

На правах рукописи



ДАМ ТХИ ТХАНЬ ХАЙ

**ИНГИБИТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ
ПИРОЛИЗА НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИФЕНОЛОВ ДРЕВЕСИНЫ И ТЕХНИЧЕСКОГО
СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2011

Работа выполнена на кафедре химической технологии ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гоготов Алексей Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Тарабанько Валерий Евгеньевич
кандидат химических наук
Сизова Наталья Витальевна


Ведущая организация: Сибирский государственный
технологический университет

Защита диссертации состоится “ 28 ” октября 2011 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал.
(факс: 8(382-2)49-14-57, e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru)

Отзывы (в двух экземплярах с заверенными подписями) просим направлять ученому секретарю диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН, с авторефератом на сайте Института (www.ipc.tsc.ru)

Автореферат разослан “ 23 ” сентября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  Т.А. Сагаченко

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Непредельные мономеры являются ценнейшим сырьем нефтехимии. Они применяются в производстве различных полимеров, спиртов, пластмасс и других продуктов. Причем мировое потребление этих продуктов непрерывно растет, что вызывает постоянное увеличение спроса на низкомолекулярные непредельные углеводороды.

Основным источником получения многих крупнотоннажных мономеров, таких как этилен, пропилен, бутадиен, изопрен и т.п. является пиролиз углеводородного сырья. При выделении мономеров из продуктов пиролиза ректификацией, а также при их хранении и транспортировке имеет место самопроизвольная полимеризация с образованием полимеров различной молекулярной массы. Такая самопроизвольная полимеризация приводит к отложению полимера на стенках оборудования, затрудняя его эксплуатацию, и снижает технико-экономические показатели процесса. Эффективным способом борьбы с нежелательной полимеризацией является применение ингибиторов полимеризации. Круг веществ, применяемых в качестве ингибиторов полимеризации, достаточно широк и каждое предприятие, останавливая свой выбор на том или ином ингибиторе, руководствуется соображениями об эффективности и экономичности ингибирующей присадки. Однако существуют требования общие для всех ингибиторов полимеризации: хорошая растворимость в углеводородах, высокая эффективность ингибирования, дешевизна и доступность.

В настоящее время доминирующими ингибиторами полимеризации являются различные фенольные соединения. Это обусловлено комплексом ценных свойств: высокой эффективностью, малой токсичностью, универсальностью действия, возможностью изменять их свойства в широких пределах варьированием заместителей. Высокое содержание фенолов, как в виде полимерного образования – лигнина, так и в виде различных индивидуальных соединений в составе экстрактивных веществ растительной ткани позволяет рассматривать возобновляемое сырье как потенциальный и неисчерпаемый источник разнообразных фенольных соединений. Поэтому получение доступных и одновременно эффективных ингибиторов для нефтехимических процессов на основе возобновляемого растительного сырья является необходимой и актуальной задачей.

Исследования проводились инициативно и в соответствии с планом НИР (§47/418) Иркутского государственного технического университета.

Целью работы является исследование эффективности ингибирования нежелательной термополимеризации жидких продуктов пиролиза бензинов производными фенолов, полученными на основе растительного сырья.

В соответствии с поставленной целью в задачи исследований входило:

1. Определение состава исходного сырья – пироконденсатов колонн К-20 и К-27 установки ЭП-300 Ангарского завода полимеров, которые являлись в

Автор выражает глубокую признательность д.х.н., проф. В.А. Бабкину за помощь и поддержку при выполнении данной работы. Особую благодарность за помощь в проведении синтезов целевых препаратов и аналитических исследований получаемых продуктов хотелось бы выразить кандидатам химических наук Н.Н. Трофимовой, А.Д. Сергееву, Г.И. Стромской, Т.М. Рыковой, д.х.н., проф. НИ ИрГТУ Л.В. Каницкой, д.х.н., проф. ИГУ А.В. Рохину.

работе объектами стабилизации при проведении термической полимеризации.

2. Проведение модификации дигидроокверцетина и технического сульфатного лигнина различными химическими способами и доказательство структуры модифицированных продуктов.

3. Определение эффективности ингибирования термополимеризации жидких продуктов пиролиза бензинов модифицированным дигидроокверцетином.

4. Исследование ингибирующей активности сульфатного лигнина, продуктов его модификации и сравнение их ингибирующей активности с ионолом в процессах термополимеризации непредельных соединений пироконденсатов.

5. Установление предполагаемых механизмов ингибирования термополимеризации продуктами, синтезированными на основе дигидроокверцетина и сульфатного лигнина.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые на основе промышленного сульфатного лигнина получены новые производные, обладающие достаточно высокой ингибирующей активностью: лигнин, окисленный персульфатом калия в щелочной среде, и барбитуратлигнин. Впервые предложено использовать азотсодержащие производные лигнина (нитро-, нитрозо-, азо-) в качестве ингибиторов радикальных процессов, и показано, что активность некоторых продуктов синтеза превосходит ионол. Предложено объяснение высокой ингибирующей эффективности синтезированных производных и возможные схемы ингибирования термополимеризации. С практической стороны показана возможность расширения сырьевой базы для получения эффективных фенольных ингибиторов процессов нежелательной термополимеризации в нефтехимии. Предложены сравнительно простые одностадийные процессы получения фенольных ингибиторов из лигнина и дигидроокверцетина.

Положения, выносимые на защиту:

1. Полифенольные компоненты древесины – доступный источник для синтеза эффективных ингибиторов реакции радикальной термополимеризации ненасыщенных углеводородов, полученных при пиролизе нефтепродуктов.

2. Эффективные фенольные ингибиторы термополимеризации на основе сульфатного щелочного лигнина.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на научно-практической конференции «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств» (Иркутск, 2010), на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2011), на IV Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Томск, 2011).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, материалы 6 докладов конференций различного уровня.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 40 таблиц и 55 рисунков. Работа состоит из

введения, пяти глав, выводов и списка используемой литературы, включающего 201 наименование.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных химических и физико-химических методов исследования, взаимно подтверждающих и дополняющих друг друга, техническими возможностями и высокой чувствительностью используемой аппаратуры.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Первая глава диссертации посвящена обзору патентной информации и литературных источников по теме диссертации. Показана сущность процесса пиролиза углеводородного сырья и важность применения его продуктов в производстве различных мономеров. Рассмотрены основные классы ингибиторов полимеризации и механизмы их действия. Отмечена перспектива использования растительного сырья как неисчерпаемого источника фенольных субстратов для получения эффективных ингибиторов полимеризации.

Во второй главе – экспериментальной части – подробно представлена методика оценки эффективности ингибиторов полимеризации при высокотемпературной (130 °С) обработке жидких продуктов пиролиза колонн К-20, К-27 (пироконденсаты К-20 и К-27) установки ЭП-300 Ангарского завода полимеров (АЗП), которая основана на определении фактических смол в пироконденсатах по ГОСТу 8489-85. Детально рассмотрены методика определения фракционного состава пироконденсатов, а также методика определения йодного числа и содержания непредельных углеводородов в них. Кроме того, описаны методы синтеза ингибирующих композиций на основе дигидроокверцетина (ДКВ) и сульфатного лигнина (СЛ).

Структура исходного СЛ, ДКВ и синтезированных продуктов исследована методами элементного анализа, ИК-спектроскопии на спектрометре Bruker Vertex 70 в таблетке с KBr (2,5 мг/300мг KBr), УФ-спектроскопии и спектроскопии в видимой области спектра на спектрометре PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS, ЯМР ¹H и ¹³C на спектрометрах ЯМР VXR-500S фирмы “Varian” и Bruker DPX 400.

