

робочий об'єм мембранної камери і молекулярна маса мономерної молекули кислоти.

Таблиця 3

Результати визначення ступеня дисоціації і константи рівноваги реакції дисоціації димерної молекули акрилової кислоти в ненасиченій парі:

$$M(\text{C}_2\text{H}_2=\text{CH}-\text{COOH})=72,062 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}, m=0,01017\text{г}, V=2,839\cdot 10^{-5}\text{м}^3$$

№ п/п	T, К	P, кПа	M, г·моль ⁻¹	α	K _p , кПа
1	360,0	9,73	110,19	0,308	4,07
2	373,8	10,86	102,51	0,406	8,57
3	385,5	12,00	95,68	0,506	16,52
4	394,4	12,73	92,27	0,562	23,51
5	401,2	13,33	89,64	0,608	31,27
6	406,8	14,13	85,74	0,681	48,88
7	413,2	14,66	83,94	0,717	62,04

На основі функціональної залежності $K_p=f(T)$ знаходили значення ентальпії та ентропії процесу дисоціації акрилової кислоти в парі, які становили відповідно $63,1 \pm 3,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ та $186,7 \pm 9,0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

1. Химические реактивы и высокочистые химические вещества. Каталог. 2-е изд. перераб. и доп. М., 1983. 2. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л., 1984.

УДК 541.128.7

ПРО КОЛИВАЛЬНИЙ ПЕРЕБІГ КАРБОНІЙ-ІОННИХ РЕАКЦІЙ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ

© Казимир Патриляк, Любов Патриляк, Олег Тарануха, 2000
Інститут біоорганічної та нафтохімії, м. Київ

На фоні відомих та широко досліджуваних гомогенно-каталітичних та гетерогенно-каталітичних окисно-відновних коливальних реакцій, а також на підставі нещодавно виявленого явища коливальної адсорбції дано трактування суті перемикального механізму утворення сполук включення твердого карбаміду з n-парафінами, рівно ж як і карбоній-іонних реакцій алкілування ізобутану бутенами і крекінгу кумолу для випадку коливального перебігу цих трьох різнорідних процесів. Показано значущість вивчення перебігу цих процесів у коливальному режимі з поглядом підвищення ефективності їх реалізації.

Description the nature of switching mechanism of inserting hard carbamide n-parafins products formation has been done on the bases of discovered vibration adsorption including well-known widely

investigated homo- and heterogenous-catalytic vibration reactions. The importance of such type processes studying in vibration conditions from their increasing effective realization point of view has been shown.

Самочинно пульсуючі хімічні процеси відомі вже протягом трьох століть [1]. Фактично двісті років вони залишались на узбіччі головних напрямків розвитку теоретичної хімії з двох причин: по-перше, через незначну їх, виявлену до початку 20-го століття, кількість, що утримувало ці процеси в розряді свого роду екзотики, а, по-друге, вони не знайшли собі місця серед розвинутих у 19-му столітті струнких уявлень рівноважної термодинаміки та хімічної кінетики, згідно з якими будь-який процес прямує до рівноваги відповідно до законів діючих мас та мінімуму вільної енергії системи. Проте реальні хімічні процеси виявились складнішими, передусім через їх перебіг на значній відстані від рівноваги за кінцевих значень різниці хімічних потенціалів. Врахування цих особливостей породило у першій половині 20-го століття нерівноважну термодинаміку [2, 3], потенційно спроможну аналізувати процеси самоорганізації живої та неживої природи, зокрема і коливальні хімічні процеси.

Суттєвим імпульсом у розвитку сучасних теоретичних підходів до аналізу періодичних хімічних реакцій послужила відкрита Белоусовим [4] на початку 50-х років нашого століття реакція гомогенно-каталітичного бромовання лимонної кислоти броматом калію в кислому середовищі в присутності сульфату церію з пульсуючою зміною забарвлення розчину. Своєю наочністю цей факт започаткував інтенсивні дослідження, кількість яких збільшується лавиноподібно. Кількість експериментального матеріалу невпинно накопичується в міру зростання точності вимірювань концентрацій реагуючих речовин, залучення сучасних прецизійних методів вивчення перебігу хімічних реакцій та вдосконалення експериментальної техніки. У результаті виявилось, що в коливальному режимі реалізується маса хімічних та біохімічних процесів [5, 6], здебільшого (а, може, і винятково) – каталітичних, гомогенних і гетерогенних.

