инициирования трет-бутилалкильных радикалов $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) за 58 мин опыта получено $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л дифениламина и $\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л изо-бутилена.

Следовательно, из чередующихся стадий (1) и (3) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления твердого полимера исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакции типа (2) ведут к необратимому расходованию этого своеобразного катализатора (его дезактивация).

В отличие от кластера кобальта(I) аналог его свободного лиганда $4\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$ (II) многократно (стехиометрически) обрывает цепи окисления ППИ. Так, при скорости инициирования $W_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с) для исследуемого свободного амина(II) величины $f = 1,9 \pm 0,4$ и $1,6 \pm 0,5$ при парциальных давлениях кислорода 0,02 и 0,1 МПа соответственно (120°C).

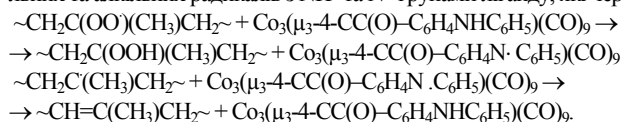
Таким образом, изложенные выше результаты дают новые факты существования перспективной области исследования кластеров металлов, активно развиваемого направления современной химии – в качестве ингибиторов окисления каталитического (многократного) действия в актах обрыва цепей окисления карбоцепных полимеров.

Кластер кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення поліпропілену

Г.О. Ковтун, В.О. Плужніков, С.А Циганков, Г.Ф. Пустарнакова

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

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення поліпропілену кластером кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ при 120°C . Обґрунтовано механізм каталізу, який реалізується в реакціях пероксильних та алкільних радикалів з NH- та N'-групами ліганду, які чергуються:



Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (грант 03.07/002).

Література

1. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Наука, 1987.
2. Моисеев И.И., *Успехи химии*, 1999, **59**(12), 1931–1959.
3. Ковтун Г.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 10–17.
4. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Там же*, 2001, (7), 16–17.
5. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотнокова Н.И., *Там же*, 2001, (7), 18–20.
6. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 153–157.
7. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 23–25.
8. Seyferth D., Hallgren J.E., Hung P.L.K., *J. Organometal. Chem.*, 1973, **50**, 265–271.
9. Seyferth D., Hallgeren J.E., Spohn R.J. et al., *Ibid*, 1974, **65**, 99–107.
10. Seyferth D., *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, **14**, 97–144.
11. Денисов Е.Т., *Окисления и деструкция карбоцепных полимеров*, Москва, Химия, 1990.
12. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
13. Гервиц Л.Л., Золотова Н.В., Денисов Е.Т., *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1976, **17** (5), 2112–2114.
14. Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т., *Кинетика и катализ*, 2001, **42** (2), 265–270.
15. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
16. Харитонов В.В., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1967, (12), 2764–2766.

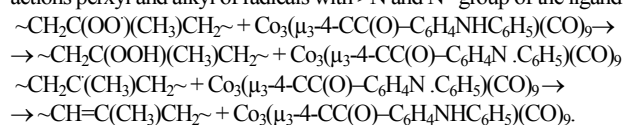
Поступила в редакцию 8 ноября 2001 г.

Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ in catalysis oxidation break of chain of polypropylene

G.A. Kovtun, V.A. Pluzgnikov, S.A. Cigankov, G.F. Pustarnakova

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

The catalysis chain break of oxidation for polypropylene by clusters of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ has been found out at 120 °C. The mechanism of catalysis realized in alternating reactions peroxy and alkyl of radicals with >N and N'-group of the ligand has been substantiated:



УВАГА! БІОЛОГІЧНО ЧИСТІ МАСТИЛА!

На основі рослинних олій розроблено екологічно сприятливі базові олії та ефективні фундаментальні присадки, компаундуванням яких з відомими присадками спеціального призначення створені перспективні композиції моторних, індустриальних, трансмісійних і холодильних олій з покращеними властивостями. Випробування дослідних зразків рідкого мастила на двотактних двигунах (газонокосарки, бензопили, моторні човни, мотоцикли тощо) показали, що будучи майже у 10 раз дешевими, за технічними і експлуатаційними якостями вони не поступаються імпортованим аналогам.

З метою прискорення виходу на ринок і впровадження розробок у народне господарство Інститут зацікавлений у співпраці з організаціями різних форм власності. На взаємовигідних умовах передбачається організація виробництва екологічно чистих рідких палив і мастил.

- Крім того, відділ проблем рідких палив і мастил ІБОНХ НАН України готовий надати висококваліфіковану допомогу в:
- розробці технології і освоєнні виробництва нових сортів мастил з наперед визначеними властивостями;
- організації виробництва вдосконаленого концентрату охолоджуючих рідин типу «Тосол» за ТУ і регламентами власної розробки;
- підборі аналогів зарубіжних паливно-мастильних матеріалів для імпортової техніки;
- реалізації простих технологічних схем одержання якісних мастильних матеріалів шляхом підбору і додавання присадок;
- вивченні ринку паливно-мастильних матеріалів.

Телефон 559-60-59

Реализация нефти и нефтепродуктов с нефтебаз

Д.В. Караченец

ООО "ИМТЕКС",

Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел./факс: (044) 559-66-86

Рассмотрены возможные постановки задачи оптимального компаундирования нефти и нефтепродуктов при их реализации с нефтебаз морских терминалов.

В нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности весьма актуально решение задачи компаундирования (смесеобразования) исходного нефтяного сырья (нефти или нефтепродуктов) с целью получения полуфабрикатов (например, базовых масел) или готовой товарной продукции. В данной работе рассмотрена одна из разновидностей такого рода задач на примере отгрузки в танкеры различных сортов нефти с морской нефтебазы (НБ).

Пусть G_i^{BX} , где $i = 1, 2, \dots, p$ – количество (здесь и далее – тонны) i -го типа нефти, планируемое к поставке на НБ в предстоящем плановом периоде. Через $x_{i,j}^{BX}$ обозначим значение j -го показателя качества (здесь и далее – массовые доли), $j = 1, 2, \dots, m$ в i -м типе нефти, поставляемой на НБ. Остатки типов нефти, поставленных ранее на НБ к началу планового периода, обозначим через G_i^H , $i = 1, 2, \dots, p$ с качественными показателями $x_{i,j}^H$, $j = 1, 2, \dots, m$ для каждого $i = 1, 2, \dots, p$.

При подготовке нефти к отгрузке на танкеры различные типы нефти смешиваются для получения смеси, которая удовлетворяет тому или иному стандарту (сорт) нефти и реализуемому через морской порт.

Задача планирования реализации различных типов нефти, поступающих на НБ и находящихся на ней к началу планового периода, может быть сформулирована следующим образом.

Пусть G_k^{BXX} , $k = 1, 2, \dots, n$ – количество k -го сорта нефти, которое планируется к реализации в текущем плановом периоде. Соответственно через $x_{i,j}^{BXX}$ обозначим значение j -го показателя качества, $j = 1, 2, \dots, m$ в k -м сорте нефти, $k = 1, 2, \dots, n$.

Нефть, удовлетворяющая k -му сорту (k -му стандарту), $k = 1, 2, \dots, n$, может быть реализована по цене s_k за единицу продукции (за 1 т).

Через g_{ik}^{BX} обозначим количество i -го типа нефти, которое поступит в плановом периоде на НБ и пойдет на образование k -го сорта нефти, реализуемого по k -му стандарту, а через g_{ik}^H – количество i -го типа нефти,

которое будет взято из остатка i -го типа и пойдет на образование k -го сорта нефти.

Считая, что будут реализованы все поступления и все остатки на НБ, мы получим следующие соотношения (1–3) общего материального баланса:

$$\sum_{k=1}^n g_{ik}^{BX} = G_i^{BX}, \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^n g_{ik}^H = G_i^H, \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^p g_{ik}^H + \sum_{i=1}^p g_{ik}^{BX} = G_k^{BXX}, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (3)$$

Из соотношений покомпонентного материального баланса могут быть получены выражения (4) для качественных показателей сортов нефти, формируемых к отгрузке:

$$x_{k,j}^{BXX} = \frac{\sum_{i=1}^p g_{ik}^{BX} x_{i,j}^{BX} + \sum_{i=1}^p g_{ik}^H x_{i,j}^H}{G_k^{BXX}}, \quad (4)$$

где $j = 1, 2, \dots, m$; $k = 1, 2, \dots, n$.

Общая выручка S от реализации всех поступлений и всех остатков на НБ будет иметь значение

$$S = \sum_{k=1}^n s_k G_k^{BXX}. \quad (5)$$

Оптимальным планом реализации можно считать такой выбор величин (6):

$$g_{ik}^{BX} \geq 0, \quad (6)$$

$$g_{ik}^H \geq 0,$$

при котором достигается максимальная выручка

$$\max S \quad (7)$$

при соблюдении требований (8) к качественным показателям реализуемых сортов нефти:

$$x_{k,j}^* \geq x_{k,j}^{ввх}, \quad (8)$$

где $x_{k,j}^*$ – предельное значение массовой доли по j -му показателю в k -м стандарте.

Сформулированная выше задача представляет собой задачу нелинейного программирования. В результате ее решения будут определены оптимальные значения переменных $\bar{g}_{ik}^{ввх}$ и \bar{g}_{ik}^H , которые с учётом условий (1–4) определяют оптимальное количество $\bar{G}_k^{ввх}$, $k = 1, 2, \dots, n$ реализуемых сортов нефти.

С точки зрения продавца полученное решение наиболее выгодно. Однако возможности покупателей, как правило, не совпадают с предложениями продавца. Поиск компромисса с учетом интересов продавца достаточно сложная задача.

Пусть G_k^n , $k = 1, 2, \dots, n$ – количество k -го сорта нефти, которое готовы приобрести покупатели в планируемом периоде.

Рассмотрим здесь один крайний случай, когда

$$G_k^n \leq G_k^{ввх}, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (9)$$

При условии (9) спрос покупателей может быть полностью удовлетворен предложением продавца. В конечном счете спрос покупателей будет реализован с учетом возможностей танкерного флота.

Пусть G_k^T , $k = 1, 2, \dots, n$ – количество k -го сорта нефти, которое фактически будет вывезено танкерами, зафрахтованными покупателями. Величины G_k^T должны удовлетворять условию (10):

$$G_k^T \leq G_k^n, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (10)$$

Для тех k , при которых в условиях (9) и (10) будет иметь строгое неравенство, $G_k^T < G_k^{ввх}$, а разница $\delta_k = G_k^{ввх} - G_k^T > 0$ соответствует нереализуемому количеству k -го сорта нефти. Величина

$$\tilde{G} = \sum_{k=1}^n \delta_k > 0 \quad (11)$$

будет представлять собой общее количество остатка нереализованной нефти к концу планируемого периода. Она должна быть выражена остатками по исходным ресурсам $G_i^{ввх}$ и G_i^H , $i = 1, 2, \dots, p$. Пусть $\tilde{G}_i^{ввх}$ –

остаток к концу планируемого периода i -го типа нефти, поступившей в этом периоде на НБ, а a_i – остаток к концу планируемого периода i -го типа нефти, находившегося уже на НБ в начале данного периода. Значимость каждого остатка должна быть выражена некоторой условной его стоимостью, зависящей от значения его качественных показателей \bar{x}_j , $j = 1, 2, \dots, m$.

Пусть $\bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m)$ – вектор качественных показателей нефти, $\tilde{S}(\bar{x})$ – условная стоимость единицы остатка (1 т) любого типа нефти в конце планового периода. Тогда общая условная стоимость остатка \tilde{G} нереализуемой нефти в плановом периоде будет иметь значение

$$\tilde{S} = \sum_{i=1}^p \tilde{G}_i^{ввх} \tilde{S}(\bar{x}_i^{ввх}) + \sum_{i=1}^p \tilde{G}_i^H \tilde{S}(\bar{x}_i^H). \quad (12)$$

Задача оптимального компаундирования (смесеобразования) исходных ресурсов (типов нефти) для реализации G_k^T , $k = 1, 2, \dots, n$ количество нефти по k -му сорту (стандарту) с учетом остатка \tilde{G} (11) и его стоимости \tilde{S} (12) должна быть переформулирована следующим образом.

Требуется найти значения величин $g_{ik}^{ввх}$ и g_{ik}^H , удовлетворяющие условию (6), которые с учётом соотношений (13–15) общего материального баланса

$$\sum_{k=1}^n g_{ik}^{ввх} + \tilde{G}_i^{ввх} = G_i^{ввх}, \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad (13)$$

$$\sum_{k=1}^n g_{ik}^H + \tilde{G}_i^H = G_i^H, \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad (14)$$

$$\sum_{i=1}^p g_{ik}^{ввх} + \sum_{i=1}^p g_{i,k}^H = G_k^T, \quad k = 1, 2, \dots, n; \quad (15)$$

соотношений (16–18) покомпонентного баланса

$$x_{k,j}^T = \frac{\sum_{i=1}^p g_{ik}^{ввх} x_{i,j}^{ввх} + \sum_{i=1}^p g_{ik}^H x_{i,j}^H}{G_k^T}, \quad (16)$$

где $j = 1, 2, \dots, m$; $k = 1, 2, \dots, n$;

$$\bar{x}_{i,j}^{ввх} = x_{ij}^{ввх}, \quad (17)$$

где $i = 1, 2, \dots, p$; $j = 1, 2, \dots, m$;

$$\bar{x}_{i,j}^H = x_{ij}^H, \quad (18)$$

где $i = 1, 2, \dots, p$; $j = 1, 2, \dots, m$;

выручки (19)

$$S = \sum_{k=1}^n s_k \cdot G_k^T \quad (19)$$

от реализации нефти обеспечат выполнение обобщенного критерия оптимальности (20):

$$\max (S + \tilde{S}) \quad (20)$$

при соблюдении требований (21) к качественным показателям реализуемых сортов нефти:

$$x_{k,j}^T \leq x_{k,j}^* \quad (21)$$

Аналогично может быть проведен анализ задачи и при других вариантах соотношений между $G_k^п$ и $G_k^{ввх}$, отличных от условия (9).

Литература

1. Бугров В.А., Наумов Е.И., *Экономика, организация и управление в нефтеперерабат. и нефтехим. пром-сти*, 1970, (5), 11–14.
2. Доля В.И., Тютюнник Л.И., Чуприн И.Ф., *Управляющие системы и машины*, 1983, (3), 121–124.
3. Караченец Д.В., *Нефть и газ*, 2001, (10), 28–33.

Поступила в редакцию 26 ноября 2001 г.

Реалізація нафти та нафтопродуктів з нафтобаз

Д.В. Караченець

ТОВ "ІМТЕКС",

Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел./факс: (044) 559-66-86

Розглянуто можливі постановки задачі оптимального компаундування нафти та нафтопродуктів при їх реалізації з нафтобаз морських терміналів.

Oil and petroleum products sale from petroleum bases

D. Karachenets

IMTEKS Ltd,

50, Kharkov highway, Kyiv, 02160, Ukraine; Phone/fax: (044) 559-66-86

The possible setting of a task of optimum mixture of oil and petroleum products at their sale from petroleum bases of sea terminals have been considered.

Системы пролонгированного действия на основе гидрофильных полимеров в технике и медицине

М.А. Альтицулер^а, Ю.М. Самченко^б

^аУкраинский научно-исследовательский институт
нефтеперерабатывающей промышленности «МАСМА»,
Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 46; тел. (044) 444-24-13;
^бИнститут биокolloидной химии НАН Украины,
Украина, 03142 Киев, бульвар Вернадского, 42; тел. (044) 444-80-78

Анализируются методы синтеза и применения микрокапсул с гидрофобным содержимым и оболочками из полимерных гидрогелей, а также полимерных гидрогелей в виде пленок и дисперсий, содержащих гидрофильные полярные функциональные вещества. Предложена математическая модель применения микрокапсул и гидрогелей с активными функциональными веществами в качестве препаратов пролонгированного действия. Разработаны приемы получения (ко)полимерных дисперсных материалов (микрокапсул, гидрогелей) с заданными свойствами.

В последнее время внимание исследователей и практиков направлено на продление сроков действия активных добавок различного назначения и одновременно на уменьшение их расходования.

Такая задача поставлена перед специалистами в области химмотологии, нефтехимии (оптимизация применения смазочных материалов, ингибиторов коррозии [1–5]), в сельском хозяйстве (оптимизация применения микроудобрений, ядохимикатов и т. д.), в медицине [6, 7] (препараты пролонгированного действия и низкой токсичности). Она сводится к модификации применяемых материалов с целью снижения побочного вредного воздействия, увеличения сроков полезного действия, снижения скорости срабатывания активных добавок (присадок) и расходования наиболее ценных составляющих применяемых композиций с использованием аппарата и представлений химической кинетики, массопереноса [8, 9] и коллоидной химии полимеров [10].

Прежде всего необходимо учитывать кинетические закономерности срабатывания (расходования) активных функциональных добавок – присадок к смазочным материалам, препаратов медицинского назначения и т. п.

Цель настоящей работы – обобщить закономерности срабатывания присадок к маслам различного назначения и с учетом кинетических данных изучить возможности дозированного ввода присадок с использованием полимерных материалов для контроля и компенсации их срабатывания во время эксплуатации техники. Есть и другая обширная сфера использования дозированного ввода – медицина. Несмотря на безусловно различные механизмы деградации присадок к смазочным материалам и (био)химических превращений медикаментов и их выноса из биологических систем, формально они подчиняются единым кинетиче-

ским закономерностям [7]. Поэтому оправдан интерес к использованию дозирующих систем полимерного типа в медицине в рамках настоящей работы.

Скорость срабатывания присадок в моторных маслах двигателей внутреннего сгорания (ДВС) с учетом угара и равного ему долива масла и вообще к системам, в которых идет реакция распада добавки, ее добавления и вывод продуктов распада q определяют из уравнения

$$\frac{dC}{dt} = q(C_0 - C_t) - kC_t, \quad (1)$$

где C_0 , C_t – начальная и текущая концентрации присадки в масле; k – константа скорости срабатывания присадки и при $k \gg q$,

$$t \cong \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_t}; \quad (2)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2, \quad (3)$$

где $T_{1/2}$ – период полураспада присадки.

Величина константы скорости реакции зависит от конструкций и напряженности работы двигателя, его технического состояния, состава топлива, особенностей системы очистки масла, режима его долива и т. д. или особенностей моделирующего натурные условия лабораторного стенда.

При этом значения константы скорости срабатывания настолько различаются по величине, что это подчас препятствует выработке представлений об общности механизма срабатывания присадок и подобии процессов срабатывания в различных условиях эксплуатации и испытания машин, а также затрудняет количественную интерпретацию результатов испытаний (то же самое касается и биологических систем).

Таблица 1. Результаты лабораторных, моторностендовых, моторных и моторно-ходовых испытаний

Масло	Двигатель (марка, тип)	Длительность испытания, ч (км)	Щелочность свеже- го масла, мг КОН/г	Период полу- распада, ч(км)
М-10Б	НАМИ (карбюраторный)	120	3,13	67
М-63/10В с С-5А	То же	120	7,26	69
То же	“_“	120	7,26	40
“_“	“_“	120	7,59	47
“_“	“_“	120	7,59	74
М-8Г ₁ -РК	Petter AV-1 (дизельный)	120	5,05	480
М-8В ₁	Petter W-1 (карбюраторный)	36	4,00	75
М-11 с 5 % МАСК	То же	36	6,20	60
М-11 с 5 % Дисперсал	“_“	36	6,40	54
М-10В ₂	“_“	36	5,16	37
М-10Г с С-150	“_“	36	7,60	46
ДСп-11	9Д (дизельный)	300	3,00	475
ДСп-11	37Д (дизельный)	300	2,90	500
Моторное (марка не указана)	Карбюраторный	(10 000)	5,00	(3600)
ДСп-11	ЯМЗ-238 (дизельный)	96	3,36	15
ДСп-11 с 20 % кон- центрата КП	То же	96	15,15	70
М-8 с 2 % ИНХП-21 и 5 % СБ-3у	Petter W-1 (карбюраторный)	36	3,00	18
Масло с сульфонат- ной присадкой	Данных нет	(16 000)	–	(1400)
Масло с алкилфеноль- ной присадкой	То же	16 000)	–	(2200)
М-11 с ЦИАТИМ-339	Тепловоз ТЭ-3	(30 000)	–	(8000)
М-12В	ЯМЗ-238НБ (дизельный)	240	3,60	40
Моторное (марка не указана)	GMC 2-71 (дизельный)	200	4,00	54
SAE-30	Среднескоростной дизель- ный	72	30,00	52
Масло Е с металлор- ганической присадкой	Одноцилиндровый дизель- ный стенд	80	20,00	48
Масло F с зольной моющей и беззольной диспергирующей присадками	То же	80	20,00	220
Масло Е с металлор- ганической присадкой	Судовой дизельный с турбо- наддувом	3500	20,00	3200
Масло F с зольной моющей и беззольной диспергирующей присадками	То же	3500	20,00	11 500
Вазелиновое с 13 % МАСК	Лабораторный безмоторный стенд	2	15,00	1,1

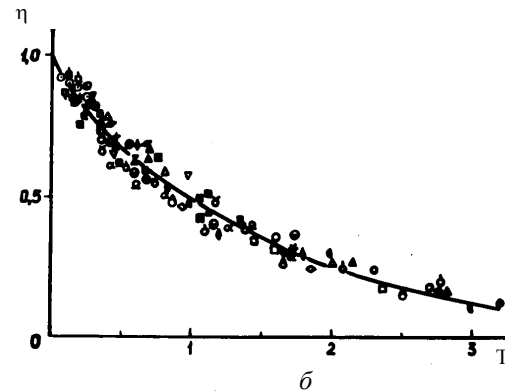
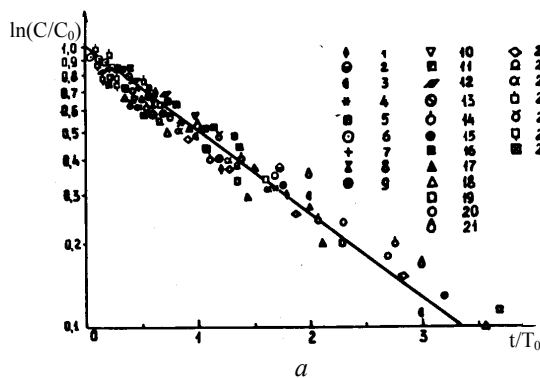


Рис. 1. Обобщенная кривая срабатывания присадок в моторных маслах (б) и ее полулогарифмическая анаморфоза (а). Характеристики масел, двигателей и условий испытаний приведены в табл. 1: 1–28 – номера композиций

Применение безразмерных переменных делает более наглядным подобие процессов срабатывания, более удобным анализ и интерпретацию данных о срабатывании присадок в различных композициях и машинах [3, 5, 11].

После перехода к безразмерной концентрации $\eta = \frac{C}{C_0}$ и безразмерному времени $\tau = \frac{t}{T_{1/2}}$ с учетом равенства (3) получим уравнение

$$\eta \cong 2^{-\tau} \quad (4)$$

Кривая, соответствующая формуле (4), изображена на рис. 1, а, б сплошной линией. Для проверки соответствия закономерностей срабатывания щелочных присадок выражению (4) были обработаны доступные нам результаты эксплуатационных и моторно-стендовых испытаний различных смазочных композиций. Основные данные о маслах, типах двигателей и условиях испытаний (эксплуатации) приведены в табл. 1.

Как видно из данных рис. 1 и табл. 1, несмотря на большое разнообразие составов смазочных масел, типов двигателей и условий испытаний (эксплуатации), срабатывание щелочного запаса можно описать единым законом (4), используя безразмерные переменные. Различия в скорости срабатывания щелочного запаса масел в зависимости от их состава, типа двигателя и условий испытания (эксплуатации) проявляются в величине периода (времени) полураспада T или соответствующей величине пробега L , которые приведены в табл. 1 и необходимы для определения продолжительности работы масла в безразмерных единицах. Заметим, что в табл. 1 и на рис. 1 приведены также данные безмоторных испытаний модельной смазочной композиции, в которых срабатывание имитировалось взаимодействием SO_2 с присадкой МАСК при барботаже SO_2 через раствор МАСК в вазелиновом масле [12, 13]. Кинетическое сходство реальных процессов срабатывания и его безмоторной имитации указывают на еще

не использованные возможности лабораторных испытаний смазочных композиций (рис. 2).

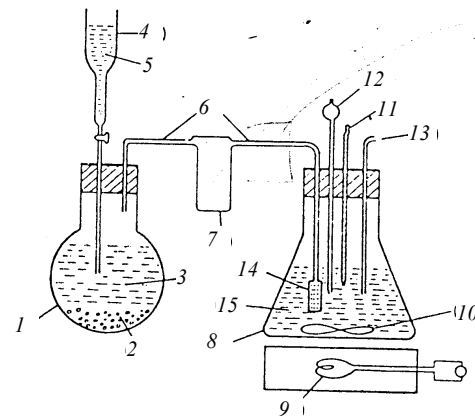


Рис. 2. Безмоторный химический имитатор срабатывания присадок в масле оксидами SO_x и их кислотами H_2SO_{x+1} : 1 – генератор SO_x , 2 – осадок $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, 3 – насыщенный раствор Na_2SO_3 , 4 – бюретка, 5 – H_2SO_4 , 6 – стеклянные трубки, 7 – емкость, 8 – реактор нейтрализации, 9 – термостат, 10 – магнитная мешалка, 11 – термометр, 12 – трубка для отбора проб, 13 – выход газов и паров, 14 – диффузор, 15 – испытуемое масло

Приведенные здесь и более подробно проанализированные в работах [3, 5] данные подтверждены эксплуатационными испытаниями в дизельных ДВС (пробег $\sim 70\,000$ км) [13].

Таким образом, утверждение о том, что срабатывание присадок соответствует кинетике реакций 1-го порядка можно считать достоверным. Из этого следует, что попытки повысить ресурс масел путем интенсивного роста начальной концентрации присадок не могут значительно увеличить ресурс масла. Этот вывод сделан на основании выражения (2).

При длительной эксплуатации масла с учетом угара и долива асимптотическая концентрация присадок определяется выражением

$$\eta_{\infty} = \frac{q}{k + q}, \quad (5)$$

а минимально допустимая концентрация присадок (щелочность) должна отвечать условию $C_{\min} \geq S$, где S – содержание серы в топливе.

Из уравнения (5) найдем величину C_0 , необходимую для того, чтобы конечная концентрация не опускалась ниже C_{\min} :

$$C_0 = \frac{C_{\min}(k + q)}{q}. \quad (6)$$

Для того чтобы удерживать концентрацию присадки на первоначальном уровне C_0 , необходимо повысить концентрацию присадки в доливочном масле до значения $C_{\text{дол}}$:

$$C_{\text{дол.}} = \frac{C_0(k + q)}{q}. \quad (7)$$

Количественную оценку срабатывания щелочного запаса в зависимости от концентрации серы в топливе представлено в работе [12]. В других опытах установлено, что период полураспада щелочного запаса

$$T_{S_{1/2}} = T_0 - BC_S, \quad (8)$$

где T_s , T_0 – период полураспада в присутствии и в отсутствии серы в топливе соответственно; B – константа; C_s – концентрация серы в топливе. Ниже приведены (рис. 3, 4) данные натурных испытаний на различных ДВС, иллюстрирующие влияние содержания серы в топливах, на срабатывание щелочного запаса масел.

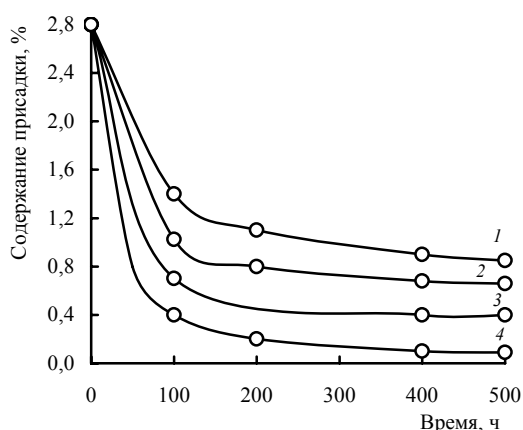


Рис. 3. Влияние содержания серы в топливе на срабатывание дисульфиддиалкилфенолята бария: 1 – топливо с 0,2 % S, 2 – с 0,5 % S, 3 – с 1,0 % S, 4 – с 1,3 % S (дизель ЯАЗ-204)

Наличие серы в топливе не является единственным химическим фактором срабатывания присадок. Известно, что в камере сжигания топлива часть азота воздуха окисляется до окислов NO_x , содержание оксидов азота в выходных газах достигает 0,8–0,9 % [14]. В ис-

следовательском центре фирмы “Форд” установлено расходование антиокислительной присадки диалкилдитиофосфат Zn под действием NO_y [15].

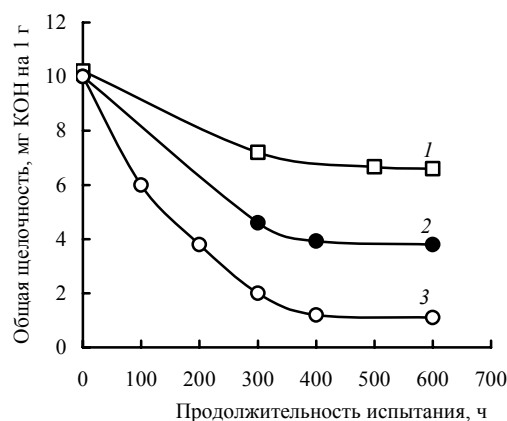


Рис. 4. Влияние содержания серы в топливе на срабатывание и стабилизацию щелочности моторного масла (дизель Volvo ТД-120 в исследовательском центре British Petroleum) (по [32]): 1 – 0,5 % S, $C_0 = 5,85$; 2 – 1,0 % S, $C_0 = 3,7$; 3 – 1,5 % S, $C_0 = 0,55$

Таблица 2. Содержание кислотообразующих элементов в составе присадок и пакетов присадок

Присадка	Содержание, мас. доля, %		
	Сера	Фосфор	Азот
ДФ-1	0,8	1,6	–
ДФ-11	8,8–9,8	4,4–4,9	–
ИНХП-21	2,5	1,4	–
ИХП-21	2,5	1,4	–
КАСП-13	1,2–1,8	0,6–1,6	–
МНИИП-22К	5	1,7	–
LZ-3566К	3,9	1,26–1,54	0,32–0,42
SAP 2055	–	1,13	0,47
SA 2025Z	–	1,43	0,47
ЯС-1601	3,8	1,3	0,5–0,7

В камере сгорания ДВС частично образуются продукты термического распада и полного окисления присадок, содержащих кислотообразующие элементы – серу, азот, фосфор. В табл. 2 приведены наиболее широко известные марки таких присадок, потенциальных доноров сильных минеральных кислот. Следовательно, в определенных условиях присадки, срабатываясь, образуют соединения, которые способны вновь разрушать присадки – соли слабых кислот и сильных оснований, что приводит к дополнительному “нецелевому” срабатыванию. Необходим учет этого явления.

Для учета влияния кислотообразующих элементов присадок (S, N, P), а также продуктов окисления азота воздуха перепишем уравнение (1) в виде

$$\frac{dC}{dt_{(S,N,P)}} = -q(C_0 - C) - \left(k_0 + \sum k_i C_i\right) \cdot C. \quad (9)$$

Интегралом уравнения (9) является

$$t_{(S,N,P)} = \frac{1}{k_0 + \sum k_i C_i + q} \ln \frac{(k_0 + \sum k_i C_i) \cdot C_0}{(k_0 + \sum k_i C_i + q) \cdot C - qC_0} \quad (10)$$

и период полураспада присадок при $k_0 + \sum k_i C_i \gg q$

$$T_{1/2} \cong \frac{1}{k_0 + \sum k_i C_i} \ln 2. \quad (11)$$

Сокращение величины $T_{1/2}$ и соответственное увеличение константы скорости K очевидны.

Таким образом, задача сводится к изысканию способов снижения расхода присадок с одновременным сохранением запаса свойств масел. Она может быть решена путем дозированного ввода присадок. Такие предложения содержатся преимущественно в патентной литературе. Обзоры этих исследований приведены, например, в работах [5, 16].

Наиболее перспективными для реализации дозированного ввода добавок являются процессы контактно-массообмена, сорбции, диффузии на границах раздела между высокодисперсным носителем активных добавок и дисперсионной средой. Для реализации подобных процессов предлагают микрокапсулы с диффузионно-проницаемыми гидрогелевыми оболочками и ядром из активной добавки, пористые и гидрогелевые микросферы, гидрогелевые пленки с импрегнированными в них добавками или растворами добавок.

Заметим, что поскольку в биологических системах лекарственные препараты распадаются в соответствии с кинетикой реакции 1-го порядка [7, 17], проблемы реализации дозированного ввода в равной мере актуальны как для техники, так и медицины.

Кинетику изменения концентрации активного вещества в дисперсионной среде будем рассматривать как результат взаимодействия диффундирующего активного вещества (АВ) из объема носителя в окружающую его дисперсионную среду, в которой АВ распадается по реакции 1-го порядка.

Рассмотрим диффузию из пластины площадью S , толщиной L и одной отражающей стенкой [18, 19].

Согласно первому закону Фика, диффузионный поток из пластины

$$J = SpD \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ или } J = k_e (C_m - C), \quad (12)$$

$$\text{где } k_e = \frac{SpD}{L}.$$

Обозначив $\gamma = \frac{V}{SL}$, где V – объем дисперсионной среды, запишем

$$\frac{dC_m}{dt} = \gamma k_e (C_m - C) f(t); \quad (13)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_e (C_m - C) f(t) - kC, \quad (14)$$

где $f(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_3 \\ 1 & \text{при } t > t_3 \end{cases}$, t_3 – период "задержки" диффузии.

зии.

С учетом реальных условий $C_m \gg C$, $\gamma \gg 1$, $f(t) = 1$, $k - \gamma k_e \neq 0$ получим

$$C \cong \frac{C_{0,m} k_e}{k - \gamma k_e} [\exp(-\gamma k_e t) - \exp(-kt)]. \quad (15)$$

Кривая $C(t)$ проходит через максимум при

$$t_{\max} = \frac{1}{\gamma k_e - k} \ln \frac{\gamma k_e}{k} \quad (16)$$

и концентрация C достигает при $t = t_{\max}$ величины

$$C_{\max} = \frac{C_{0,m} k_e}{\gamma k_e - k} \left(\frac{\gamma k_e}{k} \right)^{\frac{\gamma k_e}{k - \gamma k_e}}. \quad (17)$$

Заметна роль параметра $\gamma k_e/k$, который отражает соотношение вкладов процессов диффузии и срабатывания присадок. Процессы диффузии и срабатывания АВ протекают аналогично и в случаях применения гидрогелевых микросфер и микрокапсул с гидрогелевыми оболочками.

Способы получения и применения гидрогелевых пленок и микросфер, наполненных гидрофильными АВ или их растворами, и микрокапсул с гидрофобными АВ и оболочками изложены в монографиях, обзорах, публикациях в журналах "Microencapsulation", "Journal of Controlled Release", трудах конференций и симпозиумов по микрокапсулированию, коллоидной химии, химмотологии, нефтехимии, фармакокинетики, трибологии, в том числе и в публикациях [20–33].

Нами были синтезированы микрокапсулы с гидрофобным наполнением и гидрогелевыми оболочками на основе сшитых желатина, поливинилового спирта, полиэлектролитов.

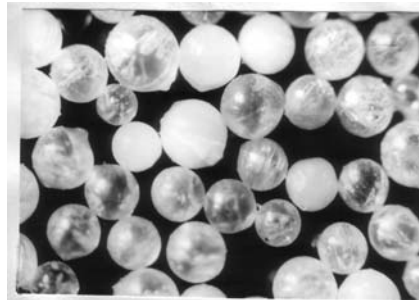


Рис. 5. Микрокапсулированный ионол кристаллический. Оболочки на основе сшитого фотожелатина. Микрофотография (увеличение $\times 22$)

Таблица 3. Основные приемы управления скоростью высвобождения содержимого микрокапсул и транспортными характеристиками оболочек микрокапсул

Прием	Ожидаемый эффект
<i>Изменение размеров элементов микрокапсул</i>	
Уменьшение размеров микрокапсул	Увеличение скорости извлечения за счет роста поверхности микрокапсул
Увеличение размеров микрокапсул	Уменьшение скорости извлечения
Увеличение толщины оболочек микрокапсул	Уменьшение скорости извлечения за счет снижения ингридиента концентраций
Уменьшение толщины оболочек микрокапсул	Увеличение скорости извлечения
Увеличение концентрации активного вещества, растворенного в материале ядра микрокапсул	То же
Капсулирование активного вещества в виде твердых частиц	Увеличение скорости извлечения за счет повышения дефектности оболочек
<i>Воздействия на пористую структуру оболочек микрокапсул</i>	
Увеличение продолжительности формирования оболочек из коацерватных капель (до дубления)	Уменьшение пористости и диффузионной проницаемости оболочек
Снижение продолжительности формирования оболочек (до дубления)	Увеличение пористости и диффузионной проницаемости оболочек
Увеличение продолжительности дубления оболочек микрокапсул	Уменьшение количества несшитого полимера, снижение проницаемости оболочек
Снижение продолжительности дубления оболочек микрокапсул	Увеличение пористости и проницаемости оболочек
Подбор дубителей	Изменения (увеличение, уменьшение) пористости и проницаемости оболочек
Введение в состав раствора пленкообразователя высокодисперсных твердых частиц, нерастворимых в дисперсионной среде (маслах и других нефтепродуктах)	Снижение пористости оболочек
Введение в состав раствора пленкообразователя высокодисперсных частиц, растворимых в дисперсионной среде или реагирующих с ней	Снижение пористости и проницаемости в начальные моменты и последующее увеличение пористости и проницаемости оболочек
Обработка микрокапсул вязкими нелетучими и нерастворимыми в дисперсионной среде полярными жидкостями	Снижение на длительный период проницаемости оболочек
Повышение температуры синтеза микрокапсул	Снижение пористости и проницаемости оболочек
Снижение температуры синтеза микрокапсул	Повышение пористости и проницаемости оболочек
Изменение pH раствора пленкообразователя и последующее снижение температуры	Изменение пористости и проницаемости оболочек
Применение полимеров с низкой температурой плавления коацерватной фазы	Уменьшение пористости и проницаемости; снижение потерь вещества во время синтеза микромолекул
Введение в состав дисперсной фазы веществ, образующих полимерные пленки на границе раздела фаз	То же
Обработка микрокапсул веществами – пленкообразователями	“ – “

Материалами ядра микрокапсул служат масла, различные присадки к маслам, ингибиторы коррозии и др. (рис. 5). Содержание активного вещества в микрокапсулах составляет ~90 %.

С учетом математической модели (15–17) и проведенных экспериментальных исследований сделаны выводы о нецелесообразности использования изменений толщины оболочек микрокапсул на их проводимость.

Положительные результаты – изменение величин коэффициентов диффузии в диапазоне трех десятичных порядков достигаются путем подбора исходных реактивов и температуры синтеза микрокапсул без существенных изменений толщины микрокапсул (табл. 3 и 4). На рис. 6 показаны изменения содержания ионола в трансформаторном масле во время его окисления: с наибольшей скоростью срабатывается ионол при его традиционном использовании; 50%-й раствор ионола в микрокапсулах срабатывается медленнее, кривая проходит через максимум; микрокапсулы с кристаллическим ионолом высвобождают ионол с постоянной скоростью и обеспечивают наибольшее пролонгирование стабильности масла.

Таблица 4. Влияние условий синтеза, основных и вспомогательных материалов для образования оболочек микрокапсул на их диффузионную проницаемость

Исходный полимер	Осадитель	Температура разделения фаз и формирование оболочек, °С	Дубитель, вспомогательное вещество	Продолжительность дублирования, ч	$D_e \cdot 10^{11}$ см ² /с при 90 °С
Фотожелатин	Na ₂ SO ₄	40	Танин +	1,5	280
	Na ₂ SO ₄	46	Пластификатор	–	–
	Na ₂ SO ₄	50	То же	1,5	11
	Na ₂ SO ₄	50	Синтан	1,5	13
	Na ₂ SO ₄	50	Синтин +	–	3,5
	Полиакриловая кислота	50	Пластификатор	1,5	9
“ – “	То же	50	Эстракт дуба + пластификатор	1,5	30
	“ – “	50	Танин + пластификатор	1,5	130
	Поливиниловый спирт 7/2	48	Формалин	1,5	1600
Сольвар (ПВС 8/14)	Na ₂ SO ₄	48	То же	72	7,9
	Na ₂ SO ₄	48	“ – “	1,5	2900
	Na ₂ SO ₄	48	“ – “	72	1,6

Таким образом, разработаны и испытаны микрокапсулы с антиокислительными и антикоррозионными

присадками и значениями коэффициентов диффузии в диапазоне $10^{-8} - 10^{-11}$ см²/с, что позволяет применять их в системах с реальными различными скоростями срабатывания.

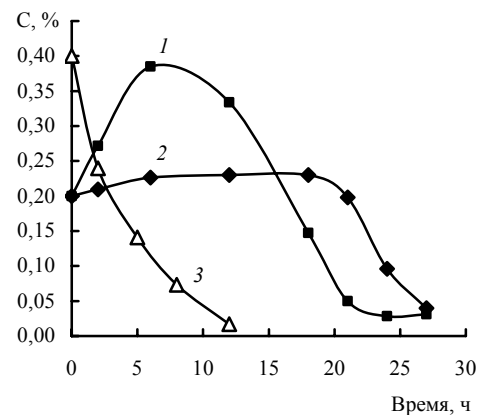


Рис. 6. Влияние концентрации и фазового состояния дибутилпаракрезола (ДВРС) на стабилизацию трансформаторного масла: 1 – 50%-й раствор ДВРС в микрокапсулах, 2 – кристаллический ДВРС в микрокапсулах, 3 – растворенный ДВРС

Не менее важными и перспективными для дозированного ввода активных веществ являются полимерные матрицы на основе продуктов радикальной (ко)полимеризации мономеров акрилового ряда – поперечносшитые гидрогели. Набухая, они способны иммобилизовывать значительное количество водорастворимых полярных веществ – лекарственных препаратов. В дальнейшем эти вещества высвобождаются и таким образом могут использоваться в качестве лекарственных препаратов пролонгированного действия. Скорость диффузии зависит от природы (ко)мономеров, концентрации и природы сшивающих агентов, сочетания гидрофильных и гидрофобных свойств (ко)мономеров.

Применение гидрогелей акрилового ряда особенно перспективно в медицине благодаря уникальному сочетанию биосовместимости, прозрачности и способности к программированному высвобождению активных веществ. При этом в зависимости от назначения препарата и необходимой скорости высвобождения значения коэффициентов эффективной диффузии должны охватывать диапазон $10^{-6} - 10^{-9}$ см²/с. С этой целью были синтезированы полиакриламидный гель с различной степенью сшивки и кополимерные гидрогели на основе систем акриламид – акриловая кислота (АА – АК), акриламид – акрилонитрил (АА-АН) и акриловая кислота – акрилонитрил (АК – АН), а также изучены их сорбционные свойства, набухаемость и скорость диффузии из них лекарственных препаратов различного назначения. Ниже излагаются в сжатой форме некоторые основные результаты, которые послужили основой для разработки терапевтических глазных пленок

для лечения глаукомы, а при дефектах зрения – контактных линз с растворами пилокарпина. Разработан противоожоговый гелевый материал с хлоргексидином, который сочетает эффективную сорбцию экссудата ран с пролонгированным бактерицидным и анальгетическим действием.

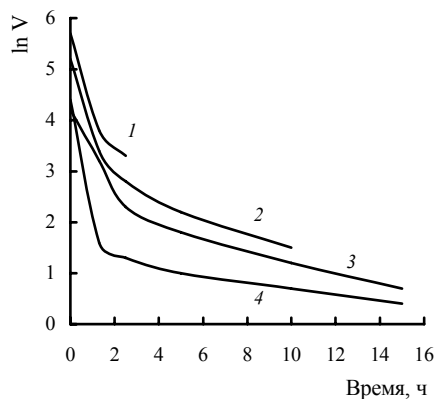


Рис. 7. Зависимость скорости вымывания пилокарпина от времени для различных гидрогелевых систем: 1 – ПААГ, концентрация $N_1N_1^1$ -метилена-бис-акриламида (МБА) $C_{МБА} = 0,42\%$; 2 – концентрация АК $C_{АК} = 15\%$, $C_{МБА} = 0,42\%$; 3 – $C_{АК} = 35\%$, $C_{МБА} = 0,42\%$; 4 – $C_{АК} = 45\%$, $C_{МБА} = 0,84\%$

Как видно из рис. 7, для всех исследованных гидрогелей с течением времени скорость вымывания пилокарпина снижается. В первые минуты она очень большая, особенно в случае ПААГ и на 5-ю минуту составляет около 7% в 1 ч. С ростом содержания в гидрогеле карбоксильных групп, которые связывают молекулы пилокарпина, а затем гидролизуются, с его высвобождением скорость вымывания значительно снижается, составляя на 5-ю минуту для 15%-го содержания звеньев акриловой кислоты (АК) примерно 2,5% в 1 ч, а для 45%-го – 0,5% в 1 ч. Здесь и далее процент комономера показан по отношению к сумме комономеров. С течением времени скорость вымывания пилокарпина из полимерных гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты стабилизируется на уровне ~1% в 1 ч.

Найденные значения эффективного коэффициента диффузии пилокарпина (рис. 8) также демонстрируют принципиальные различия между гомополиакриламидным гелем и кополимерными гидрогелями, содержащими активные карбоксильные группы. В случае последних коэффициенты диффузии пилокарпина почти на два порядка ниже, результатом чего и есть пролонгированное выделение препарата. В полулогарифмических координатах зависимости коэффициентов диффузии пилокарпина от времени для кополимерных гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты имеют характерный излом (рис. 8, кривые 3–5), отсутствующий в случае гомополиакриламида (рис. 8, кривые 1, 2). До начала излома главный вклад в высвобождение пилокарпина вносит простое вымывание препарата, не связанного с полимерной матрицей спе-

цифическим взаимодействием, а после него – вымывание, которому предшествует гидролиз ионных связей между молекулами пилокарпина и карбоксильными группами, который протекает с меньшей скоростью.