В третьей главе рассмотрены свойства и состав пироконденсатов К-20 и К-27, а также проблема ингибирования их термополимеризации.

Физико-химические свойства и углеводородный состав пироконденсатов К-20 и К-27 приведены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 и 2 следует, что содержание непредельных соединений в пироконденсате К-20 больше, чем в пироконденсате К-27. Компонентный состав пироконденсатов не стабилен, и зависит от сырья и режима пиролиза. Основными компонентами пироконденсатов являются бензол, толуол, стирол, этилпентен и дициклопентадиен. Содержание непредельных углеводородов в пироконденсатах составляет 28 – 32 % мас. При высокотемпературной переработке пироконденсатов эти соединения в той или иной степени подвержены полимеризации.

Таблица 1

Физико-химические свойства пироконденсатов

Наименование показателя	К-20	К-27
Внешний вид	жидкость светло-желтого цвета	
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,822	0,864
Йодное число, г I ₂ /100 г пироконденсата	92	74
Фракционный состав: начало кипения, °С	44,0	48,0
перегоняется объем при температуре, °С		
10 %	56,0	80,0
50 %	74,0	89,5
90 %	147,0	149,0
97,5 %	172,0	180,0
Средняя молекулярная масса	88	95
Содержание непредельных углеводородов, % мас.	32	28

Таблица 2

Основные компоненты пироконденсатов колонн К-20 и К-27

Основные компоненты	Содержание компонента, % мас.	
	К-20	К-27
<i>n</i> -бутан	1,64	–
<i>изо</i> -бутан	0,99	–
2-метил-бутен-1	1,53	–
2-метил-бутен-2	0,77	0,02
1,3-пентадиен	3,77	0,16
изопрен	1,18	0,21
циклопентен	1,37	0,85
циклопентан	1,07	0,87
бензол	32,18	47,2
3-этил-пентен-1	6,45	11,50
толуол	1,89	16,80
стирол	0,31	4,20
дициклопентадиен	10,81	4,30

В процессе производства мономеров (этилен, пропилен) и дальнейшей переработке жидких продуктов пиролиза для получения бензола на установке ЭП-300 завода полимеров, происходит интенсивное полимерообразование на поверхности рабочих частей оборудования (колонн, теплообменников). На АЗП для подавления термополимеризации пироконденсатов установки ЭП-300 применяют ингибиторы фирмы «Nalko Exxon Corporation» (США), представляющие собой ингибирующие композиции на основе так называемых нитроксильных радикалов. Эти композиции предотвращают полимеризацию пироконденсатов в достаточной мере, однако обладают отрицательным свойством, а именно: после внесения эти соединения действительно проявляют уникальные ин-

гибирующие свойства, а далее выступают как активные инициаторы полимеризации, что приводит к интенсивному осаждению полимеров на оборудовании. Также существенные нарекания практиков вызывают композиции, содержащие нитроксильные радикалы, в связи с выпадением их в осадок в трубопроводах, особенно при низких температурах. Но самым главным недостатком этого класса ингибиторов является их высокая канцерогенность.

Длительный период оптимизации промышленного применения ингибиторов на основе нитроксильных радикалов на АЗП показывает, что их технологические недостатки невозможно устранить полностью, и назрела необходимость замены ингибиторов этого класса на реагенты другой природы.

На установке ЭП-300 АЗП наряду с ингибиторами полимеризации американской фирмы «Nalko Exxon Corporation» для предотвращения нежелательной полимеризации пироконденсатов также применяют фенольный ингибитор – ионол. Многолетняя практика его использования при переработке пироконденсатов показала, что данный ингибитор достаточно активен и недорог, однако уступает по эффективности нитроксильным радикалам.

В современных технологиях на долю ингибиторов приходится до 6 % затрат на получение целевых продуктов. Поэтому снижение затрат на ингибирование является необходимой и актуальной задачей. Одним из путей достижения этой цели является поиск новых композиций ингибиторов, действующих по разным механизмам, и синтез новых ингибиторов из возобновляемого сырья. В следующих главах будут рассмотрены экспериментальные результаты проверки ингибирующей активности синтезируемых нами ингибиторов на основе ДКВ и СЛ.

В четвертой главе проведены результаты исследования продуктов модификации ДКВ в процессах ингибирования полимеризации непредельных соединений пиролизного производства.

Рост цен на невозобновляемое сырье влечёт за собой существенное удорожание ингибиторов, в том числе и фенольных на основе синтетических соединений. В связи с этим возрастает роль альтернативных источников сырья для химической промышленности, в том числе замены индивидуальных фенолов в синтезе фенольных ингибиторов на более дешёвое фенольное сырьё. С этой точки зрения значительный интерес представляют растительные фенолы, особенно для России – страны с огромными запасами лесов.

Фенольные соединения обнаруживаются во всех частях организма древесных растений – в коре, древесине, листьях, корнях, плодах и патологических образованиях. Применение недорогих растительных фенолов в качестве ингибиторов полимеризации в производстве непредельных мономеров позволит снизить стоимость получаемых мономеров.

Известно использование ДКВ (рис. 1) в качестве ингибитора полимеризационных процессов при термообработке пироконденсата из куба колонны К-27 производства ЭП-300 АЗП. В настоящее время установлено, что ДКВ распространён довольно широко, но его промышленное получение (т.е. коммерчески целесообразное) возможно только из древесины сибирской и даурской лиственницы благодаря высокому содержанию и особенностям качественного и ко-

личественного состава экстрактивных веществ этих пород.

ДКВ легко вступает в различные химические реакции, поэтому с целью получения более эффективных ингибиторов полимеризационных процессов проведена его модификация.

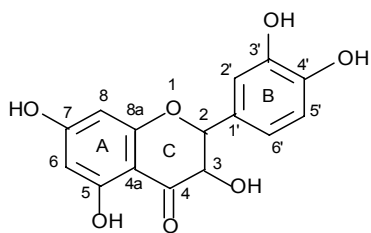


Рис. 1. Структура дигидрокверцетина

Известно, что нитрозофенолы и композиции на их основе являются эффективными ингибиторами полимеризации, поэтому мы ожидали, что при введении нитрозогруппы в ДКВ можно получить соединения, обладающие повышенными ингибирующими свойствами.

Проведена химическая модификация ДКВ путем его нитрозирования нитритом натрия в кислой среде.