Надзвичайно популярними об'єктами вивчення стали окисно-відновні гетерогенно-каталітичні реакції, переважно найпростіші з них, такі як, наприклад, окислення водню чи оксиду вуглецю на платинових каталізаторах, хоча об'єкти поступово ускладнюються стосовно посилення уваги до практично значущих із них, наприклад, до реакції знешкодження вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння на платиновому каталізаторі [7], яка, як виявилось, теж відбувається в коливальному режимі при постійній температурі та постійних вихідних концентраціях реагуючих речовин.

Отже, значення коливальних процесів закономірно виходить за межі суто академічних досліджень і починає пробивати собі практично значущі напрямки в біології та хімії. Очевидно, недалекий час, коли без врахування коливального перебігу тої чи іншої реакції не буде обходитись жодна тонка хімічна технологія, тобто технологія майбутнього, включно з численними технологіями нафтохімії та нафтопереробки. Знання коливального механізму

перебігу того чи іншого процесу може бути ключем до підвищення його селективності, інтенсифікації, може сприяти продовженню терміну служби каталізатора тощо. А тому аналіз сучасних проблем нафтохімії та нафтопереробки, принаймні їх наукових аспектів, буде неповним, якщо хоча б не торкнутись відповідних коливальних процесів.

Центральною проблемою всіх коливальних хімічних та біохімічних реакцій є розкриття суті перемикального механізму – тієї причини, що спонукає процес на значній відстані від рівноваги при постійних термодинамічних параметрах системи періодично то затухати, то прискорюватись або змінювати свій напрямок, часто на протилежний.

Метою цієї роботи є аналіз суті перемикального механізму для деяких значущих процесів нафтохімії та нафтопереробки.

Один з авторів цієї роботи був в числі тих, хто ще в 60-ті роки цілком несподівано для себе вперше спостерігали коливальний перебіг комплексоутворення твердого карбаміду з парафінами нормальної будови в присутності некомплексотворних компонентів [8] з використанням прецизійного методу мікрозважування за допомогою кварцових спіралей [9]. На жаль, тоді не вдалось інтерпретувати спостережене явище навіть гіпотетично, а, між тим, утворення карбамідних комплексів лежить в основі одного з відомих способів депарафінізації нафтових фракцій. У 80-ті роки вперше спостерігали коливальний перебіг карбоній-іонної гетерогенно-каталітичної реакції – алкілування ізобутану бутенами на кислотному цеолітному каталізаторі при високих (1000:1) співвідношеннях ізобутан:бутени на шарі каталізатора [10] з використанням спеціальної проточно-циркуляційної установки [10-12] та сучасної хроматографії для аналізу вуглеводневих проб. І тоді [10] не вдалось розумно витлумачити спостережений коливальний процес. А на цій реакції ґрунтується найважливіший процес одержання високооктанового компонента бензину на базі бутан-бутенової фракції каталітичного крекінгу з використанням сірчаної та фтористоводневої кислот як каталізаторів. Інтенсивні зусилля в напрямку реалізації алкілування на твердих каталізаторах впираються в недостатню тривалість гетерогенно-каталітичного процесу через швидку дезактивацію твердих каталізаторів, що потребувало б надмірно частих регенерацій останніх.

Нарешті, зовсім недавно автори роботи виявили коливальний перебіг реакції крекінгу кумолу на цеолітних каталізаторах під час застосування цієї реакції як модельної у тестуванні зразків імпульсним методом.

Особливий же інтерес в цьому ряді представляє теж нещодавно відкрите явище конкурентної коливальної адсорбції-десорбції [13], оскільки воно може стосуватися всіх трьох попередніх процесів.

Досить простим серед них є утворення комплексу карбаміду з парафіном. Воно представляє собою по суті лише фазовий перехід карбаміду з одночасним включенням парафінових молекул без жодної хімічної взаємодії між компонентами [9]. Набагато складнішими є карбоній-іонні каталітичні процеси алкілування та крекінгу – багатостадійні хімічні взаємодії на поверхні

каталізатора з утворенням цілої низки продуктів, включаючи продукти ущільнення. Проте найпростішим є явище коливальної адсорбції-десорбції - воно не супроводжується ні фазовими переходами, ні хімічними перетвореннями. Разом з тим адсорбція є першою стадією як у комплексоутворенні, так і в гетерогенному каталізі, а, отже, виявлена її коливальність може служити ключем до розкриття суті перемикального механізму цих процесів.