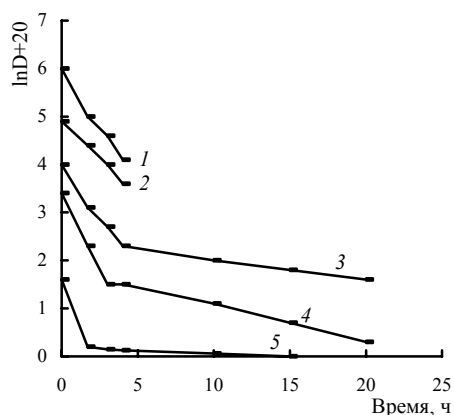


Рис. 8. Зависимость коэффициентов диффузии пилокарпина от времени для различных гидрогелевых систем: 1 – ПААГ, $C_{МБА} = 0,42\%$; 2 – $C_{АК} = 15\%$, $C_{МБА} = 0,42\%$; 3 – $C_{АК} = 35\%$, $C_{МБА} = 0,21\%$; 4 – $C_{АК} = 45\%$, $C_{МБА} = 0,84\%$; 5 – $C_{АК} = 45\%$, $C_{МБА} = 0,84\%$

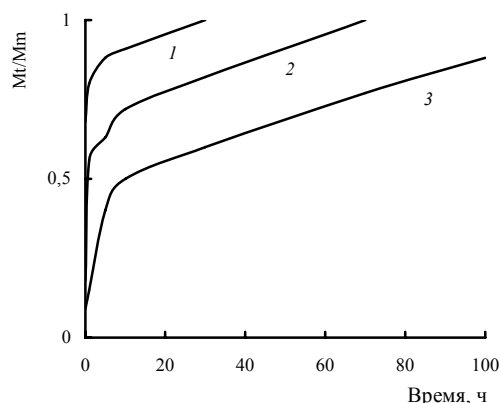


Рис. 9. Кинетика вымывания пилокарпина из глазных лечебных пленок на основе: 1 – ПААГ, $C_{МБА} = 0,075\%$; 2 – $C_{АК} = 50\%$, $C_{МБА} = 0,075\%$; 3 – взаимопроницающей сетки (в поровом пространстве образца 2 запolyмеризована композиция, из которой получается образец 1); M_t/M_t – отношение количества вымытого и исходного пилокарпина

Как видно из рис. 8, чем выше содержание ионных групп в полимерной матрице, тем раньше начинает реализовываться второй из описанных механизмов высвобождения. Что касается ПААГ, то вымывание препарата здесь происходит по первому механизму, что объясняется отсутствием химического взаимодействия между препаратом и полимерной матрицей. Рис. 9 иллюстрирует кинетику высвобождения антиглаукомного препарата пилокарпина гидрохлорида из глазных лечебных пленок, изготовленных из ПААГ (кривая 1), из кополимерного гидрогеля на ос-

нове акриламида и акриловой кислоты (кривая 2) и из взаимопроникающих сеток, содержащих ионогенные группы (кривая 3). Введение в полиакриламидный гель ионогенных карбоксильных групп, образующих с молекулами азотистого основания (пилокарпина) ионные связи, замедляет диффузию. Ограничение размеров порового пространства в гидрогелях при образовании взаимопроникающих сеток (кривая 4) также вносит свой вклад в торможение диффузии. Если за 1,5 ч из ПААГ вымывается ~ 82 % пилокарпина, то из пленки, содержащей 50 % АК – только 41 %, а из взаимопроникающей сетки – 16 % антиглаукомного препарата.

Аналогично за 2 ч из ПААГ высвобождается 95 % хлоргексидина, а из сополимера, содержащего 20 % АК – всего 8 %.

Таким образом, введение в полиакриламидные гели звеньев акрилонитрила, акриловой кислоты и взаимопроникающих сеток приводит к получению гидрогелей, степень набухания и транспортные характеристики которых очень чувствительны даже к незначительным изменениям pH, состава дисперсионной среды, температуры, электрических полей. Это открывает возможности получения широкого спектра гидрогелей – от высокочемических суперсорбентов до высокоплотных (коллапсированных) полимеров путем незначительного изменения параметров синтеза и применения – получивших название "восприимчивых" или даже "интеллектуальных" [33, 34]. Полагаем, что возможности их практического использования весьма перспективны.

Литература

1. Папок К.К., *Химмотология топлив и смазочных масел*, Москва, Воениздат МО СССР, 1980.
2. Виппер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.А., *Зарубежные масла и присадки*, Москва, Химия, 1981.
3. Альтшулер М.А., Виппер А.Б., Журба А.С., др., *Химия и технол. топлив и масел*, 1980, (10), 27.
4. Лашхи В.Л., Фукс Г.И., *Справочник по триботехнике*, Москва, Машиностроение, 1990, том 2, 29–39.
5. Альтшулер М.А., Виппер А.Б., Журба А.С., *Двигателестроение*, 1988, 1 (109), 27–39.
6. *Матеріали наук. сесії Відділення хімії НАН України*, Харьков, Основа, 1998.
7. Соловьев В.Н., Фирсов А.А., Филлов В.А., *Фармакокинетика*, Москва, Медицина, 1980.
8. Денисов Е.Т., *Кинетика гомогенных химических реакций*, Москва, Высш. шк., 1978.
9. Aksielrud G.A., Altshuler M.A., *Ruch masy w cialach porowatych*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1987.
10. Kruyt H.R., *Colloid Science*, vol. 2 (Reversible Systems), New York, London, 1949.
11. Альтшулер М.А., *Докл. АН УССР*, 1979, (2), 102.
12. Альтшулер М.А., Виппер А.Б., Кириллова Л.И., *Химия и технол. топлив и масел*, 1979, (9), 22–24.
13. Sharma G.K., Chawla O.P., *Tribology International*, 1988, 21 (6), 317–325.
14. Школьников М.П., Козак Ф.В., Дмитренко В.С., *Нафт. і газ. пром-сть*, 1996, (4), 53–54.
15. Johnson V.D., Rorcek S., Rokosz M.J., *Lubrication Science*, 1996, 6 (3), 247–266.
16. Bethall M.R., Browne P.S., Hagel R.W., *Society of Automotive Engineers Papers*, № 780373, 17.
17. Gibaldi M., *Biopharmaceutics*, Philadelphia, 1970.
18. Болтак Б.И., *Диффузия в полупроводниках*, Москва, Наука, 1960.
19. Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. press, 1964.
20. Kondo T., *Surface and Colloid Sci.*, 1978, 10 (4), 1–43.
21. Kondo A., *Microcapsule Proces. and Technol.*, 1979, (4), 183.
22. Солодовник В.Д., *Микрокапсулирование*, Москва, Химия, 1980.
23. Altshuler M.A., Apostolyuk Z.S., Gorbenko S.I., Pasmurtseva N.A., *8th Jnt. Colloquium Tribology*, 2000, 3, 24.
24. Altshuler M.A., *10th Jnt. Symp. on Microencapsulation*, 1995, 87.
25. Altshuler M.A., *Int. Konf. of Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics*, Moscow, 1998, 135.
26. Самченко Ю.М., Ульберг З.Р., Комарський С.А., *Наукові основи розробки лікарських препаратів*, Харків, 1998, 159–177.
27. Самченко Ю.М., Атаманенко І.Д., Баранова А.І., *Докл. АН УССР*, 1991, (6), 131.
28. Самченко Ю.М., Ульберг З.Р., *Коллоид. журн.*, 1996, 58, 240–243.
29. Samchenko Yu., Ulberg Z., *J. Chem. Phys.*, 1996, 93, 920.
30. Samchenko Yu., Ulberg Z., *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 1996, 102, 118.
31. Самченко Ю.М., Баранова А.И., Ульберг З.Р., *Коллоид. журн.*, 1992, 54, 134.
32. *Engine Oil Alkalinity: Factors Affecting TBN. TS 27/77/o*, London, B.P.
33. Dagan R., *Chemical and Engineering News June*, 1997, 10.
34. Филиппова О.Е., *Высокомолекуляр. соединения*, 2000, 42 (12), 2328–2352.

Поступила в редакцию 20 декабря 2001 г.

Системи пролонгованої дії на основі гідрофільних полімерів у техніці та медицині

М.А. Альтиулер^а, Ю.М. Самченко^б

*^аУкраїнський науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ, просп. Академіка Паладіна, 46; тел. (044) 444-24-13;*

*^бІнститут біоколоїдної хімії НАН України,
Україна, 03142 Київ, бульвар Вернадського, 42; тел. (044) 444-80-78.*

Проаналізовано методи синтезу і застосування мікрокапсул з гідрофобним вмістом і оболонками з полімерних гідрогелів, а також полімерних гідрогелів у вигляді плівок і дисперсій, які містять гідрофільні полярні функціональні речовини. Запропоновано математичну модель застосування мікрокапсул і гідрогелів з активними функціональними речовинами в якості препаратів пролонгованої дії. Розроблено методи отримання (ко)полімерних дисперсних матеріалів (мікрокапсул, гідрогелів) із заданими властивостями.

Systems of prolong operation on the basis of hydrophilic polymers in engineering and medicine

M.A. Altshuler^a, Yu.M. Samchenko^b

*^aUkrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining industry "MASMA",
46, acad. Palladin prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Tel.: (044) 444-24-13;*

*^bInstitute of Biocolloid Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
42, Vernadsky Bul., Kyiv, 03142, Ukraine, Tel.: (044) 444-80-78.*

Methods of synthesis and use of microcapsules with water-repellent content and coating made from polymeric hydrogels as well as polymeric hydrogels in the form of films and dispersion containing hydrophilic polar functional substances have been analyzed. Mathematical model of use of microcapsules and hydrogels with active functional substances as prolong operation compounds has been proposed. Methods of production of (co)polymeric dispersed materials (microcapsules, hydrogels) with specified properties have been developed.

Парциальное каталитическое окисление C_3 – C_4 -углеводородов монооксидом азота

В.А. Остапюк, Л.М. Алексеенко, В.Л. Стружко, С.Н. Орлик

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16

Показана возможность образования ценных продуктов парциального окисления, в частности спиртов, при взаимодействии C_3 – C_4 -углеводородов с монооксидом азота на оксидных и цеолитных катализаторах. Скорость и селективность процесса зависят как от природы катализатора (кислотных свойств поверхности), так и от условий проведения реакции (температуры, соотношения концентраций реагентов, времени контакта).

Селективное каталитическое окисление углеводородов – перспективный путь получения ценных оксигенатов. Для решения этой задачи в последнее время применяют нетрадиционные окислители, в частности, перекись водорода, оксиды азота [1, 2]. Прямое моноокисление легких алканов в соответствующие спирты с использованием гетерогенных катализаторов является одним из наиболее привлекательных направлений исследования окислительного катализа [3].

С практической точки зрения среди проблем производства реформулированного бензина возникает острая необходимость в оксигенатах, среди которых выделяются спирты (метанол, этанол, изопропиловый спирт) и эфиры (метилтретбутиловый – МТБЭ, метилтретамилловый – МТАЭ, этилтретбутиловый – ЭТБЭ, диизопропиловый – ДИПЭ) [4]. Поскольку ДИПЭ образуется в результате реакции изопропилового спирта (ИПС) с пропиленом, нефтеперерабатывающий завод может сам себя обеспечивать последним. Таким образом, получение ИПС как оксигената, который является также реагентом для получения ДИПЭ, имеющего лучшие показатели как оксигенат, чем ИПС [5], является актуальной практической задачей.

В работе [3] показана возможность превращения метана и этана в соответствующие спирты, используя закись азота и железозосодержащие катализаторы. Перспективным является процесс получения фенола из бензола с помощью N_2O , протекающий с высокой селективностью на цеолите Fe-ZSM-5 [6, 7]. Парциальное окисление алканов осуществлено [8,9] в газовой фазе в присутствии NO и показано, что при температуре выше 600 °C оксиды азота (NO_x) можно использовать как гомогенные катализаторы, так как они значительно увеличивают выход оксигенатов (альдегидов, кетонов, спиртов). Ранее нами показано [10], что в реакции восстановления NO бутаном в отсутствие кислорода на кобальтсодержащем цеолите (Co-H-CVH) при значительном превращении углеводорода практически не наблюдалось продуктов его полного окисления – оксидов углерода. Мы предположили, что моно-

оксид азота действует как мягкий окислитель и при его взаимодействии с углеводородом образуются кислородсодержащие органические соединения. Аналогичный результат был получен и при восстановлении NO пропан-бутановой смесью на оксидном катализаторе на основе ZrO_2 [11].

В данной работе изучена возможность протекания реакции парциального окисления низших углеводородов (пропана, пропилена, бутана, пропан-бутановой смеси) монооксидом азота с целью получения кислородсодержащих соединений. В качестве катализаторов протестированы как оксидные системы (оксиды циркония, церия, титана, ванадия), так и цеолитные (кобальт- и железосодержащие пентасилы).

Экспериментальная часть

Исследование парциального окисления низших углеводородов проводили на проточной установке при атмосферном давлении. Катализатор в количестве 2 см³ зернением 1–2 мм загружали в стеклянный реактор и прогревали перед каждым опытом в воздухе при 773 К в течение 1 ч. Стандартная реакционная смесь содержала об. долей NO 25 % и об. долей углеводородов в гелии 10 % (пропан-бутановая смесь, $C_3:C_4 = 1:1,25$), скорость потока составила 100 мл/мин.

Реагенты и продукты реакции анализировали хроматографически. Для определения газообразных компонентов (углеводороды, NO, N_2 , CO, CO_2) применяли хроматограф с детектором по теплопроводности, колонки, заполненные молекулярными ситами и силикагелем. Органические вещества (углеводороды, продукты парциального окисления) анализировали на хроматографе Chrom-4 с адсорбентом Separon BD и детектором ионизации в пламени в режиме линейного программирования при 383–503 К со скоростью 20 К/мин. Продукты реакции накапливали в петле крандозатора хроматографа, помещая ее в этанол, охлажденный жидким азотом, затем нагревали до 423 К и компоненты направляли в поток газа-носителя.

Для отдельных образцов катализаторов был проведен также масспектрометрический анализ продуктов реакции с использованием методик ионизации электронным ударом, бомбардировкой быстрыми атомами аргона и ионизацией в электрическом поле. Для этого продукты реакции вымораживали на выходе из реактора в охлажденной до 203–213 К стеклянной ловушке, полученный таким образом конденсат вводили в масспектрометр¹.

Каталитическую активность характеризовали конверсией углеводородов ($X_{\text{УВ}}$) и NO (X_{NO}), которую определяли в температурном интервале 673–823 К. Селективность рассчитывали как отношение скорости образования продуктов к скорости превращения углеводородов. Удельную поверхность образцов катализаторов определяли методом тепловой десорбции азота. Кислотные свойства поверхности изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака по методике, описанной в работе [11].

Результаты и их обсуждение

Для теоретической оценки возможности получения ценных кислородсодержащих продуктов и эффективности различных окислителей предварительно была проанализирована термодинамическая вероятность протекания интересующих реакций с участием в качестве окислителей оксидов азота и кислорода. Расчеты проводили на примере реакций окисления пропана до пропанола и пропионового альдегида, а также для сравнения – до продуктов полного окисления – CO и CO₂. Окислители – оксиды азота N₂O, NO, NO₂ и кислород. Принималось, что монооксид азота восстанавливается до азота, а NO₂ может превращаться как в азот, так и в монооксид азота.

Для каждой реакции были рассчитаны изменение свободной энергии Гиббса и константа равновесия на 1 моль продуктов при стехиометрическом составе исходной смеси при 300–700 К, используя табличные данные для энтальпий и энтропий компонентов реакции [12, 13]:

$$\ln K_p = -(\Delta G/RT);$$

$$\Delta G = \sum \nu_i \Delta H_i^{\text{пр}} - \sum \nu_j \Delta H_j^{\text{исх}} - T(\sum \nu_i S_i^{\text{пр}} - \sum \nu_j S_j^{\text{исх}}),$$

где K_p – константа равновесия; ΔG – изменение свободной энергии Гиббса; R – газовая постоянная; T – температура; $\Delta H_i^{\text{пр}}$ и $\Delta H_j^{\text{исх}}$ – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ; $S_i^{\text{пр}}$ и $S_j^{\text{исх}}$ – энтропии продуктов реакции и исходных веществ; ν_i , ν_j – стехиометрические коэффициенты.

Рассчитанные величины приведены в табл. 1. Видно, что все реакции характеризуются отрицательным изменением свободной энергии Гиббса, т. е. их протекание термодинамически возможно. Количественные

результаты свидетельствуют о том, что наиболее эффективным окислителем является закись азота. Далее по мере уменьшения эффективности реагенты располагаются в ряд: монооксид азота, диоксид азота (в случае его восстановления до азота), кислород и диоксид азота (в случае восстановления до монооксида азота):

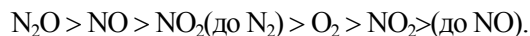


Таблица 1. Изменение энергии Гиббса и константы равновесия для реакций окисления пропана при 700 К

Реакция	ΔG_p , кДж/моль	$\ln K_p$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{N}_2$	-295,4	50,8
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 1/2\text{N}_2$	-207,9	35,7
$\text{C}_3\text{H}_8 + 1/2\text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 1/4\text{N}_2$	-164,5	28,3
$\text{C}_3\text{H}_8 + 1/2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-125,9	21,6
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NO}$	-121,2	20,8
$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{N}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$	-611,7	105,1
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{NO} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	-523,1	89,9
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$	-436,4	75,0
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-359,2	61,7
$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$	-412,4	70,9
$\text{C}_3\text{H}_8 + 10\text{NO} = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2$	-2933	503,9
$\text{C}_3\text{H}_8 + 7\text{NO} = 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} + 7/2\text{N}_2$	-1620	278,3

Изменение свободной энергии Гиббса больше при переходе к реакциям получения более окисленных продуктов, например, от пропанола до пропионового альдегида и оксидов углерода. Следовательно, необходим подбор селективных катализаторов парциального окисления, на которых не происходило бы дальнейшее доокисление целевых продуктов.

Таблица 2. Парциальное окисление C₃–C₄-углеводородов монооксидом азота на Co- и Fe-содержащих цеолитах (C_nH_m: NO = 1:2,5; V = 3000 ч⁻¹)

Катализатор	Углеводород	Конверсия углеводорода, % / T, К	Селективность по O-содержащим продуктам, %
Co-H-ЦВМ	C ₃ H ₈	12/673	17
	C ₄ H ₁₀	14/673	23
Fe-ЦВК	C ₄ H ₁₀	18/673	22

Результаты экспериментального исследования кобальт- и железосодержащих цеолитов структуры пентасилов в реакции окисления пропана и бутана представлены в табл. 2. При окислении пропана на кобальтсодержащем катализаторе основными кислородсодержащими продуктами были изопропанол и метанол. Взаимодействие NO с пропиленом на этом катализаторе характеризуется образованием большого количества кислородсодержащих продуктов, включая этанол, пропанол, уксусную и пропионовую кислоты. Среди продуктов парциального окисления бутана на кобальтовом катализаторе идентифицированы также бутанол,

¹ Масспектрометрический анализ продуктов реакции выполнен в лаборатории канд. физ.-мат. наук В.Г. Головатого.

метанол, пропанол и уксусная кислота, тогда как на железосодержащем цеолите образуется преимущественно этанол.

Повышение температуры и концентрации окислителя снижало селективность реакции парциального окисления. Увеличение времени контакта приводило к повышению выхода более окисленных продуктов, в частности, соответствующих кислот, что свидетельствует о способности образующихся спиртов доокисляться монооксидом азота на металлцеолитных катализаторах.

Данные об активности тестированных катализаторов при окислении пропан-бутановой смеси монооксидом азота и селективность по продуктам парциального окисления при 773 К приведены в табл. 3. В этих условиях полное окисление углеводородов протекало в основном до CO_2 , лишь в некоторых случаях наблюдали образование небольшого количества CO , а монооксид азота восстанавливается до азота, N_2O в продуктах реакции не обнаружен.

Таблица 3. Активность катализаторов в реакции окисления C_3 – C_4 -углеводородов монооксидом азота при 773 К

Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$X_{\text{УВ}}, \%$	$X_{\text{NO}}, \%$	Селективность по продуктам, %
TiO_2	9	5–8	28	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –19 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,0 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –0,3 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –следы
ZrO_2 (при $T=823 \text{ K}$)	10	9	20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –7,5 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,15
CeO_2	8	18	70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –4,3 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –следы <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –следы
$_{0,97}\text{Fe}$ -ЦВК ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	68	23	34	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –5,5 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –0,8 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –2,0 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ –0,4
FePO_4	0,06	8	15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –21 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,0 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,5
35 % Fe/SiO_2	305	9,5	18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –7,8 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,7 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,4 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,4
5 % $\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-Zr}^{4+}$	325	7,5	14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –7,8 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,3 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –2,5 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,2 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,4
0,59 % V_2O_5 – 0,49 % SnO_2	28	30	90	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –3,2 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –7,9 CH_3COCH_3 –3,7 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ –9,5

Из оксидных катализаторов наибольшую активность проявил CeO_2 , в значительной мере ему уступа-

ли TiO_2 и ZrO_2 , последний катализировал процесс с заметной скоростью при 823 К, все они характеризовались небольшими и близкими значениями удельной поверхности (табл. 3). Анализ органических соединений показал наличие ряда продуктов парциального окисления углеводородов. На оксидных катализаторах основными из них были C_2 – C_4 -спирты (преимущественно этанол).

Исследование железосодержащих катализаторов (табл. 3, образцы № 4–7) обусловлено известными литературными данными, касающимися в первую очередь Fe-ZSM-5 , для которого было показано, что кластеры железа, стабилизированные в матрице термически активированного пентасила, способны фиксировать новую форму активного кислорода (так называемую α -форму), образующуюся при разложении N_2O [6].

Образец № 6 (35 % Fe/SiO_2) получен многократной пропиткой силикагеля раствором азотнокислого железа с последующими сушкой и прокаливанием. Образец № 7 (5 % $\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-Zr}^{4+}$) получен пропиткой силикагеля, в который была введена мас. доля Zr^{4+} 1 % методом ионного обмена, раствором азотнокислого железа с последующими сушкой и прокаливанием.

Малоактивным оказался образец фосфата железа (III), возможно, из-за его очень низкой удельной поверхности и практически нулевой кислотности поверхности, измеренной методом ТПДА аммиака. Вместе с тем в работе [3] FePO_4 назван уникальным катализатором окисления метана и этана до спиртов с помощью закиси азота, поскольку оксиды железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) и фосфаты других металлов (V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn) в этих реакциях оказались неактивными.

Среди других железосодержащих катализаторов наиболее активным оказался Fe -ЦВК. На этом цеолите кроме C_2 – C_4 -спиртов (преимущественно этанол) образуются пропионовая кислота и ацетон, а при повышенной температуре – следовые количества масляной кислоты. С увеличением температуры выход продуктов парциального окисления углеводородов возрастает, а селективность, как правило, падает. Исключение составляет реакция образования масляной кислоты на катализаторе Fe -ЦВК, селективность по которой растет с увеличением температуры, т. е. при повышенной температуре увеличивается выход более окисленных продуктов.

На железосодержащем цеолите изучено влияние соотношения реагентов и времени контакта на выход продуктов парциального окисления. Показано, что с увеличением концентрации монооксида азота степень его превращения падает, а углеводородов растет. С увеличением времени контакта растет степень превращения обоих реагентов. В зависимости от концентрации NO (рис.1, а) выход пропанола и бутанола достигает максимальных значений, а пропионовой кислоты падает. При этом возрастает содержание CO_2 в про-

реагировавшей смеси. С увеличением времени контакта выход пропанола снижается, пропионовой кислоты возрастает, а бутанол достигает максимума (рис. 1, б). По-видимому, высокая концентрация окислителя (NO) способствует протеканию реакции глубокого окисления углеводородов, а увеличение времени контакта благоприятно сказывается на доокислении продуктов реакции, например, пропанола до пропионовой кислоты. Следовательно, для достижения максимального выхода определенных кислородсодержащих соединений необходима оптимизация условий проведения реакции окисления углеводородов монооксидом азота – температуры, концентрации реагентов, времени контакта.

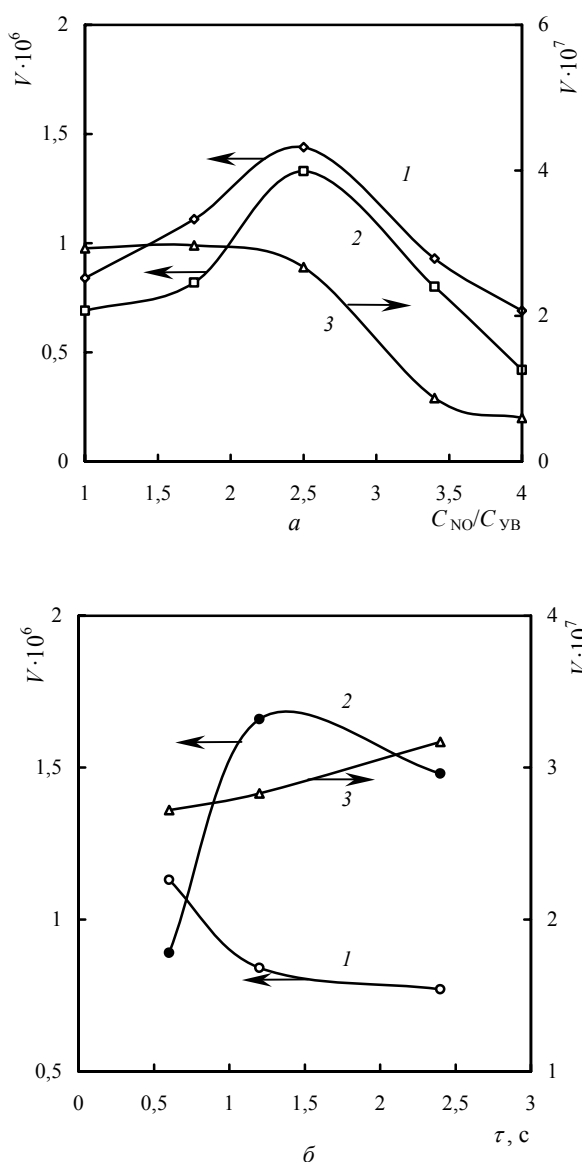
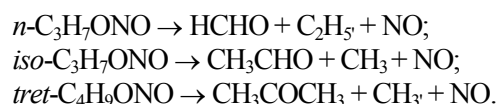


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов частичного окисления (V , моль/мин) от соотношения концентраций реагентов (a) и времени контакта при соотношении $C_{NO}/C_{UB}=1,75$ (б): 1 – C_3H_7OH ; 2 – C_4H_9OH ; 3 – C_2H_3COOH

Для катализатора Fe-ЦВК был проведен масспектрометрический анализ продуктов реакции (C_3-C_4+NO) с применением различных методик. Масспектры продуктов реакции, полученные с применением ионизации электронным ударом и бомбардировкой быстрыми атомами аргона, содержат до нескольких десятков линий (в интервале 26–102 а.е.) и трудно поддаются интерпретации. В спектрах отмечены интенсивные сигналы ионов с нечетными массовыми числами, что может быть обусловлено осколками (фрагментами) органических соединений, состоящих только из атомов углерода, водорода и кислорода, или наличием в продуктах реакции соединений, содержащих трехвалентный азот, например аминов. В частности, наблюдаемые линии с массовыми числами 41, 45, 61 а.е. могут быть отнесены к соединениям, имеющим следующие химические формулы: CH_3CN , $C_2H_5NH_2$, $HOCH_2CH_2NH_2$. Последнее было подтверждено масспектрометрическим исследованием с ионизацией в электрическом поле в условиях, в которых практически отсутствовали осколки молекул. Так, в одном из спектров наблюдали интенсивные сигналы с массовыми числами 37 и 73 а.е. и менее интенсивный 74 а.е. Линию с массовым числом 37 а.е. можно отнести только к протонированному димеру воды $H_3O \cdot H_2O$. Сигнал с массовым числом 73 а.е. обусловлен наличием в продуктах реакции аминов (бутиламина, диэтиламина и др.), 74 а.е. – их протонированными формами.

Таким образом, масспектрометрически показано, что наряду с продуктами частичного окисления возможно образование азотсодержащих органических соединений, в частности аминов и амидов. В работе [8], в которой NO использовали как гомогенный катализатор в процессе окисления легких алканов (метана, этана, пропана и изобутана) кислородом в газовой фазе, показано, что образование оксигенатов в присутствии монооксида азота происходит в результате разложения органических азотсодержащих соединений. NO_2 , образующийся в равновесной реакции $2NO+O_2 \leftrightarrow 2NO_2$, инициирует окисление алканов по реакции $RH+NO_2 \rightarrow R'+HNO_2$. Образующийся алкилрадикал взаимодействует с NO_2 , давая алкилнитрит и/или нитроалкан $R'+NO_2 \rightarrow RONO$ (RNO_2), которые разлагаются с образованием оксигенатов, в частности муравьиной, уксусной кислот, ацетона. Последнее подтверждено изучением разложения алкилнитритов:



Из всех тестируемых в данной работе катализаторов наиболее активным оказался оксидный ванадий-оловянный образец $V_2O_5-SnO_2$, приготовленный методом соосаждения метаванадата и хлорида олова с последующими сушкой и прокаливанием. Известно, что оксидные ванадийсодержащие системы являются эф-

фективными катализаторами селективного окисления углеводородов, в частности пропана до пропилена [14, 15]. Степень превращения пропан-бутана и монооксида азота на нем достигает 30 и 90 % соответственно, при этом основные продукты парциального окисления – изопропанол (селективность около 7,9 %) и ацетон (селективность 3,7 %). Это может свидетельствовать о том, что ацетон является продуктом дальнейшего доокисления изопрропилового спирта.

I , отн. ед.

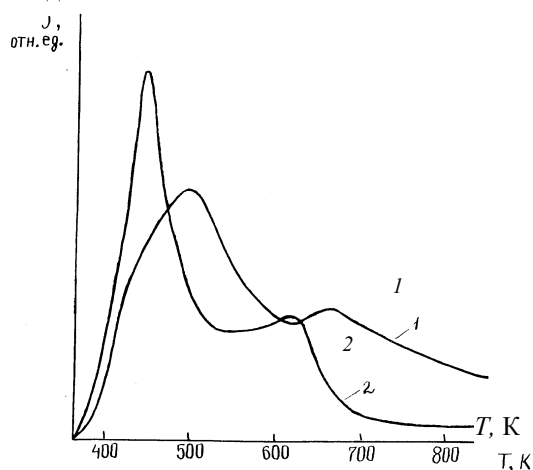


Рис. 2. Спектры ТПД аммиака с поверхности Fe-ЦВК(1) и $V_2O_5-SnO_2$ (2)

Таблица 4. Концентрация кислотных центров изученных катализаторов по десорбции аммиака

Катализатор	Концентрация кислотных центров, ммоль/г	Температура максимума десорбции, К	
		T_1 , К	T_2 , К
Fe-ЦВК	0,43	493	663
35 % Fe/SiO ₂	0,10	463	–
5 % Fe/SiO ₂ Zr ⁴⁺	0,18	473	–
0,59 % V ₂ O ₅ /0,49 % SnO ₂	0,26	463	623

Известно, что активация углеводорода (протонирование) может происходить на кислотных центрах как цеолитных, так и оксидных катализаторов [16–18]. Поэтому была изучена кислотность поверхности отдельных образцов катализаторов методом ТПДА. Из табл. 4 следует, что в исследованном процессе на более активных катализаторах концентрация кислотных центров выше. Низкоактивный в нашем случае фосфат железа практически не адсорбировал аммиак. Кроме того, изученные образцы различаются и распределением кислотных центров по силе. Катализаторы Fe-ЦВК и $V_2O_5-SnO_2$ кроме слабокислотных центров, десорбирующих аммиак при 463–493 К, обладают заметным количеством центров большей силы, десорбция с которых протекает в интервале 623–663 К. Это проиллюстрировано рис. 2, на котором приведены спектры термодесорбции аммиака с поверхности Fe-ЦВК и $V_2O_5-SnO_2$. Полученные результаты могут свидетель-

ствовать о наличии корреляции между количеством кислотных центров и их распределением по силе с конверсией углеводородов.

Таким образом, на основании результатов исследований можно говорить об образовании ценных продуктов парциального окисления, в частности спиртов, при взаимодействии низших углеводородов с монооксидом азота на оксидных и цеолитных катализаторах. Скорость и селективность процесса зависят как от природы катализатора, в том числе кислотных свойств поверхности, так и условий проведения процесса (температуры, времени контакта, соотношения концентраций реагентов).

Литература

- Mizuno N., Nishiyama Y., Kiyoto I. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 797.
- Dumitriu D., Angelescu E., Parvulescu V.I., *Rom. Chem. Quart. Rev.*, 1998, **6** (2), 113.
- Wang Y., Otsuka K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I*, 1995, **91** (21), 3 953.
- Топільницький П.І., Гайванович В.І., Шишак О.В., *Проблеми виробництва реформульованого бензину*, Львів, 1998.
- Ancilotti F., Fattore V., *Fuel Proc. Technol.*, 1998, **57** (3), 163.
- Панов Г.И., Харитонов А.С., *Рос. хим. журн.*, 2000, (4), 7.
- Tanabe K., Holderich W.F., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **181**, 399.
- Otsuka K., Takahashi R., Iamanoka I., *J. Catal.*, 1999, **185** (1), 182.
- Otsuka K., Takahashi R., Amakawa K. et al., *Catal. Today*, 1998, **45** (1–4), 23.
- Орлик С.Н., Стружко В.Л., Стасевич В.П. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1996, **32** (4), 47.
- Миронюк Т.В., Стружко В.Л., Орлик С.Н., *Там же*, 2000, **36** (5), 307.
- Жоров Ю.М., *Термодинамика химических процессов*, Москва, Химия, 1995.
- Сталл Д., Вэстрем Э., Зинке Г., *Химическая термодинамика органических соединений*, Москва, Мир, 1971.
- Michaels J.N., Stern D.L., Grasselli R.K., *Catal. Lett.*, 1996, **42** (3–4), 135.
- Sokolovskii V., Arena F., Giordano N. et al., *J. Catal.*, 1997, **167** (1), 296.
- Пудца М.Л., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, 1980, 5.
- Miller J.T., Glusker E., Peddi R. et al., *Catal. Lett.*, 1998, **51** (1–2), 15.
- Орлик С.Н., Стружко В.Л., Миронюк Т.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (5), 306.

Парціальне каталітичне окислення C₃–C₄-вуглеводнів монооксидом азоту

В.А. Остапюк, Л.М. Алексеєнко, В.Л. Стружко, С.М. Орлик

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 256-62-16*

Показана можливість утворення цінних продуктів парціального окислення, зокрема спиртів, під час взаємодії C₃–C₄-вуглеводнів з монооксидом азоту на оксидних і цеолітних каталізаторах. Швидкість і селективність процесу залежать як від природи каталізатора (кислотні властивості поверхні), так і від умов проведення реакції (температури, співвідношення концентрацій реагентів, часу контакту).

Partial Catalytic Oxidation of C₃–C₄-Hydrocarbons by Nitrogen Monoxide

V.A. Ostapyuk, L.M. Alekseenko, V.L. Struzhko, S.N. Orlik

*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, Nauki Prosp., Kyiv, 03039, Ukraine; Fax: (044) 265-62-16*

A feasibility of the partial oxidation valuable products (alcohols, in particular) yield while C₃–C₄-hydrocarbons reacting with nitrogen monoxide in the presence of oxide and zeolite catalysts has been demonstrated. This process rate and selectivity were shown dependent on both the catalyst nature (surface acidic properties) and the reaction running conditions (i.e., temperature, reagents concentration proportion, contacting time period).

УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК: НАДІЙНИЙ “ОДЯГ” ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ!

Водостійке покриття для металевих труб на основі епоксіпраймера і поліетиленової композиційної плівки “Термізол”.

В лабораторії “Старіння та стабілізації покриттів” ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку “Термізол” з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксіпраймера ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксіпраймеру (валками або розпиленням);
- намотка з натягом (по спіралі) двошарової плівки “Термізол”;
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

Температура експлуатації, °С	Від -60 до +90 °С
Адгезія до сталі, кг/см, не менше	6,0
Товщина праймування, мм, не більше	0,1
Товщина полімерного покриття, мм	
- в один шар,	1,1
- у два шари.	2,2
мінімальна температура формування покриття, °С	10
Час формування покриття, год, не менше	12

Телефон: 559-70-24

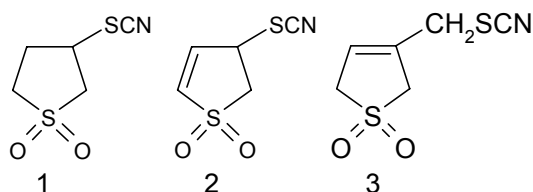
Синтез тіоціанатів сульфолонового ряду

П.І. Пархоменко^а, О.А. Мусієнко^а, С.М. Курильчик^а, Л.М. Криль^а,В.І. Пархоменко^а, О.М. Євстїгнєєва^б^аІнститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52;^бМосковська державна академія тонкої хімічної технології
ім. М.В. Ломоносова,

Росія, 117571 Москва, просп. Вернадського, 86

Взаємодією 3-метил-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду, 3-хлор-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду, 3-(бромометил)-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду, 3-метил- або 3-хлор-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксидів з роданідом калію вперше одержано невідомі раніше сульфоленітїоціанати: 3-метил-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид, 3-хлор-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид і 3-(тіоціанатометил)-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид.

З метою пошуку біологічно активних речовин серед похідних тіолан- і тіолен-1,1-діоксидів раніше були синтезовані 3-тіоціанатотіолан-1,1-діоксид (1), 4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (2) та 3-(тіоціанатометил)-3-тіолен-1,1-діоксид (3) [1, 2]:



Сполуки 1–3 було одержано взаємодією відповідних бром- і тозилокситіолан- і тіолен-1,1-діоксидів з роданідами лужних металів. Результати біологічних досліджень показали високу фунгіцидну активність цих речовин [2].

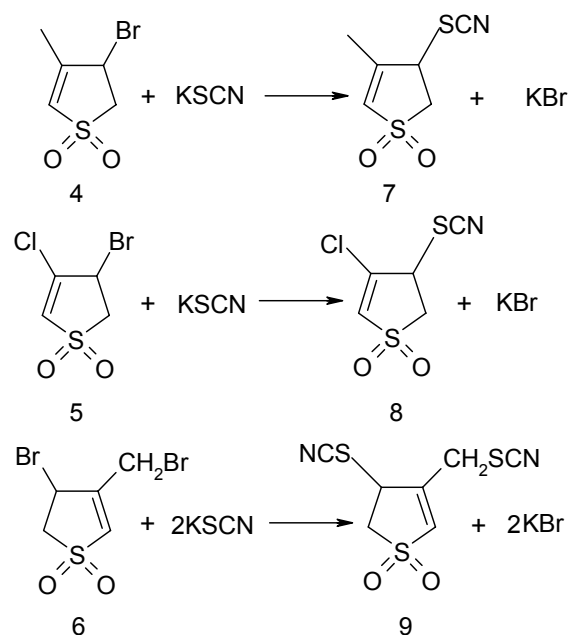
Ця робота є продовженням досліджень у напрямку одержання нових 1,1-діоксотіоленітїоціанатів, які крім роданогрупи містили б атом галогену чи аліфатичний радикал в молекулі та синтезу 1,1-діоксотіоленітїоціанатів.

Відомо, що алкілгалогеніди і ефіри сульфокислот взаємодіють з роданідами металів з утворенням алкілтіоціанатів [3–5], які при нагріванні, а досить часто і в ході реакції алкілгалогеніду з роданідом металу, ізомеризуються в ізотіоціанати. Чим рухливіший атом галогену в органічному галогені, тим легше утворюється ізотіоціанат [6].

Вихідними сполуками для синтезу нових тіоціанатів сульфолонового ряду вибрано доступні галогенпохідні: 3-метил-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксид (4), 3-хлор-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксид (5) та 3-(бромометил)-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксид (6).

Нами встановлено, що сполуки (4–6) взаємодіють з роданідом калію з утворенням відповідних тіоціанатів: 3-метил-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксиду (7), 3-хлор-

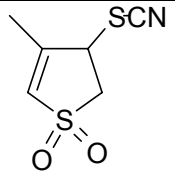
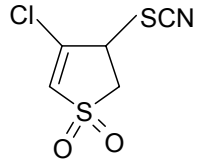
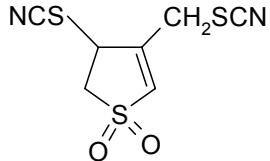
4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксиду (8) і 3-(тіоціанатометил)-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксиду (9):



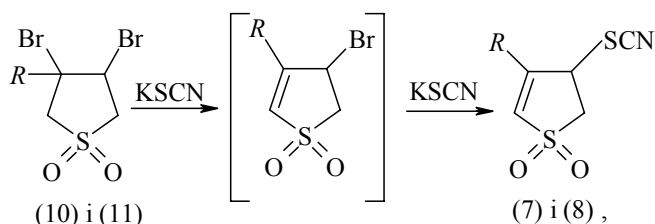
Реакцію проводили у киплячому етилацетаті, у діоксані чи ДМФА при 45–60 °С і еквімолярному співвідношенні реагентів. Як і у роботі [1], утворення сульфоленітїоціанатів не спостерігалось.

Ми передбачили також утворення сполук (7) і (8) при взаємодії 3,4-дибромпохідних тіолан-1,1-діоксиду (10) і (11) з роданідом калію за рахунок β-елімінування молекули галогеноводню, яке характерне для галогенпохідних сульфолану. Двогодинне нагрівання 3-метил- або 3-хлор-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксидів з KSCN у ДМФА при 50–60 °С приводило до утворення сполук (7) і (8). Можливо, реакція проходила через відщеплення молекули бромистого водню від відповідного дигалогенпохідного з наступним заміщенням алільного атому бромом на SCN-групу:

Таблиця 1. Деякі властивості тіоціанатів сульфолонового ряду

Номер сполуки	Структурна формула	Брутто-формула	Вихідна речовина	Температура плавлення, °C	Результат елементного аналізу, %		ІЧ-спектри поглинання, см ⁻¹	Вихід, %
					Обраховано	Знайдено		
7		C ₆ H ₇ NO ₂ S ₂	4, KSCN	136–138 (CHCl ₃)	N – 7,40; S – 33,88	N – 7,41; S – 33,70	2170 (SCN-); 1620 (C=C)	55
			10, KSCN	139–140 (ІПС)	N – 7,40; S – 33,88	N – 7,38; S – 33,90	2160(SCN-); 1620 (C=C)	34
8		C ₃ H ₄ NO ₂ S ₂ Cl	5, KSCN	147–148 (ІПС)	N – 6,68; S – 30,59	N – 6,80; S – 30,65	2170(SCN-); 1610 (C=C)	58
			11, KSCN	146–147 (ІПС)	N – 6,68; S – 30,59	N – 6,65; S – 30,60	2170(SCN-); 1610 (C=C)	40
9		C ₇ H ₆ N ₂ O ₂ S ₃	6, KSCN	170–171 (ІПС)	N – 11,37; S – 39,04	N – 11,20; S – 37,38	2150(SCN-); 1620 (C=C)	60

Примітка. ІПС–ізопропілен



де $R = \text{CH}_3$ (7) і (10); $R = \text{Cl}$ (8) і (11).

Будова одержаних сполук підтверджена даними елементного аналізу, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, результати яких наведено у табл. 1 і 2. В ІЧ-спектрах синтезованих речовин (7)–(9) присутні інтенсивні смуги поглинання при $2160\text{--}2170\text{ см}^{-1}$ (SCN-група), при $1610\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ (C=C - зв'язок) і смуги, що відповідають асиметричному при $1300\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ і симетричному при $1120\text{--}1145\text{ см}^{-1}$ коливанням сульфонільної групи. Будова сполуки (9) також підтверджена даними спектроскопії ЯМР ^{13}C , у спектрі якої присутні два сигнали SCN-груп (110 і 112 м. д.).

Таким чином, невідомі раніше 1,1-діоксотіоленілітіоціанати можуть бути синтезовані внаслідок взаємодії доступних галогенпохідних сульфолану-2 з роданідом калію і рекомендовані як біологічно активні речовини.

Таблиця 2. Результати ЯМР ^1H спектроскопії сульфоленілітіоціанатів

Номер сполуки	Хімічний зсув та його віднесення
7	Спектр знято в CDCl_3 . 6,6 с. (1H, вініл); 4,35 д.д. (1H, CH); 3,86 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове); 3,55 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове); 2,15 с. (3H, CH_3)
8	Спектр знято в DMCO-D_6 . 8,0 с (1H, вініл); 5,2 д.д. (1H, CH); 4,26 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове); 3,85 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове) Спектр знято в CDCl_3 . 6,9 с (1H, вініл); 5,05 д.д. (1H, CH); 4,05 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове); 3,8 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове)
9	Спектр знято в DMCO-D_6 . 7,6 с (1H, вініл); 5,05 д.д. (1H, CH); 3,7 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове); 4,22 д.д. (1H, CH_2 сульфоланове); 4,3 д.д. (1H, CH_2Br); 4,05 д.д. (1H, CH_2Br)

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук одержано на спектрометрах Spеcord-80 та UR-20 у таблетках KBr, спектри ПМР – на імпульсному спектрометрі “Bruker DPX-300” з робочою частотою для ^1H 300 і 75МГц для ^{13}C у розчині DMSO-D_6 або CDCl_3 відносно ТМС.

3-Метил-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (7). а) Суміш 2,1 г (0,01 моль) 3-метил-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду (4) і 1,5 г (0,015 моль) роданіду калію кип'ятили у 25 мл етилацетату 10 год. Осад калію бромистого відфільтрували. Фільтрат упарили у вакуумі досуха, твердий залишок промили водою. Осад відділили, висушили і перекристалізували з хлороформу. Одержано 1,03 г тіоціанату (7). Вихід – 55 %, $t_{\text{пл}} = 136\text{--}138\text{ }^\circ\text{C}$.

б) Суміш 2,92 г (0,01 моль) 3-метил-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксиду і 1,94 г (0,02 моль) роданіду калію в 15 мл ДМФА нагрівали 2 год при $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$. Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 0,65 г тіоціанату (7). Вихід – 34 %, $t_{\text{пл}} = 139\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$.

3-Хлор-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (8). а) Суміш 4,32 г (0,02 моль) 3-хлор-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду і 2,91 г (0,03 моль) роданіду калію в 30 мл ДМФА перемішували 1 год при кімнатній температурі. Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 2,4 г тіоціанату (8). Вихід – 58 %, $t_{\text{пл}} = 147\text{--}148\text{ }^\circ\text{C}$.

б) Суміш 3,11 г (0,01 моль) 3-хлор-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксиду (11) і 1,94 г (0,02 моль) роданіду калію в 15 мл ДМФА нагрівали 2 год при $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$. Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілену. Одержано 0,8 г тіоціанату (8). Вихід – 40 %, $t_{\text{пл}} = 146\text{--}149\text{ }^\circ\text{C}$.

3-(Тіоціанатометилен)-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (9). Суміш 1,61 г (0,005 моль) 3-(бромометилен)-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду і 0,97 г (0,01 моль) роданіду калію в 15 мл ДМФА перемішували 25 хв при $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$. Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 0,7 г тіоціанату (9). Вихід – 60 %, $t_{\text{пл}} = 170\text{--}171\text{ }^\circ\text{C}$.

Література

- Пархоменко П.И., Безменова Т.Э., Лукашов С.М. и др., *Укр. хим журн.*, 1982, **48** (6), 662–663.
- Лукашов С.М., Пархоменко П.И., Усенко Ю.Н. и др., *А.с. 522605 СССР, Опубл. 1981, Бюл. №15*, 286.
- Knoke D., Kottke K., Pohloudek-Fabini R., *Pharmazie*, 1973, **28** (9), 574–584.
- Harusawa Shinya, Shioiri Takayuki, *J. Synth. Org. Chem. Jap.*, 1981, **39** (8), 741–753.
- Хатанака Хироси, *Пат. 58-1115 Япония, Опубл. 10.01.83*
- Масуда Хидэки, Цуда Тору, Татиба Хидэки, Михара Самору, *Заявка 2221255 Япония, Опубл. 04.09.90*

Надійшла до редакції 31 жовтня 2001 р.