Ингибирующая активность продуктов нитрозирования ДКВ проверена в лабораторных условиях и иллюстрируется примерами термообработки пироконденсата К-27 производства ЭП-300 АЗП. Представленные на рис. 2 результаты

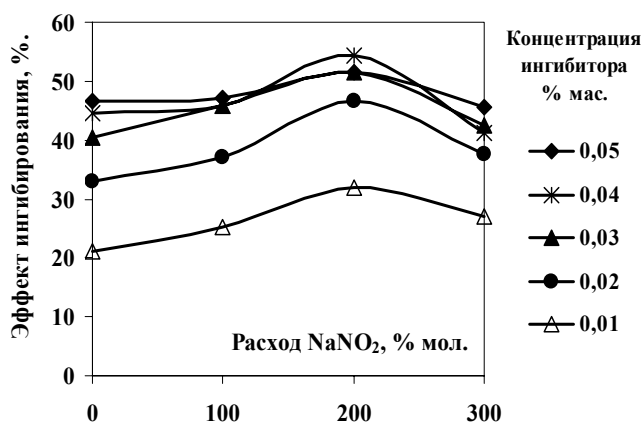


Рис. 2. Зависимость ингибирующей активности продуктов нитрозирования ДКВ от расхода NaNO₂

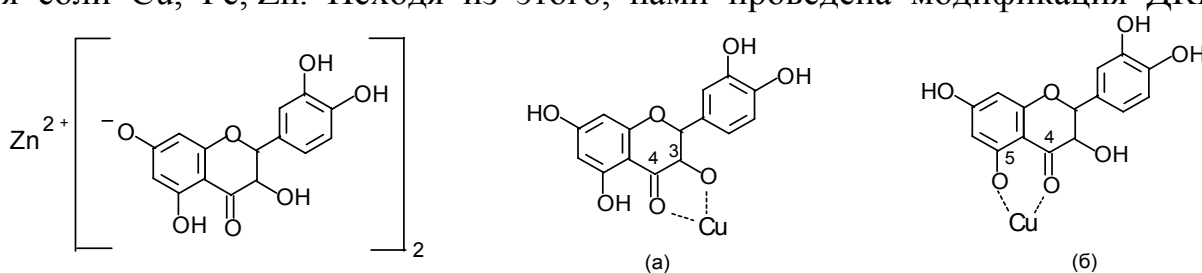
показывают, что максимальный эффект ингибирования свойственен продукту нитрозирования ДКВ при расходе 200 % мол. NaNO₂ (НзДКВ-2): во всем диапазоне концентраций ингибитора (0,01 – 0,05 % к массе пироконденсата) он превосходит исходный ДКВ.

Результаты ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C оптимального образца модификации (НзДКВ-2) показывают, что он представляет собой смесь,

состоящую из исходного ДКВ и нитрозоДКВ в массовом соотношении 1:2. В молекуле нитрозоДКВ нитрозогруппа находится в положении 5' кольца В.

Таким образом, повышение ингибирующей активности НзДКВ-2 объясняется присутствием в нем более эффективного ингибитора нитрозоДКВ.

Другим вариантом модификации ДКВ является получение на его основе солей или комплексов с металлами, поскольку известно, что соли некоторых металлов являются эффективными ингибиторами. Наиболее широко используются соли Cu, Fe, Zn. Исходя из этого, нами проведена модификация ДКВ



ионами цинка (Zn²⁺) и меди (Cu²⁺). Продукты синтезов получены в виде индивидуальных соединений – соль ДКВ с Zn²⁺ (ЦДКВ) и комплексное соединение

ДКВ с Cu^{2+} (МДКВ), которые имеют указанные выше структуры.

Результаты оценки ингибирующей активности полученных образцов показывают (рис. 3), что МДКВ обладает весьма низкой ингибирующей эффективностью. Такой результат можно объяснить его нерастворимостью в пироконденсате, поскольку при термообработке пироконденсата испытываемый комплекс выпадал в осадок.

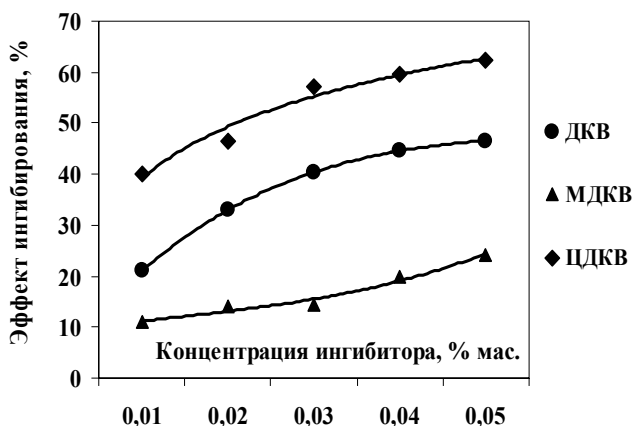


Рис. 3. Ингибирующая активность ЦДКВ и МДКВ на пироконденсате К-27

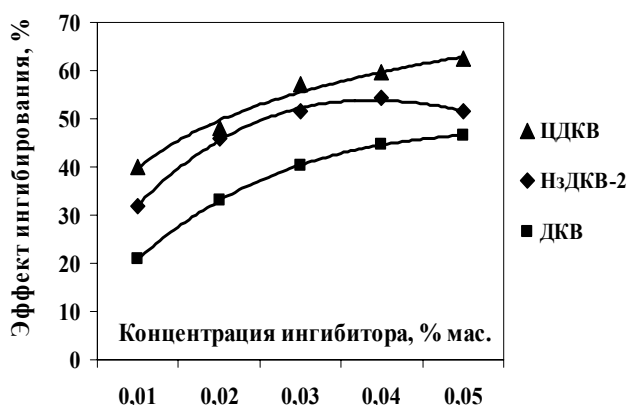


Рис. 4. Сравнение ингибирующей активности ДКВ, НзДКВ-2 и ЦДКВ

Иная картина наблюдается при оценке ингибирующих свойств ЦДКВ. Полученный образец проявляет более высокую ингибирующую активность по сравнению с исходным ДКВ. Повышение ингибирующего эффекта можно объяснить сложением ингибирующих свойств иона цинка и ДКВ.

На рис. 4 приведено сравнение ингибирующих свойств ДКВ и оптимальных продуктов его модификации (НзДКВ-2 и ЦДКВ). Видно, что ЦДКВ проявляет более высокие ингибирующие свойства. Его эффективность ингибирования в среднем на 15 – 19 % выше эффекта, достигаемого ДКВ и на 5 – 10 % выше эффекта, проявляемого НзДКВ-2.

При термообработке пироконденсатов в присутствии эффективных ингибиторов содержание непредельных соединений в пироконденсатах после термообработки выше, чем в присутствии неэффективных ингибиторов или в отсутствии последних.

В табл. 3 приведено содержание непредельных углеводородов в пироконденсате К-27, перерабатываемом в присутствии ингибиторов и без них.

Таблица 3

Содержание непредельных углеводородов в пироконденсате К-27, % мас.

Ингибитор	Концентрация ингибитора, % мас.	Температура переработки, °С	Йодное число, г $\text{I}_2/100$ г пироконденсата	Содержание непредельных углеводородов, % мас.
Без ингибитора	0	-	74	28
Без ингибитора	0	130	32	12
ДКВ	0,03	130	53	20
НзДКВ-2	0,03	130	57	21
ЦДКВ	0,03	130	60	23

Из табл. 3 видно, что термообработка (130 °С) пироконденсата К-27 в отсутствие ингибитора приводит к снижению содержания непредельных углеводородов с 28 до 12 %, что свидетельствует о протекании процесса полимеризации. При использовании в качестве ингибитора ЦДКВ в концентрации 0,03 % для пироконденсата К-27 содержание непредельных углеводородов снижается до 23 %. Применение НзДКВ-2 и ДКВ в той же концентрации показало снижение содержания непредельных углеводородов до 21 и 20 % соответственно, т.е. ЦДКВ проявляет более высокую ингибирующую способность при одинаковом их расходе. Такой результат коррелирует с полученными результатами по содержанию фактических смол в образцах (рис. 4).

Кроме полифенольных соединений хвойная древесина содержит до 30 % монофенольных соединений в виде лигнина. Этот компонент древесины к настоящему времени находит весьма ограниченное применение, хотя является потенциальным источником фенольных соединений.