З використанням постулатів нерівноважної термодинаміки показано [14-16], що першопричина адсорбційних коливань така:

- в плямистому характері заповнення поверхні компонентами сорбату, молекули яких групуються навколо сорбційних центрів різної природи у відповідності зі своєю спорідненістю до останніх;
- в існуванні такої часової точки, коли плями під одним з конкуруючих компонентів, розширюючись під час адсорбції, починають зливатися між собою, що спричиняє різку зміну ситуації на поверхні – якщо компоненти позначити як А та В, то в цій точці існуватиме поверхневий перехід від стану “А в В” до стану “В в А” чи навпаки;
- в тому, що значення хімічного потенціалу адсорбованого компонента залежать від конфігурації адсорбційних плям під ним, а це спричиняє термодинамічну катастрофу в точці переходу, тобто зміну напрямку перебігу сорбційного процесу без помітної зміни концентрації компонентів у середовищі, з якого відбувається адсорбція.

Зрозуміло, що площа ділянок (плям) під тим чи іншим компонентом під час коливальної адсорбції може лише коливатись між певними максимальним та мінімальним значеннями, які за розрахунками дорівнюють відповідно приблизно 78.5 та 21.5 % від усєї площі [16]. Цим пояснюється неповнота перетворення карбаміду в комплекс у разі коливального перебігу процесу [8, 9], оскільки певна мінімальна частина карбамідної поверхні вимушено залишається окупованою некомплексотворним компонентом, що конкурує з n-парафіном.

Значно складнішим є випадок кислотних каталізаторів з центрами різної сили та різної природи з різною спорідненістю до компонентів вихідної суміші та продуктів реакції. Оскільки вуглеводні, передусім ненасичені, є льюїсовими основами, то зрозуміло, що вони конкуруватимуть на поверхні каталізатора за кислотні центри залежно від сили останніх, а також залежно від основності, концентрації, структури та молекулярної маси самих вуглеводнів. Незважаючи на таку складну картину, однозначно можна стверджувати, що найбільш спорідненими до кислотних центрів є олефіни та ненасичені циклічні структури (останні - як продукти ущільнення олефінів). З компонентами конкурує ізобутан, що має значно меншу спорідненість до поверхні каталізатора, але який присутній у системі в значних надлишках. Разом з тим, на відміну від коливальних адсорбції та комплексоутворення, з причини поступового зростання кількості та молекулярної маси продуктів ущільнення останні все успішніше можуть конкурувати з ізобутаном аж до повного блокування поверхні каталізатора. З цього випливає, що вивченням

перебігу реакцій перетворення вуглеводнів у коливальному режимі можна підібрати такий спектр кислотності каталізатора, який, забезпечуючи перебіг основної реакції, може звести до мінімуму побічні процеси, а також утворення продуктів ущільнення, а значить, може продовжити термін служби каталізатора. Власний досвід авторів у дослідженні реакції алкілування в різних режимах свідчить, що в разі коливального перебігу реакції дезактивація каталізатора настає значно повільніше, ніж у разі звичайного її перебігу: поки ізобутан спроможний періодично розширювати власні “плацдарми” після відповідного звуження останніх продуктами ущільнення, доти алкілування відбувається. Як тільки ізобутан врешті-решт втрачає ці “плацдарми”, алкілування переходить в процес полімеризації бутенів. Очевидно, аналогічною конкуренцією між кумолом та бензолом, з одного боку, та продуктами ущільнення крекінгу, з іншого, визначається тривалість роботи каталізатора крекінгу.

Висловлені міркування ми вважаємо принципово справедливими і для реакцій окисно-відновного типу на нанесених металах, зокрема платині, з поправкою на іншу хімічну основу спорідненості компонентів, які взаємодіють з поверхнею металу.

Розвинутий підхід до трактування суті перемикального механізму в коливальних каталітичних реакціях ми назвали “накопичувальним” підходом і поширили його на гомогенно-каталітичні коливальні системи, у яких тверді каталітичні поверхні заступлені каталізаторами-аквакомплексами типу міцел, ядра яких представлені відповідними катіонами, наприклад, церію, що поперемінно змінюють валентність у процесі коливального перебігу реакції під дією споріднених їм асоційованих інтермедіатів [17].

Цей підхід суттєво відрізняється від існуючих [5, 6], згідно з якими першопричиною коливань є своєрідна комбінація кінетичних стадій утворення численних проміжних продуктів у багатостадійному процесі окислення-відновлення.