Синтез тиоцианатов сульфолонового ряда

П.И. Пархоменко^а, О.А. Мусиенко^а, С.Н. Курильчик^а, Л.М. Криль^а,

В.И. Пархоменко^а, Е.Н. Евстигнеева^б

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

*^бМосковская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова,
Россия, 117571 Москва, просп. Вернадского, 86*

Взаимодействием 3-метил-4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида, 3-хлор-4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида, 3-(бромометил)-4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида, 3-метил- или 3-хлор-3,4-дибромтиолен-1,1-диоксидов с роданидом калия впервые получены неизвестные ранее сульфоленилтиоцианаты: 3-метил-4-тиоцианато-2-тиолен-1,1-диоксид, 3-хлор-4-тиоцианато-2-тиолен-1,1-диоксид и 3-(тиоцианатометил)-4-тиоцианато-2-тиолен-1,1-диоксид.

The Synthesis of Thiocyanates of Sulfolenes

P.I. Parkhomenko^a, O.A. Musienko^a, S.N. Kurilchik^a, L.M. Kriř^a, V.I. Parkhomenko^a, E.N. Evstigneeva^b

*^aInstitute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
^a1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52;*

*^bM.V. Lomonosov Moscow State Academy of Chemical Technology,
86, prosp. Vernadskogo, Moscow, 117571, Russia*

Earlier unknown sulfolenylthiocyanates 3-methyl-4-thiocyanato-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-chlor-4-thiocyanato-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-(thiocyanatomethylene)-4-thiocyanato-2-thiolen-1,1-dioxide have been obtained by reaction of 3-methyl-4-brom-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-chlor-4-brom-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-(bromomethylene)-4-brom-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-methyl- or 3-chlor-3,4-dibrom-2-thiolen-1,1-dioxide with potassium rodanide.

НОВА ЕФЕКТИВНА БІОТЕХНОЛОГІЯ НА СЛУЖБІ ЕКОЛОГІЇ!

Відділом мікробіології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України (Гвоздяк П.І.) та лабораторією екологічних досліджень Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Павленко М.І.) розроблена та впроваджена на АТП–13060 м. Києва біотехнологія очищення води від нафтопродуктів. Вона базується на використанні асоціації нафтоокиснюючих мікроорганізмів, які іммобілізовані на водонерозчинних насадках типу “ВІЯ”, що розміщені в спеціальних конструкціях – “Вежах”.

Забруднена нафтопродуктами вода після попереднього механічного очищення у відстійниках проходить через два біофільтри “Вежа”, де очищається від вуглеводневих забруднень і повторно використовується для миття автотранспорту.

Телефон: 444-35-79, 559-70-03

Производство флотореагентов

А.А. Григорьев

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

Разработаны методы и технология получения высокоэффективных флотореагентов для разделения руд цветных металлов, обогащения серы, угля и других полезных ископаемых. Многие флотореагенты используются как растворители.

Многие отрасли горнодобывающей промышленности в технологических процессах широко используют флотореагенты для более полного извлечения и разделения полезных ископаемых.

Флотация – один из главных методов обогащения полезных ископаемых. С ее помощью обогащаются все медные, молибденовые и свинцово-цинковые руды, значительная часть бериллиевых, висмутовых, железных, золотых, литиевых, марганцовых, мышьяковых, оловянных, ртутных, серебряных, сурьмяных, титановых и других руд, неметаллические ископаемые – апатит и фосфориты, барит, графит, известняк, магнетит, песок для производства стекла, плавиковый и полевой шпаты и т. д. Благодаря флотации в промышленное производство вовлекаются месторождения тонковкрапленных руд и обеспечивается комплексное использование полезных ископаемых. Флотацию применяют также для очистки воды от органических веществ (нефти, масла и др.), тонкодисперсных осадков солей и шламов, для выделения и разделения бактерий.

Помимо горнодобывающих отраслей промышленности флотацию используют в химической, пищевой и других отраслях для ускорения отстаивания, выделения твердых взвесей и эмульгирующих органических веществ, для разделения синтетических органических ионитов, при переработке бумажных отходов, для очистки натурального каучука от примесей, для извлечения нафталина из воды, охлаждающей коксовый газ, очистки промышленных стоков и др.

Широкое применение флотации привело к появлению большого разнообразия процессов, наибольшего распространения получила пенная флотация: в мире ежегодно обогащают 1 млрд т горной массы – более 20 типов руд.

Известно несколько модификаций пенной флотации. Ее неотъемлемой составляющей являются флотационные реагенты – химические вещества (чаще всего поверхностно-активные вещества), которые добавляют при флотации в пульпу для создания условий селективного разделения минералов. Флотореагенты позволяют регулировать взаимодействие минеральных частиц и газовых пузырьков, химической реакции и физико-химические процессы в жидкой фазе, на границах раздела фаз и в пенном слое путем гидрофобизации

поверхности одних и гидратации поверхности других твердых частиц. Флотореагенты разделяют на три группы: собиратели, пенообразователи и модификаторы. По химическому составу флотореагенты бывают органическими (преимущественно собиратели и пенообразователи) и неорганическими (в основном модификаторы); при этом те и другие могут быть неионогенными, мало или практически нерастворимыми в воде, и ионогенными, хорошо растворимыми в ней веществами.

Собиратели. Их роль заключается в селективной гидрофобизации (понижении смачиваемости) поверхности некоторых минеральных частиц и возникновении тем самым условий для прилипания к ним газовых пузырьков. По структурным признакам собиратели подразделяют на анионные, катионные, амфотерные и неионогенные.

Пенообразователи (вспениватели). Адсорбируясь на поверхности раздела газ–жидкость, они понижают поверхностное натяжение, способствуют образованию устойчивой гидратной оболочки пузырьков воздуха, уменьшают их крупность и препятствуют коалесценции, умеренно стабилизируют минерализованную пену. В качестве вспенивателей используют одноатомные алифатические спирты, гомологи фенола, технические продукты (пихтовое и сосновое масла), содержащие терпеновые спирты; монометиловые и монобутиловые эфиры полипропиленгликолей; полиалкоксилканы (например 1,1,3-триэтоксипутан) и др. Пенообразующими свойствами обладают некоторые собиратели (амины, карбоновые кислоты).

Модификаторы (регуляторы) позволяют сделать возможной, усилить, ослабить или исключить адсорбцию собирателей на минералах. Благодаря регуляторам уменьшается расход собирателей, достигается разделение минералов с близкой плотностью, а также обогащение руд сложного состава с получением нескольких концентратов.

В большинстве случаев флотореагенты обладают комплексным действием, которое зависит от природы, состава, поверхности минералов, pH среды, температуры пульпы и т. д. Приведенная классификация флотореагентов весьма условна.

Наряду с другими факторами избирательность флотации на практике регулируют подбором реагентов, ассортимент которых достигает несколько сотен, и их расходом.

Флотируемые компоненты руды извлекаются не полностью при недостатке вспенивателей, а при их избытке ухудшается селективность флотации. Средний расход флотореагентов невелик и обычно составляет от нескольких граммов до нескольких килограммов на 1 т руды.

Обогащение руд методом флотации производят на флотационных фабриках. Мощность наиболее крупных современных фабрик по горной массе достигает 50–55 тыс. т в сутки. Одна из первых в мире флотационных фабрик была пущена в России в 1904 г [1].

Основные направления совершенствования процесса флотации идут различными путями, в том числе и путем синтеза новых эффективных флотореагентов, в частности вспенивателей, чему и посвящена настоящая статья.

В бывшем Советском Союзе, обладавшем исключительно большими запасами минеральных полезных ископаемых, созданию новых производств всей гаммы флотационных реагентов уделялось большое внимание, о чем свидетельствуют периодически принимаемые руководством страны постановления о развитии этой отрасли. Значительный вклад в создание новых флотационных реагентов-вспенивателей внес Всероссийский НИИ органического синтеза (ВНИИОС). Все опубликованные исследования по синтезу флотореагентов, изложенные в данной статье, выполнены в этом институте с участием автора.

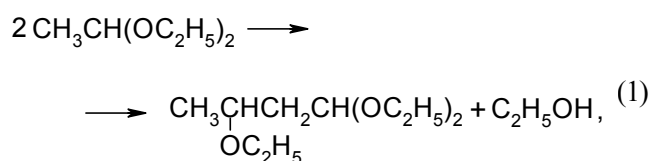
Одной из первых работ, связанной с получением флотореагентов для предприятий цветной металлургии, выполненной в конце 50-х годов в лаборатории, руководимой проф. Сергеевым П.Г., канд. хим. наук Ивановой Л.А., было получение спиртов C_5-C_7 .

Этот процесс состоял из стадий каталитической димеризации и содимеризации смеси олефинов C_3-C_4 , окисления полученных димеров в гидропероксиды, разложении последних в непредельные спирты и их гидрирования. Однако из-за многостадийности, переменного состава конечного продукта и ряда других причин этот процесс не получил дальнейшего развития и ограничился только наработкой опытных партий продукта и испытанием его на обогатительных фабриках Минцветмета СССР. Тем не менее эта работа послужила основанием для закрепления за институтом статуса ведущей организации по синтезу новых флотореагентов-вспенивателей.

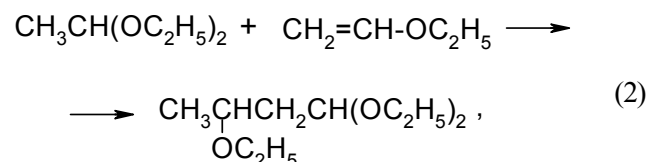
В конце 50-х годов в мировой зарубежной практике на обогатительных фабриках, особенно в Южно-Африканской республике, начал широко применяться новый флотореагент-вспениватель 1,1,3-триэтоксипутан (1,1,3-ТЭБ) [2]. Интерес к нему в СССР был настолько велик, что правительство издало специальное

постановление, в котором ВНИИОСу поручалось разработать метод и технологию его получения, а также создать опытное и промышленное производство.

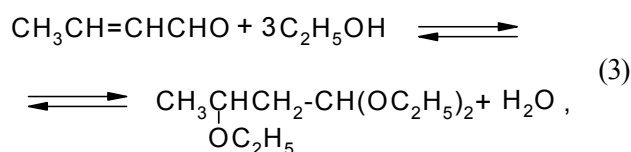
Из описанных в литературе [3, 4] методов получения 1,1,3-ТЭБ из диэтилацетала



из диэтилацетала и винилэтилового эфира



из кротонового альдегида и этанола



после тщательного анализа всех факторов (наличие сырья, его объемы и стоимость, выход целевого продукта и др.) нами был выбран для детального изучения и промышленной реализации метод (3), поскольку к этому времени на Уфимском заводе синтетического спирта уже существовало промышленное производство этих продуктов.

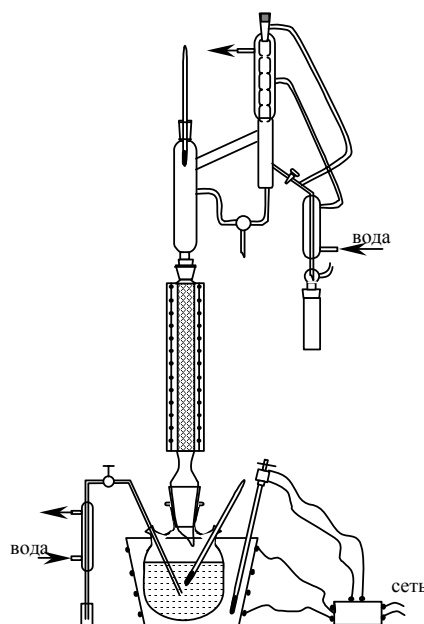
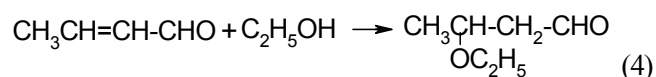


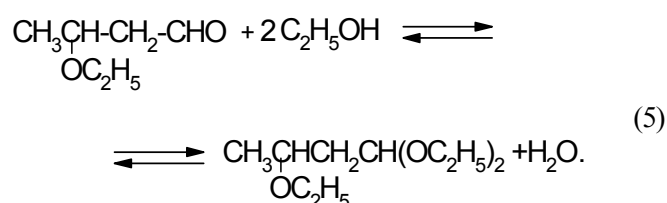
Рис. 1. Схема лабораторной установки для синтеза триалкоксиалканов с непрерывной азеотропной отгонкой реакционной воды хлористым метиленом

Реакцию взаимодействия кротонового альдегида с этиловым спиртом изучали на лабораторной установке (рис. 1). Было исследовано влияние мольного соотношения реагирующих компонентов, природы и концентрации катализатора, природы водоэкстрагента, нейтрализующего агента и других факторов, влияющих на основные показатели процесса. Проверены различные конструкции реакционных аппаратов для осуществления непрерывного процесса синтеза и др.

Получение 1,1,3-ТЭБ протекает последовательно через стадию образования 3-этоксимасляного альдегида:

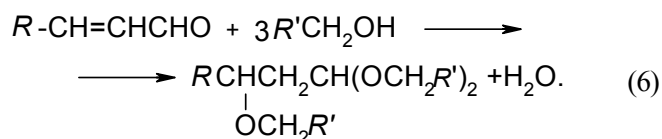


и далее 1,1,3-ТЭБ



Вода и 1,1,3-ТЭБ образуются на второй стадии, при этом накопление воды в реакционной смеси приводит к снижению равновесной концентрации конечного продукта. Специальными опытами было показано, что при концентрации воды в смеси около 10 % единственным продуктом реакции является 3-этоксимасляный альдегид. Остаточное содержание воды в смеси и, следовательно, степень превращения кротонового альдегида в 1,1,3-ТЭБ зависят главным образом от природы применяемого водоэкстрагента, состава образующегося азеотропа, эффективности ректификационной колонны над реактором синтеза и других факторов.

В результате выполненных исследований были выбраны оптимальные условия синтеза 1,1,3-ТЭБ при использовании различных водоэкстрагентов: хлористого метилена, бензола и циклогексана. В оптимальных условиях: мольное соотношение кротоновый альдегид: этанол = 1:6, катализатор – соляная кислота, водоэкстрагент – хлористый метилен, за время реакции 12 ч. при непрерывной отгонке воды достигается более 98 % превращение кротонового альдегида в 1,1,3-ТЭБ [3]. Используя разработанную методику и установку аналогичным образом из акролеина и кротонового альдегида и различных спиртов C₁–C₅ были получены с высоким выходом соответствующие 1,1,3- триалкоксисилканы



и испытаны в различных специализированных организациях в качестве вспенивателей. Многие из полученных соединений проявили высокую эффективность, однако уступали 1,1,3-ТЭБ по экономическим показателям. Для осуществления непрерывного процесса синтеза на промышленной установке, исходя из особенностей процесса (время реакции 12 ч, необходимость непрерывного удаления реакционной воды для достижения высокого выхода целевого продукта) была предложена модель реакторного блока, состоящая из каскада реакторов периодического действия (рис. 2). Предложенная схема, проверенная в лабораторном и реализованная в промышленном масштабе, показала высокую надежность в эксплуатации.

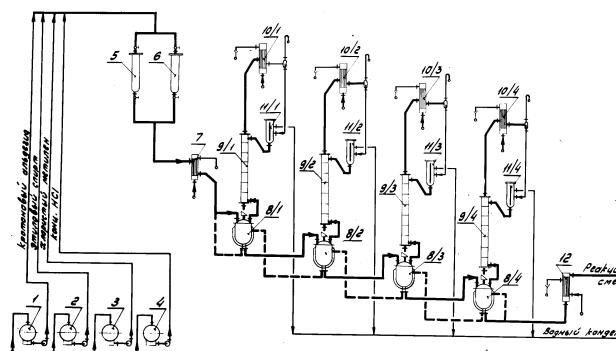


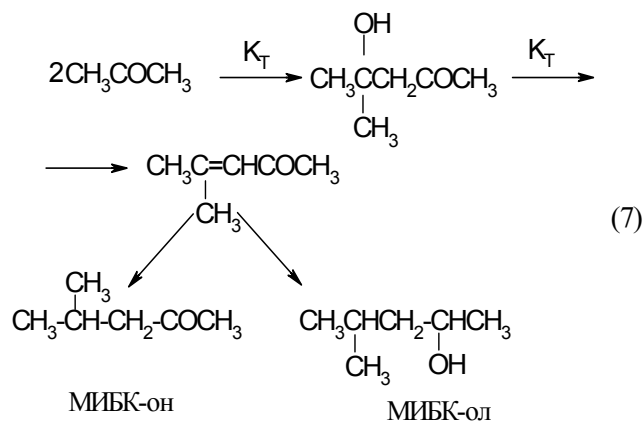
Рис. 2. Принципиальная технологическая схема узла непрерывного синтеза 1,1,3-триэтанолбутана из кротонового сульфида и этанола с непрерывной отгонкой реакционной воды с хлористым метиленом

Выделение и очистку конечных продуктов осуществляли методом фракционированной разгонки. По результатам лабораторных исследований были запроектированы и сооружены опытная и промышленная установки производительностью 100 и 1000 т 1,1,3-ТЭБ в год соответственно. На опытной установке были полностью воспроизведены лабораторные данные и наработана опытная партия продукта, испытания которой в процессе флотации руд цветных металлов в промышленных условиях подтвердили его высокую эффективность. Однако по ряду причин 1,1,3-ТЭБ не нашел широкого применения в промышленности.

В середине 60-х годов за рубежом появился новый флотореагент-вспениватель – метилизобутилкарбинол (МИБК-ол), получаемый из ацетона. К этому времени благодаря впервые в мире разработанному в СССР (Сергеев П.Г., Кружалов Б.Д. и др.) кумольному методу совместного получения фенола и ацетона последний стал не только очень доступным, но и дешевым, что и послужило толчком к расширению исследований с использованием ацетона. Особенно бурно процесс шел в США, Англии, Франции, Германии и других странах. В СССР аналогичные работы с участием автора были начаты в конце 60-х годов. Первоначально в этих исследованиях уделялось внимание в основном

получению растворителей, таких, как диацетоновый спирт (ДАС), окись мезитила (ОМ), метилизобутилкетон (МИБК-он), и метилизобутилкарбинол (МИБК-ол), позже изофорон. Из этих соединений наибольший промышленный интерес представляют кетон и карбинол, потребность в которых, например, в США в то время составляла по кетону 80–90 и 30–40 тыс. т/г по карбинолу. Потребность в диацетоновом спирте (ДАС) и окиси мезитила (ОМ) была гораздо меньше. Это обстоятельство диктовало и необходимость разработки различных технологических схем получения этой гаммы продуктов. Более подробно о методах получения этих соединений и областях их применения изложено в обзоре [5]. Здесь только следует отметить, что первоначально во всех странах разрабатывалась одна классическая схема переработки ацетона в более эффективные растворители, экстрагенты, флотореагенты и др.

По этой схеме ацетон в присутствии основного катализатора конденсируется в ДАС, из которого дегидратацией в присутствии кислого катализатора получают ОМ. Последнюю в зависимости от состава катализатора и условий проведения реакции гидрируют либо в МИБК-он (катализатор PdС, Pd кизельгуре), либо в смесь с МИБК-олом:



В этом случае в зависимости от температуры и времени контакта соотношение между кетоном и карбинолом может варьироваться от 3:1 до 1:3. Кроме того, что МИБК-ол является высокоэффективным и универсальным вспенивателем, он широко применяется и как растворитель для натуральных и синтетических смол, нитроцеллюлозных лаков, придает хорошую текучесть фенольным и спиртовым лакам, является составной частью гидравлических жидкостей, используется как экстрагент растительных и животных продуктов. Большое практическое значение имеют эфиры МИБК-ола, объем их промышленного производства довольно значителен и составлял, например, в США в начале 90-х годов 50–60 тыс. т в год, в Японии – около 40 тыс. т в год. В СССР в начале 70-х годов на Волгоградском ПО “Химпром” было создано опытно-промышленное производство ДАС, ОМ, МИБК-она и МИБК-ола по технологии ВНИИОС.

Все промежуточные соединения в вышеприведенной схеме (7), в частности ДАС и ОМ, имеют и самостоятельное применение и широко используются во многих отраслях промышленности как высокоэффективные растворители, кроме того, ОМ благодаря наличию сопряженной связи $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ служит исходным сырьем для синтеза многочисленных органических соединений с широким спектром полезных свойств.

Одним из самых крупнотоннажных продуктов, получаемых из ацетона, является МИБК-он. Он применяется в качестве универсального растворителя пластмасс, нитроцеллюлозы, различных каучуков, натуральных и синтетических смол, лаков, красок и других материалов. МИБК-он используется в фармацевтической и пищевой промышленности, в химической для разделения солей тяжелых, редких и рассеянных металлов, в кожевенном производстве, в производстве кино- и фотопленки, при составлении типографских красок и др. Но самое большое количество МИБК-она потребляется в нефтеперерабатывающей промышленности для депарафинизации масел и обезмасливания парафинов [7].

Получивший первоначально наибольшее распространение в мировой практике трехстадийный метод получения МИБК-она и карбинола, хотя и позволял получать в одной технологической цепочке сразу четыре продукта, в последующие годы из-за небольшой потребности в ДАС и ОМ потерял свою универсальность. Лимитирующей в этой схеме является стадия получения ДАС.

Известно, что реакция конденсации ацетона в ДАС обратима, при этом равновесная степень превращения ацетона, составляющая 9–27 %, существенно зависит от температуры. В качестве катализаторов этой реакции рекомендуется использовать водные растворы щелочи. Среди гетерогенных предпочтительным является катализатор $\text{BaO Al}_2\text{O}_3$. Он обладает большим сроком службы и при 10 °С и объемной скорости 0,2–0,5 ч⁻¹ обеспечивает конверсию ацетона 17–20 % и выход ДАС 98–99 %. Весьма перспективным в случае применения гетерогенных катализаторов для этой реакции является совмещенный реакционно-ректификационный аппарат. При этом в зависимости от конструкции реактора и условий осуществления процесса степень превращения ацетона может достигать 60–80 % [9].

Низкая степень превращения ацетона 10–15 % (при 18–20 °С) и необходимость рецикла значительных количеств ацетона и связанные с этим повышенные энергозатраты явились основанием для поиска новых более экономных методов получения непосредственно ОМ или МИБК-она из ацетона в одну стадию.

Для получения ОМ в одну стадию из ацетона в работах [10] был использован также совмещенный реакционно-ректификационный аппарат (СРРА). Применение данного принципа обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами,

предусматривающими последовательное проведение химического превращения и разделения образующейся смеси в отдельных аппаратах. К таким преимуществам относят возможность повышения вплоть до 100 % выхода целевых продуктов, упрощение технологической схемы и значительное снижение энергозатрат.

Первоначально был использован СРРА, представляющий собой колонну, состоящую из реакционной секции, заполненной крупногранулированным катионитом КУ-23 в Н-форме, и ректификационной секции, расположенных друг над другом и снабженных кубом. Реакция протекает при температуре кипения ацетона в кубе. Продукты реакции отбираются из куба. В этих условиях достигается 88–96 %-я конверсия ацетона при селективности выше 90 %. Получение ОМ по этой технологии было освоено в опытном масштабе и осуществлялось в течение ряда лет.

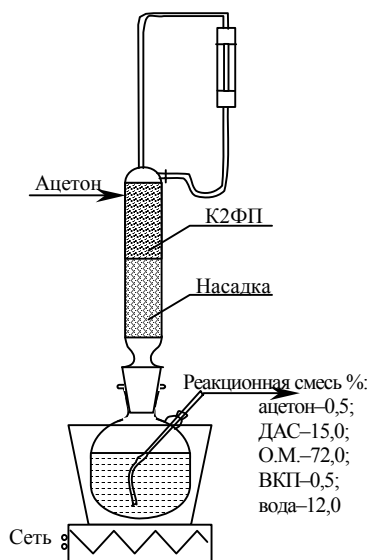
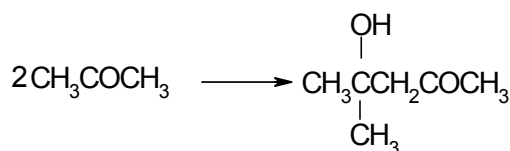
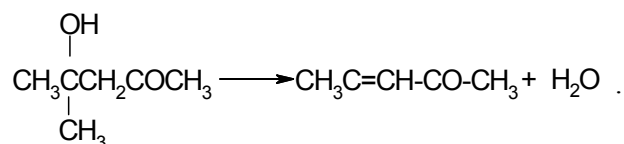


Рис. 3. Лабораторная установка получения оксимезитила из ацетона на катализаторе КУ-2 ФПП

В дальнейшем при более детальном исследовании этого процесса была предложена схема реакторного узла с промежуточным отбором продуктового потока и двумя каталитическими зонами (рис. 3). При этом следует отметить, что в верхней реакционной зоне, заполненной анионитом, протекает образование ДАС:



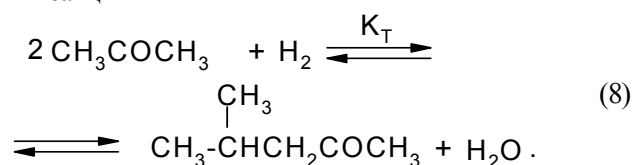
а в нижней на катионите образование ОМ и воды



При гидрировании ОМ на палладиевых катализаторах (температура 100–120 °С) основным продуктом реакции является МИБК-он с повышением температуры до 180 °С наряду с МИБК-оном образуется карбинол [11]. На никельхромовом катализаторе в этих условиях образуется смесь кетона и карбинола. При температуре 130 °С, мольном избытке водорода 2,5 и выше соотношение кетон:спирт составляет 1:3. Варьированием объемной скорости подачи сырья (0,25–3 ч⁻¹), температуры (100–180 °С) соотношение кетон:карбинол можно изменять от 1:3 до 3:1 при количественном превращении ОМ.

С целью придания большей гибкости процессу производства продуктов на основе ацетона проводились исследования по получению ОМ и МИБК-она в одну стадию непосредственно из ацетона, однако они не вышли за пределы лабораторных масштабов [12]. Обнадеживающие результаты были получены только при использовании бифункциональных катализаторов – палладийсодержащих катионитов, которые обеспечивали длительный срок службы при степени превращения ацетона 32–45 % и выход МИБК-она до 94 % [13, 14]. Производительность катализатора (0,5% Pd/катионит КУ-2, температура – 120 °С, давление водорода – 3 МПа, скорость подачи ацетона – 0,9 ч⁻¹), составляет 330–350 г/л катализатора в час.

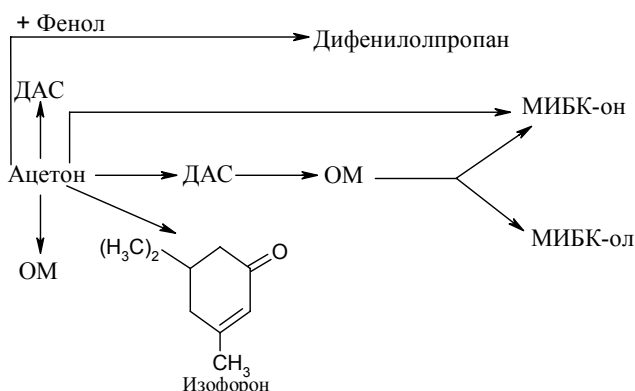
Реакция



равновесна, при этом степень равновесия зависит от концентрации воды в реакционной смеси. С ее удалением конверсия ацетона и производительность катализатора повышается более чем в 2,5 раза [13, 14].

Бифункциональный катализатор Pd/катионит КУ-2, несмотря на высокую активность и селективность, обладает невысокой термической стабильностью, что ограничивает температуру процесса (120 °С). Несколько лучшим в этом отношении является катализатор на основе катионита КУ-2ФПП. Этого недостатка практически лишены катализаторы, в которых катионит заменен оксидом алюминия, фосфатом циркония, гафния или титана, цеолитами, алюмосиликатами и др. В этом случае процесс осуществляется в газовой фазе при 250–300 °С и давлении водорода до 3 Мпа, при этом конверсия ацетона составляет 30–60 %, селективность по МИБК-ону – 93–98 %. Активность катализатора Pd/фосфат циркония существенно зависит от дисперсности палладия на поверхности твердой фазы [7]. Представляют интерес катализаторы на основе высокотермостойких катионитов, позволяющих проводить процесс при 200 °С и выше (катиониты компании “Rohm and Haas”).

Необходимость полного удовлетворения всех отраслей народного хозяйства в высокоэффективных и дешевых флотореагентах, растворителях широкого профиля, экстрагентах диктует целесообразность организации производства рассмотренных выше продуктов на основе ацетона, включая получение изофорона в едином комплексе во главе с крупнотоннажной установкой фенола-ацетона кумольным методом [5]. В этом случае общая схема производств на основе ацетона представляется следующей:

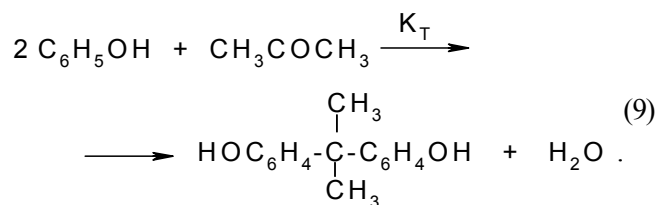


Возможные варианты переработки ацетона

При наличии практически равноценных или близких по технико-экономическим показателям и степени промышленной отработки различных технологических вариантов схем для промышленной реализации вновь строящихся установок следует руководствоваться запросами рынка на каждый из продуктов [15].

Изофорон, включенный в эту схему, в последние годы нашел широкое применение как растворитель натуральных и синтетических материалов, а также в качестве исходного сырья в органическом синтезе для получения полиамидов, полиэфиров, эпокси- и других соединений [5, 16].

Целесообразно включить в этот комплекс и производство дифенилолпропана:



Создание комплекса производств широкой гаммы продуктов на основе ацетона позволит существенно расширить ассортимент высококипящих эффективных растворителей, экстрагентов и флотореагентов, полностью удовлетворит многие отрасли промышленности в

этих продуктах, будет способствовать дальнейшему развитию нефтехимических производств. Появление на рынке в достаточных количествах недорогих отечественных продуктов на основе ацетона позволит существенно улучшить показатели работы ряда отраслей промышленности и в первую очередь лакокрасочной, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, цветной и черной металлургии, горнодобывающей, угольной, медицинской, пищевой и др.

Литература

1. *Химическая энциклопедия*, Москва, 1998, **5**, 205.
2. Лившиц А.К., *Хим. наука и пром-сть*, 1955, (5), 622.
3. Григорьев А.А., *Дис. ... канд. хим. наук*, Москва, 1968.
4. Григорьев А.А., Клименко М.Я., Чижов В.М., *Хим. пром-сть*, 1970, (8), 7.
5. Григорьев А.А., Гусева С.И., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, вып. 43, 3.
6. Григорьев А.А., Гусева С.И., Маркова Г.С. и др., *Сб. тр. ВНИИОС*, Москва, ЦНИИТЭ Нефтехим, 1978.
7. Иоффе А.Э., Гусева С.И., Федорова Г.А., Григорьев А.А., *Сер. Нефтехимия и сланцепереработка*, Москва, ЦНИИТЭ Нефтехим, 1990, Вып. 1, 1–44.
8. Гусева С.И., Григорьев А.А., Прозоровская Т.Г., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1978, (6), 10.
9. Григорьев А.А., Гусева С.И., Горланова Т.Г., *Там же*, 1988, (7), 22.
10. Черных С.П., Тимофеев В.С., Григорьев А.А. и др., *А.с. СССР № 1555322* от 01.07.1987, БИ, 1990, 13.
11. Григорьев А.А., Бергер И.И., Иванова Л.Ю., Остапенко О.К., *Хим. пром-сть*, 1971, (9), 647.
12. Верховская З.Н., Клименко М.Я., Залеская Е.М. и др., *Там же*, 1967, (7), 500.
13. Григорьев А.А., Гусева С.И., Кацман Е.А., *Там же*, 1988, (7), 392.
14. Гусева С.И., Кацман Е.А., Горланова Т.Г., Григорьев А.А., *Сб. тр. ВНИИОС*, Москва, ЦНИИТЭ Нефтехим., 1982.
15. Аврех Г.Л., Пинхасик Э.В., Шамрай О.Б. и др., *Там же*, 1978, 116.
16. Григорьев А.А., Комиссаров В.М., Амирханьян В.Б. и др., *Там же*, 120.

Поступила в редакцию 4 декабря 2001 г.

Виробництво флотореагентів

А.О. Григор'єв

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

Розроблено методи і технології одержання високоефективних флотореагентів для поділу руд кольорових металів, збагачення сірки, вугілля та інших корисних копалин. Багато флотореагентів використовуються як розчинники.

Production of flotation reagents

A.O. Grigoriev

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

Methods and technology of highly effective flotation reagents production for non-ferrous metal ores separation, sulfur, coal and other useful minerals preparation have been developed. Many of flotation reagents are used as solvent.

Вам потрібно знати октанове число бензину ?

У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?

У Вас немає приміщення для моторної установки ?

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і у порівнянні теплових ефектів, спричинених продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дає змогу робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

• метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;

• межі виміру 50–100 октанових одиниць (о.о.);

• збіжність – $\pm 0,5$ о.о.;

• час одного виміру – не більше 10 хв;

• час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;

• час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;

• час безупинної роботи – 8 год;

• маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон: 559-71-30

Гідрокрекінг вузьких паливних фракцій

М.М. Дец

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

Гідрокрекінг важких нафтових фракцій вузького фракційного складу при середньому тиску водню (7,5 МПа), температурі 370 °С і об'ємній швидкості подачі сировини 1,0 нм³ сировини / нм³ каталізатора за 1 год після розгонки гідрогенізаторів на вузькі фракції дає змогу одержувати високоцетанові компоненти дизельного палива і, як побічні, більш легкі продукти – компоненти реактивного і газотурбінного палива тощо.

У базових оливах присутні небажані компоненти – ароматичні вуглеводні з конденсованими ядрами (кільцями) – похідні фенантрону, антрацену, нафталіну тощо. Вуглеводні такого типу, особливо з короткими парафінованими ланцюгами, характеризуються низькою антиокиснювальною стабільністю, мають низький індекс в'язкості (часто нижче нуля). Такого типу вуглеводні знаходяться у важких фракціях дизельного палива, що призводить до істотного зниження цетанового числа і погіршення згорання, підвищення димності викидних газів тощо. Із оливних фракцій їх видаляють очисткою селективними розчинниками. Ці ароматичні вуглеводні при тиску 15–30 МПа можна прогідрувати до відповідних нафтенів – бажаних компонентів базових олив і палив.

Через високі затрати (на підтримку тиску і споживання водню) методи глибокого (вичерпного) гідрування нині на практиці застосовуються відносно рідко. Провідні зарубіжні фірми віддають перевагу різноманітним способам гідрокрекінгу прямогонної (газойль) і вторинної сировини (дистилювати каталітичного крекінгу і коксування) у разі одержання високоіндексних (з індексом в'язкості 130 і більше) базових олив і палив з високим цетановим числом. Під час гідрокрекінгу на відповідних каталізаторах використовують водень при 10–15 МПа і 370–450 °С. До недоліків цього процесу слід віднести відносно високий тиск водню і значні його витрати на реакцію.

Гідрування вузьких оливних фракцій прямої перегонки і вторинного походження при середньому тиску представлено у роботах [1–3]. У даній роботі наведено результати гідрокрекінгу прямогонних паливних фракцій вузького фракційного складу (тридцятиградусних фракцій – 320–350, 350–380, 380–410 °С). Основні характеристики цих фракцій, виділених із суміші сибірських нафт, подано у табл. 1. Фракції було виділено із нафти перегонкою при атмосферному тиску на лабораторному апараті з чіткістю ректифікації 10 теоретичних тарілок.

Гідрокрекінг нафтових фракцій вузького (20–50 °С) фракційного складу при середньому тиску водню (7–8 МПа) з наступною перегонкою гідрогенізатора на вузь-

кі фракції дає змогу одержувати із задовільними техніко-економічними показниками високоякісні (з високим цетановим числом) дистилятні компоненти дизпалива і, як побічні продукти, концентрати нафтенно-ароматичних та ізопарафінових вуглеводнів.

Таблиця 1. Основні характеристики прямогонних фракцій сировини

Межа википання фракцій, °С	Вихід фракцій на нафту, %	Густина при 20 °С, кг/м ³	Коефіцієнт рефракції, n_D^{20}	Температура застигання, °С	Вміст сірки, %	Цетанове число
320–350	1,6	860	1,4640	–15	1,4	42
350–380	1,5	875	1,4720	–8	1,42	44
380–410	1,5	880	1,4790	–2	1,52	48

У процесі гідрокрекінгу нафтової сировини при 7–8 МПа, 350–400 °С і невеликій об'ємній швидкості подачі сировини спостерігається приєднання водню до ароматичних вуглеводнів з конденсованими ароматичними ядрами. За цих умов водень відносно легко приєднується (наприклад, при гідруванні фенантрону) до першого ядра і важче до другого. Гідрування третього ядра здійснюється дуже повільно, за умови рівноваги реакції і не повністю, бо остання дуже зрушена ліворуч [1, 4, 5].

Основними реакціями гідрокрекінгу нафтової сировини при середньому тиску водню є: гідрування ароматичних вуглеводнів з конденсованими ядрами до відповідних нафтенно-ароматичних, розкриття нафтових ядер, ізомеризція *n*-парафінів до ізопарафінів, деалкілювання та крекінг всіх груп вуглеводнів і у першу чергу гетероциклів сірчистих і азотистих сполук. Утворені під час цих реакцій вуглеводні википають при більш низькій температурі (нижче на 5–100 °С), ніж вуглеводні вихідної сировини. Вони мають відносно низьке цетанове число і характеризуються достатньо високими показниками коефіцієнта рефракції, що підтверджується нашими дослідженнями, і методом ректифікації можуть бути відділені від більш високоцетано-

вих компонентів.

Вузькі прямогонні фракції гідрували на пілотній проточній установці при 370 °С, тиску водню 7,5 МПа, об'ємній швидкості подачі сировини 1,0 нм³ сировини/нм³ каталізатора за 1 год., циркуляції воденьовмісного газу в межах 600–800 нм³ Н₂/ нм³ сировини і каталізаторі – сульфідно-нікель-вольфрамовому (3076). Після гідрокрекінгу гідрогенізати переганяли при атмосферному тиску на вузькі фракції. Із гідрогенізаторів виділяли фракції, які википають у температурних межах вихідної сировини, а також більш легкі вузькі паливні фракції новоутворених вуглеводнів (табл. 2).

Таблиця 2. Характеристика паливних фракцій, виділених з гідрогенізаторів

Межа википання фракцій, °С	Вихід фракцій на гідрогенізатор, %	Коефіцієнт рефракції, n_D^{20}	Температура застигання, °С	Вміст сірки, %	Цетанове число
320–350	76,2	1,4580	–30	0,05	45
290–320	10	1,4610	–37	0,03	40
П.к.–290	13,8	1,4520	–	0,02	–
350–380	74,5	1,4665	–5	0,07	48
320–350	6,1	1,4685	–28	0,04	35
290–320	5,1	1,4620	–48	0,02	30
П. к.–290	14,3	1,4515	–	–	–
380–410	72,0	1,4700	+5	0,1	53
350–380	7,5	1,4725	–15	0,06	37
320–350	5,2	1,4690	–32	0,05	35
290–320	4,8	1,4625	–49	0,02	–
П. к.–290	10,5	1,4520	–	–	–

Примітка. П.к.– початок кипіння.

Аналізуючи дані, можна зробити висновок, що при гідрокрекінзі вузьких прямогонних фракцій можна одержувати компоненти дизельного палива з підвищеним вмістом в них парафіно-нафтоених вуглеводнів. Одержані компоненти характеризуються підвищеними цетановими числами і будуть краще згоряти у порівнянні з відповідними нафтовими фракціями сировини.

Отже, наведений спосіб гідрокрекінгу вузьких прямогонних фракцій дає змогу додатково одержувати цінні компоненти дизельного палива більш важкого фракційного складу (наприклад, фракції 320–350, 350–380 і 380–410 °С). Легші фракції, виділені з гідрогенізаторів, можуть бути використані як компоненти реактивного палива і палива для газотурбінних установок тощо. Таким способом можна гідрувати фракції вторинного походження (відповідні фракції каталітичного крекінгу, коксування тощо) для одержання високоцетанових компонентів дизельного палива.

Література

1. Дец М.М., *Нефть и газ. пром-сть*, 1973, (3), 37.
2. Дец М.М., *Катализ и нефтехимия*, 1996, (2), 29.
3. Дец М.М., Агафонов А.В., *А. с. № 242303, Бюл. изобрет. и товар. знаков*, 1969, (15).
4. Лозовой А.В., Сенявин С.А., *Журн. общ. химии*, 1954, **24** (10).
5. Орочко Д.И., Сильченко Е.И. и др., *Тр. ВНИГИ*, 1952, Вып. 4.

Надійшла до редакції 19 листопада 2001 р.

Гидрокрекинг узких топливных фракций

М.М. Дец

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

Гидрокрекинг тяжелых нефтяных фракций узкого фракционного состава при среднем давлении водорода (7,5 МПа), температуре 370 °С и объемной скорости подачи сырья 1,0 нм³ сырья/нм³ каталізатора за 1 ч после разгонки гидрогенізаторов на узкие фракции даёт возможность получать высокоцетановые компоненты дизельного топлива и, как побочные, более легкие продукты – компоненты реактивного и газотурбинного топлива и т. п.

Hydrocracking of narrow oil fraction

M.M. Dets

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

Catalytic hydrogenation of heavy oil distillate of the narrow fraction under medium hydrogen pressures (7,5 MPa), at the temperature 370 °C and flow rate of the raw material 1,0 nm³ per nm³.hour allows to obtain high-cetane Diesel fuel component, jet aircraft fuel, and (or) turbine fuel etc. formed as by-products after distillation of hydrogenates into narrow fraction.

НАЙСУЧАСНІШІ СЕРТИФІКАЦІЙНІ ПОСЛУГИ – ГАРАНТ УСПІШНОГО БІЗНЕСУ!

**Орган з сертифікації “СЕПРОНАФТОТЕРМ” ІБОНХ НАН України
Атестат акредитації в Системі УкрСЕПРО № UA4.001.109 від 02.08.99 р.**

“СЕПРОНАФТОТЕРМ” працює на ринку сертифікаційних послуг протягом 5 років.
Орган проводить сертифікацію:

- ◆ нафтопродуктів (моторних оливо, автомобільних бензинів, дизельного палива, пластичних мастил, бітумів);
- ◆ хімічної продукції технічного призначення (автохімії);
- ◆ лакофарбових матеріалів і розчинників до них;
- ◆ миючих засобів (рідких, порошкоподібних, піноміючих і т. д.);
- ◆ шампунів, мил, відбілювачів;
- ◆ засобів для укладання волосся, барвників;
- ◆ парфюмерно-косметичної продукції і т. д.

“СЕПРОНАФТОТЕРМ” у своєму розпорядженні має власні лабораторії на базі Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. В органі з сертифікації працюють провідні спеціалісти в галузі нафтопереробки та біоорганічної хімії. Все це дозволяє керівництву “СЕПРОНАФТОТЕРМ” проводити гнучку цінову політику під час роботи з замовниками. У разі заявки на сертифікацію широкого асортименту продукції ціни обговорюються додатково.

На сертифікацію можуть бути заявлені як окремі партії продукції, так і продукція, що випускається серійно. Оптимальна схема сертифікації вибирається, виходячи з інтересів замовника з урахуванням останніх змін в Системі УкрСЕПРО.

Орган з сертифікації “СЕПРОНАФТОТЕРМ” запрошує підприємства, організації, фірми, що займаються виробництвом та імпортом продукції, до взаємовигідного співробітництва.

Сучасне лабораторне устаткування, кваліфікований персонал, неупередженість у виконанні робіт і їх об'єктивність роблять “СЕПРОНАФТОТЕРМ” Вашим надійним партнером!

Телефон: 552 -70 -59

Трансмiсiйна олива з використанням як компонента рiпакової олії

М. М. Дец, Н. М. Назарчук

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

Розроблено трансмісійну оливу типу ТАД-17і, до складу якої входять нафтова і рослинна ріпакова оливи. Остання підвищує індекс в'язкості, протизношувальні і протизадирні властивості. Внаслідок цього економиться близько 1 % дорогоцінного пакету сірко-, фосфорвмісних присадок. Якість нової оливи за основними показниками перевищує відому товарну оливу ТАД-17И (ГОСТ 23652-79).

Критеріями вибору трансмісійних олив є в'язкість, температура застигання і температура спалаху [1, 2]. Основні показники якості – швидкість зношування, навантаження задиру, коефіцієнт тертя. Допоміжними показниками якості є в'язкісно-температурні характеристики, хімічні властивості (корозія, агресивність по відношенню до неметалів), здатність пінитися, протіокиснювальна стабільність, сумісність з матеріалами ущільнень.

Придатність автомобільних трансмісійних олив для практичних цілей випробовують в автомобільних трансмісіях, а також шляхом лабораторних досліджень. Поліпшення конструкцій і вузлів агрегатів приводить до збільшення швидкості обертання зубчатих коліс, зростання навантаження в зоні контакту і підвищення робочої температури оливи.

Головною функцією трансмісійних олив є зниження тертя і зношування. Це забезпечується мастильною здатністю оливи у режимах гідродинамічного тертя, в'язкістю базової оливи (товщиною масляної плівки), а також додаванням до неї модифікаторів тертя [1, 2]. За умов режиму граничного тертя, що виникає при високих температурі та навантаженні, захист від зношування можливий за рахунок хімічної взаємодії активних хімічних елементів (сірки, фосфору, хлору тощо) з металевими поверхнями, які труться. Внаслідок утворюються "нові продукти" (сульфіди, фосфати, оксиди та ін.), які характеризуються пластичною структурою і низьким коефіцієнтом тертя.

Сучасні автомобільні трансмісійні оливи мають задовольняти таким вимогам:

- знижувати зношування пар тертя;
- знижувати затрати енергії на подолання тертя;
- відводити тепло від металевих поверхонь, які труться;
- захищати металічні поверхні від корозії.

Нині в Україні і Росії для трансмісій сучасних легкових автомобілів (гіпоідні передачі) ВАЗ, ГАЗ, АЗЛК використовується олива ТАД-17И (ГОСТ 23652-79). До її складу входять базова олива відпові-

дної в'язкості, збалансований пакет сірко-, фосфорвмісних присадок, депресор і антипінна рідина [1, 3].

Олива характеризується високими протизношувальними і протизадирними властивостями, високим індексом в'язкості, порівняно з другими вітчизняними оливами такого типу має вищі антиокиснювальні, протикорозійні, протизадирні і протизношувальні показники.

Зарубіжні фірми при розробці композицій трансмісійних, індустріальних і гідравлічних олив широко використовують рослинні олії, які покращують мастильні властивості і зменшують кількість присадок, а також поліпшують екологічні властивості товарних олив.

Україна поки що не може забезпечити народне господарство своїми нафтопродуктами і змушена закуповувати велику кількість нафти. Проте у сільськогосподарському секторі є можливість виробляти для технічних потреб мільйони тон рослинних олій (ріпакової, соняшникової). Найдоцільнішим є використання ріпакової олії як палива для дизельних двигунів, так і компонента різноманітних технічних олив.