Пятая глава посвящена изучению структуры исходного и модифицированных лигнинов и способам модификации СЛ. Представлены результаты экспериментального исследования ингибирующей активности исходного СЛ и продуктов его модификации.

Лигнины хвойных пород, как известно, являются производными фенолов гваяцильного ряда (рис. 5). В качестве исходного лигнина использовали СЛ хвойных пород древесины, выделенный из черных щелоков Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Структура СЛ изучена методом количественной спектроскопии ЯМР ¹³С.

Реакция деметилирования, протекающая в ходе сульфатной варки с образованием метилмеркаптана и диметилсульфида, приводит к уменьшению концентрации метоксильных групп и увеличению количества звеньев пирокатехина в СЛ по сравнению с их содержанием в лигнинах механического размола (ЛМР) хвойных пород древесины, которые являются препаратами, наиболее близкими к природному лигнину.

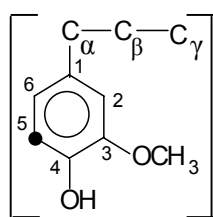


Рис. 5. Фенилпропановая структурная мономерная единица лигнина (ФПЕ)

Интенсивное расщепление алкиларильных простых эфирных связей $C_{ар}-O$ ($\alpha-O-4$, $\beta-O-4$) в процессе сульфатной варки древесины приводит к изменению структуры макромолекулы лигнина. Количество атомов углерода, участвующих в образовании связей $\alpha-O-4$, $\beta-O-4$ в СЛ, уменьшилось по сравнению с ЛМР в 10 раз. Кроме реакций расщепления простых эфирных связей протекают реакции деструкции боковых цепей по связям

C-C. Количество фрагментов -CHO в СЛ уменьшилось в 6 раз, а групп -CH₂O в ~3 раза. Это привело к укорочению средней длины боковой цепи более чем в 2 раза: с 335/100C₆ до 157/100C₆ (C₆ – ароматическое кольцо). Количество карбонильных групп в СЛ в ~7 раз ниже, чем в ЛМР – 15/100C₆, а количество карбоксильных групп в 2 раза выше.

Известно, что щелочная среда при сульфатной варке способствует не только реакциям деструкции, но и целому ряду реакций конденсации. Степень

замещенности по положениям С-2, С-5 и С-6 ароматического кольца ($C_{ар-С}$) достаточно высока: из 100 ароматических колец 87 имеют заместитель.

Таким образом, в результате реакций разрыва связей α -О-4, β -О-4 и боковых цепей макромолекула лигнина деструктурируется, следовательно, становится более доступной для реагентов. Одновременно, несмотря на протекание реакций конденсации (образование связей $C_{ар-С}$), СЛ остается потенциально реакционноспособным по положению С-5 фенильных колец.

Таблица 4

Элементный состав СЛ, полученный химическими методами анализа (ХА) и рассчитанный по спектрам ЯМР ^{13}C

Элемент	Содержание элементов, % мас.	
	ХА	ЯМР
С	60,6	59,7
Н	5,6	7,9
S	2,6	не опр.
О	31,2*	32,3

*– содержание атомов кислорода определено по разности

В табл. 4 и 5 приведены элементный и функциональный состав СЛ и содержание в нем отдельных групп. Данные элементного состава, полученного химическими методами и по количественным спектрам ЯМР ^{13}C , хорошо согласуются между собой (табл. 4).

Непосредственно СЛ в качестве ингибитора по отношению к реакциям полимеризации непредельных углеводородов невозможно использовать, поскольку он не растворяется в пироконденсате.

Известно, что этилацетат и бутанол являются селективными экстрагентами по отношению к фенолам. Кроме того, в нефтехимии при ингибировании полимеризации алкилацетаты и бутанол – наиболее приемлемые соразтворители.

Поэтому были получены этилацетатный и *n*-бутанольный экстракты СЛ, которые хорошо растворяются в пироконденсате. Экстракцию СЛ проводили при комнатной температуре. Наибольший выход экстракта получен при использовании *n*-бутанола и составляет 19 %.

Результаты испытаний ингибирующей активности бутанольного и этилацетатного экстрактов из СЛ на пироконденсате К-27 приведены на рис. 6 и показывают, что бутанольный экстракт более эффективно ингибирует полимеризацию, чем этилацетатный. Это можно объяснить тем, что бутанол более полно извлекает монофенольные соединения из лигнина, чем этилацетат, а этилацетат является более селективным к полифенольным соединениям. При 0,05 % расходе бутанольного экстракта к массе пироконденсата его эффективность ингибирования составляет ~30 %. Такой уровень эффективности значительно уступает эффекту, полученному при использовании ионола. Невысокую ингибирующую активность экстрактов из лигнина можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, в СЛ низко содержание свободных фенольных гидро-

Таблица 5

Содержание функциональных групп в СЛ, рассчитанное по спектрам ЯМР ^{13}C

Функциональная группа	Содержание функциональных групп, % мас.
C=O + C(O)H	1,3
C(O)OH	3,9
ОСН ₃	17,2
Фенольная ОН группа	7,6

ксилов (7,6 %), являющихся ингибирующими центрами. Во-вторых, слаба экранированность фенольной гидроксильной группы в ФПЕ лигнина. В-третьих, вероятно, в гваяцильном фрагменте лигнина образуется достаточно устойчивая

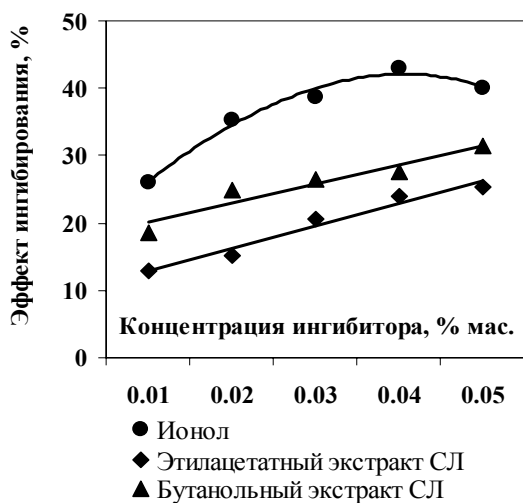
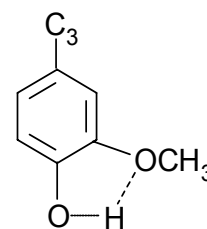


Рис. 6. Ингибирующая активность экстрактов из СЛ и ионола

Реакционная способность ФПЕ лигнина, как известно, определяется, во-первых, наличием свободного 5-го положения ароматического ядра при свободном неэтерифицированном фенольном гидроксиле, во-вторых, метоксильной группой, способной деметилироваться (рис. 5) и, в-третьих, наличием реакционноспособных карбонильных групп в боковой цепи. Исходя из этого и выбирались реакции модификации лигнина.

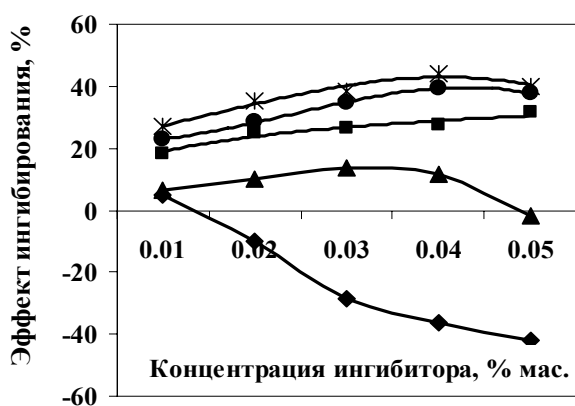


Известно, что лигнин содержит значительное количество метоксильных групп (-OCH₃). В исследуемом лигнине содержится по данным ЯМР – 17,2 % мас. групп OCH₃ (табл. 5). Следовательно, при целенаправленном отщеплении метильных групп химическими реагентами можно получить дополнительное количество свободных фенольных гидроксидов. При этом в лигнине образуются пирокатехиновые фрагменты, которые усилят ингибирующее действие лигнина. Необходимо отметить, что среди фенольных ингибиторов наиболее эффективными ингибиторами полимеризации являются пирокатехины.