Отже, явище коливальної адсорбції може бути в основі перемикального механізму таких різнорідних коливальних процесів, як утворення сполук включення карбаміду, гетерогенно-каталітичні та гомогенно-каталітичні окисно-відновні коливальні реакції, а також відомі на сьогодні кислотно-основні коливальні реакції перетворення вуглеводнів. Глибше проникнення в суть коливальних процесів обіцяє стати чинником дійового впливу на перебіг відповідних процесів.

1. E.N. Harvey. *A History of Luminescence, from the Earliest Times until 1900*. Philadelphia, Amer. Phil. Soc., 1957.
2. I. Prigogine. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. Charles C Tomas, Springfield, Illinois, USA, 1955.
3. G. Nicolis, I. Prigogine. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems. From Dissipative Structures to Order through Fluctuations*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1977.
4. Б.П. Белоусов // в кн.: *Колебания и бегущие волны в химических системах*. Пер. с англ. под ред. А.М. Жаботинского. - М.: Муп, 1988, с. 648-656.
5. D. Gürel, O. Gürel. *Oscillations in Chemical Reactions*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.
6. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* // R.J. Field, M. Burger

- (eds.), John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1985. 7. V.K. Cho, J.E. Yie and K.M. Rahmoeller // *J. Catal.*, 1995, Vol. 157, p. 14. 8. К.І. Патрисяк, П.М. Галич, В.С. Гутьря // *ДАН УРСР. Сер. Б. Геологія, геофізика, хімія та біологія*, 1968, №3, с. 275. 9. К.І. Патрисяк. *Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий*. - Киев: Наук. думка, 1987. 10. К.І. Патрисяк, В.А. Бортышевский, П.Н. Галич, В.С. Гутьря, И.А. Манза, В.Л. Байбурский // *Химическая технология*, 1983, № 5, с. 7. 11. К.І. Патрисяк, Ю.Н. Сидоренко, В.А. Бортышевский. *Алкилирование на цеолитах*. - Киев: Наук. думка, 1991. 12. К.І. Patrylak, O.M. Taranookha // *Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., Preprints, Am. Chem. Soc. Meet., Orlando, FL, USA, 1996, v. 41, N4, p. 678*. 13. К.І. Patrylak, O.M. Taranookha, *Zeolites*, 1997, v. 18, N7, p. 7. 14. К.І. Patrylak, O.M. Taranookha // in: *Book of Abstracts of Third European Congress on Catalysis EuropaCat-3, J. Haber, K. Dyrek, J.M. Lagan, (eds.), Kraków, Poland, 1997, p. 530*. 15. К. Patrylak, O. Taranookha // in: *Abstracts of Third Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application", R. Lebeda, Yu. Tarasevych (eds.), 1998, L'viv, Ukraine, p. 48*. 16. К.І. Patrylak, O.M. Taranookha // *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1999, v. 16, N10. 17. К.І. Patrylak, O.M. Taranookha, L.K. Patrylak // *12th International Congress on Catalysis, to be held in Granada, Spain on 9-14 July, 2000 (submitted)*.

OTRZYMYWANIE I BADANIE POCHODNYCH 8-HYDROKSYCHINOLINY JAKO MONOMEROW DO OTRZYMYWANIA KONDENSACYJNYCH POLIMEROW METALOORGANICZNYCH

© Tomasz Prot, Agnieszka Bazynska, Gertruda Kocot, Aleksiej Yu. Kolendo*, 2000

Politechnika Radomska im. Kazimiera Pulaskiego w Radomiu.

*Uniwersytet Kijowski im. Tarasa Szewczenki.

Методом Schüllera синтезований біс-(8-оксихінолін)метан і визначені його трибоелектричні властивості.

Bis-(8-oxyhinline)methane has been synthesized by Schüllera method and also its triboelectric properties were investigated.

Nowe materiały syntetyczne, mogą być wstępnie uznane za wystarczające, przy czym nurtuje nas przekonanie, że przypuszczalnie istnieją rozwiązania lepsze. Problemy takie występują z reguły w dziedzinie nauk chemicznych. Sytuacje takie spowodowane są niewiarygodnością danych, brakiem możliwości opisanego rozpatrywanego problemu za pomocą algorytmu lub modelu matematycznego, niedeterministycznym charakterem badanego zjawiska lub problemu. W tej dziedzinie weryfikacja hipotez wymaga zmuśnych, badań a czasami jest niemożliwa. Dlatego wykorzystanie komputerów, które w oparciu o dobrze zdefiniowane zależności chemii kwantowej lub modelowanie strukturalne przyczyniło się do tworzenia zbiorów alternatyw syntezy chemicznej i wyboru optymalnej, często jednej drogi laboratoryjnej.