При розробці нової композиції трансмісійної оливи ТАД-17і нами була використана нафтова базова олива і як компонент ріпакова олія. При цьому концентрація пакету сірко-, фосфорвмісних присадок у розробленій композиції на 1 % нижча від аналогу, яким є товарна олива.

Основні фізико-хімічні та функціональні властивості розробленої оливи наведено в таблиці, з даних якої випливає, що розроблена композиція з вмістом ріпакової олії має істотні переваги відносно індексу в'язкості, протизношувальним і протизадирним властивостям у порівнянні з товарною оливою ТАД-17И.

Характеристика розробленої композиції трансмісійної оливи типу ТАД-17і

Основний показник	Вимоги до оливи ТАД-17і (ГОСТ 23652-90)	Дослідний зразок композиції оливи типу ТАД-17і
В'язкість кінематична при 100 °С, мм ² /с	Не менше 17,5	17,5–18,5
Індекс в'язкості	Не менше 100	110–130
Температура застигання, °С	Не вище –25	–25÷–30
Корозія на мідь (120 °С, 3 год), бали	Не більше 2 с	Менше 2 с
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	Не нижче 200	200–220
Кислотне число, мг КОН/г	Не більше 2,0	1,5–2,0
Мастильні властивості на чотирьохкульовій машині:		
Р ₃ (навантаження зварювання), Н	Не менше 3687	3700–3800
Р _к (критичне навантаження), Н	1300	1300–1400
І ₃ (індекс задиру)	Не менше 58	59–62
Д ₁ (діаметр плями зношування під час навантаження 392 Н), мм	Не більше 0,4	0,35–0,38

Література

1. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты*, Пер. с англ. Г.И. Липкина, Под ред. проф. Ю.С. Заславского, Москва, Химия, 1988.
2. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости* : *Справ.изд-е*, Под ред. В.М. Школьниковой, М., Химия, 1989.
3. *Масла, вырабатываемые предприятиями Миннефтехимпрома СССР* : *Каталог-справочник*, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1990.

Надійшла до редакції 16 листопада 2001 р.

Трансмиссионное масло с использованием в качестве компонента рапсового масла

М.М. Дец, Н.М. Назарчук

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

Разработан состав трансмиссионного масла типа ТАД-17И, в состав которого входит нефтяное и растительное рапсовое масла. Последнее улучшает индекс вязкости, противоизносные и противозадирные свойства. В результате экономится около 1 % дорогостоящего пакета серо-, фосфорсодержащих присадок. По основным показателям качество нового масла превосходит известное товарное масло ТАД-17И (ГОСТ 23652 – 79).

Gear oil with rapeseed oil as a component

M.M. Dets, N.M. Nazarchuk

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

New gear oil, an analogue of TAD-17i type has been developed, comprising of a mineral oil and rapeseed oil. Rapeseed oil increases viscosity index, antiwear and EP-properties which is equivalent of adding 1 % of expensive packet of sulfur- and phosphor-containing additives. The new oil is the product of a higher quality as to its main characteristics compared to well-known commercial gear oil TAD-17I (GOST 23652-79).

Олива для автоматичних коробок передач з використанням як компонента ріпакової олії

М.М. Дец, Н.М. Назарчук

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

Розроблено оливу для автоматичних коробок передач (АКП) із застосуванням як компонента ріпакової олії. До складу оливи входять: ріпакова олія, синтетичні поліальфаолефіни (ПАО-4, ПАО-6, ПАО-9), присадки – протизношувальна і протизадирна, депресор, загущувач полімерного типу, детергентно-диспергуюча (Детерсол-140), протіокиснювальна (Борін) і протипінна (ПМС-200 А). За основними показниками розроблена олива не поступається зарубіжним аналогам такого самого типу.

Оливи, які використовуються для автоматичних коробок передач (АКП), мають характеризуватися постійним коефіцієнтом тертя, високою протіокиснювальною стабільністю, хорошими в'язкісно-температурними властивостями, мати низьку температуру застигання, не пінитися [1, 2]. Коефіцієнт тертя значно впливає на процес зміни передач і комфортабельність їзди.

Для оливи цього типу найважливішими є характеристики фрикційних властивостей – коефіцієнти статичного і динамічного тертя, від яких залежить ефективність роботи фрикційних дисків щеплення. Незадовільні фрикційні властивості оливи в момент переключення швидкостей можуть призвести до проскользання, в той же час мастильний шар повинен забезпечувати контакт дисків з відносно високим коефіцієнтом тертя. Водночас протизношувальні і протизадирні присадки здебільшого знижують коефіцієнт тертя, особливо "модифікатори" тертя. У зв'язку з цим у деяких зарубіжних специфікаціях підкреслюється наявність чи відсутність останніх.

Під час експлуатації оливи для АКП, окислюючись, дають смолисті відклади на фрикційних дисках. Щоб цього запобігти, до більшості з них додають детергентно-диспергуючі (миючі) присадки.

Розроблена нами композиція оливи для автоматичних коробок передач з використанням ріпакової олії як компонента (концентрація 20–25 %) і присадок – протіокислювальної (Борін, ТУ 381011003-84), протизношувальної і протизадирної (Лубризол 6085), депресорної (Лубризол 7745), загущувальної полімерного типу (Лубризол 7065) і детергентно диспергуючої (Детерсол-140, ТУ 381011090-88), протипінної (ПМС-200А). Як основу товарної оливи використовували синтетичні оливи, одержані на базі поліальфаолефінів (ПАО-4, ПАО-6, ПАО-9).

Ріпакова олія в композиції підвищує мастильні властивості товарної оливи, стабілізує коефіцієнт тертя і підвищує індекс в'язкості. У суміші з протизношуваль-

ною і протизадирною присадками вона надає товарній оливі для АКП необхідний постійний коефіцієнт тертя. У таблиці наведено основні характеристики розробленої оливи для АКП, а також аналогічні характеристики імпортного аналогу [1] для порівняння.

Характеристика розробленої оливи для автоматичних коробок передач

Основний показник	Імпортна олива для АКП [1]	Дослідний зразок оливи для АКП
Кінематична в'язкість, мм ² /с		
при 100 °С	7,1	7,0–7,3
при 40 °С	36,3	–
Індекс в'язкості	162	175–185
Температура, °С		
застигання	–42	–45, –48
спалаху	170	180–185
Вміст, %		
механічних домішок	0,013	0,011
води	Відсутній	Відсутній

Таким чином, розроблені нами дослідні зразки оливи для АКП із застосуванням як компонента ріпакової олії за основними показниками не поступаються зарубіжній оливі такого типу.

Література

1. Кламанн Д., Смазки и родственные продукты, Пер. с англ. Г.И. Липкина, Под ред. проф. Ю.С. Заславского, Москва, Химия, 1988.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости, Справ. изд-е, Под ред. В.М. Школьников, Москва, Химия, 1989.

Надійшла до редакції 16 листопада 2001 р.

Масло для автоматических коробок передач с применением как компонента рапсового масла

М.М. Дец, Н.М. Назарчук

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

Разработано масло для автоматических коробок передач (АКП) с применением как компонента рапсового масла. В состав масла входят: рапсовое масло, синтетические полиальфаолефины (ПАО-4, ПАО-6, ПАО-9), присадки – противоизносная и противозадирная, депрессор, загуститель полимерного типа, детергентно-диспергирующая (Детерсол-140), антиокислительная (Борин) и антипенная (ПМС-200 А). По основным показателям разработанное масло не уступает зарубежным аналогам такого типа.

Oil for automotive gear-boxes with rapeseed oil as a component

M.M. Dets, N.M. Nazarchuk

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

New oil for automotive gear-boxes has been developed with rapeseed oil as a component. The oil comprises rapeseed oil, synthetic polyalphaolefins (PAO-4, PAO-6, PAO-9), packet of additives – antiwear / EP-additive, depressor, polymer VI-improver, detergent-dispersant (Detersol-140), antioxidant (Borin) and antifoam (PMS-200 A) additives. By main characteristic the new oil is equal to western analogues.

Технология восстановления компрессии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания без разборки

Величина компрессии в цилиндрах двигателя и давление масла в системе смазки – основные показатели технического состояния двигателя внутреннего сгорания. Снижение компрессии в цилиндрах влияет на ухудшение воспламенения и сгорания горючей смеси. В результате ухудшаются пусковые качества двигателя, его мощностные, экологические и экономические параметры.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработана технология восстановления двигателей без разборки, позволяющая повысить компрессию в цилиндрах до номинальных значений при предельном снижении ее до 1,5–2,0 раза относительно паспортных данных.

Технология заключается в напылении на стенки цилиндров металлополимерного покрытия, восстанавливающего отклонения от цилиндричности (конусность, эллиптичность) и повышающего на 1–2 класса чистоту зеркала гильзы. Покрытие обладает уникальными антифрикционными и износостойкими свойствами: трение и износ уменьшаются на 1–2 порядка.

При периодической обработке через 1000 моточасов эксплуатации технология позволяет в несколько раз продлить ресурс двигателя до капитального ремонта.

Технология применяется для восстановления карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей автомобилей и другой техники.

Телефон: 559-71-81

Синтез сіркоорганічних сполук на основі ефірів рослинних олій та їх властивості

Г.Г. Кравчук, Г.С. Поп, Л.О. Главати

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

Досліджено реакцію взаємодії сірки з метиловими ефірами ненасичених жирних кислот рослинних олій та вплив технологічних параметрів на властивості сірковмісних сполук. Вивчено активуючу дію різних добавок на хід реакції і вихід продукту, а також їх вплив на антикорозійний захист. Встановлено, що під час сульфидування перегнаних метилових ефірів активатори одноразово виконують функції інгібітора корозії, тоді як у випадку неочищених вихідних продуктів для забезпечення необхідних антикорозійних властивостей слід додатково вводити пасиватори. Показано, що синтезовані продукти з підвищеним вмістом сірки забезпечують низький коефіцієнт тертя, що дає змогу рекомендувати їх до застосування в якості протизношувальних присадок до мастильних матеріалів, які працюють в зоні тертя в агресивних середовищах.

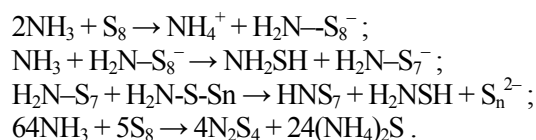
Здатність елементарної сірки вступати в реакцію з органічними речовинами з утворенням практично важливих продуктів відома давно. Ще у стародавньому Римі для боротьби зі шкідниками виноградної лози широко застосовувалась суміш, яка утворювалась при нагріванні сірки з оливковою олією та смолою.

Систематичні ж дослідження сульфидування ненасичених жирних кислот як індивідуальних, так і у складі рослинних олій проведено у першій половині XIX ст. [1, 2]. Подальші дослідження реакції взаємодії елементарної сірки з різними органічними сполуками найбільш повно висвітлено у монографії [3]. Наведений у ній експериментальний матеріал і встановлені закономірності дають змогу певною мірою передбачити напрям перебігу реакції сульфидування з різними класами сполук. Проте у випадку складних сполук, до яких відносяться і рослинні олії та продукти їх перетворень, процес сульфидування вивчений недостатньо. Це обумовлено складною структурою самої сірки та її здатністю реагувати у декількох паралельних напрямках одночасно внаслідок перебігу реакцій заміщення, приєднання, гідратування, конденсації, полімеризації тощо [3]. При цьому, як правило, виділяються сірководень [1] і полісульфіди, що супроводжують більшість процесів сіркування та викликають нестійкість проміжних сполук, що часто перетворюються у смолоподібні речовини і спричиняють труднощі виділення бажаних кінцевих продуктів реакції.

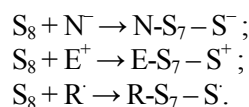
Відомо, що сірка плавиться при 112,8 °C і за звичайних умов у реакціях неактивна. Її реакційна здатність при підвищеній температурі в присутності активаторів добре відома і описана в літературі [3, 4]. Залежно від умов проведення процесу та завдяки взаємним алотропним перетворенням вона може утворювати реакційно здатні частинки, які містять від одного до декількох мільйонів атомів [4]. Найбільшу термодинамічну стійкість має циклічна молекула S₈. Напрямок реа-

кції залежить від середовища, в якому вона протікає, та наявності речовин, що активують сірку і тим самим підвищують її реакційну здатність під час взаємодії з органічними ненасиченими сполуками.

Найвідомішими каталізаторами процесу сульфидування є аміни. В їх присутності сіркування проходить при 60 °C [5], тоді як без каталізаторів реакція протікає тільки при високій температурі. Аміносполуки та аміак реагують з сіркою з утворенням низки циклічних сполук [5, 6]:



Зв'язки C–C у молекулах сірки легко розщеплюються під дією електрофільних (E⁺), нуклеофільних (N⁻) та вільних радикалів (R) [4–7].



Утворені полісульфідні ланцюжки мають більшу реакційну здатність, ніж стійка молекула S₈. Як основні каталізатори використовують сполуки, які при дисоціації спроможні утворювати аніони S²⁻, OH⁻, CN⁻, J⁻, S₂O₃²⁻ [5].

Сірка взаємодіє з органічними сполуками в присутності кислотних каталізаторів (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) і кислот Льюїса (AlCl₃, FeCl₃, SbCl₃, AlI₃), J₂, SJ₂, CuJ₂ за схемою: S₈ + AlCl₃ → S⁺-S₆-S → Al⁻-Cl₃.

Утворені адукти можуть легко реагувати з ароматичними вуглеводнями з одержанням діарилсульфідів [7].

У деяких випадках як активатори в реакціях з сіркою застосовують метали Cu, Pt, Zn, активоване вугіл-

ля, сульфідів цинку [8]. Одночасно вони проявляють відносно сірководню акцепторні властивості.

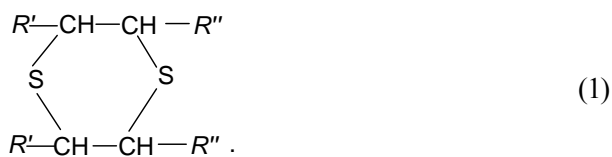
Для прискорення вулканізації каучуку широко застосовують дитіокарбамати та меркаптобезотіазоліти цинку, свинцю та інших важких металів [5]. У реакціях, які проходять при підвищеній температурі (160–220 °С), сірка сама виступає ініціатором і реагує у вигляді бірадикалів "S" [9]. До них відноситься процес сіркування різних сполук при високій температурі.

Сірковмісні сполуки [10–18, 20–22], які виробляють переважно на синтетичній основі, дістали широке визнання через їх здатність зменшувати тертя і тим самим збільшувати термін роботи контактуючих поверхонь. У трансмісійних оливах для цього використовують осіркований тетрамер пропілену [11] і присадку КНХ–2 [12], яку одержують взаємодією ізобутилену з монохлористою сіркою з наступною обробкою водно-спиртовим розчином сульфиду натрію.

Недоліком існуючих технологій виробництва традиційних сірковмісних присадок є багатостадійність і складність апаратурного оформлення через корозійну активність кислот, що виділяються в процесі реакції, необхідність використання токсичних реагентів і, як наслідок, утворення токсичних відходів сірководню і стічних вод.

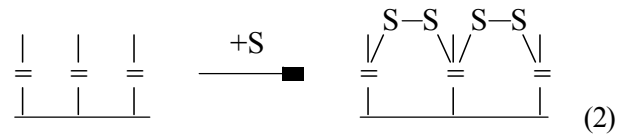
Враховуючи це та обмеженість ресурсів нафти і неухильне підвищення цін на неї, необхідно шукати нові джерела сировини для синтезу ефективних присадок. Техніко-економічний аналіз цієї проблеми показав, що перспективним шляхом її розв'язання є використання відновлювальної рослинної сировини [13, 14]. Для цього Україна має великі площі родючих ґрунтів, на яких можна одержувати врожай понад 3 т/га. Особлива зацікавленість є до 30-кілометрової Чорнобильської зони відчуження, оскільки у процесі переробки насіння рослинних культур радіонукліди не переходять в олію, а залишаються у соломі.

З використанням сірчистої ріпакової олії була розроблена трансмісійна олива Присол ТМ-3-78 [14]. Однак у разі приєднання великої кількості сірки до рослинних олій (приблизно 17 %) утворюються еластичні каучукоподібні фактис-структури, які нерозчинні у вуглеводнях [15]. Встановлено, що у бурому фактисі частина сірки завдяки реакції приєднання зв'язана з утворенням похідних дитіану [3]:

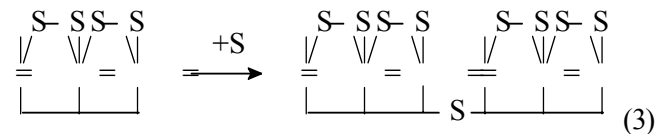


Далі було показано, що реакція сіркування ненасичених олій має стадію, яка протікає нижче початкової температури виділення сірководню, яку можна розглядати як процес приєднання сірки.

Реакція сіркування лляної олії досить детально описана у роботі [3]. Автори вирізняють три основні стадії перебігу реакції. Спочатку сірка взаємодіє з олією і внутрішньомолекулярно зв'язує триолеїнові ланцюги, відповідно до схеми (2):



Друга стадія включає помітне підвищення молекулярної маси, яке вказує на "зшивання" молекул гліцеридів відповідно до схеми (3):



На третій стадії відбуваються утворення і поступове накопичення гелеподібного полімеру, який під час подальшого нагрівання переходить у твердий полімер.

У разі використання індивідуальних ненасичених кислот, наприклад олеїнової, сіркування без каталізаторів проходить тільки при температурі 160–180 °С. Для одержання задовільних виходів реакцію проводять упродовж 15–25 год. І навіть за таких жорстких умов одержують присадку з вмістом сірки 5–15 % [16].

З попередніх досліджень випливає [1–10], що для прискорення процесу сіркування та максимального виключення побічних реакцій слід використовувати активатори.

У роботі [6] вивчали вплив каталітичної активності низки сполук на швидкість реакції сіркування метилолеату. В процесі одержання присадки із вмістом сірки 7–14 % найактивнішим у цій реакції виявився гексаметилендіамін.

Сіркуванням рослинної олії хохоби в присутності активаторів SJO₂, SJO₃, SJO₄ протягом 3 год при 185 °С у середовищі азоту одержали розчинний в оліві продукт із вмістом сірки 8–9 % [17, 18], який проявляє хороші протизношувальні властивості. Запропоновано механізм приєднання сірки до ненасиченого зв'язку.

Тому мета цієї роботи – синтез сірковмісних сполук на основі продуктів перетворень рослинних олій і надання їм специфічних протизношувальних та антикорозійних властивостей.

Для цього з ріпакової і соняшникової олій реакцією переестерифікації метанолом у присутності лужних каталізаторів – KOH і CaO одержують метилові ефіри жирних кислот.

Метилові ефіри з йодним числом 107–118 г/100 г і їх суміші у співвідношенні 2:1 з оліями обробляли сіркою з розрахунку мас. долей сірки 5–50 % на 100 г вихідного реагенту. Сірку до ефірів додавали поступово

змінились з 3–4 б балів до 1а.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики сірковмісних ефірів рослинних олій

Номер досліджу	Метилловий ефір, олія	Кількість сірки на 100 г ефіру	Мас. доля сірки, %	Активатор	Показники			
					В'язкість, мм ² /с, 40	Температура, °С, 100	Кислотне число, мгКОН/г	Корозія на міді, бали
2	Те саме	5	4,76	A+B	6,85	4,8	2,8	2с
3	–“–	18	15,3	A+B	30,4	5,9	5,9	4б
4	–“–	24	19,3	A+B	54,0	8,5	9,6	4б
5	–“–	32	24,2	A+B	75,7	10,9	10,9	4б
6	–“–	50	33,3	A+B	56,8	9,1	9,1	Суцільна
7	Ріпакова (неперегнана)	50	33,3	ДМФА	–	9,0	6,0	4б
8	Те саме	29	22,2	ДМФА	–	8,8	5,5	3б
9	–“–	50	33,3	ДМФА	–	10,9	10,0	4б
10	Присадка Англамол-6085	–	Знайдено: 21,72	–	–	–	15,93	1а

Таблиця 2. Вплив активаторів на вихід сірковмісних ефірів рослинних олій та їх антикорозійні властивості

№ пп	Метилловий ефір	Активатор	Вихід продукту, мас. доля, %	Мас. доля сірки, %		Кислотне число, мгКОН/г	Корозія на міді, бали				
				Розраховано	Знайдено		без пасиватора		з пасиватором		
							1	2	К	С	П
1	Соняшникова (перегнана)	A	72	24	18,9	7,6	3б	2а	1а	1а	1а
2	Те саме	B	100	24	23,3	2,76	3а	2а	1а	1б	2а
3	Ріпакова (неперегнана)	B	90	30	28	2,73	–	2б	1а	1б	1б
4	Те саме	A	68	30	24,7	6,54	4б	2с	1б	1б	1б

Примітка: 1 – вихідний, 2 – після вакуумування.

Встановлено, що обробка сірковмісного ефіру пасиваторами позитивно вплинула на антикорозійні властивості продукту. Для зменшення тертя, зношування та запобігання схоплюванню майже у всіх трансмісійних оливах застосовують сірковмісні присадки [11–18, 20–22]. Незважаючи на широке використання осіркованих продуктів у композиціях мастильних матеріалів вплив молекулярної структури на трибохімічну взаємодію з поверхнею тертя вивчено недостатньо. Нами перевірена ефективність антизношувальної дії сірковмісних ефірів в оливі I-20A (концентрація 1 % за масою розчиненої сірки) на чотирьохкульковій машині тертя (за ГОСТ 9490-74) при осьовому навантаженні 196 Н. Для порівняння в однакових умовах випробували аналогічну імпортовану присадку Англамол-6085 та оливу I-20A (без присадок). Результати випробувань зразків оливи з присадкою, що містять мас. долей 1 % сірки, наведені у табл. 3.

Низький коефіцієнт тертя розробленої присадки ($f = 0,045$) спостерігається в інтервалі навантажувально-швидкісних умов тертя, тоді як без присадки відповідно становить $f = 0,12$.

Таблиця 3. Мастильні властивості композицій сірковмісних присадок в оливі I-20A на чотирьохкульковій машині тертя

№ п/п	Продукт	Критичне навантаження, Н	Діаметр плями зношення (мм) при осьовому навантаженні 196 Н	Коефіцієнт тертя f при 196 Н
1	Англамол-6085	1235	$\geq 0,7$	0,045
2	Сірковмісний ефір соняшникової олії	920	$\geq 0,8$	0,045
3	Олива I-20A	620	$\geq 0,8$	0,120

Таким чином, поєднанням дешевої відновлюваної сировини і наданням специфічних властивостей продуктам перетворення рослинних олій (антикорозійних і протизношувальних) можна розширити галузі застосування сірковмісних сполук в якості присадок при виготовленні виробів, які працюють в агресивних середовищах (підшипники ковзання, зубчатки та ін.) [10–18, 20–22].

Література

1. Scheele C.W., *Chemische Abhandlungen van der Luft und den Feuer*, Berlin, 1793.
2. Romwalter, *Math arz un-gar, Acad. Wiss*, 1942, **61**, 122. С.А. 1945, 39, 3251.
3. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н. и др., *Реакции серы с органическими соединениями*, Новосибирск, Наука, 1979.
4. Meyer V., *Chem. Rev*, 1964, **64**, 429–431.
5. Блох Г.А., *Органические ускорители вулканизации каучуков*, Москва, Химия, 1964.
6. Уткин В.А., Серов В.А., Кузнецов В.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1976, Вып.11, 96–98.
7. Марковский Л.Н., Федюк Г.С., Левченко Е.С. и др., *Журн. орган. химии*, 1973, **9**, 2502–2510.
8. Пищемука П.С., *Там же*, 1951, **21**, 1689–1699.
9. *Elemental Sulfur, Chemistry and Physics*, Ed. V. Meyer, New York: Interscience Publ., 1965.
10. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1972.
11. Равикович А.М., Петякина Е.И., Маслова И.Д., *Химия и технология топлив и масел*, 1968, **1**, 510–511.
12. Гордаш Ю.Т., Литовченко Н.Р., Яценко А.Л. и др., *Пластичные смазки, присадки, СОЖ, В/О "Нефтехим"*, Сб. трудов, Москва, 1973, **5**, 207–212.
13. Бурлака Г.Г., Поп Г.С., *Нефть и газ*, 2001, **6** (32), 94–96.
14. Василькевич І.М., Кобилянський Є.В., Федоренко Л.Г. та ін., *Масильні матеріали, Тези доп. Міжнар. наук.-техн. конф.* Бердянськ, 2–6.09.1997, Бердянськ, 1997, 126.
15. Kammann K.P., Fillips A.I., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (5), 917–923.
16. Пат. США 4137187, МКИ С10М 1/48, L. Warren. Заявл. 10.08.77. Опубл. 30.01.79.
17. Miwa T.K., Bothfus J.A., Dimitroff E., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1979, **56** (8), 765–770.
18. Bhatia V.K., Chaundry A., Maschan A. et al., *Ibid*, 1988, **65** (9), 1502–1508.
19. Климова В.А., *Основные микрометоды анализа органических соединений*, Москва, Химия, 1975.
20. Пат. 2483600 США J.V. Stucker, E.T. Fronczak, G. Wolfram, Publ. 9 Oct. 1949.
21. *Трение, изнашивание и смазка*, Справочник в 2-х книгах, Под ред. И.В. Крагельского, Москва, Машиностроение, Кн.1, 1978.
22. Виноградова И.Э., *Противоизносные присадки к маслам*, Москва, Химия, 1972.

Надійшла до редакції 20 листопада 2001 р.

Синтез сероорганических соединений на основе эфиров растительных масел и их свойства

Г.Г. Кравчук, Г.С. Поп, Л.О. Главати

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

Изучена реакция взаимодействия серы с метиловыми эфирами ненасыщенных жирных кислот растительных масел и влияние технологических параметров на свойства серосодержащих соединений. Исследовано активирующее влияние различных добавок на ход реакции и выход продукта, а также их влияние на антикоррозионную защиту. Установлено, что при сульфидировании перегнанных метиловых эфиров активаторы одновременно выполняют функции ингибитора коррозии, тогда как в случае неочищенных исходных продуктов для обеспечения необходимых антикоррозионных свойств следует дополнительно вводить пассиваторы. Показано, что синтезированные продукты с повышенным содержанием серы обеспечивают низкий коэффициент трения, что дает основание рекомендовать их к применению в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам, которые работают в зоне трения в агрессивных средах.

Synthesis of sulfurized compounds on the base of esters of vegetable oils and their properties

G.G. Kravchuk, G.S. Pop, L.O. Glavati

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

Reaction of sulfurization of methyl esters of unsaturated fatty acids of vegetable oils and effect of technological parameters on properties of sulfur-containing compounds have been analyzed. Activation influence of various additives on the reaction course and product yield has been studied, as well as their influence on anti-corrosion protection. It has been stated that during sulfurization of distilled methyl esters activators perform also functions of corrosion inhibitor, while in case of undistilled raw material it is necessary to introduce additional passivators to insure needed anti-corrosion properties. It has been shown that synthesized products with high sulfur content insure low friction coefficient, and therefore can be used as anti-wear additives for lubricants for aggres-

sive environment.

Синтез и исследование нанесенных на синтетические активные угли палладиевых катализаторов гидрирования

Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, А.А. Лысенко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03680 Киев 164, ул. Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE@ispe.kiev.ua*

Газоволюмометрическим методом исследована каталитическая активность нанесенных на активные угли палладиевых катализаторов в модельной реакции гидрирования фенилацетилена. Показано, что наиболее высокую каталитическую активность проявляют Pd/C-композиции, которые содержат металлическую фазу восстановленного палладия. Предельная активность указанных катализаторов достигается при содержании металлического палладия $\approx 1\%$ массы образца.

Введение

Нанесенные катализаторы на основе благородных металлов и активных углей (АУ) в течение многих лет привлекают внимание исследователей, особенно в аспекте разработки новых модификаций носителей и новых методов нанесения каталитически активных компонентов на углеродную основу [1–4]. Практическая ценность АУ как носителей катализаторов определяется прежде всего его пористой структурой (наличием достаточного количества микро- и мезопор необходимого размера), высокой химической устойчивостью, механической прочностью и незначительным содержанием примесей. При этом методы нанесения активной массы должны быть простыми, давать композиции с высокой активностью и воспроизводимыми характеристиками.

В последние годы в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины разработан новый метод извлечения благородных металлов из растворов – восстановительная сорбция (ВС). Его сущность заключается в использовании способности АУ восстанавливать ионы благородных металлов непосредственно в процессе их сорбции из растворов вплоть до образования металлической фазы на развитой поверхности носителя. Подбирая условия ведения процесса ВС, можно формировать нанесенные на АУ металлические либо металлокомплексные каталитические системы.

Особенностью метода ВС является также использование в качестве сорбентов и носителей катализаторов, разрабатываемых в ИСПЭ НАН Украины, синтетических АУ сферической грануляции. Они обладают повышенными по сравнению с техническими углями электрохимическими и электрофизическими характеристиками, изменяемыми в широких пределах пористостью и химией поверхности, а также высокими прочностными свойствами.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности палладиевых катализаторов, нанесенных методом ВС на синтетические АУ в модельной реакции гидрирования фенилацетилена (ФА), а также сопоставление каталитических свойств различных образцов, в которых палладий находится в виде металлической фазы либо адсорбированных поверхностных комплексов.

Экспериментальная часть

В работе использовали синтетические АУ сферической грануляции СКС и СКН [5], получаемые путем карбонизации сополимеров стирола и дивинилбензола (СКС) и винилпиридиновых смол (СКН), с последующим активированием карбонизатов. В качестве носителей катализаторов использовали активированные и окисленные модификации синтетических АУ СКН и СКС. Для сравнения применяли также промышленные технические АУ – БАУ и АГ-3.

Угли активировали в токе аргона при 850 °С в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры в инертной среде. Для окисления углей их кипятили 4 ч в разбавленной азотной кислоте (1:3) на водяной бане. Значение СОЕ полученных образцов по щелочи составило 2,0 мг-экв./г.

Пористую структуру АУ исследовали методами адсорбции азота при –196 °С и ртутной порометрии на приборе Pore Sizer-9700 фирмы “Micromeritics”. Характеристики углеродных носителей катализаторов приведены в табл. 1.

Палладий адсорбировали на подготовленные носители методом отдельных навесок в статических условиях из солянокислых растворов (рН 0–2) хлорида палладия и аммиачных растворов (рН 10–11) аммиака палладия при 25 °С. Величину адсорбции палладия (A_{Pd} , ммоль/г) рассчитывали по убыли его концентрации до и после контакта угля с раствором. Содержание

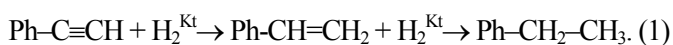
палладия в растворах определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическим методами.

Химическое состояние палладия, адсорбированного на поверхности углеродных носителей, изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе IEE-15 фирмы "Varian" с алюминиевым анодом. Спектры калибровали по 1s-линии углерода (284,3 эВ) АУ. Подготовку образцов и съемку спектров РФЭС проводили по методике, описанной в работе [6]. Погрешность в определении энергии связи ($E_{св}$) составила $\approx 0,2$ эВ.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры активных углей

Показатель	Образец угля		
	СКН-3	СКН-4	СКНо-3
Суммарный объем пор, см ³ /г	1,17	1,28	1,20
Объем, см ³ /г			
микропор	0,46	0,50	0,42
мезопор	0,58	0,76	0,65
Поверхность, м ² /г			
микропор	960	850	920
мезопор	100	120	94

Активность нанесенных катализаторов (Kt) изучали на модельной реакции гидрирования ФА:



Гидрирование проводили в среде этилена в герметичном стеклянном реакторе, интенсивно перемешивая. Кинетику гидрирования ФА изучали газовольмометрическим методом; степень гидрирования тройных и двойных связей ФА определяли, анализируя непрелестности на анализаторе кратных связей.

В кинетических экспериментах варьировали: концентрацию ФА в растворе, давление водорода в системе, массу катализаторов, содержание каталитически активной фазы, температуру процесса, способ подготовки носителя, способ нанесения палладия, размеры частиц катализатора, химическое состояние палладия на носителе.

Получение палладий-углеродных катализаторов методом восстановительной сорбции

Теоретическое и экспериментальное изучение Red/Ох-процессов в системах растворы солей благородных металлов – активные угли [7–9] позволило разработать новый способ создания нанесенных катализаторов. Он предусматривает сорбционное измерение и разработку алгоритмов управления сопряженными электрохимическими реакциями восстановления сорбированных ионов благородных металлов и окисления поверхности углеродной матрицы.

Адсорбционные свойства синтетических АУ исследованы в соляно-кислых растворах, в которых палла-

дий находится в виде анионных комплексов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и в аммиачном растворе, содержащем катионные комплексы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

На рис. 1 представлены зависимости количества палладия, поглощенного углями СКН и СКНо, от его равновесной концентрации в растворе на фоне 0,1 М HCl и 10 М NH₄OH. Установлено, что из солянокислого раствора на АУ осаждается гораздо больше палладия, чем на окисленных углей (ОУ). В аммиачном растворе ОУ более емкий, чем АУ. В отличие от соляно-кислого раствора в аммиачном не выделяется металлический палладий. Очевидно, что в аммиачном растворе поглощение палладия на ОУ обусловлено катионообменной функцией этого угля. К специфической сорбции катионы аммиака палладия, по-видимому, не способны, поэтому практически он не поглощается АУ, поверхность которого заряжена положительно. Незначительное количество палладия, поглощенного АУ, следует отнести за счет частичной окисленности поверхности АУ.

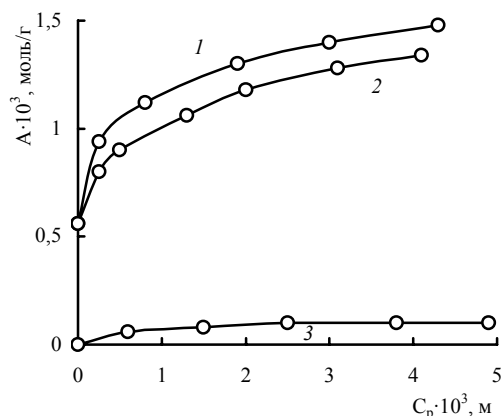
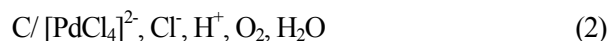
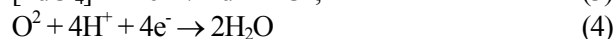
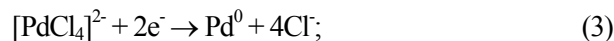


Рис. 1. Зависимость емкости АУ по палладию от его равновесной концентрации в растворе: 1, 2 – СКН в 0,1 М HCl при 20 и 50 °C; 3 – СКН в 10 М NH₄OH

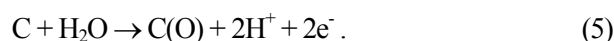
В системах



возможно протекание на АУ катодных реакций:



и сопряженной с ними балансом электронов реакции окисления углеродной матрицы:



Протекание реакции типа (3) в системе (2) термодинамически возможно, когда равновесный потенциал палладия положительнее такового поверхности АУ:

$$\Delta E = E([\text{PdCl}_4]^{2-} / \text{Pd}^0) - E_{\text{AV}} > 0. \quad (6)$$

Поэтому в системе (2) принципиальную роль играет реакция (4), которая определяет кинетику формирования и величину потенциала поверхности АУ.

На рис. 2 приведена схема рабочих электродных потенциалов в системе (2). Сопоставлением потенциалов Red/Ox- процессов установлено, что в ней возможно электрохимическое восстановление хлоридных ионов палладия.

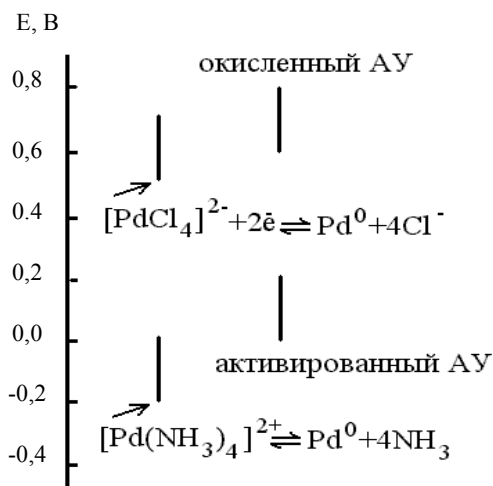
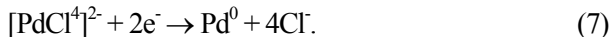
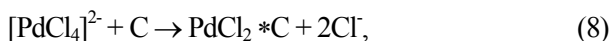


Рис. 2. Схемы рабочих электродных потенциалов в системах: АУ – комплексы палладия

Изучение методом РФЭС углей с сорбированным палладием показало, что при контакте АУ с палладий-содержащим раствором с рН 1–2 образуется металлическая фаза палладия:



При контакте сильноокислого раствора (рН 0) палладия с АУ, на поверхности которого установилось значение $E_{\text{ст}}$, характерно образование поверхностных комплексов с возникновением связи металл – углерод между атомом палладия и поверхностью АУ с переносом электронной плотности с поверхности АУ на атом палладия и лиганды хлора:



где С – комплексы палладия на поверхности углеродной матрицы.

При контакте окисленных образцов АУ с солянокислыми палладийсодержащими растворами, и тем более с аммиаком, образование металлических форм палладия термодинамически невозможно, так как потенциал угля лежит выше значений потенциала системы $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}^0$.

Данные РФЭС показывают, что на окисленном АУ палладий находится в адсорбированном состоянии. В аммиачном растворе сорбция палладия как на активированных, так и на ОУ металлическая фаза не образуется.

Таким образом, полученные результаты показывают, что поглощение палладия из хлоридных растворов на АУ происходит либо посредством восстановления до металлического состояния или в результате специфической адсорбции хлоридных комплексов. На ОУ процесс ограничивается образованием поверхностных комплексов. В аммиачных растворах возможен только катионный обмен.

Активность нанесенных палладиевых катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена

На основании предварительных опытов установлено, что все используемые в работе углеродные носители не проявляли каталитической активности в реакции гидрирования ФА. Варьирование условий проведения реакций (1) на пробных образцах катализаторов показало также следующее.

При изменении исходной концентрации ФА в растворе от 2 до 20 г/л скорость процесса (1) остается постоянной вплоть до высокой степени превращения ФА, причем скорости гидрирования тройных и двойных связей примерно одинаковы. При изменении парциального давления водорода в системе от 0,025 до 0,10 МПа с его увеличением скорость гидрирования ФА возрастает почти линейно. При разной температуре (25, 35 и 45 °С) энергия активации (E_A) процесса (1) составляет 30–40 кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют, что в среде неводного растворителя реакция (1) имеет нулевой порядок по ФА и первый – по давлению водорода. При этом отсутствует торможение процесса, связанное с адсорбцией на катализаторе продуктов реакции. Таким образом, в приближении, удобном для практических целей, скорость гидрирования ФА может достаточно полно характеризовать каталитические свойства Pd/C-композиций и служить критерием оценки их активности. Исходя из этого, все дальнейшие эксперименты проводили при 25 °С и давлении водорода 0,1 МПа.

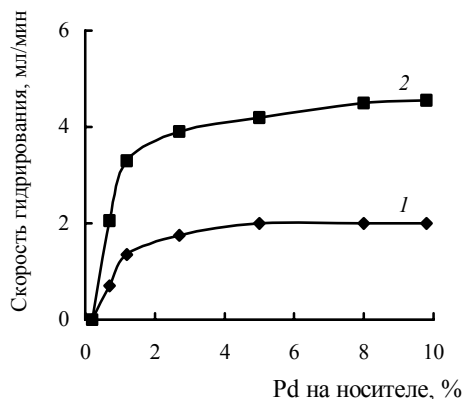


Рис.3. Зависимость скорости гидрирования ФА от содержания палладия на катализаторе: носитель 1 – СКН-3, 2 – СКН-4

Далее с использованием закономерностей кинетики модельной реакции (1) было изучено влияние особенности приготовления нанесенных Pd/C-систем на их каталитическую активность.

Зависимость скорости гидрирования ФА от содержания активной фазы в Pd/C-катализаторе приведена на рис. 3, из которого следует, что наблюдается почти линейная зависимость между скоростью гидрирования ФА и содержанием палладия на катализаторе, что соответствует постоянной удельной активности последнего. В области более высоких степеней заполнения поверхности ($\geq 2\%$) активность катализатора практически не изменяется.

Изучено влияние природы углеродного носителя (синтетических и технических АУ) на активность Pd/C-контактов в реакции гидрирования ФА (табл. 2). Сопоставление этих данных показало, что катализаторы, приготовленные на основе синтетических АУ, обладают более высокой активностью по сравнению с образцами, приготовленными на основе технических АУ. При этом из синтетических АУ лучшие показатели были у угля СКН, из технических – у БАУ.

Таблица 2. Влияние углеродного носителя на активность Pd/C-катализаторов в реакции гидрирования ФА (при массе катализатора 0,25 г)

Носитель	Содержание активной фазы, %	Скорость гидрирования ФА	
		мл/мин	мл/(мин · г Pd)
АГ-3	5	0,89	71,2
БАУ	2	1,33	266,7
СКН-3М	5	2,7	88,4
СКНП-2	7	3,5	97,1

Из практики приготовления нанесенных катализаторов известно, что предварительная обработка АУ различными растворителями влияет на свойства и активность получаемых катализаторов. Для этого перед нанесением палладия АУ смачивали водой, этанолом или ацетоном, после чего формировали на них каталитически активную фазу. В табл. 3 представлены данные по активности нанесенных катализаторов в реакции гидрирования ФА.

Таблица 3. Влияние обработки АУ полярными растворителя на скорость гидрирования ФА

Растворитель	Масса катализатора	Содержание активной фазы, %	Скорость гидрирования ФА	
			мл/мин	мл/(мин · г Pd)
Вода	1,0	0,5	0,02	4,0
Этанол	1,0	0,5	0,057	11,4
Ацетон	0,5	1,0	0,65	131,0

Как видно из табл. 3, при обработке исходного АУ водой получают образцы катализатора с низкой активностью. Обработка АУ полярными растворителями

(спирт, ацетон) приводит к увеличению каталитической активности, причем наиболее эффективен ацетон. Причина заключается в придании поверхности АУ гидрофильных свойств при пропитке и смачивании, что обеспечивает лучшее проникновение раствора с солью палладия в мезо- и микропоры угля, при этом получают катализаторы с более высокой дисперсностью частиц палладия на поверхности носителя.

Решающее влияние на активность катализатора оказывает химическое состояние палладия в нанесенных катализаторах гидрирования ФА. Из данных табл. 4 видно, что наибольшую активность проявляют образцы катализаторов, приготовленные на основе АУ СКН в “благоприятных” для восстановительной сорбции палладия условиях. Образцы контактов, приготовленные на основе углей СКС и СКН из сильноокислых растворов, также недостаточно активны в реакции (1); они показывают низкую скорость гидрирования ФА. Судя по энергии связи, палладий на них находится преимущественно в виде поверхностного π -комплекса и лишь небольшая часть – в виде металла.

Таблица 4. Влияние условий приготовления Pd/C-катализаторов на кинетику гидрирования ФА

Носитель	Условия сорбции палладия	Энергия связи Pd 3d (5/2) в образце Кт, эВ	Содержание активной фазы, %	Размер частиц Pd, нм	Скорость гидрирования ФА, мл/мин
СКН ₀	0,1 н HCl	338,4	2	–	0
СНК		337,5–337,9			
СКС	2 н HCl	слабая полоса при 335,8	2	–	0,2
СКН-3М	0,1 н HCl	335,7 и 337,0	1	2,7	4,5
СКНП-2	0,05 н HCl	335,7 и 337,0	1	3,5	1,3

Образцы катализаторов, приготовленные на основе ОУ СКН₀, не активны в реакции гидрирования, так как не содержат металлического палладия. Данные РФЭС свидетельствуют, что на ОУ палладий находится в виде аниона $[PdCl_4]^{2-}$ или в форме PdCl₂.

Образцы углей с адсорбированным аммиачным комплексом палладия каталитически не активны в реакции гидрирования ФА. Вместе с тем следует подчеркнуть, что последующая термическая обработка всех неактивных образцов в восстановительной атмосфере приводит к появлению заметной каталитической активности.

Заключение

Показано, что восстановительная сорбция является простым и удобным методом приготовления нанесенных на АУ катализаторов гидрирования из благородных металлов, в частности палладия.

Отличительной чертой метода ВС являются его электрохимическая природа и возможность формиро-

вания металлической фазы катализаторов непосредственно в процессе сорбции ионов палладия из раствора при обычной температуре.

Показано преимущество использования синтетических АУ сферической грануляции как эффективных носителей для приготовления палладий-углеродных катализаторов по сравнению с техническими углями, обусловленное высокой восстановительной способностью, развитой пористой структурой, химической стойкостью и прочностными характеристиками синтетических углей.

Химическое состояние палладия в нанесенных катализаторах оказывает решающее влияние на их активность в реакциях жидкофазного гидрирования, причем для гидрирования ФА каталитически активной фазой является металлический палладий.

На активность получаемых методом восстановительной сорбции катализаторов существенно влияет предварительная обработка поверхности носителей полярными органическими растворителями, повышающими гидрофильные свойства АУ и обеспечивающими распределение металла на большую долю поверхности мезо- и микропор.

Поскольку уже при содержании металлического палладия ($\approx 1\%$ массы) достигается предельная активность Pd/C-контактов, это позволяет определить ниж-

нюю границу количества вводимого в носитель металла и таким образом минимизировать его расход.

Литература

1. Стайлз Э.Б., *Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика*, Москва, Химия, 1991.
2. Симонов П.А., Семиколонов В.А., Лихолобов В.А. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1988, (12), 2719.
3. Симонов П.А. и др. *Там же*.
4. Семиколонов В.А., *Успехи химии*, 1992, **61** (2), 320–331.
5. Николаев В.Г., Стрелко В.В., *Гемосорбция на активированных углях*, Киев, Наук. думка, 1979.
6. Андерсон Дж., *Структура металлических катализаторов*, Москва, Мир, 1978.
7. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др., *Укр. хим. журн.*, 1995, **61** (6), 307–309.
8. Reznik G., Tarasenko Yu., Bagreev A., Yevtushenko N., *Proc. Carbon-92*, 1992.
9. Tarasenko Yu., Bagreev A., Lysenko A., Strelko V., *Proc. Carbon-94, Granada*, 1984.

Поступила в редакцию 4 декабря 2001 г.

Синтез та дослідження нанесених на синтетичне активоване вугілля паладієвих катализаторів гідрювання

Ю.О. Тарасенко, І.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, А.О. Лисенко

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03680 Київ 164, вул. Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua*

Газоволюмометричним методом досліджена каталітична активність нанесених на активні вуглецеві сорбенти паладієвих катализаторів у модельній реакції гідрювання фенолацетилену. Встановлено, що найбільш високу каталітичну активність мають Pd/C-композиції, які містять металічну фазу відновленого паладію. Максимальна активність вказаних катализаторів досягається при вмісті металічного паладію $\approx 1\%$ маси зразку.