Основываясь на этом рассуждении, нами проведено деметилирование СЛ сульфидом натрия в щелочной среде. В литературе этот способ модификации уже известен и было установлено, что основными направлениями превращения в процессе нагревания лигнина являются его деметилирование (с образованием пирокатехиновых фрагментов) и деструкция (с образованием низкомолекулярных соединений). Помимо этих реакций протекает также реакция конденсации с образованием высокомолекулярного продукта. Также установлено, что степень деметилирования лигнина зависит от расхода деметилирующего агента. По этой причине нами проведено деметилирование лигнина при различных расходах Na₂S.

Ингибирующая активность полученных продуктов в зависимости от расхода Na₂S представлена на рис. 7. Результаты показывают, что проведение де-

метилирования лигнина при различных расходах Na_2S приводит к получению продуктов, обладающих весьма различной ингибирующей активностью. Повышение ингибирующей активности образца после деметилирования является следствием замещения метильной группы на атом водорода и появления более эффективного пирокатехинового фрагмента. А резкое уменьшение эффективности ингибирования образцов после деметилирования можно объяснить либо низкой степенью деметилирования из-за низкого расхода деметилирующего агента, либо образованием водородной связи с участием водорода фенольного гидроксила, что приводит к подавлению процесса генерации фенокисельного радикала.



Содержание Na_2S , % мас.

■ 0 —◆— 25 —▲— 62.5 ● 62.5 и спирт; * Ионол

Рис. 7. Ингибирующая активность бутанольных экстрактов деметилированных лигнинов, СЛ и инола

Na_2S в присутствии этилового спирта проявляет повышенную ингибирующую активность по сравнению с исходным СЛ, но эти эффекты еще недостаточно высоки и примерно на 4 – 7 % ниже эффективности инола (рис. 7). Кроме того, способ деметилирования Na_2S в щелочной среде является весьма энергозатратным. Поэтому с целью упрощения процесса синтеза фенольных ингибиторов из СЛ было предложено провести окислительное гидроксигирование лигнина. Основанием послужила реакция Элбса, позволяющая получить двухатомные фенолы из одноатомных действием персульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Этот способ модификации лигнина отличается простотой и низкой энергоемкостью и заключается во взаимодействии СЛ в щелочной среде с насыщенным водным раствором $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Окисление лигнина $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде также проводили при различных соотношениях «лигнин : $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ».

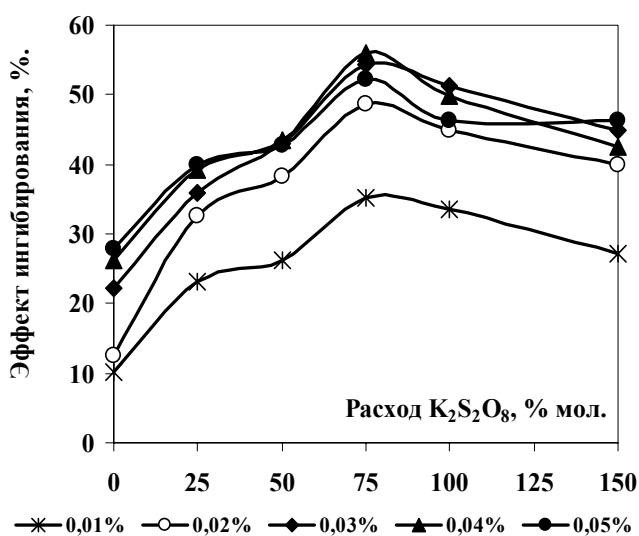


Рис. 8. Ингибирующие показатели СЛ и продуктов его окисления $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Продукт деметилирования СЛ

Бутанольные растворы окисленных лигнинов были исследованы на ингибирующую активность при термообработке пироконденсата К-27. Как следует из рис. 8, все полученные экстракты обладают повышенной ингибирующей активностью в сравнении с СЛ и во всем диапазоне концентраций не уступают ему. Оптимальным мольным расходом $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на окисление является 75 % от СЛ. При этом расходе эффект ингибирования полученного окисленного лигнина в среднем на 17 – 28 % выше эффекта СЛ.

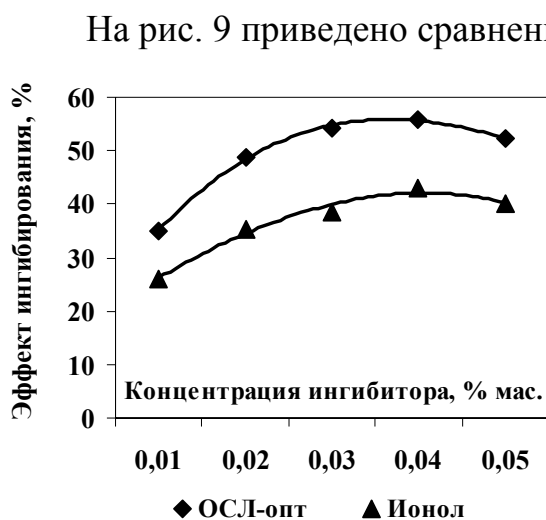


Рис. 9. Сравнение эффективности ОСЛ-опт и ионола

Таким образом, найден простой способ получения из СЛ эффективного ингибитора полимеризации при переработке пироконденсата путем окисления исходного лигнина $K_2S_2O_8$ в щелочной среде.

На примере нитрозирования ДКВ $NaNO_2$ в кислой среде установлено, что его ингибирующая активность после нитрозирования увеличивается. Поэтому реакция нитрозирования $NaNO_2$ в кислой среде была выбрана в качестве другого способа модификации СЛ с целью повышения его ингибирующей активности. Нитрозирование лигнина $NaNO_2$ в кислой среде проводили при различных соотношениях «лигнин : $NaNO_2$ ». В результате с выходом 90 – 94 % от СЛ получают нитрозированные лигнины с содержанием азота 2,0 – 4,0 %. Нитрозированные лигнины экстрагировали бутанолом и этилацетатом в двух режимах экстракции – холодной и горячей.

При испытании всех экстрактов нитрозированных лигнинов в качестве ингибиторов полимеризации пироконденсата К-27 отмечено, что при одинаковом мольном соотношении «лигнин : $NaNO_2$ » бутанольные экстракты из нитрозированных лигнинов проявляют более высокий ингибирующий эффект, чем этилацетатные. Это еще раз подтверждает, что бутанол более эффективно привлекает низкомолекулярные структурные звенья макромолекулы лигнина, чем этилацетат (бутанол более полярный растворитель). Проведение реакции нитрозирования при повышенной температуре менее эффективно, чем без нагревания. Это можно объяснить термической лабильностью выделяющейся азотистой кислоты, как следствие, снижением ее концентрации в растворе. При холодной экстракции наибольшими ингибирующими показателями обладают экстракты, выделенные из нитрозированного лигнина, полученного при мольном соотношении «лигнин : $NaNO_2$ » равном 1:3, а в случае горячей экстракции – 1:1.