Synthesis and studying of Palladium Supported Catalysts on synthetic Active Carbon for reactions of hydrogenation

Y.A. Tarasenko, I.P. Gerasimuk, V.F. Lapko, A.A. Lysenko

*Institute of Sorption and Problem Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine,
13, Gen. Naumov Str., Kiev, 03680, Ukraine, E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua*

Catalytic activity of Palladium Supported Catalysts on Active Carbons in model reaction of phenylacetylene hydrogenation has been investigated by gas-volumetric method. Pd/C-compositions containing metal phase of reduced Palladium have been shown to have the highest catalytic activity. The highest catalytic activity of the above mentioned catalysts has been achieved at metal Palladium content of about 1% of sample mass.

Альтернативные методы определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов

В.П. Киселев, Ю.В. Киселев

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

Исследуется возможность определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов методами, альтернативными традиционному. Дано описание основных альтернативных методов оценки детонационной стойкости бензинов, используемых за рубежом. Приводятся результаты поиска корреляции октанового числа бензинов с физическими параметрами антидетонационных присадок. Описан метод определения октанового числа бензинов по измеренным параметрам реакции холоднотопливного окисления в потоке воздуха. Дана функциональная схема установки для создания реакции холоднотопливного окисления топливовоздушной смеси и измерения параметров реакции, а также приведены результаты использования ее для измерения октанового числа бензинов и их компонентов.

Традиционный подход определения детонационной стойкости бензина состоит в использовании моторных установок. Кроме механических сложностей они громоздки, требуют отдельное помещение, специально оборудованное бетонным фундаментом, водопроводом и вентиляцией. Для прогрева моторной установки необходимы большие затраты энергии и времени, для измерения – значительное количество бензина и дорогостоящих реактивов, для эксплуатации требуется минимум два специалиста – механик и химик.

Попытки заменить моторные установки более простыми, надежными, обеспечивающими большую оперативность в работе, начались еще в 70-х годах прошлого столетия и не прекращаются до сих пор.

Альтернативные методы

Оценка детонационной стойкости по давлению газов, возникающих в реакторе при самовоспламенении бензинов – метод “МОНЕРЕКС”. В статье [1] опубликованы материалы по созданию и внедрению метода непрерывного контроля октанового числа составных бензинов при их производстве. В ней, в частности, говорится о том, что моторные установки кроме механических капризов и сложностей, приводящих к необходимости частого обслуживания, имеют существенный недостаток – детонация в них вызывается искусственно, путем расхолаживания двигателя. Различие в детонации топлив с одинаковым октановым числом, но с разным углеводородным составом заметно даже на слух и хорошо видно на приведенных в статье осциллограммах.

Этого было достаточно, чтобы отказаться от использования двигателя для создания прибора непрерывной оценки октанового числа бензинов при их производстве. Исследователи предположили, что в ходе реакции окисления топлива должен быть один или больше параметров, предшествующих детонации, которые могут быть коррелированы с детонацией, возникающей в двигателе, но в более умеренных усло-

виях. Такой параметр был найден. Оказалось, что давление, возникающее в нагретом реакторе, пропорционально октановому числу бензинов. Эта зависимость изображена на рис. 1.

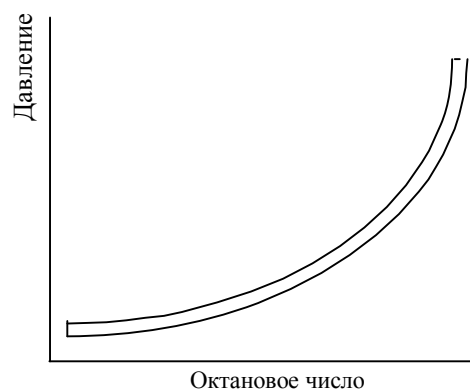


Рис. 1. Качественная характеристика зависимости давления газов в реакторе от октанового числа сжигаемого бензина

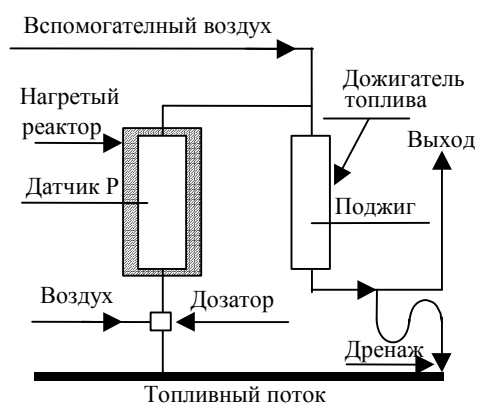


Рис. 2. Структурная схема устройства для непрерывного определения октанового числа по методу “МОНЕРЕКС”

Температуру, при которой велся эксперимент, авторы точно не указывают, однако отмечают, что при

ней воспламенение бензина не происходит. Можно предположить, что это, пользуясь современной терминологией, температура холодного пламенного окисления бензинов. Структурная схема описанного устройства изображена на рис. 2.

Устройство работает следующим образом. Исследуемое топливо с помощью дозатора ответвляется от общего потока и, смешавшись с воздухом, поступает в реактор, который нагрет до температуры, предшествующей возгоранию бензина.

Поступившее в реактор топливо расширяется и создает давление, которое, как считают авторы, пропорционально октановому числу бензина. Давление реакции фиксируется датчиком давления. Если при этом температура реактора остается постоянной, то датчик давления вырабатывает сигнал, пропорциональный октановому числу исследуемого топлива.

На рис. 3 представлена гистограмма отклонения результатов измерения октанового числа. Видно, что в 60 % случаев отклонение измеренного значения октанового числа бензинов не превышает $\pm 0,1$ октановой единицы (о. е.). В 20 % случаев ошибка не превышает $\pm 0,4$ о. е. В то время как минимальное отклонение результатов измерения октанового числа с помощью моторной установки составляет не менее 0,37 о. е.

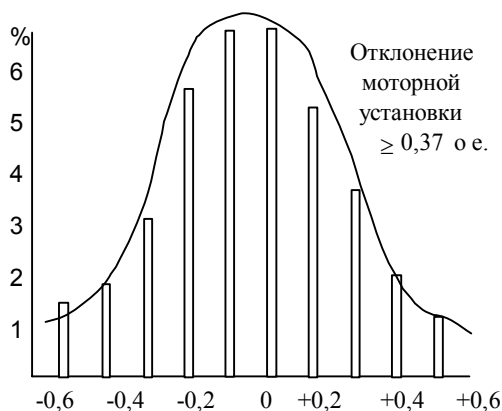


Рис. 3. Гистограмма отклонения результатов измерения октанового числа на установке «МОНЕРЕКС» и на моторной установке

В заключение авторы приводят последний довод в пользу отказа от использования моторной установки. Их устройство эксплуатировалось непрерывно в течение полугода. Такой результат, естественно, невозможно получить на механической моторной установке. Учитывая перспективы развития электронной техники, авторы утверждают, что устройство, работающее по методу «МОНЕРЕКС», в эксплуатации на много порядков превзойдет существующие моторные установки.

Оценка детонационной стойкости по характеристике самовоспламенения бензина. В институте нефти в Великобритании изучалась [2] возможность опреде-

ления антидетонационных свойств по характеристике воспламенения капле бензина. Установлено, что температура самовоспламенения капле топлива при постоянном времени задержки воспламенения, или величина задержки воспламенения капле топлива при постоянной температуре, практически линейно зависит от октанового числа бензинов в интервале 82–90 о. е.

Оценка детонационной стойкости по диэлектрической проницаемости бензинов. Развитие рыночных отношений в независимой Украине не могло не сказаться на рынке бензинов. И если получение высокооктановых бензинов на нефтеперерабатывающих заводах ведется в основном по традиционным, хорошо отработанным технологиям, то на частных предприятиях для повышения октанового числа бензинов, как правило, используют антидетонационные присадки неясного происхождения, что не всегда позволяет получить желаемое повышение октанового числа не без ущерба сбалансированности рецептуры.

Существующий рынок ищет простые, надежные способы и приборы для измерения октанового числа бензинов. Многие исследователи пошли по пути поиска различного рода зависимостей октанового числа от электрических параметров, например, от диэлектрической проницаемости и проводимости бензинов [3, 4].

Современный уровень развития электроники позволяет сравнительно просто измерить относительную и комплексную диэлектрическую проницаемость бензинов и их компонентов. Естественно, перспектива создания простых, дешевых, удобных в эксплуатации, портативных электронных тестеров заманчива. Однако сравнительная оценка комплексных диэлектрических проницаемостей компонентов, обеспечивающих повышение детонационной стойкости бензинов, говорит о том, что бензины разного происхождения обязательно будут отличаться как относительными диэлектрическими проницаемостями, так и собственными проводимостями. Физические параметры различных антидетонационных присадок (собранные из справочных источников) сведены нами в таблицу. Из сравнения диэлектрических проницаемостей компонентов (см., например, толуол и МТБЭ и тем более толуол и метанол) видно, что не может идти речи ни о какой корреляции октанового числа товарных бензинов с их диэлектрической проницаемостью. Можно говорить об использовании зависимости диэлектрической проницаемости бензинов от октанового числа при смешивании бензинов и конкретных компонентов, повышающих октановое число. Наиболее серьезный недостаток этого способа — зависимость диэлектрической проницаемости от температуры — можно устранить программным путем. Такое предложение исходило из нашего Института, но поддержки на Кременчугском и Дрогобычском нефтеперерабатывающих заводах не нашло.

Метод холоднотемпературного окисления бензинов. Горение бензина как процесс окисления сопровождается выделением большого количества тепла за короткое время. Удобно разделить его на два этапа: воспламенения, или холоднотемпературного окисления, и горения. Последний может протекать с детонацией или нормально. При нормальном сгорании скорость распространения фронта пламени во всем объеме цилиндра двигателя составляет 20–40 м/с, а при детонационном она достигает 1500–2000 м/с. Очевидно, что искать параметры, характеризующие детонационную стойкость, во время детонации нецелесообразно, хотя бы по причине их быстротечности. Искать характеристические параметры в момент нормального сгорания бензина затруднительно в силу его высокотемпературного характера. Со многих точек зрения наиболее целесообразно использовать параметры этапа воспламенения рабочей смеси ввиду их облегченного температурного режима и невысокой скорости течения реакции.

В различных источниках разные авторы по-разному оценивают температуру холоднотемпературного окисления углеводородного сырья [5, 6]. Ее значение колеблется от 300 до 450 °С и во многом зависит от конструкции реактора. Скорость протекания реакции может изменяться от нескольких секунд до нескольких десятков секунд и также зависит от конструкции реактора и состава топливоздушного смеси.

Для проведения исследований была разработана установка, позволяющая изучать процесс протекания реакции холоднотемпературного окисления в реальном масштабе времени [7]. Структурная схема установки представлена на рис. 4:

– аналитический блок состоит из реактора холоднотемпературного окисления, устройства измерения параметров окислительного процесса, элементов контроля

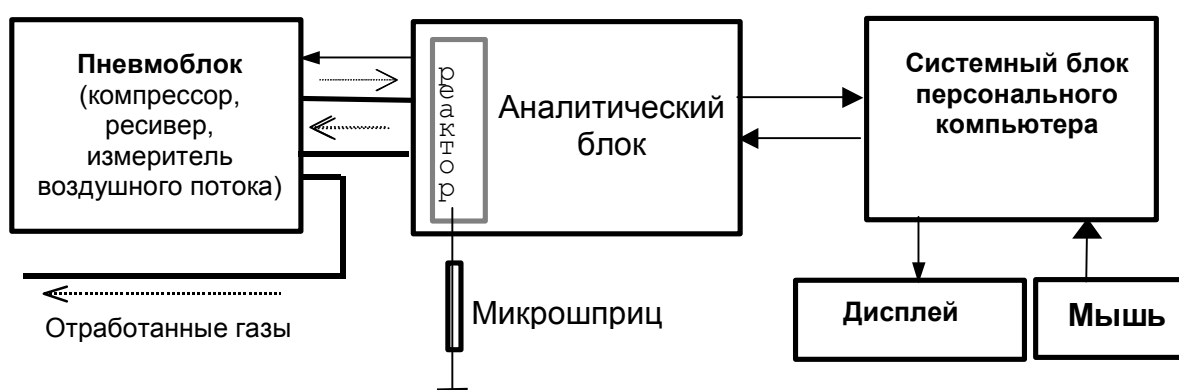
состояния реактора и регулировки скорости потока воздуха;

– персональный компьютер обеспечивает необходимую последовательность действий оператора, прием, преобразование и математическую обработку сигнала от аналитического блока, отображение на дисплее текущей информации о состоянии прибора и результатов измерения;

– пневмоблок (компрессор, ресивер и пенимый измеритель скорости потока воздуха) служит для создания стабильного воздушного потока через реактор, обеспечивающего качественное протекание реакции холоднотемпературного окисления бензинов.

Установка работает следующим образом. После включения реактор нагревается до температуры возникновения реакции холоднотемпературного окисления бензинов, в дальнейшем она поддерживается в нем автоматически. С помощью компрессора, системы стабилизации и регулирования в реакторе создается высокостабильный поток воздуха, необходимый для поддержания реакции холоднотемпературного окисления бензинов.

Исследуемый бензин или контрольное топливо вводится в реактор с помощью микрошприца, через инжектор. Смешавшись с потоком воздуха, топливо нагревается до температуры реактора, что инициирует его холоднотемпературное окисление. Реакция сопровождается выделением тепла. Датчик температуры, расположенный в реакторе, преобразует тепловое воздействие в электрический сигнал. Сигнал датчика поступает для дальнейшей обработки в аналогоцифровой преобразователь и в преобразованном виде – в персональный компьютер.



← Электрические соединения;
 — Пневматические соединения;
 <----- Указание направления потока.

Рис. 4. Структурная схема установки, позволяющей исследовать реакцию холоднотемпературного окисления бензинов и их компоненты

Сравнительная характеристика физических параметров наиболее распространенных антидетонационных присадок.

Параметр вещества	N-Гептан	Изооктан	Октан	Бензол	Толуол	Метанол	Этанол	МТБЭ	
Относительная молекулярная масса(M)	100,21	114,23	114,23	78,12	92,14	32,04	46,07	88,1	
Относительная плотность (d)	0,68 ²⁰ ₄	0,69 ²⁰ ₄	0,703 ²⁰ ₄	0,879 ²⁰ ₄	0,867 ²⁰ ₄	0,793 ²⁰ ₄	0,789 ²⁰ ₄	0,741 ²⁰ ₄	
Показатель преломления (n)	1,39 ²⁰	1,39 ²⁰	1,397 ²⁰	1,50 ²⁰	1497 ²⁰	1,33 ²⁰	1,36 ²⁰	1,37 ²⁰	
Температура плавления (tпл)	-90,61	-107,4	-56,795	5,533	-95	-97,88	-114,15	-108,6	
Температура кипения (tкип)	98,427	99,24	125,665	80,103	110,626	64,509	78,39	55,2	
Критическая температура (tкр)	267	–	296,2	289,41	320,4	239,4	243	497,1	
Критическое давление (p)	2,72	–	2,5	4,92	4,22	8,02	6,38	3,43	
Удельная теплоемкость при постоянном давлении (с _p)	0,14	–	1,65 ²⁵	1,73 ^{21.8}	1,69 ²⁰	2,38	–	–	
Стандартная молярная теплоемкость при постоянном давлении (С ^о _p)	224,7	164,8	254	81,6	156,1	81,6	113,0	213,5	
Стандартная молярная энтальпия образования (ΔН ^о)	-198,1	-224,68	-208,45	-82,93	–	-238,57	-277,63	-322,7	
Молярная энтальпия испарения (ΔНисп)	36,55 ²⁵	35,05 ²⁵	41,48 ²⁵	33,85 ²⁵	37,99 ²⁵	38,45 ²⁰	42,3 ²⁰	28,39 ²⁰	
Молярная энтальпия плавления (ΔНпл)	14,16	–	20,65	9,95	6,62	3,18	5,02	–	
Молярная теплота сгорания при постоянном давлении (Q _p), кДж/моль	4811,2	5456,1	5450,5	3273,1	3908,7	715,0	1370,7	3350,3	
Диэлектрическая проницаемость (ε)	1,924 ²⁰	–	1,948 ²⁰	2,28 ²⁵	2,379 ²⁵	40 ²⁰	25,00 ²⁰	4,5	
Динамическая вязкость (η)	0,390 ²⁵	–	0,542 ²⁰	0,600 ²⁵	0,590 ²⁰	0,547 ²⁵	1,2 ²⁰	1,37 ²⁰	
Поверхностное натяжение (σ)	20,85 ¹⁵	–	21,80 ²⁰	28,88 ²⁵	28,5 ²⁰	22,61 ²⁰	22,75 ²⁰	19,4 ²⁰	
Октановое число (о.е.)	моторный метод	0,0	100	–	111,6	102,1	94	92	110
	исследовательский метод	0,0	100	–	113,0	115,7	111	108	125
Предельно допустимая норма в бензине*	–**	–	–	≤ 10 %	≤ 15 %	3 %	5 %	10 %	

*В разных источниках данные значительно различаются. ** Данные не найдены.

Исследования показали, что если в реактор, нагретый до температуры t_0 ($^{\circ}\text{C}$), при которой возникает реакция холодного окисления, ввести топливовоздушную смесь, температура реактора будет изменяться так, как показано на рис. 5. В общем случае можно предположить следующее. При попадании смеси паров топлива с воздухом в реактор температура внутри него вначале несколько понизится, поскольку часть энергии пойдет на нагрев смеси, до температуры возникновения реакции окисления.

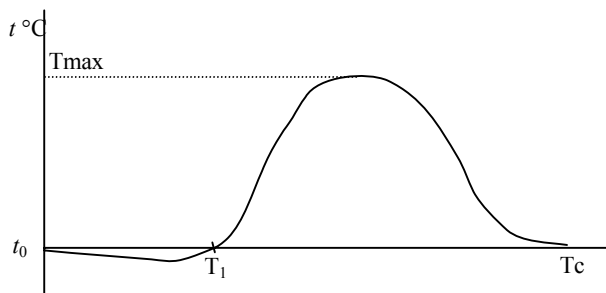


Рис. 5. Изменение во времени (T_c) температуры протекания реакции (t°) холодного окисления дозы топливовоздушной смеси в реакторе, нагретом до температуры, инициирующей ее (t_0°)

Система автоматического слежения за температурой внутри реактора включится и через некоторое время компенсирует потерю тепловой энергии в реакторе (рис. 5, момент T_1). После чего, собственно, и наступает реакция холодного окисления, которая сопровождается выделением тепла и большого количества газообразных веществ. Для более наглядного представления реакции холодного окисления и понимания ее физической сущности удобно провести аналогию со спичкой, которая не вспыхнула ярко и быстро, а только задымилась, так и не загоревшись, после того, как ею чиркнули по коробку.

Как видно, ход реакции может быть проанализирован традиционными методами математического анализа. Качество анализа при этом будет определяться количеством сопоставляемых параметров и, естественно, точностью их измерения.

В качестве примера рассмотрим ход реакций холодного окисления нескольких эталонных топлив, составленных из изооктана и нормального гептана.

На рис. 6 приведено несколько характерных кривых, иллюстрирующих зависимость реакции холодного окисления дозы топлива в потоке воздуха. Каждая кривая отображает ход реакции окисления топлива с определенным октановым числом. Сопоставляя полученные кривые, видим, что каждая зависимость характеризуется своим максимальным значением напряжения на выходе термодатчика. При этом

максимальное значение напряжения сигнала, соответствующее максимальному значению температуры реакции окисления, принадлежит топливу с минимальным октановым числом. Характерно, равномерное снижение максимума амплитуды кривых с повышением октанового числа контрольных топлив. Очевидно, что этот параметр достаточно точно характеризует детонационную стойкость топлив. Аналогичные кривые получены для бензинов и их компонентов. Разработанная программа для ПЭВМ позволяет непосредственно преобразовывать значение максимума сигнала в значение октанового числа.

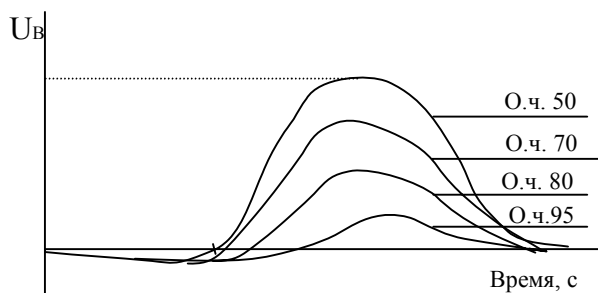


Рис. 6. Зависимость сигнала (U_b), получаемого с выхода термодатчика от времени (T , c) для случаев холодного окисления контрольных топлив с различными октановыми числами

Определение октанового числа бензинов по одному и единственному параметру реакции холодного окисления есть ни что иное, как решение задачи в первом приближении. Однако такое решение вполне обеспечивает измерение октанового числа с точностью до половины октановой единицы, чего и требуют Стандарты Украины и России. Измерения детонационной стойкости товарных бензинов, проведенные в Институте, показали, что такой подход справедлив только для топлив, изготовленных в соответствии с ГОСТ 2084-77, ТУ 38.001165-87 и ТУ У 001149943.601-98. Ошибка измерения при этом не превышала половины октановой единицы. Следует заметить, что при рутинных измерениях детонационной стойкости товарных бензинов встречаются случаи несовпадения результатов измерений с помощью моторной установки и путем измерения амплитуды реакции холодного окисления. Однако эти случаи относятся к бензинам, изготовленным по частным технологиям, и, следовательно, являются исключением из правил.

Результаты и их обсуждение

До настоящего времени определение октанового числа бензинов осуществляется моторным и исследовательскими методами на моторных установках. При этом сущность измерения сводится к сравнению мощностных характеристик двигателя внутреннего сгорания, выведенного на стандартный режим работы при поступлении в качестве горючего калибровочной сме-

си химических реактивов или реальных бензинов. Моторный и исследовательский методы приняты в качестве стандартных, а моторные установки – арбитражных практически во всех странах мира, несмотря на их сложность, громоздкость, нерентабельность и малую эффективность.

Альтернативные методы определения октанового числа бензинов и компонентов давно привлекают внимание исследователей, однако реального широкого практического воплощения не имеют. Исследования американских специалистов закончились созданием установки для непрерывного измерения октанового числа составных бензинов. Эта установка [1] проработала год на узле смешивания в 1969 г. Исследования английских специалистов [2] имели ограничения и могли применяться в узком диапазоне октановых чисел. К сожалению, дальнейшая судьба этих разработок нам не известна. Однако известно, что попытка создать аналогичное устройство предпринималась в Институте технической теплофизики НАН Украины в 1993–1995 г. Насколько известно авторам, практического воплощения она не имела.

Методы определения октанового числа, использующие существующую взаимозависимость детонационной стойкости и комплексной диэлектрической проницаемости бензинов, имеют существенные ограничения. При оценке детонационной стойкости бензинов, включающих в себя разные компоненты, повышающие октановое число, корреляция отсутствует. По мнению авторов, эти методы не могут использоваться для измерения октанового числа товарных бензинов.

В статье авторы не касаются таких двух альтернативных методов оценки детонационной стойкости топлив, как хроматографический и метод, основанный на поглощении бензинами составляющих спектра инфракрасного излучения. Оба этих метода относятся к классу расчетных, имеют известные ограничения и скорее пригодны для изучения состава бензинов, чем для определения его детонационной стойкости при рутинных измерениях.

Таким образом, метод холоднопламенного окисления бензинов имеет наибольшие перспективы стать инструментом для определения детонационной стойкости топлив. К такому выводу авторы пришли после того, как создали лабораторную установку для изучения протекания реакции холоднопламенного окисле-

ния бензинов и их компонентов. Разработанная исследовательская установка свободно размещается на рабочем столе, не требует никаких специфических условий. Время одного измерения не превышает 30 с время готовности к следующему измерению – не более 2 мин. Изучение зависимости параметров реакции от условий ее протекания даст возможность отобрать те из них, которые наилучшим образом будут характеризовать детонационную стойкость бензинов. В то же время наличие установки позволяет быстро определять октановое число моторных топлив и исследовать влияние различных присадок на детонационную стойкость бензинов. На данном этапе разработанная установка имеет две программы. Первая позволяет работать в диапазоне октановых чисел от 50 до 100 о. е. Ее удобно использовать при составлении бензинов и исследовании влияния тех или иных присадок на повышение детонационной стойкости исходных бензинов. Вторая удобна для измерений детонационной стойкости товарных бензинов при рутинных измерениях качества товарных нефтепродуктов.

Литература

1. Goodger E.M., Valvade A.P., *Droplet Ignition as an Indicator of Combustion Knock. Inst. of Petroleum*, IP 80-002, 8.
2. Finske E.R. and Jonston W.C., *OIL and GAS JOURNAL*, 1969, **67** (16), 77.
3. Бобрович Б.Б., *Химия автолюбителям*, Москва, Химия, 1992.
4. Белов Е.М., Луценко В.И., Кабанов В.О. и др., *Нафт. і газ. пром-сть*, 2000 (6).
5. Забрянский Е.И., Зарубин А.П., *Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив*. Москва, Ленинград, Химия, 1965.
6. Льюис Б., Эльбе Г., *Горение, пламена и взрывы в газах*, Москва, Мир, 1968.
7. Киселев В.П., *Украина. Патент на изобретение*. 17274A G01 N25/00 1997.

Поступила в редакцию 12 ноября 2001 г.

Альтернативні методи визначення детонаційної стійкості бензинів та їх компонентів

В.П. Кисельов, Ю.В. Кисельов

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

Досліджується можливість визначення детонаційної стійкості бензинів та їх компонентів методами, альтернативними традиційним. Наведено опис основних альтернативних методів оцінки детонаційної стійкості бензинів, що використовуються за кордоном. Надаються результати пошуку кореляції октанового числа бензинів з фізичними параметрами антидетонаційних присадок. Описано метод визначення октанового числа бензинів за отриманнями параметрами реакції холоднополум'яного окиснення в потоці повітря. Наведено функціональну схему пристрою для створення реакції холоднополум'яного окиснення паливоповітряної суміші та вимірювання параметрів реакції, а також результати використання її для вимірювання октанового числа бензинів та їх компонентів.

Some Alternative Methods of Determining the Antiknock Value of Petrols and their Components

V.P. Kyselov, Yu. V. Kyselov

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

The possibility of determining antiknock value of petrol and their components has been investigated using techniques alternative to traditional ones. The basic alternative techniques of assessing petrol antiknock value used worldwide have been described. The results of search for correlating petrol octane number with antiknock additives parameters have been presented. The technique of determining petrol octane number through the cold-flame oxidation reaction parameters measured in the air flow has been discussed. The functional diagram of a device for initiating a fuel-air mixture cold-flame oxidation reaction and for measuring the reaction parameters has been given. The results of measuring octane number of petrol and its components using the device developed have been stated.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР “ПЛЮС РАДИО”

приступає к производству рентгенофлуоресцентных анализаторов АС-1м для определения содержания серы и хлора в нефти и нефтепродуктах, резинах, хлорпарафинах и в воде

Повышена чувствительность и точность измерений. Прибор оснащен двухступенчатой схемой стабилизации питающих напряжений, фильтром импульсных помех питающей сети, усовершенствованной программой обработки результатов измерения, самодозирующимися кюветами, обеспечивающими точный и быстрый отбор объема пробы. Прибор представляет собой выпускавшийся ранее анализатор АС-1, снабженный аналого-цифровым преобразователем и ПЭВМ. Такая комплектация прибора позволила применить программы измерения с накоплением информации, свободного выбора времени измерения и калибровочных растворов. Каждый прибор проходит аттестацию в Украинском Центре стандартизации и метрологии на соответствие требованиям ГОСТ Р 50442-92.

Основные характеристики прибора:

- метод анализа – рентгенофлуоресцентный;
- пределы измерения – мас. доли 0,01–5,0 %;
- абсолютная погрешность измерения по диапазону составляет $\pm 0,005 \dots \pm 0,1 \%$;
- время анализа – не более 60 с;
- время подготовки прибора к работе – не более 30 мин;
- время непрерывной работы – 8 ч;
- масса - 7 кг.

Тел./факс 559-71-30.

Фотокаталитическая окислительная деструкция полимерных пленок, наполненных чистым и модифицированным диоксидом титана

Н.Д. Коновалова, В.Н. Мищенко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua*

Процесс окислительной фотодеструкции полимерных пленок, содержащих функциональные группы и наполненных фотокаталитически активными порошками модифицированного TiO_2 , может тормозиться адсорбцией полиеновых соединений, образующихся при деструкции полимеров на неоптимально кислотных поверхностях наполнителей.

Широкое использование упаковочных материалов из тонких полимерных пленок ставит острую экологическую проблему их утилизации [1]. Сбор и вторичная переработка таких пленок признается практически неэффективной и экономически нецелесообразной. Поэтому в борьбе за “зеленую” упаковку предлагается использовать био- или фото-саморазрушающиеся под воздействием микроорганизмов или атмосферных факторов полимерные композиции [1]. Биоразложение наполненных крахмалом полимерных пленок приводит лишь к их диспергированию, в то время как каталитическое фотоокисление полимеров, наполненных порошками полупроводниковых оксидов, может проходить до CO_2 и H_2O [2]. Среди полупроводников наиболее часто используется диоксид титана, как непрозрачный пигмент он внедряется в различные полимерные композиции, способствуя их цветности и газопроницаемости. TiO_2 , модифицированный медью или серебром, придает пленкам также свойства бактерицидности [3]. Платинирование диоксида титана формирует лучший фотокатализатор очистки воды от органических примесей [4].

В работе [5] ультрадисперсные частицы TiO_2 (анатаз) были исследованы в процессе фотокаталитической деструкции полипропиленовой пленки. Показано, что ее фотоокисление на воздухе происходит в слоях, прилегающих к частицам TiO_2 , и сопровождается поглощением кислорода, образованием карбонильных групп и выделением CO_2 и CO . Аналогичный порошок TiO_2 и модифицированный добавками Ag и Pd был изучен [5] при фотоокислении двух модельных и наиболее широко применяемых пленок – полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ) как характерных представителей класса полиолефинов и хлорсодержащих полимеров, так как известно [6], что механизм фотодеструкции полимеров зависит от их химической структуры.

Известно, что фотокаталитические процессы относятся к классу окислительно-восстановительных [7], которые, согласно данным работы [8], иногда можно рассматривать как частный случай кислотно-основных

взаимодействий (когда обмен электронами между реагентами еще не сопровождается изменением их степени окисления). Вместе с тем любая каталитическая реакция стимулируется предварительной активацией или хемосорбцией реагирующих молекул на активных кислотных или основных центрах поверхности катализатора. Поэтому в этой работе также были измерены кислотно-основные свойства поверхности исследуемых наполнителей и сопоставлены с их наблюдаемой фотокаталитической активностью в процессе окислительной фотодеструкции полимерных композиций.

Ультрадисперсный диоксид титана анатазной формы получали окислительным пиролизом хлорида титана. Серебро и палладий (мас. доля 1 %) методом [9] наносили на фотоактивированную поверхность TiO_2 из водных растворов нитрата и хлорида соответственно и облучали светом ртутной лампы для восстановления металлов. Удельную поверхность образцов измеряли десорбцией аргона. Кислотно-основные свойства их поверхности определяли на хроматографической установке по адсорбции и программированной термодесорбции молекул-тестов – NH_3 и CO_2 , которые импульсно подавали на предварительно прогретую в гелии при 823 К и охлажденную в нем до 308 К поверхность образцов. Физически адсорбированные молекулы удаляли продувкой в гелии при температуре адсорбции. Термостимулированную десорбцию проводили с постоянной скоростью до температуры 823 К.

Пленки полимеров одинаковой толщины получали растворением их тонкодисперсных порошков в очищенном хлорбензоле при 353–363 К, нанесением горячего раствора с помощью ракеля на предметное стекло и испарением растворителя при 323–333 К до постоянной массы, так как наличие его следов может привести к увеличению деструкции полимера под действием УФ-облучения [6]. Аналогично формировали наполненные полимерные пленки, внося наполнитель в горячий раствор полимера. Для создания эффективно разрушающихся композиций выбирали максимальное соотношение наполнитель–полимер (1:10), выше кото-

рого становящуюся непрозрачной пленку невозможно было исследовать методом ИКС.

Окислительная деструкция композиций изучалась по результатам химической реакции полимера с кислородом воздуха, индуцированной фотокаталитическим действием введенного наполнителя, при облучении нефилтрованным светом ртутной лампы мощностью 1 кВт с расстояния 20 см. Образцы облучались в течение 100 ч. Степень их окислительной деструкции определялась по изменению интенсивности полосы поглощения карбонильных групп на ИК-спектрометре UR-20.

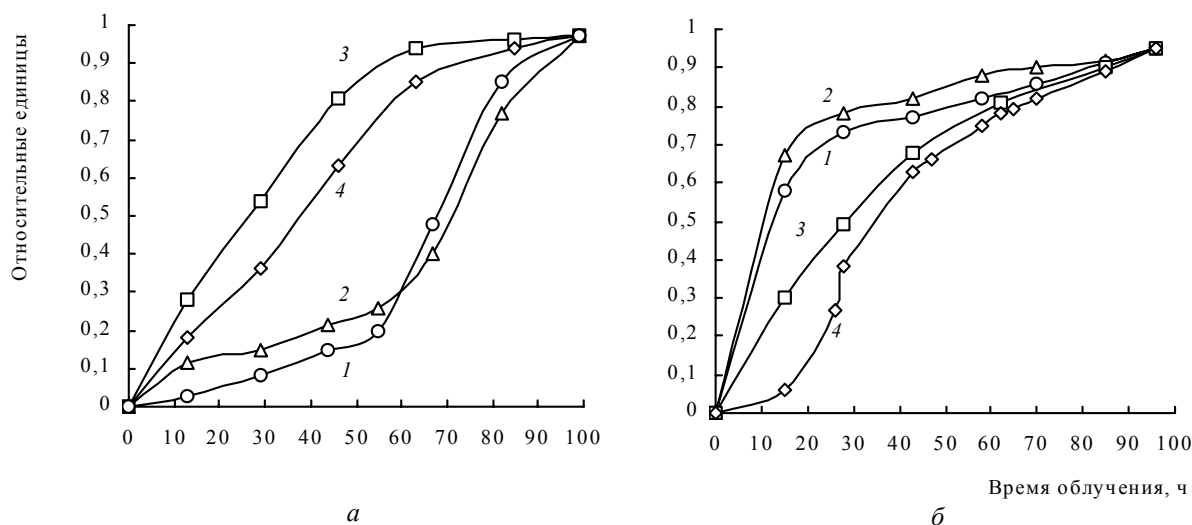
Полученные результаты для пленок на основе ПЭ и ПВХ предстали соответственно на рисунке. Видно, что в начальный период облучения (до 40 ч) чистый ПЭ разлагается значительно медленнее ПВХ. В дальнейшем ход зависимости содержания $>C=O$ групп меняется на противоположный. В обоих случаях введение TiO_2 в увеличивает концентрацию карбонильных групп на поверхности полимеров, а для ПВХ и скорость его деструкции. В процессе фотооблучения композиции, содержащие (Ag или Pd)/ TiO_2 , в зависимости от полимера проявляют совершенно разные свойства. Эти наполнители значительно увеличивают скорость разложения ПЭ, повышая концентрацию $>C=O$ групп на его поверхности, и в начальный период, уменьшая их содержание, значительно тормозят деструкцию ПВХ. Причем для Pd/ TiO_2 -ПВХ, также, как для TiO_2 -ПЭ и чистого ПЭ, наблюдается индукционный период в ходе процесса фотоокисления. Ag/ TiO_2 -ПВХ характеризуется монотонным ростом скорости разложения, а Ag/ TiO_2 -ПЭ – ее наибольшей величиной.

Насыщенные полиолефины в чистом виде не поглощают УФ-света [6]. Однако, так как реакции фотодеструкции протекают даже под действием света с

длиной волны > 300 нм, предполагают, что химическое действие УФ-излучения обусловлено наличием карбонильных групп, расположенных вдоль полимерной молекулы, образующихся в различных неконтролируемых реакциях при синтезе и переработке полимеров [6]. При УФ-облучении они легко переходят в возбужденное состояние и разрывают полимерную цепь в месте своего присоединения, образуя макрорадикалы, или вызывают внутримолекулярные процессы перегруппировки с образованием кислородсодержащих соединений и полиолефинов.

При действии на ПВХ УФ-излучения с $\lambda < 290$ нм происходит процесс дегидрохлорирования, на первой стадии которого при отщеплении от макромолекул радикалов водорода и хлора образуются полимерные радикалы [6]. Их взаимодействие с H и Cl с выделением HCl формирует в цепи полимера цепочки сопряженных двойных связей полиеновые структуры. Элиминирование HCl, давая выигрыш энергии сопряжения и уменьшая энергию активации последующих стадий дегидрохлорирования, ускоряет деструкцию ПВХ [10].

Таким образом, наблюдаемую большую скорость фотодеструкции ПВХ по сравнению с ПЭ и более высокую концентрацию карбонильных групп, возникающих на его поверхности, можно объяснить тем, что при фотооблучении ПВХ макрорадикалы образуются двумя независимыми путями. Предполагается [6], что их дальнейшее взаимодействие с кислородом дает перекисные радикалы, отрывающие водород от молекул полимера с образованием гидроперекисей и новых макрорадикалов. При облучении светом полимерные гидроперекиси распадаются на карбонильные и гидроксильные радикалы, продолжающие радикально индуцированный процесс разложения как полимера, так и гидроперекисей.



Относительное изменение интенсивности полосы поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах пленок ПЭ (а) и ПВХ (б) без наполнителя (1) и наполненных чистым (2) и модифицированным серебром (3) и палладием (4) высокодисперсным порошком диоксида титана в процессе их УФ-облучения на воздухе в течение 100 ч

Большую концентрацию карбонильных групп на поверхности ПЭ- TiO_2 и ПВХ- TiO_2 и, соответственно, большие скорости разрушения таких композиций по сравнению с чистым полимерами легко объяснить каталитическим действием TiO_2 . Из предложенной в обзоре [1] общей схемы влияния металлов и их оксидов на фотоокисление полимеров, можно заключить, что титан при степени окисления Ti^{4+} отщепляет электрон от молекул полимера или продуктов их окисления, способствуя образованию макрорадикалов и восстанавливаясь при этом до трехвалентного состояния. Ti^{3+} , в свою очередь, окисляясь до Ti^{4+} , вызывает разложение полимерных гидроперекисей на карбонильные радикалы и гидроксильные группы и хемосорбирует кислород из воздуха, образованные анион-радикалы которого продолжают окисление полимера.

При облучении чистой полимерной пленки деструкция происходит только в тонком поверхностном слое, количество выделившегося HCl также прямо пропорционально площади поверхности пленки [6]. Показано [5, 11], что свет с длиной волны 300–400 нм может проникать вглубь наполненного полимера. Такая длина отвечает энергии фотонов 3,0 эВ и практически совпадает с шириной запрещенной зоны диоксида титана. Поэтому при облучении TiO_2 возникают пары электрон–дырка (экситоны). Электроны захватываются Ti^{4+} с образованием ионов Ti^{3+} , а дырки ионами O^{2-} , вызывая десорбцию кислорода, при его малом внешнем давлении [11] или реагируют с гидроксильными группами OH , связанными с TiO_2 , образуя гидроксильные радикалы, продолжающие разрушение пленки изнутри [5]. Следовательно фотокаталитическое действие TiO_2 индуцирует и, как видно из рисунка, ускоряет деструкцию пленок.

Адсорбция и программированная термодесорбция NH_3 и CO_2 с поверхности титансодержащих оксидов

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Адсорбция, $\text{мл}/\text{м}^2 \cdot 10^3$				С/В
		А	В	С	CO_2	
TiO_2	45,5	79,6	33,9	45,7	3,5	1,35
Pd/TiO_2	35,1	99,8	13,2	86,6	8,9	6,56
Ag/TiO_2	36,6	98,6	18,2	80,4	5,1	4,42

Примечание. $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образцов; А – количество адсорбированного; В – обратимохемосорбированного и С-прочныхемосорбированного аммиака на единице поверхности образцов; С/В – соотношение между сильными и слабыми кислотными центрами.

В таблице приведены данные измерений кислотно-основных свойств поверхности исследуемых наполнителей, оцененных соответственно по количеству хемосорбированного NH_3 и CO_2 . Видно, что Ag/TiO_2 и Pd/TiO_2 характеризуются значительно большим, чем у TiO_2 , содержанием электронодонорных основных центров. Как показали предыдущие исследования [12], это

определяет их более высокую фотокаталитическую активность в реакциях окисления углеводородов. Действительно, как уже говорилось, эти системы разрушают ПЭ скорее, чем TiO_2 , но неожиданно тормозят процессы окисления ПВХ. Объяснение этому можно найти, анализируя кислотные характеристики образцов. Видно, что общее количество кислотных центров (величина А) и концентрация сильно кислотных центров (величина С) у Pd/TiO_2 и Ag/TiO_2 значительно выше, чем у TiO_2 . Образованные при дегидрохлорировании ПВХ полиеновые структуры проявляют, как и олефины, свойства слабых оснований [13] и поэтому могут прочно хемосорбироваться на сильнокислотных поверхностях катализаторов.

Фотодеструкция полимерных пленок тормозится их структурированием и сшиванием при пространственном соединении полимерных макрорадикалов между собой, что видно на рисунке по загибу кривых зависимостей интенсивность $>\text{C}=\text{O}$ групп – время облучения или по наличию на них индукционного периода. Взаимодействие прочныхемосорбированных на (Ag или Pd)/ TiO_2 полиеновых радикалах с другими макрорадикалами и может приводить к повышенной структурируемости наполненного ими ПВХ и к торможению процессов его фотоокисления. Отсутствие индукционного периода в ходе деструкции ПВХ- Ag/TiO_2 , характерного для ПВХ- Pd/TiO_2 , можно объяснить тем, что поверхность Ag/TiO_2 по сравнению с Pd/TiO_2 имеет, по-видимому, более оптимальное соотношение С/В (таблица) между сильно – С и слабо кислотными центрами – В. Большая концентрация умеренно кислых центров способствует менее прочной адсорбции полиеновых структур на его поверхности, а наличие сильнокислотных центров вызывает более легкую десорбцию кислых продуктов фотоокисления. Вместе с тем после 30 ч облучения скорости разрушения ПВХ, наполненного Ag/TiO_2 и более фотокаталитически активным Pd/TiO_2 [12], сравниваются и превосходят такие как для чистого ПВХ, так и для ПВХ- TiO_2 .

Полиэтилен относительно устойчив к действию Уф-излучения. Его разрушение начинается после длительного коротковолнового облучения с разрыва полимерных цепей и отрыва атомов водорода [6]. Образованные макрорадикалы сшиваются между собой. Эти процессы определяют длительный индукционный период деструкции ПЭ и ПЭ- TiO_2 (рисунок, а). Сопреженных ненасыщенных связей в разлагающемся ПЭ образуются много меньше, чем в ПВХ, и высокая фотокаталитическая активность (Ag и Pd)/ TiO_2 способствует, вероятно, их быстрой окислительной деструкции. Хотя более активный [12], но имеющий по сравнению с Ag/TiO_2 большую концентрацию сильнокислотных центров Pd/TiO_2 разрушает ПЭ с меньшей скоростью.

Таким образом, проведенное исследование окислительной деструкции чистых и наполненных полиэти-

леновой и поливинилхлоридной пленок под действием УФ-излучения показало, что скорость этого процесса зависит как от природы полимера, так и наполнителя. Не всякое введение фотокаталитически активного наполнителя в полимер, содержащий функциональные группы и поэтому образующий при их отделении сопряженные двойные связи, может привести к быстрому разрушению полимера. Фотокатализаторы, обладающие не оптимально кислотной поверхностью, напротив, могут способствовать его начальному структурированию.

Литература

1. Reviewing the "green revolution" in packaging, *Candy Ind.*, 1994, **159** (9), 28.
2. Degradable plastics, *Polym. News.*, 1993, **18** (10), 312.
3. Hiroji K., *Pat.* 5273817 USA, Publ. 28.12.93.
4. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н., *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии*, Новосибирск, Наука, Сиб. отд-е, 1991, Ч. 3, 138.

5. Ohtani B., Adzuma S., Miyadzu H., Nishimoto S., Kagiya T., *Polym. Degrad. and Stab.*, 1989, **23** (3), 271.

6. Рэнби Б., Рэбек Я., *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*, Москва, Мир, 1978.

7. Волькенштейн Ф.Ф., Нагаев В.Б., *Кинетика и катализ*, 1976, **16** (2), 381.

8. Голодец Г.И., *Катализ и катализаторы*, 1980, **18**, 66.

9. Степаненко В.И., Фесенко А.В., 2-е Всесоюз. совещ. "Научные основы приготовления и технологии катализаторов", Минск, 1989, 280.

10. Разуваев Г.А., Троицкая Л.С., Мягков В.Н., Троицкий Б.Б., *Докл. АН СССР*, 1966, **170**, 1342.

11. Курбон А., Форменти М., Жюйе Ф. И др., *Кинетика и катализ*, 1973, **14** (1), 110.

12. Коновалова Н.Д., Степаненко В.И., Фесенко А.В., Огенько В.М., *Укр. хим. журн.*, 1990, **56** (1), 10.

13. Марголиз Л.Я., *Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах*, Москва, Химия, 1977.

Поступила в редакцию 27 ноября 2001 г.

Фотокаталітична окиснювальна деструкція полімерних плівок, що наповнені чистим і модифікованим діоксидом титану

Н.Д. Коновалова, В.М. Мищенко

Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua

Процес окиснювальної фотодеструкції полімерних плівок, які мають функціональні групи і містять фотокаталітично активні порошки модифікованого TiO_2 може гальмуватися адсорбцією полієнових сполук, що утворюються при деструкції полімерів на поверхні наповнювачів з неоптимальною кислотністю.

Photocatalytic oxidizing destruction of the polymeric films, filled by pure and modified dioxide of titanium

N.D. Konovalova, V.N. Mistchenko

Institute of Sorption and Problem Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine,
13, Gen. Naumova Str., Kiev, 03164, Ukraine, E-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua

It has been shown that polymeric films oxidizing photodestruction process containing functional groups and filled with photocatalytically active powders of modified TiO_2 , could be inhibited by adsorption of polyene compositions generated at polymers degradation on unoptimum acidic surfaces of fillers.

Влияние ионов стронция и бария на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, С.В. Майкова, Л.В. Бажан

*Государственный университет “Львівська політехніка”,
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-322) 74-41-43*

В проточной системе с импульсной подачей реакционной смеси изучено влияние ионов стронция и бария на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора окислительного аммонолиза изобутилена. Определен оптимальный по выходу метакрилонитрила состав катализатора и оптимальные условия процесса.

Нитрилы акриловой и метакриловой кислот являются ценными мономерами химической промышленности. На их основе получают полимерные волокна и смолы, морозостойкие нитрильные каучуки, присадки к маслам, акриловую или метакриловую кислоты и другие продукты [1]. Наиболее рациональным методом их получения является окислительный аммонолиз пропилена или изобутилена в присутствии соответствующих оксидных катализаторов [1, 2].

Известно, что многие катализаторы, активные в реакции парциального окисления олефинов, проявляют высокую активность и в реакциях окислительного аммонолиза [2]. Fe:Te:Mo (1:0,85:1)-оксидный катализатор имеет высокие активность и селективность в реакциях окисления изобутилена в метакролеин и окислительного дегидрирования бутенов в дивинил. Поэтому мы опробовали его в реакции окислительного аммонолиза изобутилена. Установлено, что при температуре 643 К, концентрации изобутилена мол. долей 2 % и двукратном к олефину избытке аммиака и кислорода степень превращения изобутилена при времени контакта 3,6 с составляет 95 %, селективность по метакрилонитрилу – 50 %, по метакролеину – 30 %. Такая эффективность недостаточна, так как в литературе описаны [2] более активные и селективные контакты. Основным недостатком катализатора является наличие в продуктах реакции значительного количества непрореагировавшего метакролеина, а также высокий выход продуктов полного окисления (до 20 %). Известно [3–5], что в реакциях окисления органических веществ основного характера (олефины, альдегиды и др.) важную роль играют кислотные центры поверхности катализатора, на которой хемосорбируются и активируются субстраты основной природы. При этом в зависимости от силы кислотных центров может осуществляться как необратимая (прочная), так и обратимая формы хемосорбции. Как показано в работах [1, 6, 7], из необратимой формы образуются продукты деструктивного и полного окисления. Парциальное окисление идет,

как правило, на центрах средней силы. Для блокировки сильных кислотных центров и увеличения селективности катализаторов окисления в их состав вводят небольшие добавки щелочных и щелочноземельных элементов. Изучено [8] влияние щелочных и щелочноземельных катионов на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора окисления изобутилена в метакролеин. Установлено, что эти промотирующие добавки повышают не только селективность, но и активность исходного катализатора. Увеличение активности связано с тем, что промотеры значительно повышают подвижность кислорода поверхности. Лучшие результаты получены в случае применения щелочноземельных катионов, так как щелочные добавки существенно блокируют и активные центры парциального окисления.

В связи с этим, по нашему мнению, целесообразно исследовать влияние щелочноземельных промотеров на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена. В представленной работе изучено влияние катионов стронция и бария.

Катализаторы готовили по методике [9]. К раствору основных компонентов добавляли рассчитанное количество раствора (мас. доля 2 %) нитрата Sr или Ba. Удельную поверхность катализаторов до их активации и после работы определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [10]. Катализаторы исследовали в проточной импульсной установке в интервале температур 583–643 К и объемных скоростей ($V_{\text{п}}/V_{\text{кат}}$) 0,28–3,36 с⁻¹ (при времени контакта в пределах 3,6–0,3 с), под которым мы понимаем условное время контакта $\tau_{\text{к}} = 1/V_{\text{об}}$ или $V_{\text{кат}}/V_{\text{п}}$. Так как скорость потока ($V_{\text{п}}$) в импульсной хроматографической установке характеризуется скоростью потока газаносителя, которая была постоянной (0,56 см³/с), то изменение объемной скорости ($V_{\text{об}}$) или времени контакта ($\tau_{\text{к}}$) осуществляли путем изменения объема катализатора. Применяли методику хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов реакции с исполь-

зованием двух детекторов – катарометра и ПИД [11]. В импульсной системе исследовали образцы катализаторов после их обработки в обычном проточном реакторе с постоянной подачей реакционной смеси того же состава, который использовался и при определении каталитических свойств в импульсном реакторе (мол. доля, %): изобутилен – 2, NH_3 – 3, O_2 – 5 в гелии. Активацию катализатора проводили 4–6 ч до достижения постоянной активности. Для предотвращения изменения свойств катализаторов между импульсами они обрабатывались реакционной смесью вышеуказанного состава с постоянной подачей последней.

Таблица 1. Состав, удельная поверхность катализаторов и их каталитические свойства при температуре 643 К и времени контакта 2,4 с (другие условия см. на рис. 1)

Номер катализатора	Состав катализатора Me/Mo	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		$\alpha_{iC_4H_8}$, %	Селективность, %		Выход MAH, %
		до работы	после работы		МА	МАН	
Sr/Mo							
1	0,01	5,5	1,7	98,0	35	58	57
2	0,02	5,4	1,5	99,0	22	68	67
3	0,05	4,8	1,6	99,0	25	67	66
4	0,1	7,2	1,4	99,0	3	87	86
5	0,5	6,9	1,4	99,0	5	82	81
Ba/Mo							
6	0,01	3,0	0,5	94,0	39	58	55
7	0,02	9,0	0,5	98,0	7,0	85	83
8	0,05	4,0	1,6	99,2	5,0	89	88
9	0,1	6,6	1,3	99,7	6,0	90	90
10	0,5	5,9	1,4	98,0	4,0	90	88

Примечание. $\alpha_{iC_4H_8}$ – конверсия изобутилена. Здесь и в табл. 2: МА – метакролеин, МАН – метакрилонитрил.

Состав катализаторов, их удельная поверхность и каталитические свойства при температуре 643 К и времени контакта 2,4 с приведены в табл. 1. Из нее видно, что добавление стронция мало влияет на удельную поверхность катализатора, однако с повышением концентрации промотора наблюдается некоторая тенденция ее увеличения при использовании свежих катализаторов и ее снижения при отработанных. Добавление бария более существенно влияет на удельную поверхность, хотя в этом случае с увеличением его концентрации наблюдается обратная зависимость: у не разработанных катализаторов удельная поверхность снижается, а у разработанных повышается. Анализ каталитических свойств катализаторов, приведенных в табл. 1, показывает, что оптимальными по выходу метакрилонитрила являются контакты с соотношением Me/Mo = 0,1. Более высокий его выход (90 %) получен на катализаторе, промотированном барием. На стронций-промотированном катализаторе выход целевого продукта составляет 86 %. Видно, что в условиях приведенных в табл.1, степень превращения изобутилена

очень высокая, на оптимальном катализаторе, промотированном барием, она приближается к 100 %. С увеличением концентрации промотора до оптимального состояния селективность по метакролеину снижается, а по метакрилонитрилу – растет. Следовательно, можно предположить, что метакролеин является промежуточным продуктом образования метакрилонитрила.

Влияние концентрации промотора на каталитические свойства катализаторов в более “мягких” условиях (613 К, время контакта – 0,6 с), когда конверсия олефина не очень высокая, приведено на рис. 1. В этих условиях тоже наблюдается максимальная конверсия при соотношении Me/Mo = 0,1, причем более активным является катализатор с добавкой стронция. При дальнейшем увеличении концентрации промотора (Me/Mo = 0,5) конверсия значительно снижается (на промотированном Ba-катализаторе – с 72 до 60 %). В этих условиях (рис. 1) так же, как и в более “жестких” (табл. 1), селективность по нитрилу увеличивается, а по альдегиду снижается с увеличением концентрации промотора. Причем более высокая селективность по нитрилу наблюдается на катализаторах, промотированных барием.

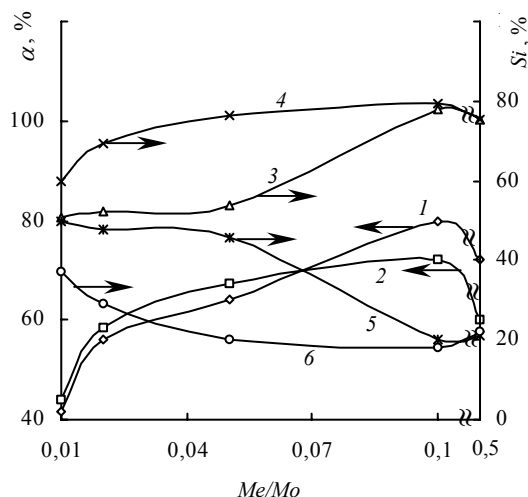


Рис. 1. Влияние соотношения Me/Mo на каталитические свойства Fe-Fe-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена. Условия – температура 613 К, время контакта 0,6 с: 1,2 – конверсия (α); 3,4 – селективность по метакрилонитрилу; 5,6 – селективность по метакролеину; 1,3,5 – влияние стронция; 2,4,6 – влияние бария. Здесь и на рис. 2–4: состав реакционной смеси (мол. доли, %): изобутилена – 2, NH_3 – 3, O_2 – 5 в гелии; импульсная установка, объем импульса $6,2 \text{ см}^3$, скорость потока $0,56 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

Таким образом, можно сделать вывод, что чем больший размер катиона и выше основность промотора, тем более селективен катализатор по нитрилу. В то же время, чем выше электроотрицательность или потенциал ионизации катиона, тем активнее промотиро-

ванный катализатор, что согласуется с результатами, полученными в работе [12].

Влияние температуры и объемной скорости на конверсию изобутилена и селективность по продуктам парциального окисления в присутствии оптимального катализатора, промотированного стронцием ($Sr/Mo = 0,1$), представлено на рис. 2. Видно, что конверсия (до 90 %) линейно возрастает с уменьшением объемной скорости, селективность по метакрилонитрилу при этом увеличивается, а по метакролеину – снижается, что также подтверждает высказанное выше предположение о последовательном образовании нитрила из альдегида. Об этом свидетельствует также увеличение селективности по метакрилонитрилу с повышением температуры реакции.

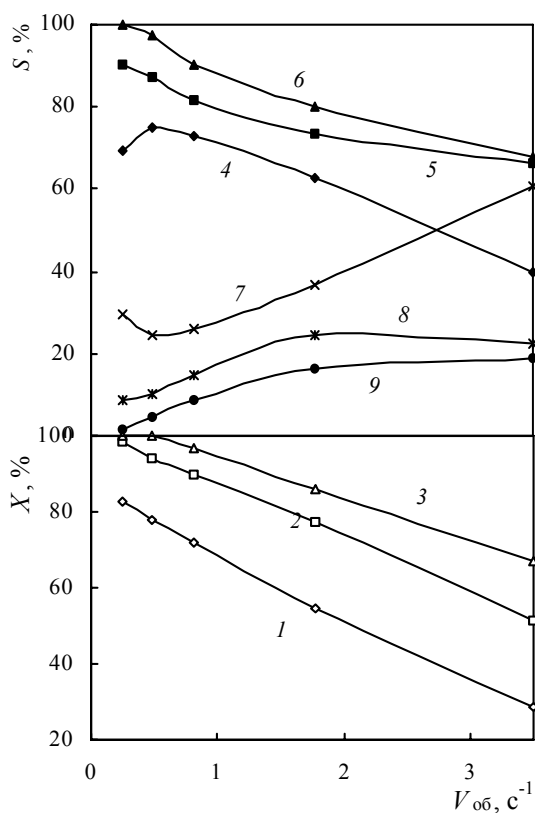


Рис. 2. Влияние температуры и объемной скорости на конверсию изобутилена (1–3), селективность по метакрилонитрилу (4–6) и по метакролеину (7–9) на оптимальном катализаторе, промотированном стронцием ($Sr/Mo = 0,1$): 1, 4, 7 – 583 К; 2, 5, 8 – 613 К; 3, 6, 9 – 643 К

На рис. 3 приведена зависимость, аналогичная таковой, полученной на оптимальном катализаторе, промотированном Ва ($Va/Mo = 0,1$) (рис. 2). В этом случае до 95 % конверсии также наблюдается линейная зависимость степени превращения от объемной скорости. При температуре 583 К и объемной скорости выше $2,5 c^{-1}$ реакция не протекает. Зависимость селективности по альдегиду и нитрилу от температуры и объемной скорости аналогична зависимости для катализатора, промотированного стронцием.

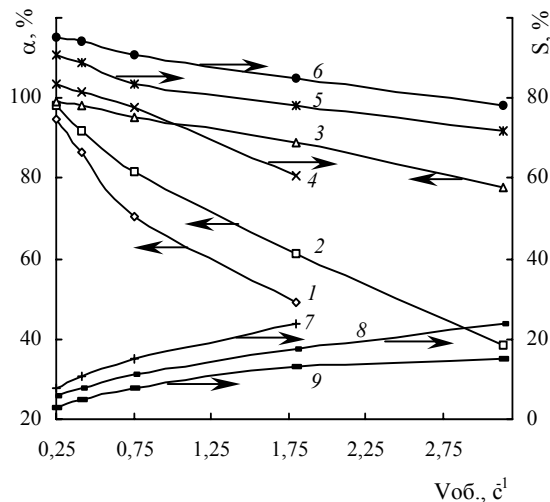


Рис. 3. Влияние температуры и объемной скорости на конверсию изобутилена (1–3), селективность по метакрилонитрилу (4–6) и по метакролеину (7–9) на катализаторе, промотированном барием ($Va/Mo = 0,1$): 1, 4, 7 – 583 К; 2, 5, 8 – 613 К; 3, 6, 9 – 643 К

Зависимость селективности по продуктам парциального окисления от степени превращения олефина при 613 К на оптимальных по составу катализаторах представлена на рис. 4. Видно, что на вышеуказанных катализаторах селективность по нитрилу возрастает, а по альдегиду снижается с увеличением конверсии. Значительного снижения селективности при конверсии, близкой к 100 %, не наблюдается. Вследствие этого можно предположить, что NH_3 в реакционной смеси предотвращает доокисление нитрила и альдегида. Очевидно, что это связано с блокировкой сильных кислотных центров необратимой хемосорбцией этих продуктов на поверхности катализаторов.

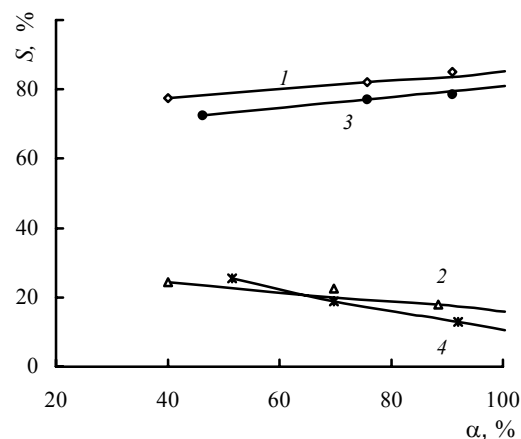


Рис. 4. Зависимость селективности по метакрилонитрилу (1, 3) и метакролеину (2, 4) от степени превращения изобутилена: 1, 2 – катализатор промотирован стронцием ($Sr/Mo = 0,1$); 3, 4 – барием

Для подтверждения предположения об образовании нитрила из альдегида исследован окислительный ам-

монолиз изобутилена и метакролеина, а также окисление изобутилена в метакролеин на оптимальном катализаторе, промотированном стронцием (табл. 2). Видно, что при наличии NH_3 и O_2 метакролеин образует метакрилонитрил, причем брутто-скорость этого процесса и скорость образования нитрила значительно выше, чем при окислительном аммонолизе изобутилена. Сравнение брутто-скоростей окисления изобутилена и его окислительного аммонолиза показывает, что NH_3 существенно тормозит реакцию окисления и повышает суммарную селективность по продуктам парциального окисления. Это подтверждается также и опытами, выполненными нами при значительном избытке кислорода. Так, при окислении изобутилена (мол. доли 5 %) в воздухе при температуре 613 К и времени контакта 2,4 с степень превращения олефина составила 95 %, а при подаче в эту смесь в этих же условиях мол. долей 5 % NH_3 – 76,7 %. При более низкой температуре 583 К торможение было еще существеннее – конверсия равна 88,7 и 40,4 % соответственно.

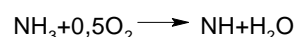
Таблица 2. Окисление изобутилена и окислительный аммонолиз изобутилена и метакролеина на Fe-Te-Mo-О-катализаторе, промотированном стронцием ($\text{Sr}/\text{Mo} = 0,1$). Импульсная установка, объем импульса 6,2 см³, объемная скорость 0,8 с⁻¹, 613 К, состав смеси (мол. доля, %): изобутилен или метакролеин – 2; NH_3 – 3, O_2 – 5 в Не

Реагент	α , %	Селективность, %		$W \cdot 10^3$, моль/(дм ³ ·с)		
		МА	МАН	МА	МАН	C_4H_8
МА+	75,0	–	96,0	1,5	1,4	–
$\text{NH}_3 + \text{O}_2$						
$i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O}_2$	61,0	5,0	85,0	0,06	1,0	1,2
$\text{NH}_3 + \text{O}_2$						
$i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O}_2$	71,0	85,0	–	1,2	–	1,4

Примечание: Для смеси МА+ $\text{NH}_3 + \text{O}_2$, $W_{\text{МА}}$ – скорость расщепления метакролеина.

Исследования показали, что небольшие промотирующие добавки щелочноземельных катионов повышают селективность и активность Fe-Te-Mo-О-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил. Повышение активности, вероятно, можно объяснить тем, что, как предполагается в работе [13], добавление к катализатору электронодонорных промоторов вызывает стабилизацию поверхностного комплекса и способствует активации молекулы углеводорода. Кроме того, небольшие добавки щелочноземельных катионов к Fe-Te-Mo-О-катализатору окисления изобутилена в метакролеин повышают подвижность поверхностного кислорода катализатора [8], а так как лимитирующей стадией этого процесса является стадия реокисления катализатора [3], то увеличивается и скорость реакции. Повышение селективности процесса связано с блокировкой сильных кислотных центров поверхности катализатора, на которых происходит прочная деструктивная хемо-

сорбция как органических молекул, так и подаваемого NH_3 . Разложение NH_3 на поверхности катализатора подтверждается тем, что при подаче на свежеприготовленный катализатор реакционной смеси в первых импульсах образуется значительное количество азота [13], а селективность по нитрилу очень низкая, она возрастает с увеличением количества импульсов. Реакция образования нитрила в основном протекает по последовательному механизму с промежуточным образованием метакролеина, возможно образование нитрила и по параллельному пути – взаимодействием π -аллильного радикала с группой $> \text{NH}$, которая образуется при частичном окислении NH_3 [14]:



Таким образом, исследования показали, что небольшие промотирующие добавки щелочноземельных катионов повышают селективность и активность Fe-Te-Mo-О-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил. Повышение активности можно пояснить тем, что добавление к катализатору электронодонорных промоторов вызывает стабилизацию поверхностного комплекса и способствует активации молекулы углеводорода. Кроме того, небольшие добавки щелочноземельных катионов к Fe-Te-Mo-О-катализатору окисления изобутилена в метакролеин повышают подвижность поверхностного кислорода катализатора. Реакция образования нитрила в основном протекает по параллельному механизму с промежуточным образованием метакролеина.

Литература

1. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 1988.
2. Seeboth H., Freiberg J., Lücke B., *Chem. Techn. (DDR)*, 1978, **30** (9), 465.
3. Жизневский В.М., Дис... д-ра хим. наук, Москва, 1982.
4. Борсков Г.К., *Кинетика и катализ*, 1970, **11** (1), 5.
5. Ai M., Секубай, *Shokubai Catalys.*, 1976, **18** (2), 17.
6. Ростеванов Е.Г., Анненкова И.Б., Лемберанский Р.А., Алхазов Т.Г., *Журн. физ. химии*, 1979, **52** (11), 2878.
7. Михальченко В.Г., Соколовский В.Д., Филиппова А.А., *Кинетика и катализ*, 1973, **14** (5), 1253.
8. Двонцова Э., Дис... канд. хим. наук., Львов, 1988.
9. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К., *Журн. прикл. химии*, 1971, **44** (4), 846.
10. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа*, Киев, Наук. думка., 1973.
11. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. химии*, 1999, **73**, 1366.

12. Хабер Е., *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (1), 123.
13. Роксана М.И., Дис...канд. хим. наук, Львов, 1991.

14. Ghenasia E., Germain J.-E., *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, **3** (4), 731.

Поступила в редакцию 11 сентября 2001 г.

Вплив іонів стронцію і барію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакції окиснювального амонолізу ізобутилену

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, С.В. Майкова, Л.В. Бажан

*Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 1; факс: (380-322) 74-41-43*

У проточній системі з імпульсною подачею реакційної суміші вивчений вплив іонів стронцію та барію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-катализатора окиснювального амонолізу ізобутилену. Визначено оптимальний за виходом метакрилонітрилу склад катализатора і оптимальні умови проведення процесу.

Influence of strontium and barium ions on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O catalyst in reaction of isobutene oxidizing ammonolysis

V.M. Zhiznevskii, V.V. Gumenetskii, S.V. Maikova, L.V. Bazhan

*State University "Lviv Polytechnica",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43*

In a flowing system with impulsive feeding of a reaction mixture strontium and barium ions influence on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O catalyst at isobutene oxidizing ammonolysis have been studied. Optimal composition of the catalysts with respect to methylacrylonitrile and optimal conditions of process conducting have been determined.

Крекинг кумола на обогащенных морденитом модифицированных природных цеолитах

Ф.М. Бобонич^а, К.И. Патриляк^б, В.Г. Ильин^а, З.В. Смелая^а,
И.А. Манза^б, Л.К. Патриляк^б, В.Н. Соломаха^а

^аИнститут физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039, Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16;

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

Методом гидротермальной обработки клиноптилолитовой и морденит-клиноптилолитовой пород в щелочно-силикатном растворе осуществлено превращение клиноптилолита в морденит. Декаатионированные и деалюминированные формы полученного морденита исследованы в качестве катализаторов крекинга кумола. Установлено, что по скорости дезактивации H-формы значительно превосходят деалюминированные формы синтезированного морденита. Обсуждены причины различного распределения продуктов крекинга кумола на морденит- и фожазитсодержащих катализаторах в зависимости от числа импульсов кумола.

В щелочных реакционных смесях в результате гидротермальной обработки природный клиноптилолит превращается в цеолиты другого структурного типа. Среди них, в частности, жисмондин, представляющий интерес как эффективный поглотитель катионов стронция и цезия [1], и фожазит [2], являющийся активным компонентом современного катализатора крекинга [3, 4]. Помимо фожазита используют также цеолиты типа пентасила – ZSM-5 [5]. В настоящее время катализаторы крекинга, представляющие собой цеолитсодержащую микросферу (40–100 мкм), производят путем смешения чистых цеолитов типа Y или ZSM-5 с матричной компонентой (способ смешения), а также путем синтеза цеолитной фазы в предварительно сформованном до микросферы и термообработанном каолине с использованием последнего в качестве источников кремния и алюминия (способ *in situ*) [3]. Структурное превращение клиноптилолита в фожазит заслуживает внимания как еще один возможный способ получения катализатора крекинга. Промышленные катализаторы последнего поколения содержат до 50 % цеолитной фазы [5] и, следовательно, известные трудности полного превращения клиноптилолита в микрогранулах цеолитовой породы в фожазит [2] в данном случае не могут рассматриваться как препятствия для реализации метода.

Такой способ мог бы стать разновидностью способа *in situ* со всеми достоинствами последнего, в частности высокой стабилизирующей эффективностью матричной фазы по отношению к цеолитной благодаря их взаимной генетической связи [6, 7].

В данной работе изучены каталитические свойства образцов химически модифицированного морденита, синтезированного путем структурного превращения природного клиноптилолита и морденит-клиноптилолитовой породы. Отличающаяся высокой кислотно-

стью водородная форма морденита не относится к эффективным катализаторам крекинга, что обусловлено, прежде всего, высокой скоростью дезактивации данного катализатора [8, 9]. Результаты исследования импульсным методом крекинга кумола [10] свидетельствуют о том, что по сравнению с широкопористыми (HY, HKL) и среднепористыми (HZSM-5, HZSM-8, HZSM-11) цеолитами H-морденит характеризуется наибольшей скоростью дезактивации. Регулирование пористой структуры и состава каркаса морденита за счет кислотной и последующей термопаровой обработок позволяет, однако, повысить эффективность этого цеолита как катализатора крекинга вакуумного газойля [11].

В опытах по структурному превращению клиноптилолит → морденит использовали измельченные до размера частиц менее 0,25 мм природный клиноптилолит и морденит-клиноптилолитовую породу (соотношение морденит:клиноптилолит = 1:1) закавказских месторождений Сокирица и Липча соответственно. Фазовый и химический составы клиноптилолитовой и морденит-клиноптилолитовой пород приведены ранее в работах [1, 12]. В результате структурного и химического модифицирования цеолитов, условия которого представлены в табл. 1, получены образцы 1–4. Фазовый состав образцов контролировали рентгеновским методом (Дрон-3М, CuK_α, скорость вращения счетчика импульсов 1 °/мин).

С целью определения объема микропор модифицированных образцов снимали изотермы адсорбции *n*-гексана при 293 К после предварительной вакуумтермической дегидратации навесок при 523 К. Каталитические свойства в реакции крекинга кумола изучали при 593 К импульсным методом [13]. Образцами сравнения служили синтетический морденит (Si/Al = 4,9), товарные катализаторы крекинга корпораций Энгельгард и Грейс/Девиссон (США), а также лабораторный

образец микросферического катализатора, синтезированного в ИБОНХ НАН Украины (далее – образцы 5, 6, 7 и 8 соответственно). Цеолитной фазой образцов 6 и 8 является фожазит Y ($Si/Al = 2,25-2,5$), образца 7 – ZSM-5 ($Si/Al = 15-20$).

Таблица 1. Структурное и химическое модифицирование клиноптилолитсодержащих пород

Но- мер образ- ца	Исходный образец для модифици- рования	Способ модифицирования, ста- дии			n, %
		1	2	3	
1	Морденит- клинопти- лолитовая порода	Гидротерма- льная обра- ботка поро- ды в щелоч- но-силикат- ном раство- ре	Ионный обмен в растворе 3М NH_4Cl	Деаммо- нирова- ние про- калива- нием при 873 К (2 ч)	0
2	Обработан- ная щелоч- но-силикат- ным раство- ром морде- нит-клино- птилолитов- ая порода	Кислотная обработка в растворе 5М HCl	–	–	21,7
3	Природный клинопти- лолит	Гидротерма- льная обра- ботка поро- ды в щелоч- но-силикат- ном раство- ре	Ионный обмен в растворе 3М NH_4Cl	Деаммо- нирова- ние про- калива- нием при 873 К (2 ч)	0
4	Обработан- ный щелоч- но-силикат- ным раство- ром клино- птилолит	Кислотная обработка в растворе 5М HCl	–	–	12,8

Примечание. n – степень деалюминирования.

Согласно полученным дифрактограммам (рис. 1), продукты гидротермальной обработки клиноптилолитсодержащих пород в щелочно-силикатной среде представлены единственной цеолитовой фазой – морденитом. Судя по отсутствию на дифрактограммах гало, аморфной фазы в них практически нет. Результаты адсорбционных измерений свидетельствуют (рис. 2), однако, что объем пор полученных образцов морденита, деалюминированных путем кислотной обработки, заметно ниже объема пор деалюминированного синтетического морденита. Не исключено, что отсутствие корреляции между данными рентгенофазового и адсорбционного исследований обусловлено окклюзией щелочного силиката (или продуктов его превращения в результате кислотной обработки образцов) во внут-

рикристаллических каналах полученного морденита (табл. 1) и недоступности по этой причине части микropop последнего для сравнительно крупных молекул *n*-гексана. В рамках такого подхода может быть объяснена и относительно высокая кислотоустойчивость полученных образцов – степень их деалюминирования при обработке 5М HCl не превышает 22 % (табл. 1), тогда как степень деалюминирования синтетического морденита при обработке даже 2М HCl составляет 61 %.

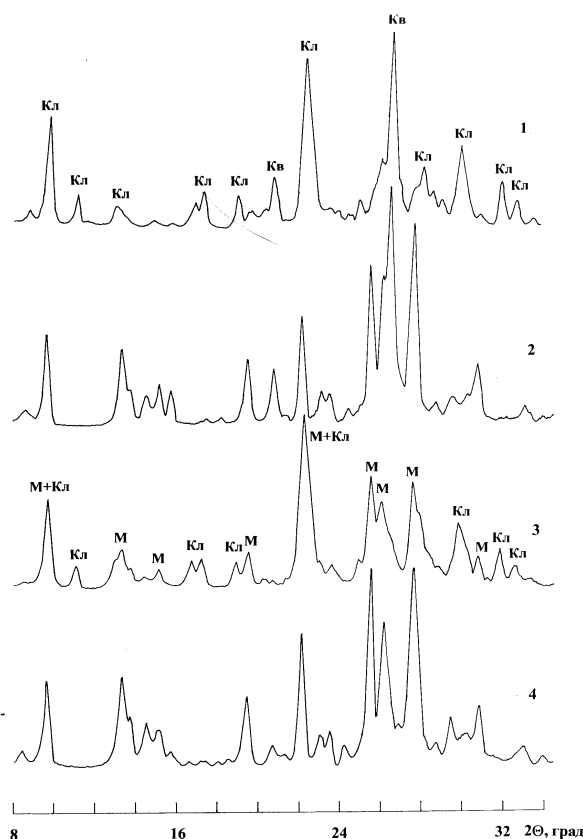


Рис. 1. Дифрактограммы клиноптилолитовой (1, 2) и морденитклиноптилолитовой (3, 4) пород до (1, 3) и после (2, 4) щелочно-силикатной обработки: М – морденит, Кл – клиноптилолит, Кв – кварц

Эффективность полученных в данной работе катализаторов тесно связана с их пористостью: чем выше последняя, тем большее число импульсов кумола не сопровождается существенным снижением величины конверсии (рис. 2, 3). Наиболее устойчивый к дезактивации катализатор 2 получен (табл. 1) в результате кислотного деалюминирования образца, синтезированного путем гидротермальной обработки в щелочно-силикатном растворе морденит-клиноптилолитовой породы. Заметно быстрее дезактивируется образец 4 – продукт кислотного деалюминирования морденита, полученного в результате подобной обработки клиноптилолита. По скорости дезактивации эти образцы превосходят товарный катализатор 7, но уступают товарному и лабораторному образцам 6 и 8. Водородные

формы (образцы 1 и 3) полученного морденита резко дезактивируются уже после нескольких импульсов кумола.

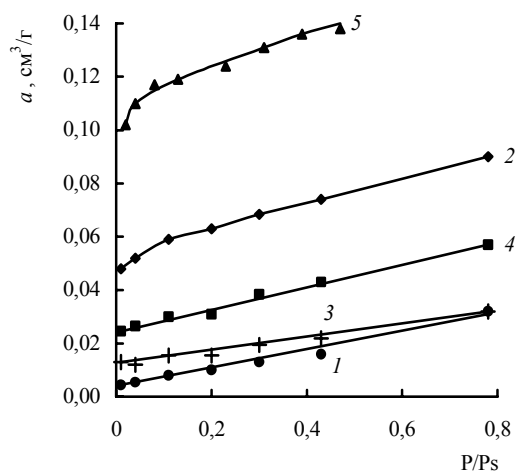


Рис. 2. Изотермы адсорбции *n*-гексана на катализаторах (1–4) и деалюминированном синтетическом мордените (5)

Состав десорбирующихся продуктов превращения кумола на деалюминированных образцах полученного морденита, товарных катализаторах и образце 8 приведен в табл. 2. На менее эффективных катализаторах 2, 4 и 7, в отличие от более эффективных образцов 6 и 8, по мере увеличения числа импульсов кумола в целом возрастает выход бензола. Возможно, это связано с различиями спектров кислотности сопоставляемых катализаторов.

В деалюминированных морденитсодержащих катализаторах [14, 15], как и в образце 7 [16], преобладают сильные кислотные центры, тогда как катализаторы 6 и 8 характеризуются относительно равномерным распределением кислотных центров по силе [15, 16]. Общей особенностью всех исследованных образцов является снижение выхода толуола по мере увеличения числа импульсов, что, согласно [16], обусловлено возрастанием льюисовской кислотности в результате коксообразования

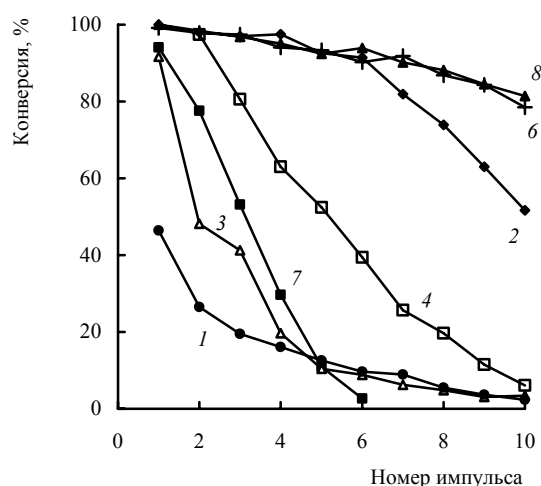


Рис. 3. Конверсия кумола в зависимости от числа импульсов на образцах полученных катализаторов (1–4) и катализаторов сравнения (6–8)

Таблица 2. Распределение (мас. доля, %) продуктов превращения кумола в зависимости от количества импульсов

Номер образца	Продукт крекинга	Номер импульса									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	C ₃ H ₆	32,1	24,2	30,0	29,5	27,5	26,8	28,7	28,6	24,1	24,7
	C ₆ H ₆	57,4	63,5	60,2	61,7	62,4	64,7	64,6	67,0	70,9	72,2
	C ₆ H ₅ CH ₃	8,2	8,4	7,8	5,6	5,5	4,3	2,9	1,9	2,5	1,6
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	2,3	3,9	4,0	3,2	4,6	4,2	3,8	2,5	2,5	1,4
4	C ₃ H ₆	–	27,2	29,7	31,8	27,1	24,6	22,4	23,8	21,9	23,8
	C ₆ H ₆	–	64,0	59,7	60,0	64,6	71,5	71,2	76,2	78,1	76,2
	C ₆ H ₅ CH ₃	–	5,5	5,5	4,2	4,4	3,0	4,3	0	0	0
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	–	3,3	5,1	4,0	3,9	0,9	2,1	0	0	0
6	C ₃ H ₆	26,2	26,4	28,4	26,5	25,1	28,2	26,1	28,5	27,4	27,0
	C ₆ H ₆	62,9	61,7	61,8	61,5	63,4	60,1	65,2	60,2	60,9	61,6
	C ₆ H ₅ CH ₃	7,2	6,5	5,9	6,2	5,9	5,9	4,3	5,0	6,1	4,3
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	3,7	5,4	3,9	5,8	5,6	5,8	4,4	6,3	5,6	6,1
7	C ₃ H ₆	30,9	24,6	24,4	17,5	13,8	44,4	–	–	–	–
	C ₆ H ₆	56,7	61,9	61,3	63,6	67,9	55,6	–	–	–	–
	C ₆ H ₅ CH ₃	4,8	3,7	3,2	4,4	0	0	–	–	–	–
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	7,5	9,8	11,1	14,5	18,3	0	–	–	–	–
8	C ₃ H ₆	31,7	–	34,9	41,9	34,2	33,2	34,2	36,4	32,6	36,5
	C ₆ H ₆	53,7	–	52,4	43,6	53,9	58,3	56,6	53,9	58,0	55,5
	C ₆ H ₅ CH ₃	9,0	–	5,5	6,1	4,5	3,0	3,0	3,0	2,4	1,6
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	5,6	–	7,2	8,4	7,4	5,5	6,2	6,7	7,0	6,4

Очевидно, что образование кокса (прекурсоров кокса) должно уменьшать эффективный диаметр внутрикристаллических каналов цеолитовой фазы катализаторов и, соответственно, препятствовать диффузии и хемосорбции в этих каналах как молекул кумола, так и наиболее крупных молекул продуктов его превращения, а также уменьшать количество кислотных центров, доступных для этих молекул. Следовательно, по мере увеличения числа импульсов кумола, в первую очередь для катализаторов с более узкопористой активной цеолитной компонентой (в нашем случае – катализаторов на основе морденита), можно ожидать снижения конверсии кумола, увеличения выхода бензола и в меньшей степени пропилена. В рамках такого подхода изменение выходов толуола и этилбензола определяется несколькими факторами. Возрастание суммарного выхода бензола и пропилена естественным образом снижает (в процентном выражении) величину выхода толуола и этилбензола. Вместе с тем усиление молекулярно-ситового эффекта по мере накопления кокса (прекурсоров кокса) в цеолитовых каналах должно увеличивать относительный выход толуола и этилбензола. Одновременно молекулярно-ситовой эффект снижает число сильных кислотных центров, необходимых, согласно предложенному в работе [16] механизму крекинга кумола, для осуществления начальных стадий реакции крекинга кумола с образованием толуола или этилбензола. С учетом распределения электронной плотности в молекуле кумола [16] выход толуола должен быть более чувствителен к содержанию сильных кислотных центров, чем выход этилбензола. В итоге в случае толуола более вероятным представляется снижение его выхода по мере увеличения числа импульсов кумола, а в случае этилбензола более вероятна экстремальная зависимость. Качественно такая картина наблюдается на катализаторах 2, 4 и 7 (табл. 2).

Для катализаторов на основе более широкопористого, чем морденит, фожазита в соответствии с изложенными тенденциями к росту выхода бензола по мере увеличения числа импульсов кумола не наблюдается, выход наиболее крупных молекул крекинга (толуола и этилбензола) в целом выше, особенно при сравнительно большем числе импульсов кумола. Наблюдаемое для фожазитсодержащих катализаторов снижение выхода толуола по мере увеличения числа импульсов кумола можно объяснить эффектом блокировки наиболее сильных кислотных центров за счет хемосорбции кумола и ароматических продуктов его крекинга, в том числе и бензола. В качестве обоснования этого предположения отметим следующее. В целом при сравнительно большом числе импульсов кумола выход этилбензола, для образования которого блокировка самых сильных кислотных центров менее существенна, чем для образования толуола,

сопоставим или даже выше выхода толуола (табл. 2). В результате снижения концентрации сильных кислотных центров в фожазитсодержащем катализаторе крекинга путем его термодаровой обработки выход этилбензола выше, чем толуола, уже в первых импульсах кумола [17]. Кроме того, в большинстве опытов мольное отношение пропилен/бензол в полученных продуктах крекинга кумола ниже стехиометрического, что может быть объяснено хемосорбцией пропилена и его олигомеризацией. Однако в некоторых случаях мольное отношение пропилен/бензол выше стехиометрического (табл. 3), что можно трактовать большей по сравнению с пропиленом хемосорбцией бензола. Необходимо отметить, что имеются некоторые основания рассматривать толуол и этилбензол как продукты радикальных реакций [18, 19], скорость которых, естественно, не может определяться только кислотностью и эффективным диаметром каналов цеолитов.

Таблица 3. Изменение мольного отношения пропилен/бензол в зависимости от типа катализатора и числа импульсов

Номер образца	Номер импульса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	1,04	0,71	0,86	0,89	0,82	0,77	0,82	0,79	0,63	0,64
4	–	0,79	0,93	0,98	0,78	0,64	0,58	0,58	0,52	0,58
6	0,77	0,79	0,85	0,80	0,74	0,87	0,74	0,88	0,83	0,81
7	1,01	0,91	0,74	0,51	0,38	1,40	–	–	–	–
8	1,10	–	1,24	1,79	1,18	1,06	1,12	1,25	1,04	1,22

Таким образом, природный клиноптилолит в щелочно-силикатном растворе при гидротермальных условиях обработки претерпевает превращение в морденит. Деалюминирование последнего за счет кислотной обработки позволяет получить более стабильный катализатор крекинга кумола, чем декатионирование путем термообработки аммониевой формы. Распределение продуктов крекинга кумола на морденит- и фожазитсодержащих катализаторах различно, что может быть связано с различиями кислотных и молекулярно-ситовых свойств морденита и фожазита.

Литература

1. Бобонич Ф.М., Князева Е.Е., Ильин В.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1998, **71** (4), 588.
2. Баррер Р., *Гидротермальная химия цеолитов*, Москва, Мир, 1985.

3. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов глубокой переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.
4. Scherzer J., *Appl. Catal.*, 1991, **75** (1), 1.
5. Avidan A.A., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 43.
6. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranoookha O.M., *Book of Abstract of 4-th Eur. Cong. on Catalysis (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.
7. Патриляк Л.К., Ліхньовський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 100.
8. Abbot J., Wojciechowski B.M., *J. Catal.*, 1989, **115** (2), 521.
9. Corma A., Miguol P.J., Orchilles A.V., Koermer G., *Ibid*, 1994, **145** (1), 181.
10. Choudhary V.P., Akolekar D.B., *Ibid*, 1990, **125** (1), 143.
11. Lee K.-H., Lee Y.-W., Ha B.-H., *Ibid*, 1998, **178** (1), 328.
12. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10.
13. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
14. Patrylyak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2–4), 129.
15. Яковенко О., Бобонич Ф., Волошина Ю. та ін., *Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2000, (388), 176.
16. Патриляк Л.К., Автореф. дис... канд. хім. наук, Київ, 2001.
17. Патриляк Л.К., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 16.
18. Biereubaum H.S., Chiremongkol S., Weiss A.H., *J. Catal.*, 1971, **23** (1), 61.
19. Пуцма М.Л., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т.2.

Поступила в редакцію 28 ноября 2001 г.

Крекінг кумолу на збагачених морденітом модифікованих природних цеолітах

Ф.М. Бобонич^а, К.І. Патриляк^б, В.Г. Ільїн^а, З.В. Сміла^а, І.А. Манза^б, Л.К. Патриляк^б, В.М. Соломаха^а

^аІнститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Україна, 03039, Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16;

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

Методом гідротермальної обробки кліноптилолітової та морденіт-кліноптилолітової порід у лужно-силікатному розчині здійснено перетворення кліноптилоліту в морденіт. Декаціоновані та деалюмінізовані форми одержаного морденіту вивчено як катализатори крекінгу кумолу. Встановлено, що за швидкістю дезактивації H-форми істотно переважають деалюмінізовані форми синтезованого морденіту. Обговорено причини різного розподілу продуктів крекінгу кумолу на морденіт- та фюзазитвмісних катализаторах залежно від кількості імпульсів кумолу.

Cumene cracking over mordenite enriched modified natural zeolites

F.M. Bobonych^a, K.I. Patrylak^b, V.G. Il'in^a, Z.V. Smelaya^a, I.A. Manza^b, L.K. Patrylak^b, V.M. Solomakha^a

^aL.V. Piszarshevskij Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, prosp. Nauki, Kyiv, 03039, Ukraine, Fax: (044)265-62-16;

^bInstitute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044)573-25-52

The transformation of clinoptilolite and clinoptilolite-mordenite rocks into mordenite by means of their hydrothermal treating in the alkaline silicate solution has been realized. Decationated and dealuminated forms of mordenite obtained have been studied as cumene cracking catalysts. H-forms after their deactivation rate have been ascertained to be essentially ranked before the dealuminated forms of mordenite synthesized. Causes of the different distribution of cracking products over the mordenite- and faujasite-containing catalysts depending on the number of cumene pulse number have been considered.

Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и морденита в реакции гидроизомеризации *n*-гексана

Ф.М. Бобонич^а, К.И. Патрляк^б, Н.Н. Левчук^б, И.Н. Цупрык^б, В.Н. Соломаха^а

^аИнститут физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16;

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

На основе природного клиноптилолита, синтетического Na-морденита и их H-форм получены Pd-содержащие катализаторы гидроизомеризации *n*-гексана. Как и в случае морденит-клиноптилолитовых пород, активация этих цеолитов соляной кислотой позволяет получать более эффективные, чем в случае активации серной кислотой, катализаторы. В отличие от морденит-клиноптилолитовой породы кислотная обработка H-форм клиноптилолита и морденита не повышает их каталитическую активность по сравнению с таковой dealюминированных нативных образцов индивидуальных цеолитов. Селективность образования 2,2-диметилбутана на различных катализаторах возрастает с увеличением конверсии *n*-гексана.

Исследование катализаторов гидроизомеризации *n*-гексана на основе dealюминированных морденит-клиноптилолитовых пород Закарпатского месторождения показало [1], что с ростом содержания в породе клиноптилолита величина конверсии *n*-гексана и выход 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ), изомера с более высоким, чем у 2-метилпентана (2-МП) и 3-метилпентана (3-МП), октановым числом, снижаются. Предварительное декатионирование породы с повышенным (массовая доля 50 %) содержанием клиноптилолита путем замещения ее обменных катионов (Ca > K > Na > Mg) [2] на катионы аммония с последующим прокаливанием NH₄-формы при 673 К и кислотной обработкой (5 М HCl) образующейся H-формы позволяет получить катализатор, по своим свойствам близкий катализатору на основе синтетического морденита. Значительное влияние на каталитические свойства морденит-клиноптилолитовых катализаторов оказывает и способ кислотного dealюминирования цеолитсодержащих пород, а именно – природа кислоты (HCl, H₂SO₄). Представляют интерес исследования влияния способа химического модифицирования индивидуальных компонентов – пород, изученных в работе [1], клиноптилолита и морденита – на свойства катализаторов на основе этих цеолитов.

В опытах использована цеолитовая порода месторождения Дзегви (Грузия), содержащая мас. доли 95 % клиноптилолита и синтетический Na-морденит (Si/Al = 4,9) производства ОА “Сорбент” (Нижний Новгород, Россия) по ТУ 38.102.168-85. Для получения аммониевой формы частицы породы (0,5–1 мм) обрабатывали при температуре водяной бани 1М раствором NH₄Cl в течение 3 ч при соотношении твер-

дой и жидкой фаз (по массе) Т:Ж = 1:10. С целью получения декатионированной формы NH₄-клиноптилолит прокаливали на воздухе в течение 2 ч при 873 К. Кислотное dealюминирование (HCl) исходной и декатионированной (водородной) форм породы проводили при температуре водяной бани в течение 3 ч, Т:Ж = 1:10. В случае синтетического морденита получение NH₄-формы, ее декатионирование, кислотную обработку исходной натриевой и водородной форм проводили с использованием порошкообразного цеолита в тех же условиях, что и для клиноптилолита.

Адсорбционные измерения проводили при 293 К на образцах, предварительно вакуумированных при 623 К. По полученным данным определяли величину объема микропор по *n*-гексану (по значению адсорбции при относительном давлении P/P_s = 0,4) и воде (путем анализа адсорбционных данных с применением известного уравнения изотермы адсорбции теории объемного заполнения микропор). Перед исследованием каталитических свойств dealюминированных образцов в них методом ионного обмена вводили мас. доли 0,5 % палладия в виде аммиака. Катализаторы на основе синтетического морденита после нанесения палладия таблетировали прессованием, дробили и отбирали фракцию с размером частиц 0,5–1 мм. Методики восстановления образцов в атмосфере водорода и исследование каталитических опытов были те же, что и в работе [1].

Как видно из данных табл.1, предварительное декатионирование клиноптилолита резко повышает его кислотоустойчивость и снижает доступность микропор активированных кислотой образцов по отношению к молекулам воды и, особенно, *n*-гексана (отношение объемов микропор W/W₀ снижается).

Таблица 1. Влияние кислотной обработки на химический состав (Si/Al), а также объем микропор по воде (W_0 , $\text{см}^3/\text{г}$) и *n*-гексану (W , $\text{см}^3/\text{г}$) исходной (образцы 1–5) и декатионированной (образцы 6–10) форм природного клиноптилолита

Номер образца	Концентрация кислоты, моль/л	Si/Al	W_0	W	W/W_0
1	0	4,55	0,149	0,017	0,11
2	0,5	5,90	0,155	0,042	0,27
3	1	6,70	0,161	0,049	0,30
4	3	11,30	0,157	0,074	0,47
5	5	37,90	0,149	0,068	0,46
6	0	4,55	0,132	0,013	0,10
7	0,5	5,30	0,147	0,031	0,21
8	1	5,70	0,149	0,032	0,21
9	3	5,90	0,142	0,028	0,20
10	5	7,40	0,149	0,043	0,29

Эффект роста кислотоустойчивости в результате предварительного декатионирования имеет место и в случае синтетического морденита (табл. 2). Он может быть обусловлен, в частности, возникновением в клиноптилолите и мордените при их декатионировании сильных брэнстедовских кислотных центров [3, 4], взаимодействующих с водой с образованием ионов гидроксония, распад которых, согласно механизму деалюминирования цеолитов Р.Баррера и М.Макки [5], лимитирует выход атомов алюминия из каркаса цеолитов при их кислотной обработке.