На рис. 10 представлены ингибирующие показатели бутанольных экстрактов оптимальных нитрозированных лигнинов, полученных холодной (БНзСЛ-3-Х) и горячей (БНзСЛ-1-Г) экстракцией в сравнении с аналогичными показателями ионола и экстрактов, выделенных бутанолом из исходного лиг-

нина холодной (БСЛ-Х) и горячей (БСЛ-Г) экстракцией.

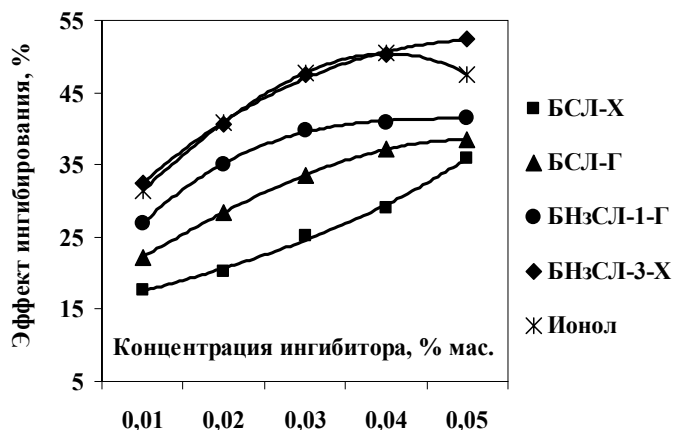


Рис. 10. Сравнение ингибирующей активности БНзСЛ-3-Х, БНзСЛ-1-Г, БСЛ-Х, БСЛ-Г и ионола

Из данных рис. 10 видно, что по ингибирующей активности нитрозированные лигнины превосходят СЛ. По сравнению с ионолом БНзСЛ-1-Г намного уступает ему, но БНзСЛ-3-Х находится на одном уровне с ним, даже при расходе 0,05 % мас. превосходит его. Повышение ингибирующей активности фенольных экстрактов из нитрозированных лигнинов объясняется наличием в этих экстрактах нитрозофенольных соединений и возможной таутомерией последних во время термообработки пироконденсата под действием высокой температуры по схеме (рис. 11) в соответствующие оксим-хиноны, которые работают одновременно по механизму оксимов и хинонов.

Розофенольных соединений и возможной таутомерией последних во время термообработки пироконденсата под действием высокой температуры по схеме (рис. 11) в соответствующие оксим-хиноны, которые работают одновременно по механизму оксимов и хинонов.

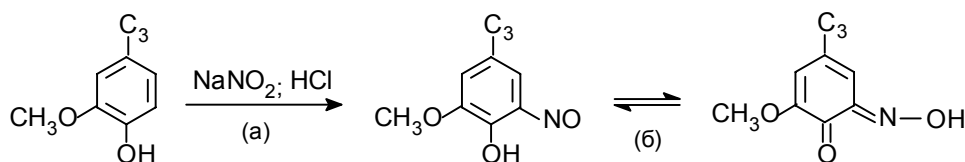


Рис. 11. Схема образования нитрозолигнина (а) и его таутомерного превращения в оксим-хинон (б)

Результаты ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C БНзСЛ-3-Х показали, что при нитровании СЛ вместе с образованием нитрозолигнина происходит также частичное деметилирование лигнина с образованием пирокатехиновых фрагментов, что и объясняет столь высокий эффект ингибирования.

Как известно, молекулы лигнина легко вступают в реакцию нитрования с большим количеством нитрующих агентов, причем как по электрофильному, так и радикальному механизму. Реакция нитрования лигнина приводит к получению как основного продукта – нитролигнина, содержащего в своем составе, по крайней мере, нитрогруппы, так и фенольные гидроксильные группы. Следовательно, нитролигнин может проявлять более высокие ингибирующие свойства, чем исходный лигнин, поскольку нитро- и фенольные соединения являются эффективными ингибиторами полимеризации. Наиболее изучено нитрование азотной кислотой, при которой основной реакцией является электрофильное замещение в ароматическое кольцо. Однако реакция нитрования азотной кислотой имеет некоторые существенные недостатки: а) использование агрессивной HNO_3 ; б) взаимодействие с HNO_3 всегда сопровождается окислением лигнина и все нитролигнины, полученные таким способом, содержат значительное количество карбоксильных групп – до 15 %, снижающих обычно ингибирующий эффект продукта реакции; в) выделение больших объемов вредных газообразных компонентов (оксидов азота и синильной кислоты).

В литературе описан вариант нитроокисления технических щелоков бисульфитных варок древесины без применения агрессивной HNO_3 . В качестве модифицирующего агента применяли смесь нитрита и нитрата натрия в мольном соотношении 1:1 (так называемую «нитрит-нитратную смесь» – ННС). Это приводит к значительному изменению свойства лигнина: функциональный состав, молекулярно-массовое распределение, цвет, плотность, вязкость. Также установлено, что при нитровании ННС активной нитрующей частицей является радикал NO_2^\cdot . В ходе данной работы, учитывая все упомянутые выше факторы,

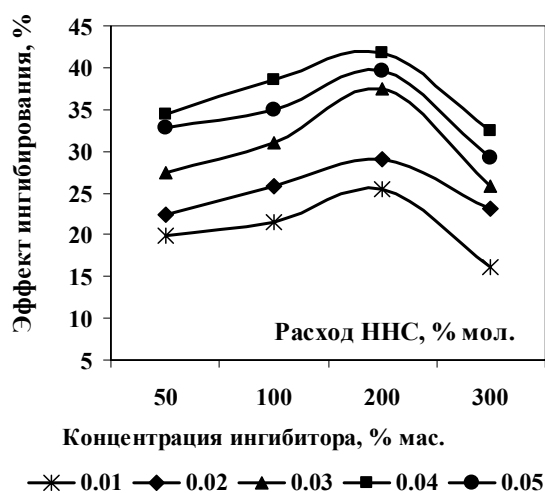


Рис. 12. Зависимость ингибирующей активности бутанольных экстрактов нитролигнинов от расхода ННС

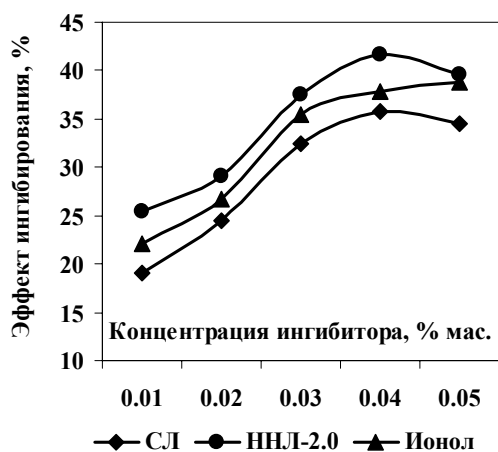


Рис. 13. Сравнение ингибирующей активности СЛ, ННЛ-2.0 и ионола

o-нитрофенолы. Повышение ингибирующей активности модифицированного продукта (ННЛ-2.0) объясняется тем, что, во-первых, нитрит-нитратная обработка лигнина приводит к его нитрованию с получением продукта – нитролигнина. Во-вторых, в условиях нитрит-нитратной обработки нитрогруппа, возможно, вступает именно в свободное *орто*-положение к фенольному гидроксилу ФПЕ лигнина – рис. 14 (а). В-третьих, нитролигнин, вероятно, во время термообработки пироконденсата под действием высокой температуры превраща-

проведено нитрование СЛ именно ННС при различных соотношениях СЛ к ННС для установления оптимального расхода ННС. Для выделения нитрованных фенольных фрагментов нами проведена их экстракция *n*-бутанолом.