Таблица 2. Влияние кислотной обработки на химический состав (Si/Al), а также объем микропор по воде (W_0 , $\text{см}^3/\text{г}$) и *n*-гексану (W , $\text{см}^3/\text{г}$) исходной и декатионированной форм синтетического морденита

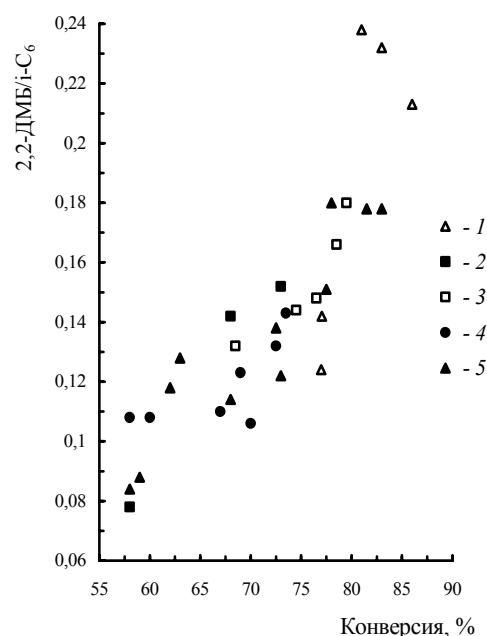
Номер образца	Исходный образец	Кислота	Si/Al	W_0	W	W/W_0
1	NaM	2M HCl	14,1	0,172	0,140	0,81
2	NaM	1M H ₂ SO ₄	9,5	0,171	0,140	0,82
3	NM	Без кислотной обработки	4,9	0,148	0,080	0,54
4	NM	2M HCl	7,9	0,154	0,112	0,73
5	NM	1M H ₂ SO ₄	7,0	0,156	0,109	0,70

Результаты исследования каталитических свойств модифицированных образцов клиноптилолита (табл. 3) показывают, что конверсия *n*-гексана и выход 2,2-ДМБ возрастают с увеличением степени предварительного деалюминирования природного цеолита (образцы 3–5).

Предварительное декатионирование и последующее деалюминирование клиноптилолита не приводят, как в случае генетической смеси клиноптилолита и морденита [1], к росту конверсии *n*-гексана и выхода 2,2-ДМБ (образцы 5, 10). В определенной мере этот эффект может быть обусловлен более низкой доступностью микропор образца на основе деалюминирован-

ного декатионированного клиноптилолита для молекул *n*-гексана по сравнению с доступностью микропор деалюминированного исходного нативного клиноптилолита (табл.1), хотя однозначной связи между этими характеристиками катализаторов не наблюдается. Например, по *n*-гексану объем микропор образца 4 выше такого образца 5, степень деалюминирования первого ближе к оптимальной (9,0) [2], а следовательно, и число сильных кислотных центров приближается к оптимуму, однако эффективность образца 5 как катализатора выше таковой образца 4.

Результаты исследования каталитических свойств образцов на основе синтетического морденита (табл. 4) показывают, что предварительное декатионирование цеолита с последующим его деалюминированием также не приводит к росту конверсии *n*-гексана и выхода 2,2-ДМБ по сравнению с этими показателями для образцов катализаторов, полученных путем кислотной обработки исходной натриевой формы цеолита.



Зависимость относительного содержания 2,2-ДМБ в изогексанах при изомеризации *n*-гексана на образцах сульфатированного диоксида циркония (1), деалюминированных H-формах морденит-клиноптилолитовых пород (3,4), H-формах синтетического морденита (2) и фожазита (5)

Как и в случае природной генетической смеси морденита и клиноптилолита [1], катализаторы на основе синтетического морденита, при получении которых использовали серную кислоту, менее эффективны, чем полученные с применением соляной кислоты. Можно констатировать также, что активность и селективность катализаторов на основе H-форм клиноптилолита и морденита, не подвергшихся кислотной обработке, заметно ниже, чем в случае деалюминированных в результате такой обработки образцов (табл. 3, 4).

Таблица 3. Каталитические свойства образцов модифицированного клиноптилолита в реакции гидроизомеризации *n*-гексана

Но- мер об- разца	Темпе- ратура, К	Состав катализата, мас. доля, %					Конверсия, %	Содержание <i>i</i> -C ₆ мас, доля, %.	Селективность по <i>i</i> -C ₆ . %*	2,2-ДМБ/ <i>i</i> -C ₆ , %
		<C ₆	2,2-ДМБ	2МП	3МП	<i>n</i> -C ₆				
3	573	0,58	0,03	4,14	2,84	92,41	7,6	7,01	92,2	0
4	548	1,18	0,24	6,78	5,20	86,62	13,4	12,22	91,2	2,0
	573	1,21	1,38	18,20	11,46	67,05	32,9	31,74	96,4	4,0
5	548	0,06	1,55	16,82	9,71	71,89	28,1	28,08	99,9	5,5
	573	1,82	4,92	30,03	16,83	47,21	52,8	51,76	98,1	9,5
6	573	1,65	следы	2,69	2,41	93,32	6,7	5,03	75,1	0
10	523 548	1,00	0,26	6,39	4,15	88,20	11,8	10,8	91,5	2,0
	573	1,29	1,08	14,44	8,41	74,88	25,1	23,93	95,3	5,0
		1,48	2,78	30,06	15,35	50,33	49,7	48,19	97,0	6,0

* На превращенный *n*-гексан.

Таблица 4. Каталитические свойства образцов модифицированного синтетического морденита

Но- мер об- разца	Темпе- ратура, К	Состав катализата, доля мас, %					Конверсия, %	Содержание <i>i</i> -C ₆ , % мас	Селективность по <i>i</i> -C ₆ , %*	2,2-ДМБ/ <i>i</i> -C ₆
		<C ₆	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	<i>n</i> -C ₆				
1	523	0,86	2,88	25,88	13,78	56,66	43,3	42,54	98,2	7,0
	548	1,28	8,53	35,72	19,96	34,51	65,5	64,21	98,0	13,0
	573	3,47	12,01	38,34	21,29	24,89	75,1	71,64	95,4	17,0
2	523	0,85	2,20	15,04	7,68	74,23	25,8	24,92	96,6	9,0
	548	0,93	5,25	26,77	15,31	51,74	48,3	47,33	97,8	11,0
	573	4,38	10,58	36,41	20,59	28,09	71,9	67,53	93,9	16,0
3	523	0,56	0,86	7,24	4,04	87,30	12,7	12,14	95,6	7,0
	548	0,90	2,56	17,21	9,01	70,32	29,7	28,78	96,9	9,0
	573	4,63	4,72	24,36	12,55	53,81	46,2	41,63	90,1	11,0
4	523	0,94	3,46	23,84	12,90	58,86	41,6	40,20	97,8	9,0
	548	0,88	4,45	33,73	18,77	42,17	57,8	56,95	98,5	8,0
	573	4,16	10,36	40,77	17,60	27,11	72,9	68,73	94,3	15,0
5	523	0,56	1,80	12,43	6,81	78,40	21,6	21,04	97,4	9,0
	548	1,06	5,47	27,30	14,11	52,06	47,9	46,88	97,9	12,0
	573	3,58	9,49	35,67	20,31	30,95	69,0	65,47	93,7	14,0

* На превращенный *n*-гексан

Возможно, что принципиальное отличие в характере влияния предварительного декатионирования с последующим кислотным dealюминированием генетической смеси цеолитов, с одной стороны, а также индивидуальных морденита и клиноптилолита, с другой, на свойства получаемых на их основе катализаторов гидроизомеризации связано с различиями в скорости диффузии молекул *n*-гексана и продуктов его превращения в активированных кислотой образцах морденита и клиноптилолита. Исходя из данных Д. Брека [6], табл. 1 и существенного различия каталитических свойств декатионированных цеолитов (табл. 3, образец 6, табл. 4, образец 3), сопротивление диффузии гексанов в каналах dealюминированных клиноптилолита должно быть выше, чем в случае морденита. Не исключено, что в тесной генетической смеси морденита и клиноптилолита последний уве-

личивает сопротивление диффузии гексанов в гранулах катализатора, а это, согласно исследованиям гидроизомеризации алкилароматики [7], равно как и гидроконверсии *n*-гексана на морденитовом катализаторе [8] и других каталитических системах [9], способствует росту активности катализатора.

Вместе с тем необходимо, отметить, что авторы работы [10] не относят диффузионные ограничения к факторам, определяющим каталитическую активность морденита в гидроконверсии *n*-гексана, а в работе [11] увеличение активности морденита в гидроизомеризации *n*-гексана в результате кислотной обработки цеолита, наоборот, связывают со снижением диффузионных ограничений.

Таким образом, можно сделать следующее заключение, что в дальнейших исследованиях нуждается и связь между размером пор катализаторов, селективно-

стью образования 2,2-ДМБ и кинетическим диаметром молекул [6]. Согласно бимолекулярному механизму изомеризации *n*-гексана [12], образование 2,2-ДМБ в сравнительно узких внутрикristаллических каналах dealюминированного морденита должно быть затруднено. Из сопоставления результатов исследования гидроизомеризации *n*-гексана на платинусодержащих образцах сульфатированного диоксида циркония [13] и ультрастабильного фожазита [14], палладийсодержащих dealюминированных H-формах морденит-клиноптилолитовых пород [1, 2] и исследованных в данной работе dealюминированных H-форм синтетического морденита (рисунок) следует, что селективность образования 2,2-ДМБ возрастает с увеличением конверсии *n*-гексана. Точки на рисунке для катализаторов на основе морденита и морденитсодержащих пород в целом не нарушают тенденцию, наблюдаемую для более широкопористых, чем морденит, фожазита и сульфатированного диоксида циркония.

Литература

1. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (11), 1836.
2. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Y.G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174** (1/2), 187.

3. Мишин И.В., Бруева Е.Р., Капустин Г.И., *Кинетика и катализ*, 1997, **38** (4), 626.
4. Цицишвили Г.В., Кобаладзе Е.В., Дубинин М.И. и др., *Синтез цеолитов с разнорядными катионами*, Тбилиси, Мецниереба, 1986, 83.
5. Barrer R.M., Makki M.B., *Can. J. Chem.*, 1964, **42** (6), 148.
6. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
7. Wei J., *J. Catal.*, 1982, **76** (2), 433.
8. Aboul-Gheit A.K., Ghoneim S.A., Al-Owais A.A., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **170** (1), 277.
9. Satterfield C.N., Sherwood T.K., *The Role of Diffusion in Catalysts*, Addison – Wesley, Reading, MA, USA, 1963.
10. Almanza L.O., Narbeshuber T., d'Araugo P. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **178** (1), 39.
11. Tromp M., Van Bokhoven J.A., Carriga Ovstenbrink M.T. et al., *J. Catal.*, 2000, **190** (2), 209.
12. Bolton A.P., Lanewala M.A., *J. Catal.*, 1970, **18** (1), 1.
13. Brei V.V., Fraissard J., Melezhyk A.V. et al., *Chem., Phys. Technol. Surf.*, 2001, Is. 4–6, 99.
14. Козлов Н.С., Урбанович И.И., Русак М.Ф., *Ультрастабильные цеолиты*, Минск, Наука и техника, 1979.

Поступила в редакцию 26 ноября 2001 г.

Вплив хімічного модифікування на каталітичні властивості клиноптилоліту та морденіту в реакції гідроізомеризації *n*-гексану

Ф.М. Бобонич^а, К.І. Патриляк^б, М.М. Левчук^б, І.М. Цуприк^б, В.М. Соломаха^а

^аІнститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044)265-62-16

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

На основі природного клиноптилоліту, синтетичного Na-морденіту та їх H-форм одержано Pd-вмісні катализатори гідроізомеризації *n*-гексану. Як і у разі морденіт-клиноптилолітових порід, активація цих цеолітів соляною кислотою дозволяє одержати більш ефективні, ніж у випадку активації сірчаною кислотою, катализатори. На відміну від морденіт-клиноптилолітової породи кислотна обробка H-форм клиноптилоліту та морденіту не підвищує їх каталітичну активність порівняно з такою dealюмінуваних нативних зразків індивідуальних цеолітів. Селективність утворення 2,2-диметилбутану на різних катализаторах зростає зі збільшенням конверсії *n*-гексану.

Influence of chemical modification on catalytic properties of clinoptilolite and mordenite in *n*-hexane hydroisomerization

F.M. Bobonych^a, K.I. Patrylak^b, M.M. Levchuk^b, I.M. Tsupryk^b, V.M. Solomakha^a

^a*L.V. Pisarzhevskij Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine; 31, prosp. Nauki, Kyiv, 03039, Ukraine; Fax: (044) 265-62-16.*

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

The *n*-hexane isomerization Pd-containing catalysts on the basis of natural clinoptilolite, synthetic Na mordenite and their H forms have been synthesized. It has been shown, that the activation of these zeolites by HCl similar to mordenite-clinoptilolite rocks activation allows to prepare more effective catalysts than in case of activation by H₂SO₄. In contrast to the mordenite-clinoptilolite rock, the acidic treatment of clinoptilolite and mordenite H forms does not increase their catalytic activity in comparison with the activity of the dealuminated native samples of individual zeolites. It has been shown that the selectivity of 2,2-dimethylbutane formation over the different catalysts increases with the increase of *n*-hexane conversion.

ПОДАРУЙ СОБІ ЧИСТУ ПИТНУ ВОДУ – ЗАПОРУКУ МІЦНОГО ЗДОРОВ'Я!

Розроблено високоефективний неорганічний коагулянт-флокулянт “Сизол-2500” для очищення питної води. Реагент “Сизол-2500” може використовуватися під час очищення будь-яких природних вод на діючих системах водопідготовки без зміни існуючих технологій водоочищення. Готується на доступній вітчизняній сировині при нормальних температурах і тиску.

В основу отримання реагенту “Сизол-2500” покладена принципова можливість одержання стабілізованих золь кремнезему (до 20 % SiO₂ і вище) в присутності каталітичних систем, тобто таких золь, в яких процеси агрегації-полімеризації або повністю виключаються з самого початку, або швидко припиняються. Разом з тим використані поліфункціональність кремнієвої кислоти та здатність її утворювати з металами зв'язок, подібний хелатному, що значно розширює діапазон практичного використання таких систем. Систематичні дослідження реагенту “Сизол-2500” визначили ряд його унікальних властивостей: коагулюючих, флокулюючих, іонообмінних, комплексо- і хелатоутворюючих.

Проведено токсиколого-гігієнічну оцінку реагенту та одержано дозвіл МОЗ України для його використання за призначенням. Розроблено Технічні умови на реагент і Технологічний регламент на процес його отримання та використання. Проведено дослідно-промислові випробування на Богуславській станції водопідготовки, які показали високу ефективність “Сизол-2500”.

Телефон: 559-04-95

Антифрикционные свойства адамантансодержащих сложных диэфиров

В.С. Пилявский, А.И. Хильчевский, А.Е. Петренко, Л.В. Головка

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

Приведены результаты исследования антифрикционной эффективности ряда адамантансодержащих сложных диэфиров с различной длиной углеводородных радикалов в базовом синтетическом масле на основе эфиров пентаэритрита. Антифрикционные свойства молекул диэфиров объяснены реализацией в зоне фрикционного контакта режима граничной смазки. Работа выполнена по проекту НТЦУ № 1310.

В современных высокофорсированных автомобильных двигателях из-за повышения термических нагрузок условия работы моторных масел значительно ужесточились. Температура масла в картере таких двигателей достигает 120 °С, на поверхности шатунных подшипников и стенках цилиндров превышает 150 °С, а температура поршневых канавок равняется более 300 °С [1]. Наиболее массовые минеральные моторные масла при таких температурах интенсивно окисляются и срок их замены недопустимо низок. Кардинальным направлением повышения термической стабильности моторных масел является применение синтетических масел на основе эфиров пентаэритрита, полиальфаолефинов, кремнийорганических жидкостей [2].

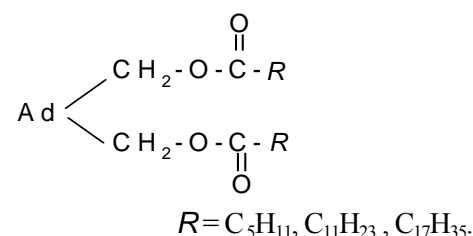
Важнейшей проблемой при эксплуатации моторных масел в условиях повышенных температур является обеспечение необходимых антифрикционных и противоизносных свойств масла на протяжении всего срока его эксплуатации. При реализации в зоне фрикционного контакта температур, превышающих 150 °С, традиционные антифрикционные и противоизносные присадки интенсивно десорбируются с металлических поверхностей с последующим выгоранием в надпоршневом пространстве двигателя, подвергаются термодеструкции или расходуется в результате химического взаимодействия с поверхностями трения. В результате таких необратимых процессов уменьшается концентрация активных компонентов в масле, ухудшаются его смазочные свойства и масло требует замены.

Качественный скачок в повышении ресурса эксплуатации моторных масел может быть достигнут лишь в результате разработки присадок, обеспечивающих смазочное действие по нетрадиционным механизмам при минимальном необратимом расходовании их в зоне фрикционного контакта.

Адамантансодержащие соединения, обладающие исключительно высокой термической и антиокислительной стабильностью, при их хорошей растворимости в минеральных и синтетических маслах представляют особый интерес в аспекте обозначенной пробле-

мы. В литературе [3] известны примеры использования адамантансодержащих диэфиров в качестве турбинных высокотемпературных масел, а также добавок к синтетическим моторным маслам. Антифрикционные свойства и механизм действия их не исследованы. Эти соединения не содержат реакционноспособных функциональных групп, вступающих в химические реакции с поверхностью металлов. Можно предположить, что вследствие повышенной электронной плотности на кислороде карбонильных групп молекулы адамантансодержащих диэфиров могут адсорбироваться на поверхности металлов с образованием тонких пленок планарной ориентации. Такие слои должны обладать повышенной адгезией и термической устойчивостью по сравнению со слоями нормальной ориентации, формируемыми при адсорбции на поверхности металлов классическими антифрикционными присадками с выраженными дипольными свойствами типа жирных кислот и спиртов. В тоже время наличие у адамантансодержащих диэфиров гибких углеводородных цепей, ориентирующихся при адсорбции по направлению к жидкой фазе масла, обеспечивает способность таких слоев уменьшать сопротивление сдвигу в процессе трения.

В данной работе исследованы антифрикционные свойства ряда сложных диэфиров диоксиметиладамантана и карбоновых кислот следующей структурной формулы:

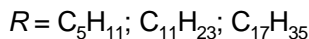
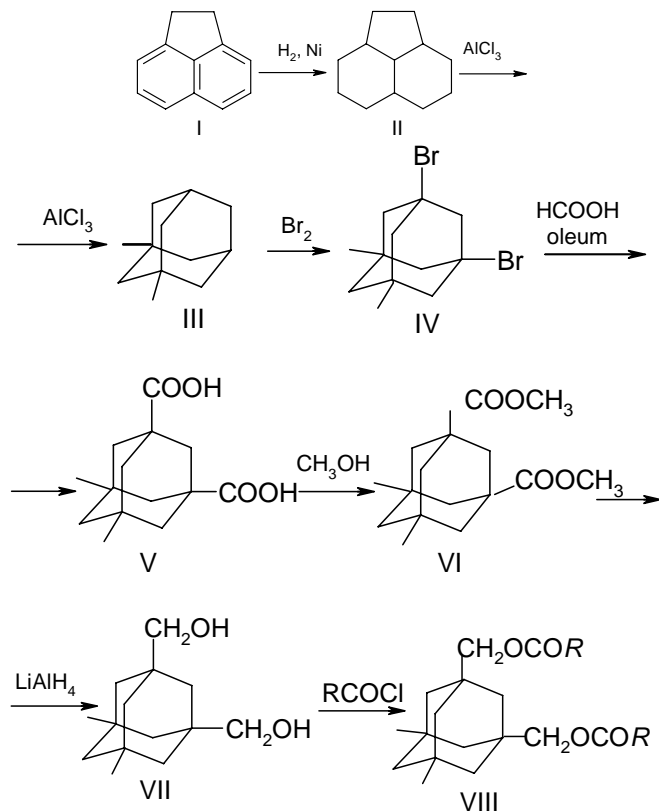


Экспериментальная часть

Синтез адамантансодержащих сложных диэфиров. Адамантансодержащие сложные эфиры (VIII) были получены алкоголизом хлорангидридов соответст-

вующих жирных кислот действием 1,3-диоксиметил-5,7-диметиладамантана, который синтезировали многостадийным методом из дешевого и доступного аценафтена, выделяемого из соответствующей фракции каменноугольной смолы.

Общая схема получения целевых продуктов приведена ниже:



Синтез осуществлялся по описанным в литературе методикам, но в ряде случаев они с целью упрощения и удешевления были модифицированы. В частности, при бромировании 1,3-диметиладамантана(III) использовали бром квалификации “ч” без предварительной очистки и высушивания в количестве, на 40 % меньшем, чем рекомендует методика [4]; на стадии карбоксилирования (превращение IV в V) в отличие от методики [5] применяли дешевую 85%-ю муравьиную кислоту в 13%-м олеуме. Выбор последней стадии – алкоголиз хлорангидридов жирных кислот диолом (VII) – определялся тем, что все побочные продукты реакции или улетучивались либо отмывались водой, а конечный продукт не нуждался в дополнительной очистке.

Методика трибологических испытаний. Трибологические испытания антифрикционных свойств адамантансодержащих диэфиров проводили на четырехшариковой машине трения при следующих условиях.

Схема контакта: 3 нижних неподвижных шарика – верхний вращающийся шарик; материал: шарикопод-

шипниковая сталь ШХ15, шероховатость поверхностей шариков менее 0,1 мкм. Нагрузка при испытаниях составляла 200 Н, частота вращения верхнего шарика – 1800 мин⁻¹, продолжительность испытаний – 60 мин. Объем испытываемой смазочной композиции – 10 см³. Начальная температура масла при каждом испытании – 20 °С, в процессе испытаний масляная ванна самопроизвольно разогревалась за счет тепловыделения при трении до средней объемной температуры 60–80 °С.

Критериями оценки смазочных свойств исследуемых соединений являлись значение и динамика изменения коэффициента трения, а также средний диаметр пятен износа нижних шариков и характер поверхности трения после испытаний. Коэффициент трения рассчитывали по величине момента трения непрерывно регистрируемого с помощью тензодатчиков.

В качестве эталонного базового масла использовали синтетическое масло НАТCOL 5068 (производства фирмы НАТСО, США), представляющее собой фракцию перегонки продукта этерификации пентаэритрита смесью кислот средней молекулярной массы. По данным ЯМР и жидкостной хроматографии, средняя молекулярная масса базового масла НАТCOL 5068 равна 696, а брутто-формула – соответственно C₄₁H₇₆O₈.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены величины коэффициентов трения при испытаниях базового масла и базового масла с добавлением мас. долей 1 % адамантансодержащих сложных диэфиров с различной длиной углеводородного радикала.

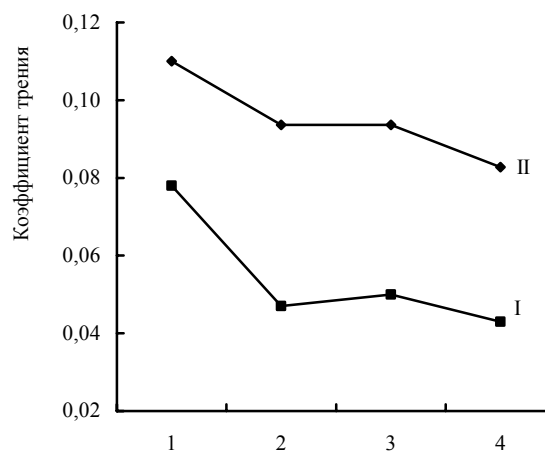


Рис. 1. Величина коэффициента трения в начале (I) и в конце (II) процесса испытаний: 1 – в синтетическом базовом масле НАТCOL 5068; 2 – в масле с добавкой мас. долей диэфиров 1 % при длине углеводородного радикала $R = C_5H_{11}$; 3 – в масле с добавкой мас. долей диэфиров 1 % при длине углеводородного радикала $R = C_{11}H_{23}$; 4 – в масле с добавкой мас. долей диэфиров 1 % при длине углеводородного радикала $R = C_{17}H_{35}$

Как следует из полученных результатов, все исследованные диэфиры уменьшают величину коэффициента трения. При этом максимальное его снижение отмечается на начальной стадии процесса фрикционного взаимодействия и составляет 40, 36 и 45 % для диэфиров с $R = C_5H_{11}, C_{11}H_{23}, C_{17}H_{35}$ соответственно.

В конце процесса испытаний относительная величина снижения трения в средах с добавками присадок по отношению к значению коэффициента трения в базовом масле несколько меньше, чем на начальной стадии процесса, и равнялась 15, 15 и 25 % для присадок с $R = C_5H_{11}, C_{11}H_{23}, C_{17}H_{35}$.

Таким образом, максимальное снижение трения как в начале, так и в конце процесса фрикционного взаимодействия обеспечивает диэфир с длинными углеводородными радикалами $C_{17}H_{35}$.

Результаты измерения диаметров пятен износа на стальных шариках после трибоиспытаний в разных средах (рис. 2) показали, что добавление адамантансодержащих сложных диэфиров в синтетическое базовое масло приводит к увеличению износа.

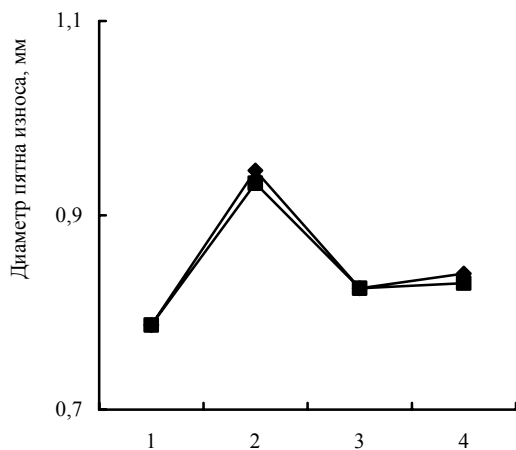


Рис. 2. Влияние адамантансодержащих диэфиров с различной длиной углеводородного радикала R на диаметр пятна износа после трибоиспытаний: 1 – в синтетическом базовом масле NATCOL 5068; 2 – в масле NATCOL 5068 с добавкой мас. долей диэфира 1 % при $R = C_5H_{11}$; 3 – в масле NATCOL 5068 с добавкой мас. долей диэфира 1 % при $R = C_{11}H_{23}$; 4 – в масле NATCOL 5068 с добавкой мас. долей диэфира 1 % при $R = C_{17}H_{35}$

Для соединений с длинными углеводородными радикалами $C_{11}H_{23}$ и $C_{17}H_{35}$ увеличение диаметра пятна износа незначительное (в пределах 5 %). В случае молекул с коротким радикалом C_5H_{11} увеличение диаметра пятна износа по сравнению с чистым маслом намного больше – около 20 %. При этом отмечаются также существенные различия в состоянии поверхностей трения. После испытаний в масле с добавками длинных молекул диэфиров поверхность трения гладкая, без видимых повреждений и царапин, пятна износа имеют четкую округлую форму. Для случая же испытаний в базовом масле с добавкой коротких молекул

диэфиров на поверхности трения наблюдаются следы схватывания, задиров и микроцарапины. Пятна износа овальной формы с большей длиной в направлении трения. На основании этих данных можно сделать вывод, что диэфиры с короткой длиной углеводородных цепей не обеспечивают экранизацию поверхностей трения при условиях испытаний.

На первый взгляд уменьшение величины коэффициента трения при добавлении в масло диэфиров с одновременным увеличением износа можно было бы объяснить эффектом приработки металлических поверхностей. Однако тот факт, что снижение трения под влиянием присадок имеет место и на начальной стадии испытаний, причем по величине оно больше, чем на конечной стадии (рис. 1), не позволяет принять такое объяснение. В данной ситуации увеличение диаметра пятна износа, скорее, является следствием, а не причиной снижения коэффициента трения.

В соответствии с фундаментальными представлениями теории трения [7] при фрикционном взаимодействии металлов между контактными поверхностями могут реализовываться различные режимы смазки: гидродинамический, граничный и трение твердых фаз. Режим смазки определяется эффективным расстоянием между твердыми фазами, которое, в свою очередь, зависит от характеристик смазочной жидкой фазы и от энергосиловых условий на контакте – давления, температуры и времени действия нагрузки.

С точки зрения антифрикционного и противоизносного действий величина оптимального сближения твердых фаз неодинакова. Наиболее эффективные противоизносные присадки должны создавать на контактной поверхности толстые многослойные пленки толщиной свыше 100 нм [8], препятствующие сближению металлических поверхностей на меньшее расстояние.

Минимальное значение потерь энергии на трение в связи с немонотонностью зависимости величины трения от сближения (рис. 3) достигается при сближении твердых фаз на расстояние соизмеримое с длиной молекул. Поэтому для максимальной реализации антифрикционного действия в режиме граничной смазки присадки должны формировать на поверхности металлов тонкие экранирующие монослойные покрытия (1–10 нм). Однако при таких сближениях возрастает вероятность схватывания металлических поверхностей и развития задиров.

На практике в большинстве узлов трения преимущество отдается противоизносному действию присадок в ущерб антифрикционному.

В двигателях внутреннего сгорания образование на металлических фрикционных поверхностях толстых пленок весьма нежелательный процесс. Коэффициент теплопроводности органических пленок и неорганических фосфатных, сульфидных и подобных противозадирных слоев на два и более порядка меньше, чем у металлов, поэтому такие теплоизолирующие покрытия

значительно ухудшают теплоотвод от зоны фрикционного взаимодействия колец с цилиндрами и поршнями. В результате этого масляный слой испытывает дополнительный перегрев, а значит, ускоряется процесс срабатываемости масла.

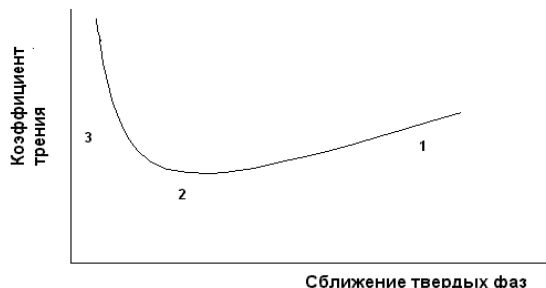


Рис. 3. Общий вид зависимости коэффициента трения от сближения твердых тел: 1 – гидродинамический режим, 2 – режим граничной смазки, 3 – трение твердых фаз (по [7])

Поэтому для прецизионных поверхностей трения, у которых шероховатость не превышает 0,1 мкм (так называемые зеркальные поверхности), особенно при эксплуатации их в условиях повышенных температур, на первый план выступает антифрикционное действие. Ведь уменьшение трения в зоне контакта при одновременном улучшении теплоотвода из-за минимизации расстояния между металлическими поверхностями способствует снижению теплового воздействия на масло и, таким образом, продлению его срока службы.

Исследованные адамантансодержащие сложные диэфиры с длиной углеводородных радикалов $C_{11}H_{23}$ и выше, обеспечивающие на зеркальных металлических поверхностях режим граничной смазки вследствие формирования тонких экранирующих пленок, могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов трения. Применение таких компонентов в моторных маслах позволит существенно снизить расход топлива и масла при работе двигателей внутреннего сгорания.

Литература

1. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты*, Москва, Химия, 1988.
2. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости*: Справ. изд-е, Под ред. В.М. Школьниковой, Москва, Химия, 1999.
3. Багрий Е.И., *Адамантаны: получение, свойства, применение*, Москва, Наука, 1989.
4. Stetter H., Wulff C., *Chem. Ber.*, 1960, **93**, 1366.
5. Koch H., Franken J., *Brennst. Chem.*, 1961, **42** (3), 90.
6. Baldwin V.A., *ASLE Trans.*, 1985, **28** (3), 381.
7. Бакли Д., *Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии*, Москва, Машиностроение, 1986.
8. Заславский Ю.С., *Трибология смазочных материалов*, Москва, Химия, 1991.

Поступила в редакцию 31 октября 2001 г.

Антифрикційні властивості адамантанвмісних складних дієфірів

В.С. Пилявський, А.І. Хільчевський, А.Є. Петренко, Л.В. Головка

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

Наведено результати досліджень антифрикційної ефективності низки адамантанвмісних складних дієфірів з різною довжиною углеводневих радикалів у базовій синтетичній оливі на основі ефірів пентаеритриту. Антифрикційні властивості молекул дієфірів пояснено реалізацією в зоні фрикційного контакту режиму граничного мастила. Робота виконана за проектом НТЦУ № 1310.

Antifricion performances of adamantane-containing diesters

V.S. Piljavsky, A.I. Khilchevsky, A.E. Petrenko, L.V. Golovko

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

Results of research of antifricion efficiency of lines adamantane-containing diesters with various lengths of hydrocarbonic radicals in base synthetic oil on the basis of pentaeritritol esters have been presented. Antifricion properties of diester molecules have been explained by realization a mode of boundary greasing in a zone of friction contact. The results of the works under the project STCUN 1310 have been presented in the article.

Исследование кислотности и активности обогащенных морденитом модифицированных природных цеолитов в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота

В.П. Стасевич, В.А. Остапюк, М.Г. Марценюк-Кухарук, Л.А. Матковская,

Ю.Г. Гольцов, З.В. Смелая, С.Н. Орлик, Ф.М. Бобонич, В.Г. Ильин

*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16*

Исследованы кислотность, каталитические свойства и сероустойчивость обогащенных морденитом и химически модифицированных образцов, полученных на основе цеолитовых пород Закарпатья, в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами. Показана возможность создания эффективных катализаторов процесса селективного каталитического восстановления, сравнимых с катализаторами на основе синтетических цеолитов типа морденита и пентасила. Выяснены некоторые особенности влияния условий модифицирования на свойства катализаторов, что создает возможность их оптимизации

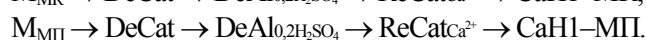
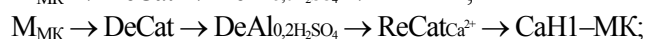
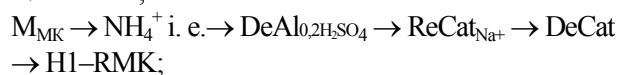
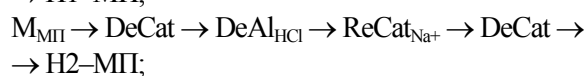
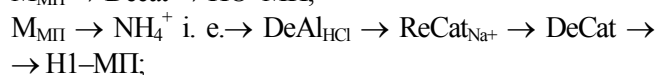
Модифицированные цеолиты типа морденита (М), как и пентасила, активно катализируют селективное восстановление оксидов азота различными восстановителями (NH_3 , C_nH_m). Например, в процессе селективного каталитического восстановления (СКВ) легкими углеводородами на водородной форме М (НМ) достигается высокая конверсия до азота [1]. Ранее была показана возможность создания активных катализаторов процесса СКВ, сопоставимых по свойствам с катализаторами на основе синтетического М путем химического модифицирования, в частности, рекатионирования Н-формы М-содержащей породы Закарпатского месторождения [2–4]. Важная особенность каталитического действия цеолитов в процессе СКВ – взаимосвязь с концентрацией сильных кислотных центров Бренстеда. Оптимальным является сочетание последних с катионами меди, кобальта и церия [5]. Показано также, что Н-формы как синтетического, так и природного М устойчивы в присутствии диоксида серы – восстановление NO пропан-бутаном практически не замедляется, тогда как активность образцов, модифицированных катионами переходных металлов (Cu, Co, Cr), значительно снижается, что может быть связано с хемосорбцией SO_x . К получению активных сероустойчивых катализаторов приводит введение катионов щелочно-земельных металлов и магния в Н-формы М и пентасила [6, 7].

В настоящей работе изучены каталитические свойства обогащенных М и химически модифицированных образцов, полученных на основе цеолитовых пород Закарпатья, в процессе СКВ.

В качестве исходных использовали образцы природного клиноптилолита (Кл) и морденит-клиноптилолитовой породы (МКл), с соотношением М и Кл 1:1, из

месторождений Сокирница и Липча в Закарпатье соответственно; данные об их фазовом и химическом составе приведены в работах [8, 9]. Обогащение пород (размер частиц – менее 0,25 мм) М достигали в результате структурного превращения Кл → М при гидротермальной (ГТ) обработке в щелочно-силикатной среде. По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН – 3М, CuK_α), во всех полученных образцах преобладает М (до 90–95 %), отсутствует Кл и минимальное количество аморфного вещества.

Последующие стадии структурного и химического модифицирования обогащенных М образцов включали обмен катионов цеолитов (Цт) на NH_4^+ в растворе хлорида аммония (NH_4^+ i. e.), то же с последующим прокаливанием при 500 °С, т. е. декатионирование и переход к водородной форме (DeCat), деалюминирование (DeAl) в 0,2–5,0 н растворе соляной (серной) кислоты и рекатионирование (ReCat) сорбцией катионов Na^+ или Ca^{2+} из растворов гидроксида и хлорида соответственно. Ниже приведены схемы модифицирования отдельных образцов на основе М, полученного из М-содержащей породы (МП) и Кл-содержащей породы (МК) и их обозначения:



Кислотность обогащенных М модифицированных образцов оценивали по стандартной методике температурно-программированной десорбции аммиака (ТПДА): предварительно прогревали в токе гелия при 700 °С, после охлаждения до 100 °С насыщали аммиаком, при этой же температуре отдували физически сорбированный газ и затем нагревали до 700 °С со скоростью 17–34 град/мин с регистрацией десорбции и титрованием аммиака соляной кислотой. Для некоторых изученных образцов спектры термодесорбции приведены на рис. 1, в табл. 1 сведены результаты анализа и расчеты.

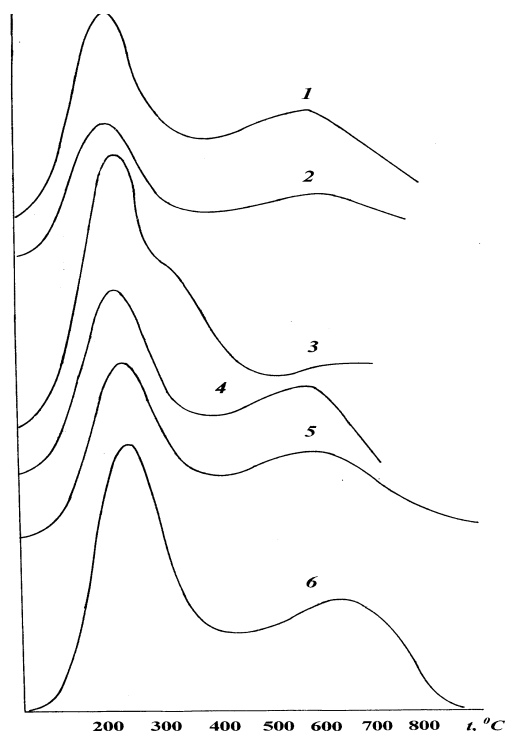


Рис. 1. Кривые ТПДА для образцов НО–МП (1), Н1–МП (2), Cu2–МП (3), Н1–РМК (4), СаН1–МК (5) и модифицированного синтетического морденита (6); $V = 26,0-28,5$ град/мин – для всех образцов, 17 град/мин – для Cu2–МП (3)

Характерным является наличие двух максимумов в спектрах термодесорбции большинства образцов – в области температур 210–235 и 560–590 °С, соответствующих аммиаку, адсорбированному слабо- и сильно-кислотными центрами. Общая концентрация кислотных центров для всех образцов практически одинакова – около 1,3 ммоль/г, с примерно равным распределением центров различной силы. Отличительным признаком синтетического М, модифицированного подобным образом (DeCat, DeAl), является более высокая, чем для образцов природного происхождения, температура обоих эффектов десорбции. Как и следовало ожидать, рекатионирование кальцием привело к заметному уменьшению числа слабых и сильных кислотных центров в образце (СаН1–МК); последующее

декатионирование подобного образца, полученного на основе исходного МК, не восстановило их содержание, более того, существенно (до 525 °С) снизилась температура высокотемпературного эффекта десорбции аммиака (Н1–РМК). В спектре образца Cu2–МП (Cu²⁺-форма образца Н2–МП) не наблюдался высокотемпературный максимум в области 500–700 °С – следовательно, отсутствуют сильные кислотные центры, а низкотемпературный пик становится асимметричным за счет плеча при температуре около 350 °С. Таким образом, очевидно, в данном процессе появляется некоторое количество кислотных центров средней силы. Отмеченные изменения связаны, вероятно, с особенностями кристаллографической локализации катионов меди в М, со строением и с реакционной способностью медь-кислородного комплекса, а также с блокированием активных центров.

Таблица 1. Кислотность и активность обогащенных морденитом М природных цеолитов в процессе СКВ оксида азота пропан-бутановой смесью 0,05% NO + 0,09% C₃-C₄ + 5% O₂ (+ 0,015–0,024% SO₂) + Ar; $V = 6000$ ч⁻¹; T – температура максимума десорбции аммиака, °С; C – концентрация кислотных центров, ммоль/г

Катализатор	T_1	C_1	T_2	C_2	$C_Σ$	Без SO ₂	В присутствии SO ₂	После удаления SO ₂
НО–МП	210	0,53	570	0,62	1,25	75/353	42/440	53/400
Н1–МП	210	0,70	560	0,65	1,35	75/370	70/403	30/255
Н2–МП	–	–	–	–	–	70/360	75/360	78/350
Cu1–МП	–	–	–	–	–	39/320	–	–
Cu2–МП	225	1,30	–	–	1,30	22/418	–	–
Н1–РМК	230	0,39	525	0,31	0,70	45/315	–	–
СаН1–МК	–	–	–	–	–	74/360	54/370	66/370
СаН1–МК	220	0,38	560	0,37	0,75	85/353	70/360	76/360
СаН1–МК	–	–	–	–	–	70/360	70/360	70/360
НМ синт., Si/Al = 13	235	0,66	590	0,59	1,25	80/350	73/350	–

Примечание. Перед чертой – максимальная конверсия NO, %; за чертой – температура, °С.

Каталитическую активность обогащенных М модифицированных образцов оценивали по степени восстановления NO пропан-бутановой смесью до молекулярного азота, которую определяли в безградиентном реакторе при 250–500 °С с использованием реакционных смесей состава (об. доля, %): 0,05 NO + 0,09 (C₃H₈ – C₄H₁₀) + 5 O₂ + Ar при объемной скорости газового потока 6000 ч⁻¹. Определение NO осуществляли с помощью газоанализатора 344-ХЛ-04 с хемиллюминесцентным детектором. Каждой серии опытов предшествовала стандартная обработка цеолитного катализатора при

550 °C в смеси аргона с кислородом в течение 1ч. В опытах по определению устойчивости катализаторов в присутствии диоксида серы (0,015–0,03 %) газ вводили отдельно непосредственно в горячую зону реактора во избежание побочных гомогенных процессов.

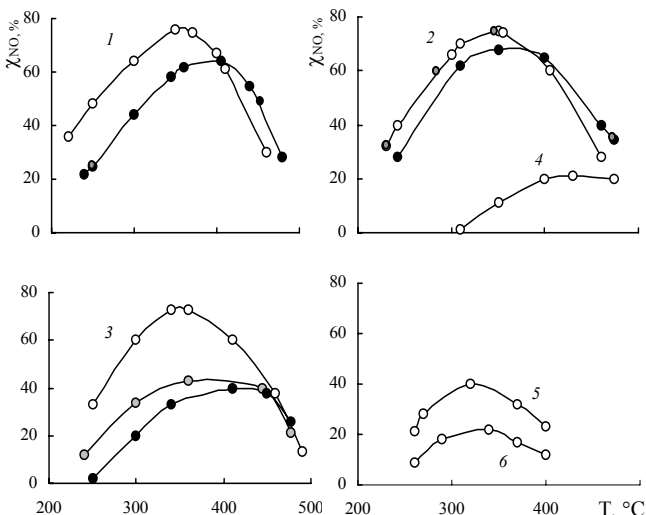


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии NO при восстановлении пропан-бутановой смесью на образцах Н1-МП (1), Н2-МП (2), НО-МП (3), Cu2-МП (4), Cu1-МП (5), Cu3-МП (6). Здесь и на рис. 3: без SO₂ (○), в присутствии SO₂ (●), после регенерации (◐)

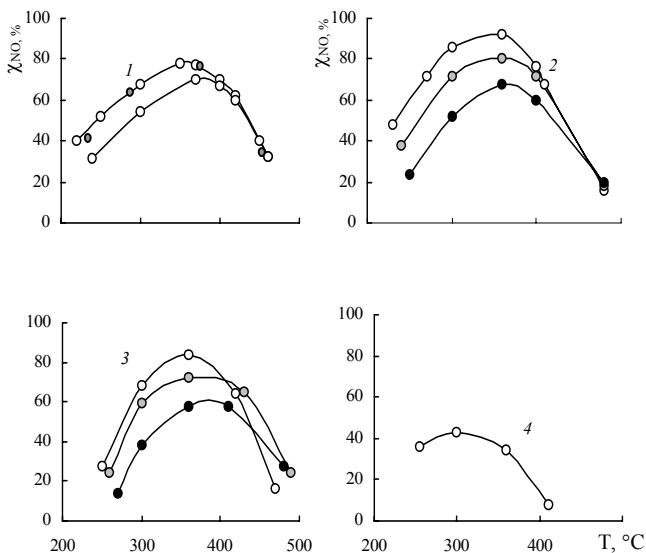


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии NO при восстановлении пропан-бутановой смесью на образцах CaH1-МП (1), CaH1-MK (2), H1-MK (3), H1-RMK (4)

На кривых температурной зависимости конверсии NO имеется максимум в интервале 300–400 °C (рис. 2, 3). Из изученных декатионированных образцов наиболее высокую активность проявили катализаторы Н1-

МП, Н2-МП и НО-МП, в присутствии которых максимальная конверсия достигала 75–77 % (табл. 1) и сравнима с таковой катализаторов на основе модифицированного синтетического М (табл. 1) и пентасила [5]. Однако их устойчивость по отношению к влиянию диоксида серы различна. Наименее устойчив декатионированный М НО-МП. В реакционной смеси с SO₂ его активность резко снижалась уже при 400 °C, после стандартной обработки (Ar + O₂, 550 °C) его не удалось регенерировать в полной мере. Более устойчивыми оказались образцы Н1-МП, особенно Н2-МП. Это подтвердило специальное исследование кислотности образца Н1-МП после работы в реакционной смеси, содержащей SO₂. Измерения проводили в несколько этапов с постепенным повышением температуры активации образца в токе гелия и расширением температурного интервала программированной десорбции (рис. 4, табл. 2), так как предварительное нагревание образца сразу при максимальной температуре (750 °C) могло привести к десорбции тех форм адсорбированного диоксида серы, которые оказывали влияние на кислотность и каталитические свойства при температуре катализа. Полученные результаты показали, что расширение интервала ТПД приводит к увеличению суммарной кислотности за счет, в основном, большей десорбции аммиака с сильнокислотных центров. Повышение температуры предварительного нагревания от 550 до 750 °C не вызывало заметных изменений кислотности. Сопоставление с соответствующими характеристиками исходного образца Н1-МП (рис. 1, табл. 1) позволяет допустить, что в данном случае присутствие SO₂ не оказывает значительного влияния на кислотность катализатора.

Таблица 2. Характеристика кислотности образца Н1-МП после работы в реакционной смеси с SO₂ (T – температура максимума десорбции, °C; C – концентрация кислотных центров, ммоль/г; V=26 град/мин)

Температура предварительного нагревания, °C	Интервал ТПДА, °C	T ₁	C ₁	T ₂	C ₂	C _Σ
200	100–450	230	0,79	400–450	0,31	1,10
450	100–550	220	0,99	520	0,47	1,46
550	100–750	225	0,83	530–660	0,71	1,54
750	100–750	240	0,84	600	0,66	1,50

Активность образца Н2-МП в присутствии SO₂ оставалась высокой при 360 °C (степень восстановления NO составила 75 %) и несколько снижалась при более высокой температуре. Существенно также и то, что стандартной обработкой удавалось восстановить первичные характеристики этого катализатора. Более того, наблюдалось некоторое повышение конверсии монооксида азота под влиянием SO₂ при температуре выше 400 °C.

Как и следовало ожидать, исходя из оценки кислотности (отсутствия сильных кислотных центров – рис. 1, табл. 1), низкой оказалась активность Cu-обменных форм обогащенных М образцов (рис. 2): исходного Cu3-МП, предварительно декатионированного Cu1-МП, а также предварительно декатионированного и деалюминированного Cu2-МП.

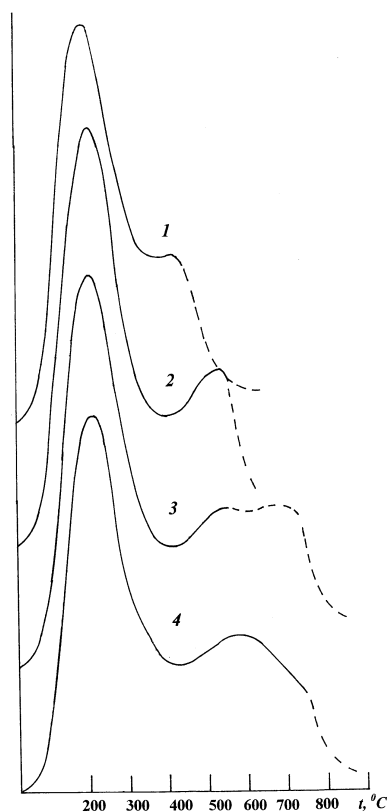


Рис. 4. Кривые ТПДА для образцов H1-МП после работы в реакционной смеси, содержащей SO₂; условия съемки: температура предварительного нагрева 200 °С, температурный интервал ПДА 100–450 °С (1), 450 °С, 100–550 °С (2), 550 °С, 100–750 °С (3), 750 °С, 100–750 °С (4); V = 26,0 град/мин

Изучены были также каталитические свойства и устойчивость по отношению к диоксиду серы H- и CaH-форм катализаторов – H1-RMK, CaH1-MK, CaH1-MP и H1-MK (рис. 3). В отсутствие SO₂ наиболее активным оказался катализатор CaH1-MK, приготовленный на основе обогащенной М М,Кл-породы, – степень конверсии NO на нем достигала 82–86 % при 310–360 °С. Однако под влиянием диоксида серы степень восстановления NO снижалась уже при 400 °С, и в области максимальной активности контакта снижение степени конверсии достигало 15 %. Стандартная обработка "отравленного" катализатора не позволила полностью его регенерировать. При 360 °С, после регенерации, конверсия повышалась с 70 до 76 %. Более стабильным в этом отношении и достаточно активным

оказался катализатор CaH1-МП, полученный на основе обогащенной М М,Кл-породы (конверсия NO при 360 °С составила 70 %). Его активность под действием диоксида серы снизилась незначительно и восстановилась до начального значения после стандартной активации. Можно предположить, что отмеченные отличия в устойчивости катализаторов, приготовленных на основе Кл- и М,Кл-пород, связаны с молекулярно-ситовым эффектом – относительно большим сужением каналов и уменьшением объема пор за счет отложений силиката и кремнезема в процессе превращения Кл→М при ГТ-обработке Кл-породы в щелочно-силикатной среде, а следовательно, и с изменением действующих в процессе СКВ NO-активных центров (число, кристаллографическая локализация, доступность, кислотность). Оцененные по величине адсорбции при P/Ps > 0,4 объемы микропор образца H1-МП по *n*-гексану и бензолу составили 0,109 и 0,068 см³/г соответственно, для образца H1-MK – 0,059 и 0,028 см³/г. Активность катализатора H1-MK в отсутствие SO₂ близка к таковой CaH1-МП, однако его отравление под действием диоксида серы более глубоким и частично необратимым. Наименее активным оказался образец H1-RMK (объем микропор по *n*-гексану и бензолу – 0,066 и 0,043 см³/г соответственно). Последние два примера подтверждают изложенное выше предположение о возможных причинах различий в активности и сероустойчивости катализаторов, приготовленных на основе обогащенных М Кл- и М,Кл-пород.

В целом из анализа полученных результатов следует, что достаточно высокую каталитическую активность в процессе селективного восстановления монооксида азота пропан-бутановой смесью проявляют те образцы, в которых имеются сильнокислотные протонные центры – соответствующие интенсивные максимумы на кривых ТПДА при температуре не ниже 560 °С. Декатионированные и деалюминированные обогащенные морденитом образцы, полученные на основе Кл-породы, обладают относительно меньшей суммарной кислотностью по сравнению с производными Кл,М-породы. Введение кальция повышает активность и устойчивость цеолитных катализаторов по отношению к диоксиду серы. Однако введение меди заметно снижает активность катализаторов. Отмеченные особенности согласуются с данными, ранее полученными для подобным образом модифицированных образцов синтетического морденита, а также исходной, небогащенной М МКл,-породы [2–4].

Таким образом, проведенное исследование кислотности и активности в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами и устойчивости к действию диоксида серы обогащенных М и химически модифицированных образцов, полученных на основе цеолитовых пород Закарпатья, свидетельствует о принципиальной возможности соз-

дания на основе цеолитовых пород Закарпатья эффективных катализаторов, сравнимых по свойствам с таковыми на основе синтетических цеолитов типа М и пентасила. Выявлены некоторые особенности влияния исходной цеолитовой породы и условий модифицирования на свойства катализаторов, а также некоторые подходы к их оптимизации. Необходимым представляется, в частности, рафинирование обогащенных М носителей путем экстракции (растворения) некоторых промежуточных и побочных продуктов ГТ-обработки исходных Кл- и М,Кл-пород в щелочно-силикатных средах (гидросиликатов, гидрогелей SiO_2 , оксидов других металлов). Это может способствовать расширению каналов и увеличению сорбционного пространства М, повышению концентрации и доступности, а также оптимизации распределения по силе кислотных и каталитически активных центров. Как следствие, это расширит возможности направленного модифицирования таких носителей щелочно-земельными, переходными металлами – до уровня синтетических цеолитов.

Заслуживают внимания данные работы [10], согласно которым катионы щелочных металлов положительно действуют на восстановление NO пропенем в присутствии кислорода на H–M. По-видимому, эффективный катализатор DeNO_x должен наряду с кислотными содержать и основные центры, которые, в частности, могут оказывать влияние на распределение электронной плотности и эффективных зарядов в системе алюмосилоксановых связей. Определяющим, вероятно, является совокупный (синергический – по [5]) эффект действия активных центров различной природы. В связи с этим при разработке катализатора DeNO_x на основе М,Кл-содержащих цеолитовых пород следует, очевидно, учитывать также наличие в их составе и возможное проявление в катализе некоторых примесных элементов (оксидов), в частности Ti, Fe, Mn, P и др. [11, 12], которые не удаляются полностью при химическом и структурном модифицировании.

Литература

1. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., *Appl. Catal.*, 1990, **64** (1/2), L1.
2. Мишин И.В., Клячко А.Л., Бруева Т.Р. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1973, (4), 1136.
3. Орлик С.Н., Стружко В.Л., Марценюк-Кухарук М.Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (6), 381.
4. Struzchko V.L., Orlik S.N., Bobonich F.M., *Pol. J. Environ. Stud.*, 1997, (6), 45.
5. Орлик С.Н., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (3), 133.
6. Марценюк-Кухарук М.Г., Стружко В.Л., Стасевич В.П. и др., *Там же*, 1999, **35** (5), 317.
7. Пат. № 39816А. Украина. Сіркостійкий катализатор для відновлення оксидів азоту в окиснювальній атмосфері і спосіб його одержання, Стружко В.Л., Орлик С.М., Марценюк-Кухарук М.Г., Миронюк Т.В. 15.06.2001. *Бюл. № 5*.
8. Бобонич Ф.М., Князева Е.Е., Ильин В.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1998, **71** (4), 588.
9. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10.
10. Satsuma A., Yamada K., Shimizu Ken-ichi et al., *Environ. Catal. Better world and life: Proc. of the 1 st World Congr., Pisa, May 1–5, 1995*, Rome, 1995, 335.
11. Вальтер А.А., Маслякевич Я.В., Гамарник Е.А. и др., *Геолог. журн.*, 1975, **35** (5), 58.
12. Бобонич Ф.М., Вальтер А.А., Маслякевич Я.В. и др., *Минералог. журн.*, 1980, **2** (2), 90.

Поступила в редакцию 7 декабря 2001 г.

Дослідження кислотності та активності збагачених морденітом модифікованих природних цеолітів у процесі селективного каталітичного відновлення оксидів азоту

В.П. Стасевич, В.А. Остапюк, М.Г. Марценюк-Кухарук, Л.О. Матковська,

Ю.Г. Гольцов, З.В. Сміла, С.М. Орлик, Ф.М. Бобонич, В.Г. Ільїн

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16*

Досліджено кислотність, каталітичні властивості та сіркостійкість збагачених морденітом і хімічно модифікованих зразків, одержаних на основі цеолітових порід Закарпаття, в процесі селективного каталітичного відновлення оксидів азоту вуглеводнями. Показано можливість створення ефективних каталізаторів процесу селективного каталітичного відновлення, зіставлених з каталізаторами на основі синтетичних цеолітів типу морденіту і пентасилу. З'ясовано деякі особливості впливу умов модифікування на властивості каталізаторів, що створює можливість їх оптимізації.

The investigation of acidity and activity of mordenite enriched modified natural zeolites for process of selective catalytic reduction of nitrogen oxides

V.P. Stasevych, V.A. Ostapyuk, M.G. Martsenyuk-Kucharuk, L.A. Matkovs'ka,

Yu.G. Gol'tsov, Z.V. Smila, S.N. Orlyk, F.M. Bobonych, V.G. Il'in

*L.V. Piszarzhetskij Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, Nauki Prosp., Kyiv, 03039, Ukraine, Fax: (044) 265-62-16*

The acidity, catalytic properties and sulfur dioxide action stability of mordenite enriched and chemically modified samples obtained on the base of zeolite rocks of Zaccarpathian region have been investigated in the process of selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons. Principle possibility to create effective DeNO_x-process catalysts compared with catalysts on the basis of synthetic zeolites of mordenite and pentasil type has been revealed. Some peculiarities of modification conditions influence on the catalyst properties offering scope for their optimization have been elucidated.

Вторичные реакции этилена в синтезе Фишера–Тропша на Co/SiO₂·Co(II)-, Co/SiO₂·V(V)- и Co/SiO₂·Zr(IV)-катализаторах

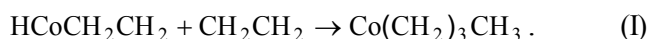
М.Н. Якубович, В.Л. Стружко

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044)265-66-76

На основании количественного анализа молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша сделан вывод о том, что в условиях опытов возможны две вторичные реакции этилена: димеризация, приводящая к образованию интермедиатов, участвующих в росте цепи C–C-связей в результате присоединения метиленовых групп, и гидрогенолиз с образованием метильных групп, превращающихся в метан и высшие углеводороды. С увеличением температуры реакции и времени контакта вклад гидрогенолиза в процесс возрастает, а также существенно зависит от состава катализатора и времени его предварительной приработки, поскольку гидрирующая способность катализатора снижается с увеличением времени его пребывания в потоке реакционной смеси. Предложено уравнение, позволяющее в отсутствие гидрогенолиза рассчитывать вероятность роста цепи по концентрациям только C₂–C₄-углеводородов.

Результаты исследований [1–6] свидетельствуют о том, что в условиях синтеза Фишера–Тропша (ФТ) этилен может превращаться в углеводороды с большей, чем у него, молекулярной массой и подвергаться гидрогенолизу.

Проведенный ранее [7] анализ молекулярно-массового распределения (ММР) углеводородов, образующихся в синтезе ФТ на Co/SiO₂·Zr(IV)-катализаторе в стационарном состоянии (после приработки предварительно восстановленного катализатора в течение 100 ч в потоке реакционной смеси в условиях ведения опытов), показал, что единственной вторичной реакцией этилена при температуре 510–530 К является его димеризация с образованием четырехуглеродного интермедиата, участвующего в росте цепи C–C-связей за счет присоединения метиленовых групп. Предположительно димеризация протекает в результате взаимодействия этилена с гидридоэтиленовым комплексом [8], образующимся из металлалкильного поверхностного соединения на стадии обрыва цепи [4]:



Цель настоящей работы – исследование вторичных реакций этилена, протекающих в процессе синтеза ФТ на Co/SiO₂·Co(II)-, Co/SiO₂·V(V)-катализаторах и при различных условиях в присутствии Co/SiO₂·Zr(IV)-катализатора на основании количественного анализа ММР образующихся углеводородов.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в проточной установке под давлением 5 МПа и соотношении H₂:CO = 2,3–2,6. Для исследования применяли кобальтовые катализаторы, содержащие 5 % кобальта, нанесенного на ванадий-,

кобальт- и цирконийзамещенные формы силикагеля.

Методики эксперимента и приготовления Co/SiO₂·Zr(IV)-катализатора описаны ранее [9–10]. Co/SiO₂·Co(II)-, Co/SiO₂·V(V)-катализаторы готовили аналогичным способом, при этом кобальтзамещенную форму силикагеля получали путем непосредственной обработки натриевой формы водным раствором азотнокислого кобальта, остальные носители – в результате промежуточного получения кальциевой формы. Физико-химические свойства катализаторов приведены в табл. 1. Перед испытанием катализатор восстанавливали аргоноводородной смесью (содержащей мол. долей H₂ 3 %) при избыточном давлении 0,3 МПа и ступенчатым повышении температуры до 593 К в течение 8 ч. После этого температуру снижали до 510 К и восстановительную смесь заменяли на синтез-газ. Время приработки катализатора определяли как период, прошедший от подачи синтез-газа до начала опыта. Перед испытанием катализаторов при температуре 530 и 545 К их тренировали на протяжении 2 сут. в потоке реакционной смеси при 510 К, затем выдерживали в течение 18–24 ч при рабочей температуре.

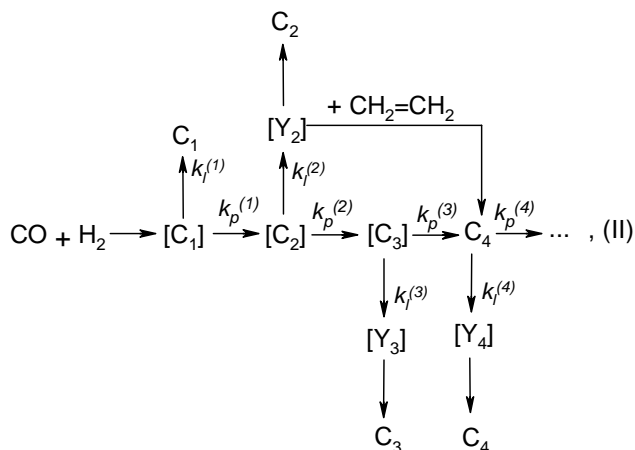
Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

Характеристика катализатора	Co-Co(II)	Co-Zr(IV)	Co-V(V)
Удельная поверхность, м ² /г	510	390	330
Концентрация катионов ·10 ⁶ , г-ион/м ²	1,7	2,8	5,9
Объем пор, см ³ /г	0,97	0,96	0,87

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования представлены в табл. 2–4 и на рис. 1, 2.

Ранее [7, 9] были приведены аргументы в пользу протекания синтеза ФТ на Co/SiO₂-Zr(IV)-катализаторе одновременно по двум различным механизмам. Для роста цепи через кислородсодержащие структуры характерно большее значение $\alpha = \alpha_2$ (α – вероятность продолжения цепи). Рост цепи C–C-связей через промежуточное образование металлалкильных комплексов в результате присоединения метиленовых групп протекает при меньшем значении $\alpha = \alpha_1$. Такие представления о механизме синтеза ФТ на Co-катализаторах подтверждаются результатами исследования других авторов [5]. Механизм образования углеводородов через кислородсодержащие интермедиаты может быть представлен в виде классической схемы Херингтона [11], в этом случае схема образования углеводородов через металлалкильные комплексы ([C_n]) имеет более сложную:



где C_n – конечные продукты, [Y_n] – гидридоалкеновые комплексы, $k_f^{(n)}$, $k_p^{(n)}$ – константы скорости соответствующих стадий обрыва и роста цепи.

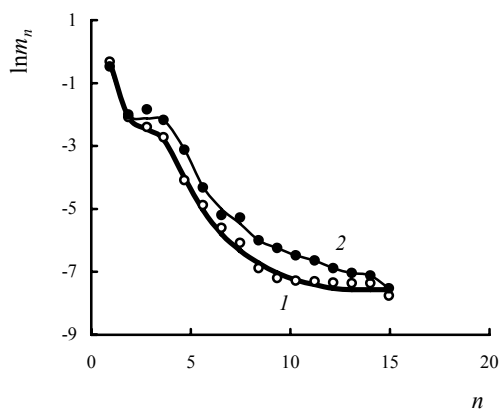


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение углеводородов в опытах 8 (1) и 9 (2)

Молекулярно-массовое распределение углеводородов, образующихся на Co/SiO₂-Zr(IV)-катализаторе, во

всех случаях характеризуется зависимостью, аналогичной по виду таковой, приведенной на рис. 1, и, несмотря на существенное различие в области C₁–C₄, большинство из них удовлетворительно описывается математической моделью, полученной ранее [12], исходя из схемы (II).

Таблица 2. Концентрация углеводородов, образующихся на Co/SiO₂-Zr(IV)-катализаторе при 510 К

Показатель	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Объемная скорость, ч ⁻¹	1440	1320	1210	1300	1090
Время приработки, ч	10	29	48	66	96
Количество атомов углерода в молекуле углеводорода	Концентрация углеводородов на выходе из реактора, мол. доля, %				
1	14,74	4,48	3,28	2,34	1,61
2	0,67	0,53	0,50	0,49	0,57
3	0,49	0,40	0,52	0,54	0,73
4	0,39	0,33	0,44	0,47	0,66
5	0,137	0,130	0,186	0,213	0,221
6	0,081	0,101	0,096	0,103	0,120
7	0,038	0,032	0,041	0,069	0,096
8	0,028	0,012	0,023	0,020	0,042
9	0,028	0,014	0,010	0,010	0,015
10	0,024	0,012	0,009	0,010	0,011
11	0,021	0,010	0,008	0,009	0,010
12	0,018	0,009	0,007	0,008	0,008
13	0,015	0,009	0,006	0,006	0,007
14	0,013	0,007	0,004	0,005	0,006
15	0,011	0,006	0,004	0,004	0,004
16	0,010	0,005	0,003	0,003	0,003

Таблица 3. Расчетные значения концентрации C₂-углеводородов, коэффициентов уравнения (1), вероятности роста цепи по концентрациям C₂–C₄-продуктов и отношения концентраций олефин:парафин для C₃-углеводородов

Показатель	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
α_1	0,300	0,380	0,395	0,401	0,442
α_2	0,876	0,902	0,862	0,861	0,858
x	0,545	0,741	0,838	0,848	0,866
$\sum_4^{\infty} C_n$	0,911	0,731	0,863	0,956	1,234
$\sum_4^{\infty} C_n'$	0,497	0,541	0,723	0,811	1,068
C_3/α_1	1,623	1,055	1,320	1,346	1,661
Δ	0,287	0,296	0,383	0,450	0,485
$C_{2\text{расч}}$	1,05	0,46	0,55	0,45	0,69
β_1^-	0,37	0,37	0,41	0,40	0,41
β_1^+	0,80	0,82	0,82	0,85	0,88

Таблица 4. Экспериментальные значения концентрации C₂–C₄-углеводородов, расчетные значения концентрации C₂-углеводородов, коэффициентов уравнения (1) и вероятности роста цепи по концентрациям C₂–C₄ продуктов

Показатель	Номер опыта					
	6	7	8	9	10	11
Катализатор	Co-Zr(IV)			Co-Co(II)		
Температура, К	530	530	545	545	530	530
Объемная скорость, ч ⁻¹	2670	590	2980	1660	1150	1180
Время приработки, ч	60	60	140	140	70	70
Концентрация, мол. доля, %						
C ₂	0,93	0,98	1,41	1,31	1,16	0,51
C ₃	0,88	1,16	1,08	1,51	1,22	0,86
C ₄	0,76	1,06	0,77	0,99	0,98	0,79
α ₁	0,387	0,280	0,364	0,307	0,270	0,134
α ₂	0,786	0,806	0,942	0,819	0,771	0,781
x	0,919	0,811	0,833	0,811	0,577	0,658
$\sum_4^{\infty} C_n$	0,916	1,600	1,294	1,768	1,878	1,211
$\sum_4^{\infty} C'_n$	1,100	1,393	1,078	1,078	1,083	0,797
C ₃ /α ₁	2,262	4,156	2,962	4,922	4,501	6,443
Δ	0,546	0,942	0,462	0,764	0,633	0,664
C ₂ расч	1,17	2,27	2,04	3,39	3,24	5,12
б ₁ ⁻	0,38	0,39	0,44		0,44	0,44
б ₁ ⁺	0,86	0,90	0,69	D=-1,41	0,77	0,88

Примечание. D – детерминант

Предположим, что во всех опытах α₁-углеводороды получаются по схеме (II). Исходя из уравнения Хаффа–Саттерфилда [13], которое для фрагмента C₄₊ может быть представлено в виде

$$C_n = [x(1 - \alpha_1)\alpha_1^{n-4} + (1-x)(1-\alpha_2)\alpha_2^{n-4}] \left(\sum_{n=4}^{\infty} C_n \right), \quad (1)$$

где C_n – мольная концентрация углеводородов, содержащих n атомов углерода; x – доля α₁-продуктов во фракции C₄₊; были рассчитаны коэффициенты уравнения (1), значения которых приведены в табл. 3 и 4. Если реакция (I) является единственной вторичной реакцией этилена, то должно выполняться следующее соотношение:

$$C_{2\text{расч}} = C_3/\alpha_1 - 2\Delta \cong C_2, \quad (2)$$

$$\text{где } \Delta = \sum_4^{\infty} C'_n - C_3\alpha_1/(1 - \alpha_1); \quad (3)$$

$\sum_4^{\infty} C'_n$ – суммарная концентрация C₄₊-углеводородов, являющихся α₁-продуктами:

$$\sum_4^{\infty} C'_n = x \sum_4^{\infty} C_n; \quad (4)$$

C₂расч – расчетная концентрация C₂-углеводородов¹. Если C₂расч существенно превышает C₂, кроме димеризации возможна и другая вторичная реакция, т. е. процесс протекает сложнее, чем описано выше.

На основании результатов исследований и расчетов, представленных в табл. 3 и 4, эксперименты можно разделить на две группы:

– опыты 2–6, в которых расчетная концентрация C₂-углеводородов не превышает экспериментальное значение более чем на 20–30 %, т. е. димеризация является практически единственной вторичной реакцией этилена;

– опыты 1,7–11, в которых расчетные концентрации выше экспериментальных в 1,5–10 раз (наряду с димеризацией протекает альтернативное превращение этилена).

Поскольку димеризация этилена приводит к образованию интермедиата, участвующего в росте цепи C–C-связей, то участие в ней каких-либо новых центров неправомерно. В некоторых случаях [14–15] возможна олигомеризация легких олефинов на кислотных центрах поверхности. Однако она приводит к усложнению формы распределения по сравнению с данными, приведенными на рис.1, 2 (ММР не выходит на прямую в

¹ В расчетах пренебрегают незначительным количеством C₂- и C₃-углеводородов, образующихся из кислородсодержащих интермедиантов.

области C_{8+} [15]). Подобного усложнения ММР не наблюдается в рассматриваемых случаях. Следовательно, превышение расчетных значений концентраций C_2 -углеводородов над экспериментальными величинами не связано с олигомеризацией этилена на кислотных центрах.

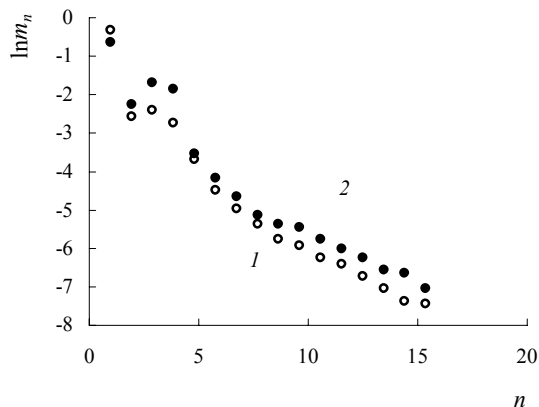
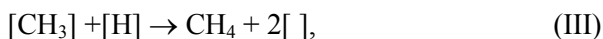


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение углеводородов, получившихся в присутствии $Co/SiO_2Co(II)$ -, $Co/SiO_2V(V)$ -катализаторов в опытах 10 (1) и 11 (2)

На основании сопоставления результатов опытов 6–7 и 8–9 (табл. 4) можно заключить, что превышение $C_{2расч}$ над C_2 более заметно при увеличении времени контакта. Это свидетельствует о том, что альтернативная вторичная реакция этилена протекает в результате его реадсорбции из газовой фазы.

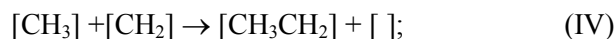
Из данных, полученных в опытах 2–8, видно, что отношение $C_{2расч} : C_2$ возрастает при увеличении температуры. Это позволяет предположить, что наряду с димеризацией возможно деструктивное гидрирование этилена. Наибольшее превышение расчетной концентрации C_2 -углеводородов над экспериментальным значением при 510 К наблюдается в начальный период исследования, когда гидрирующая способность катализатора максимальна (табл. 2)². Это подтверждает высказанное нами предположение.

Гидрогенолиз этилена с образованием метильных групп протекает в данном случае в условиях, когда цепь растет через промежуточное образование металлалкильных комплексов. В таких условиях из метильных групп может получаться не только метан



но и высшие углеводороды:

² О гидрирующей способности катализатора лучше всего судить по содержанию пропилена в C_3 -углеводородах, так как этилен подвергается вторичному превращению в метан и высшие углеводороды, а олефины C_4 и выше могут подвергаться гидроизомеризации [13]. К тому же содержание олефинов в этих углеводородах мало.



где $[]$ – активный центр поверхности катализатора.

Следовательно, единственным изменением ММР углеводородов в результате гидрогенолиза должно быть появление различия между расчетной и экспериментальными концентрациями C_2 -углеводородов, т. е. должно выполняться неравенство $C_{2расч} > C_2$, что и наблюдается в некоторых из описанных опытов.

Вклад гидрогенолиза в процесс синтеза ФТ значительно зависит от химического состава носителя. Так, введение в матрицу носителя ионов кобальта вместо циркония приводит к заметному увеличению вклада гидрогенолиза, а в случае кобальтового катализатора, нанесенного на ванадийзамещенную форму силикагеля, расчетное значение C_2 -углеводородов превышает экспериментальное на порядок. Еще более заметное отклонение в области C_2 наблюдалось на ММР углеводородов, образующихся в присутствии нанесенных кобальтовых катализаторов (в том числе Co/SiO_2) в работе [16].

Если димеризация является единственной вторичной реакцией этилена, то существует принципиальная возможность расчета вероятности роста цепи, исходя только из концентраций C_2 – C_4 -продуктов.

Основываясь на схеме (II), запишем выражения для скорости реакций обрыва и роста цепи с участием $[C_2]$ и $[C_3]$ интермедиатов:

$$\frac{dC_2}{dt} + 2 \sum_4^{\infty} \frac{dC_n^*}{dt} = k_t^{(2)} i_2; \quad (5)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_t^{(3)} i_3; \quad (6)$$

$$\sum_3^{\infty} \frac{dC_n}{dt} - \sum_4^{\infty} \frac{dC_n^*}{dt} = k_p^{(2)} i_{2iCH_2}; \quad (7)$$

$$\sum_4^{\infty} \frac{dC_n}{dt} - \sum_4^{\infty} \frac{dC_n^*}{dt} = k_p^{(3)} i_{3iCH_2}, \quad (8)$$

где C_n^* – мольные концентрации α_1 -углеводородов, образующихся в результате димеризации этилена; i_2, i_3, i_{CH_2} – степени покрытия поверхности металлалкильными комплексами, содержащими 2, 3 атома углерода, и метиленовыми группами соответственно.

После исключения поверхностных концентраций в результате двукратного деления и последующего интегрирования конечного выражения получаем

$$\left(C_2 + 2 \sum_4^{\infty} C_n^* \right) \left(\sum_4^{\infty} C_n - \sum_4^{\infty} C_n^* \right) = C_3 \left(\sum_3^{\infty} C_n - \sum_4^{\infty} C_n^* \right). \quad (9)$$

Учитывая, что

$$\sum_4^{\infty} C_n = \frac{C_4}{1-\delta}; \quad (10)$$

$$\sum_3^{\infty} C_n = \frac{C_3 + C_4 - \delta C_3}{1-\delta}; \quad (11)$$

$$\sum_4^{\infty} C_n^* = \frac{C_4 - \delta C_3}{1-\delta} \quad (12)$$

(с целью упрощения индекс при α не указан), получаем уравнение, позволяющее рассчитывать вероятность роста цепи только по концентрациям C_2 , C_3 и C_4 -углеводородов:

$$\delta^2 \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \right) - \delta \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \frac{C_4}{C_3} + 1 \right) + 1 = 0 \quad (13)$$

и

$$\delta^{+} = \frac{\left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \frac{C_4}{C_3} + 1 \right) \pm \sqrt{\left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \frac{C_4}{C_3} + 1 \right)^2 - 4 \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \right)}}{2 \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \right)}. \quad (14)$$

Из табл. 3 и 4 видно, что в тех случаях, когда гидрогенолиз не протекает в заметной степени, значения меньшего корня (α) формулы (14) находятся в хорошем согласии со значениями α_1 , определенными по уравнению (1). По мере увеличения вклада гидрогенолиза в процесс синтеза ФТ α начинает превышать значение вероятности роста цепи, рассчитанное по концентрациям C_{4+} -углеводородов, либо расчет по формуле (14) становится невозможным из-за того, что детерминант приобретает отрицательное значение (табл. 4).

Рассмотренный выше подход можно использовать для выяснения вопроса о том, димеризация этилена сопровождается гидрогенолизом или является единственной вторичной реакцией. Однако его применение представляет больший интерес только в тех случаях, когда гидрогенолиз не протекает. Это можно объяснить следующим.

Наименее изученным является фрагмент ММР C_1 – C_4 . Для его количественного описания требуется определить значение α_1 . В свою очередь, для расчета α_1 по уравнению (1) необходимо построить кривую ММР с достаточным числом продуктов синтеза, что влечет за собой проведение трудоемких исследований. Более

того, при изучении синтеза ФТ в условиях малых степеней превращения методика анализа тяжелых продуктов может значительно усложниться. Если заведомо известно, что в выбранных условиях гидрогенолиз не протекает, например, в присутствии приработанного Co/SiO₂-Zr(IV)-катализатора при 510 К или при неслишком малом времени контакта при 530 К, то использование данного подхода позволяет проводить такие исследования без анализа C_{5+} -углеводородов.

Литература

1. Головина О.А., Докукина Е.С., Рогинский С.З. и др., Докл. АН СССР, 1957, **112** (5), 864.
2. Schulz H., Rao B., Elstner M., *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 1970, **22**, 651.
3. Schulz H., Achisnit H. D., *Rev. Portuguesa de Química*, 1977, **19**, 317.
4. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С., *Химия каталитического гидрирования*, Москва, Мир, 1987.
5. Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J., *Appl. Catal. A: General.*, 1999, **186**, 109.
6. Schulz H., *Ibid.*, 3.
7. Yakubovich M.N., Chernobaev I.I., Pavlenko N.V., *Theoret. Experim. Chem.*, 1998, **34** (5), 265.
8. Yakubovich M.N., Chernobaev I.I., Pavlenko N.V., *Ibid.*, 1999, **35** (1), 45.
9. Якубович М.Н., Стружко В.Л., *Журн. физ. химии*, 2002, **76** (1), 51.
10. Chernobaev I.I., Yakubovich M.N., Tripol'skii A.I., et al, *Theoret. Experim. Chem.*, 1997, **33** (1), 38.
11. Herington E.F.G., *Chem. Ind.* 1946, 347.
12. Якубович М.Н., *Кинетика и катализ*, 2002, **43**, (1), 1.
13. Huff G.A., Sutterfield C.N., *J.Catal.*, 1984, **85** (2), 370.
14. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., *Успехи химии*, 1998, **67**, 1032.
15. Якубович М.Н., Павленко Н.В., *Тез. докл. II Укр. науч.-техн. конф. по катализу*, Северодонецк, 2000, 43.
16. Iglesia E., Soled S. L., Fiato R.A., *J. Catal.*, 1992, **137** (1), 212.

Поступила в редакцию 03 декабря 2001 г.

Вторинні реакції етилену в синтезі Фішера–Тропша на $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Co(II)}$ -, $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{V(V)}$ - и $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Zr(IV)}$ -катализаторах

М.М. Якубович, В.Л. Стружко

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-66-76*

На основі кількісного аналізу молекулярно-масового розподілу продуктів синтезу Фішера–Тропша зроблено висновок про те, що в умовах дослідів можливі дві вторинні реакції етилену: димеризація, що приводить до утворення інтермедіатів, які беруть участь у рості ланцюга С–С-зв'язків внаслідок приєднання метиленових груп, і гідрогеноліз з утворенням метильних груп, що перетворюються у метан і вищі вуглеводні. Із збільшенням температури реакції і часу контакту внесок гідрогенолізу в процес зростає, а також істотно залежить від складу каталізатора і часу його попереднього прироблення, оскільки гідруюча здатність каталізатора знижується зі збільшенням часу його перебування у потоці реакційної суміші. Запропоновано рівняння, що за відсутності гідрогенолізу дає змогу розраховувати імовірність росту ланцюга по концентраціях тільки C_2 – C_4 -вуглеводнів.

Secondary reactions of ethylene in the Fischer-Tropsch synthesis on $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Co(II)}$ -, $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{V(V)}$ - & $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Zr(IV)}$ -catalysts

M.N. Yakubovich, V.L. Struzhko

*L.V. Pysarzhevskii Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, Nauki Pr., Kiev, 03039, Ukraine, Fax: (044) 265-66-76*

Based upon the quantities analysis of Anderson-Schulz-Flory-diagrams the conclusion has been made on the possibility of two secondary reactions of ethylene under conditions of our experiments: dimerisation leading to the formation of intermediates being involved in the propagation of C-C bonds chain by methylene groups incorporated; and hydrogenolysis with methyl groups forming being then converted into methane and C_{2+} -hydrocarbons. The impact of the hydrogenolysis on FT synthesis arises as reaction temperature and contact duration increases and is considerably dependent on the catalyst content and period of its action since the hydrating capacity of the catalyst decreases the longer action in period is. Equation has been proposed allowing (when hydrogenolysis isn't occurring) to calculate a probability of the chain propagation by the concentration of C_2 – C_4 -hydrocarbons only.

Содержание

<i>Пятницкий Ю.И., Лунев Н.К.</i> Кинетическое моделирование процесса Фишера–Тропша	1
<i>Огурцов Н.А., Шаповал Г.С.</i> Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали	5
<i>Патриляк Л.К.</i> Каталитический крекинг: практика и теория, развитие исследований в Украине.....	14
<i>Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф.</i> Кластер кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$, в катализе обрыва цепей окисления полипропилена	26
<i>Караченец Д.В.</i> Реализация нефти и нефтепродуктов с нефтебаз	30
<i>Альшиулер М.А., Самченко Ю.М.</i> Системы пролонгированного действия на основе гидрофильных полимеров в технике и медицине	33
<i>Остапюк В.А., Алексеенко Л.М., Стружко В.Л., Орлик С.Н.</i> Парциальное каталитическое окисление $\text{C}_3\text{-C}_4$ -углеводородов монооксидом азота	43
<i>Пархоменко П.И., Мусиенко О.А., Курильчик С.Н., Криль Л.М., Пархоменко В.И., Евстигнеева Е.Н.</i> Синтез тиоцианатов сульфолонового ряда	49
<i>Григорьев А.А.</i> Производство флотореагентов	53
<i>Дец М.М.</i> Гидрокрекинг узких топливных фракций	60
<i>Дец М.М., Назарчук Н.М.</i> Трансмиссионное масло с использованием в качестве компонента рапсового масла.....	63
<i>Дец М.М., Назарчук Н.М.</i> Масло для автоматических коробок передач с применением как компонента рапсового масла	65
<i>Кравчук Г.Г., Поп Г.С., Главати Л.О.</i> Синтез сероорганических соединений на основе эфиров растительных масел и их свойства.....	67
<i>Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Лысенко А.А.</i> Синтез и исследование нанесенных на синтетические активные угли палладиевых катализаторов гидрирования	72
<i>Киселев В.П., Киселев Ю.В.</i> Альтернативные методы определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов.....	77
<i>Коновалова Н.Д., Мищенко В.Н.</i> Фотокаталитическая окислительная деструкция полимерных пленок, наполненных чистым и модифицированным диоксидом титана	84
<i>Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Майкова С.В., Бажан Л.В.</i> Влияние ионов стронция и бария на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена	88
<i>Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Ильин В.Г., Смелая З.В., Манза И.А., Патриляк Л.К., Соломаха В.Н.</i> Крекинг кумола на обогащенных морденитом модифицированных природных цеолитах	93
<i>Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Левчук Н.Н., Цупрык И.Н., Соломаха В.Н.</i> Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и морденита в реакции гидроизомеризации <i>n</i> -гексана ..	98
<i>Пилявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головки Л.В.</i> Антифрикционные свойства адамантансодержащих сложных диэфиров.....	103
<i>Стасевич В.П., Остапюк В.А., Марценюк-Кухарук М.Г., Матковская Л.А., Гольцов Ю.Г., Смелая З.В., Орлик С.Н., Бобонич Ф.М., Ильин В.Г.</i> Исследование кислотности и активности обогащенных морденитом модифицированных природных цеолитов в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота	107
<i>Якубович М.Н., Стружко В.Л.</i> Вторичные реакции этилена в синтезе Фишера–Тропша на $\text{Co/SiO}_2\text{-Co(II)-}$, $\text{Co/SiO}_2\text{-V(V)-}$ и $\text{Co/SiO}_2\text{-Zr(IV)-}$ катализаторах.....	113
К 60-летию академика В.П. Кухаря.....	119
Правила для авторов.....	121

Зміст

<i>Пятницький Ю.І., Луньов М.К.</i> Кінетичне моделювання процесу Фішера–Тропша	1
<i>Огурцов М.О., Шаповал Г.С.</i> Каталітична дія поліаніліну в процесі інгібування корозії сталі.....	5
<i>Патриляк Л.К.</i> Каталітичний крекінг: практика і теорія, розвиток досліджень в Україні	14
<i>Ковтун Г.О., Плузніков В.О., Циганков С.А., Пустарнакова Г.Ф.</i> Кластер кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення поліпропілену	26
<i>Караченець Д.В.</i> Реалізація нафти та нафтопродуктів з нафтобаз.....	30
<i>Альтишулер М.А., Савченко Ю.М.</i> Системи пролонгованої дії на основі гідрофільних полімерів у техніці та медицині	33
<i>Остапюк В.А., Алексєєнко Л.М., Стружко В.Л., Орлик С.М.</i> Парціальне каталітичне окислення $\text{C}_3\text{-C}_4$ -вуглеводнів монооксидом азоту.....	43
<i>Пархоменко П.І., Мусієнко О.А., Курільчик С.М., Кріль Л.М., Пархоменко В.І., Євстігнеєва О.М.</i> Синтез тіоціанатів сульфолонового ряду	49
<i>Григор'єв А.О.</i> Виробництво флотореагентів	53
<i>Дец М.М.</i> Гідрокрекінг вузьких паливних фракцій	60
<i>Дец М.М., Назарчук Н.М.</i> Трансмійна олива з використанням як компонента ріпакової олії.....	63
<i>Дец М.М., Назарчук Н.М.</i> Олива для автоматичних коробок передач з використанням як компонента ріпакової олії.....	65
<i>Кравчук Г.Г., Поп Г.С., Главаті Л.О.</i> Синтез сіркоорганічних сполук на основі ефірів рослинних олій та їх властивості	67
<i>Тарасенко Ю.О., Герасимюк І.П., Ланко В.Ф., Лисенко А.О.</i> Синтез та дослідження нанесених на синтетичне активоване вугілля паладієвих каталізаторів гідрування.....	72
<i>Кисельов В.П., Кисельов Ю.В.</i> Альтернативні методи визначення детонаційної стійкості бензинів та їх компонентів	77
<i>Коновалова Н.Д., Мищенко В.М.</i> Фотокаталітична окиснювальна деструкція полімерних плівок, що наповнені чистим і модифікованим діоксидом титану	84
<i>Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Майкова С.В., Бажан Л.В.</i> Вплив іонів стронцію і барію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-каталізатора в реакції окиснювального амонілізу ізобутилену.....	88
<i>Бобонич Ф.М., Патриляк К.І., Ільїн В.Г., Сміла З.В., Манза І.А., Патриляк Л.К., Соломаха В.М.</i> Крекінг кумолу на збагачених морденітом модифікованих природних цеолітах.....	93
<i>Бобонич Ф.М., Патриляк К.І., Левчук М.М., Цуприк І.М., Соломаха В.М.</i> Вплив хімічного модифікування на каталітичні властивості клиноптилоліту та морденіту в реакції гідроізомеризації <i>n</i> -гексану	98
<i>Пилявський В.С., Хільчевський А.І., Петренко А.Є., Головка Л.В.</i> Антифрикційні властивості адамантанвмісних складних диефірів.....	103
<i>Стасевич В.П., Остапюк В.А., Марценюк-Кухарук М.Г., Матковська Л.О., Гольцов Ю.Г., Сміла З.В., Орлик С.М., Бобонич Ф.М., Ільїн В.Г.</i> Дослідження кислотності та активності збагачених морденітом модифікованих природних цеолітів у процесі селективного каталітичного відновлення оксидів азоту	107
<i>Якубович М.М., Стружко В.Л.</i> Вторинні реакції етилену в синтезі Фішера–Тропша на $\text{Co/SiO}_2\text{-Co(II)-Co/SiO}_2\text{-V(V)}$ - і $\text{Co/SiO}_2\text{-Zr(IV)}$ - каталізаторах	113
До 60-річчя академіка В.П. Кухаря.....	119
Правила для авторів.....	121

Contents

<i>Pyatnitsky Yu.I., Lunev M.K.</i> Kinetic modeling of the Fischer–Tropsch process	1
<i>Ogurtsov N.A., Shapoval G.S.</i> Catalytic effect of polyaniline for anticorrosion protection of mild steel.....	5
<i>Patrylak L.K.</i> Catalytic Cracking: practice and theory, development of researches in Ukraine	14
<i>Kovtun G.O., Pluzhnikov V.A., Cigankov S.A., Pustarnakova G.F.</i> Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-4-CC(O)-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_9$ in catalysis oxidation break of chain of polypropylene.....	26
<i>Karachenets D.</i> Oil and petroleum products sale from petroleum bases.....	30
<i>Altshuler M.A., Samchenko Yu.M.</i> Systems of prolong operation on the basis of hydrophilic polymers in engineering and medicine.....	33
<i>Ostapyuk V.A., Alekseenko L.M., Struzhko V.L., Orlik S.N.</i> Partial Catalytic Oxidation of $\text{C}_3\text{--C}_4$ -Hydrocarbons by Nitrogen Monoxide	43
<i>Parkhomenko P.I., Musienko O.A., Kurilchik S.N., Kril L.M., Parkhomenko V.I., Evstigneeva E.N.</i> The Synthesis of Thiocyanates of Sulfolenes	49
<i>Grigoriev A.O.</i> Production of flotation reagents	53
<i>Dets M.M.</i> Hydrocracking of narrow oil fraction	60
<i>Dets M.M., Nazarchuk N.M.</i> Gear oil with rapeseed oil as a component	63
<i>Dets M.M., Nazarchuk N.M.</i> Oil for automotive gear-boxes with rapeseed oil as a component	65
<i>Kravchuk G.G., Pop G.S., Glavati L.O.</i> Synthesis of sulfurized compounds on the base of esters of vegetable oils and their properties	67
<i>Tarasenko Y.A., Gerasimuk I.P., Lapko V.F., Lysenko A.A.</i> Synthesis and studying of Palladium Supported Catalysts on synthetic Active Carbon for reactions of hydrogenation	72
<i>Kyselov V.P., Kyselov Yu.V.</i> Some Alternative Methods of Determining the Antiknock Value of Petrols and their Components.....	77
<i>Konovalova N.D., Mistchenko V.N.</i> Photocatalytic oxidizing destruction of the polymeric films, filled by pure and modified dioxide of titanium	84
<i>Zhiznevskii V.M., Gumenetskii V.V., Maikova S.V., Bazhan L.V.</i> Influence of strontium and barium ions on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O catalyst in reaction of isobutene oxidizing ammonolysis.....	88
<i>Bobonych F.M., Patrylak K.I., Il'in V.G., Smelaya Z.V., Manza I.A., Patrylak L.K., Solomakha V.M.</i> Cumenen cracking over mordenite enriched modified natural zeolites.....	93
<i>Bobonych F.M., Patrylak K.I., Levchuk M.M., Tsupryk I.M., Solomakha V.M.</i> Influence of chemical modification on catalytic properties of clinoptilolite and mordenite in <i>n</i> -hexane hydroisomerization.....	98
<i>Piljavsky V.S., Khilchevsky A.I., Petrenko A.E., Golovko L.V.</i> Antifriction performances of adamantane-containing diesters.....	103
<i>Stasevych V.P., Ostapyuk V.A., Martsenyuk-Kucharuk M.G., Matkovs'ka L.A., Gol'tsov Yu.G., Smila Z.V., Orlyk S.N., Bobonych F.M., Il'in V.G.</i> The investigation of acidity and activity of mordenite enriched modified natural zeolites for process of selective catalytic reduction of nitrogen oxides	107
<i>Yakubovich M.N., Struzhko V.L.</i> Secondary reactions of ethylene in the Fischer-Tropsch synthesis on $\text{Co/SiO}_2\text{-Co(II)}$ -, $\text{Co/SiO}_2\text{-V(V)}$ - & $\text{Co/SiO}_2\text{-Zr(IV)}$ -catalysts.....	113
For 60 years old of academician V.P. Kukhar.....	119
Regulations for authors.....	121