Результаты проверки ингибирующей активности растворов, выделенных из нитрованных лигнинов, на пироконденсате К-27 приведены на рис. 12 и показывают, что нитрованный лигнин, полученный при расходе ННС равном 200 % мол. (ННЛ-2.0), проявляет наиболее высокую эффективность и его ингибирующие показатели превосходят аналогичные свойства остальных нитрованных лигнинов.

На рис. 13 приведено сравнение ингибирующей активности образца ННЛ-2.0 с активностью СЛ и ионола. Анализ полученных результатов показывает, что ННЛ-2.0 обладает повышенным ингибирующим эффектом. При всех концентрациях его ингибирующие показатели превосходят аналогичные свойства не только исходного лигнина, но и ионола.

Из литературных источников известно, что более высокими ингибирующими свойствами обладают

ется в соответствующую хиноидную форму – рис. 14 (б), которая эффективно ингибирует полимеризацию.

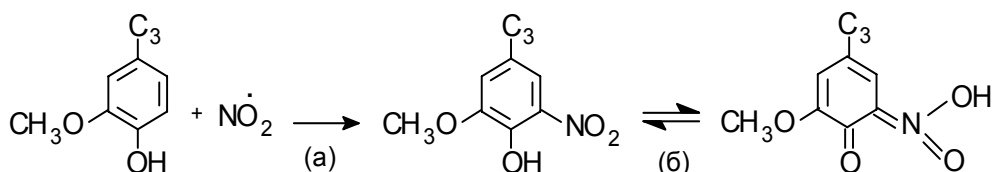
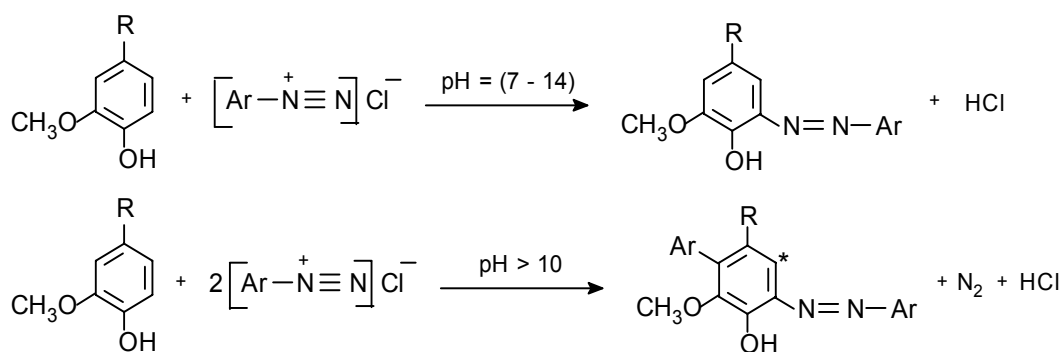


Рис. 14. Схема образования нитролигнина и его таутомерного превращения в соответствующую хиноидную форму

В литературе имеются сведения о том, что азопроизводные лигнина в процессах отбеливания целлюлозы кислородом могут играть роль ловушки перекисных радикалов. Хотя при переработке жидких продуктов пиролиза в силу высокой пожаро- и взрывоопасности присутствие кислорода исключено, но можно ожидать, что азопроизводные лигнина также будут вступать во взаимодействие с алкильными радикалами.

Наиболее распространенным способом получения азолигнинов является реакция сочетания лигнина с солью диазония в щелочной среде. Автором этой реакции является профессор В.М. Никитин. Им впервые была обстоятельно исследована эта реакция и предложена следующая ее схема (рис. 15):



R — фрагмент лигнина * — место возможной реакции арилирования

Рис. 15. Схема реакции сочетания лигнина с солями диазония по В.М. Никитину

Из представленной схемы получения азолигнинов следует, что сильнощелочная среда ($\text{pH} > 10$) катализирует побочную реакцию – арилирование, что приводит к снижению выхода целевого азопроизводного. Поэтому было проведено сочетание СЛ с солью диазония в слабощелочной среде при $\text{pH} 8,5 - 9,5$. В качестве ароматических аминов для получения солей диазония использовали наиболее распространенные реагенты анилин и *n*-нитроанилин. Указанные ароматические амины легко диазотируются, образуя соответствующие соли диазония. Азолигнин, получаемый в результате сочетания СЛ с солью диазоанилина, обозначается азоСЛ-А, а с солью диазо-*n*-нитроанилина – азоСЛ-НА.

Полученные азолигнины экстрагировали *n*-бутанолом. Эффективность бутанольных экстрактов азолигнинов проверена в сравнении с бутанольным экстрактом СЛ и ионолом, результаты иллюстрируются на рис. 16. Кривые зависимости ингибирующей активности от расхода ингибитора свидетельствуют,

что при термообработке (130 ± 2 °С) пироконденсата колонны К-27 азолигнины по эффективности ингибирования превосходят ионол и исходный лигнин во всей области концентрационной зависимости. В диапазоне концентрации от 0,02 до 0,05 % мас. азоСЛ-А в среднем на 9 – 13 % эффективнее, чем ионол, а азоСЛ-НА – на 6 – 11 %.

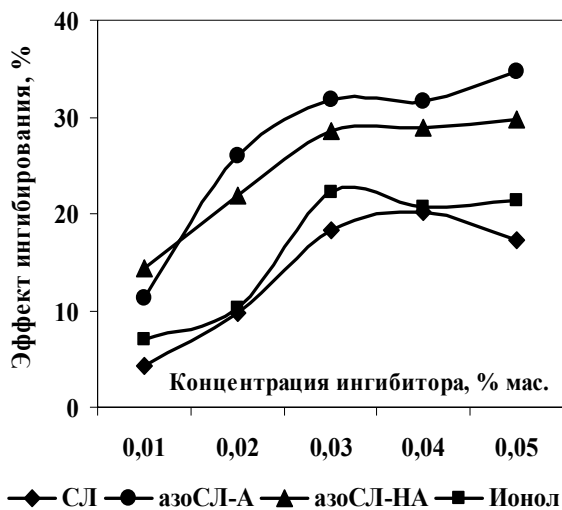
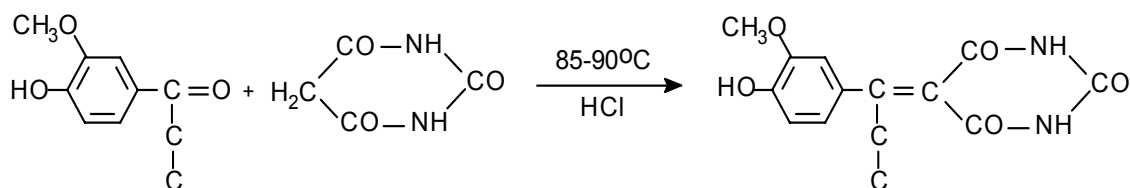


Рис. 16. Ингибирующая активность бутанольных экстрактов из СЛ, азоСЛ-А, азоСЛ-НА и ионола

Известно, что азопроизводным фенолов, у которых в *орто*- или *пара*-положении к азогруппе находится группа ОН, свойственна азофенол-хинон-гидразонная таутомерия. Так как соединения хиноидного типа являются более эффективными ингибиторами полимеризации, то образованием таутомеров можно объяснить повышенный эффект ингибирования азолигнинами. Кроме того, повышению ингибирующей активности азолигнинов в сравнении с исходным лигнином, способствует их улучшенная растворимость в пироконденсате из-за наличия в их составе липофильной ароматической части диазокомпоненты.

Известно использование ванилинбарбитурата (ВБ) – продукта конденсации ванилина, полученного при окислительной деструкции лигнина, с барбитуровой кислотой (БК) – в качестве ингибитора или соингибитора для подавления термополимеризации стирола. Однако ванилин относится к дорогим реагентам. Поэтому стояла задача, заключающаяся в поиске более доступного и реакционноспособного препарата, способного образовывать соответствующее производное при реакции с БК. Поставленная цель достигнута при использовании продукта конденсации БК с промышленным лигнином сульфатной варки целлюлозы, который является значительно более распространенным и доступным сырьем в сравнении с ванилином.

СЛ содержит в своем составе, кроме гидроксильных групп (–ОН), карбонильные группы (С=О). В исследуемом лигнине содержится 1,3 % мас. карбонильных групп (табл. 5). Реакция конденсации БК с СЛ происходит через взаимодействие карбонильных групп СЛ с метиленактивной группой БК по схеме:



Эффективность полученного барбитуратлигнина (БЛ) проверена на пироконденсате колонны К-27. Ингибирующие показатели БЛ, СЛ и ионола представлены на рис. 17 и показывают, что БЛ на много эффективнее, чем СЛ. При расходе ингибитора 0,02 % мас. степень ингибирования БЛ составляет 32 %,

что на 12 % выше эффекта, проявляемого ионолом. При концентрации более 0,03 % мас. ингибирующая активность БЛ близка к эффективности ионола. Вероятно, БЛ во время термообработки пироконденсата под действием высокой температуры – 130 °С – подвергается таутомерному превращению и переходит в соответствующие формы (б) и (в) (рис. 18), которые взаимодействуют со свободными радикалами.

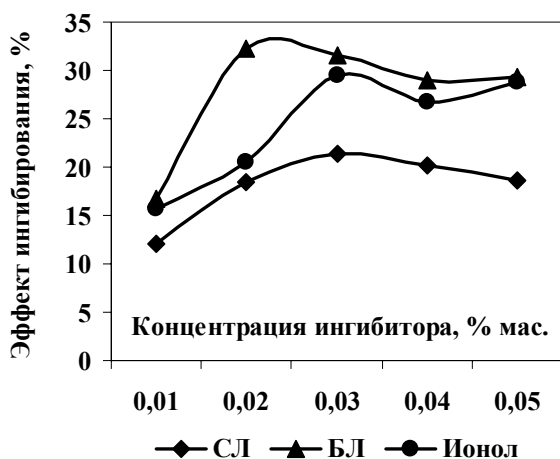


Рис. 17. Ингибирующие показатели БЛ, СЛ и ионола на пироконденсате колонны К-27

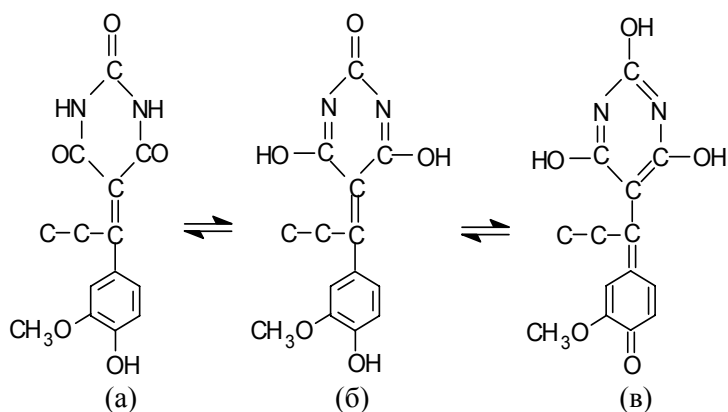


Рис. 18. Схема таутомерных превращений барбитуратлигнина

В табл. 6 и 7 приведена ингибирующая активность оптимальных продуктов модификации СЛ различными химическими реагентами при переработке пироконденсатов К-20 и К-27.

Представленные в табл. 6 и 7 результаты показывают, что все продукты модификации СЛ проявляют хорошие ингибирующие свойства при переработке пироконденсатов. Среди них наиболее эффективным ингибитором полимеризации является лигнин, окисленный пересульфатом калия (ОСЛ-опт). Необходимо подчеркнуть, что остальные продукты модификации – нитрозолигнин (БНЗСЛ-3-Х), нитролигнин (ННЛ-2.0), барбитуратлигнин (БЛ) и азолигнин (азоСЛ-А) – являются производными одноатомных фенолов.

Показано, что предлагаемые ингибиторы на пироконденсате К-20 работают хуже, чем на пироконденсате К-27. Это объясняется тем, что содержание непредельных углеводородов в пироконденсате К-20 выше, чем в пироконден-

Гетероциклический фрагмент в сопряжении с ароматическим кольцом также проявляет ингибирующие свойства. Не исключено, что в барбитуровом фрагменте антирадикальными центрами выступают насыщенные атомы азота. Это предположение связано с тем, что для исходной БК атомы водорода при атомах азота весьма подвижны и легко замещаются на алкильные и/или арильные заместители.

Таким образом, найден рациональный способ использования крупнотоннажного отхода лесоперерабатывающей промышленности – сульфатного лигнина. При простом одностадийном его синтезе с БК можно получить продукт – БЛ, обладающий хорошей ингибирующей активностью.

сате К-27 (табл. 1).

Данные табл. 6 показывают, что при термообработке пироконденсата К-27, в состав которого входят бензол, толуол, циклические олефины и диеновые соединения, а также стирол, его гомологи и производные, ингибитор азоСЛ-А проявляет более высокие ингибирующие свойства, чем ННЛ-2.0. Однако, при испытании этих же образцов на пироконденсате К-20, содержащем диолефиновые соединения C₄-C₅, бензол и дициклопентадиен наблюдается другая картина. При всех расходах эффективность ингибирования азоСЛ-А уступает ингибитору ННЛ-2.0 (табл. 7). На основании полученных результатов можно заключить, что эффективность ингибирования разработанных препаратов зависит как от их природы, так и природы и концентрации непредельных углеводородов в пироконденсатах.

Таблица 6

Ингибирующая активность оптимальных продуктов модификации лигнина на пироконденсате колонны К-27

Ингибитор	Эффект ингибирования (%) при различных расходах ингибитора				
	0,01 % мас.	0,02 % мас.	0,03 % мас.	0,04 % мас.	0,05 % мас.
ОСЛ-опт	41	53	61	64	59
АзоСЛ-А	35	43	53	55	54
ННЛ-2.0	34	41	49	51	49
БЛ	32	42	45	49	46
БНзСЛ-3-Х	29	38	43	46	45

Таблица 7

Ингибирующая активность оптимальных продуктов модификации лигнина на пироконденсате колонны К-20

Ингибитор	Эффект ингибирования (%) при различных расходах ингибитора				
	0,01 % мас.	0,02 % мас.	0,03 % мас.	0,04 % мас.	0,05 % мас.
ОСЛ-опт	35	47	53	54	53
АзоСЛ-А	25	33	38	37	35
ННЛ-2.0	28	38	45	48	49
БЛ	24	35	37	39	40
БНзСЛ-3-Х	19	25	31	34	33

Таблица 8

Содержание непредельных компонентов в пироконденсатах К-20 и К-27

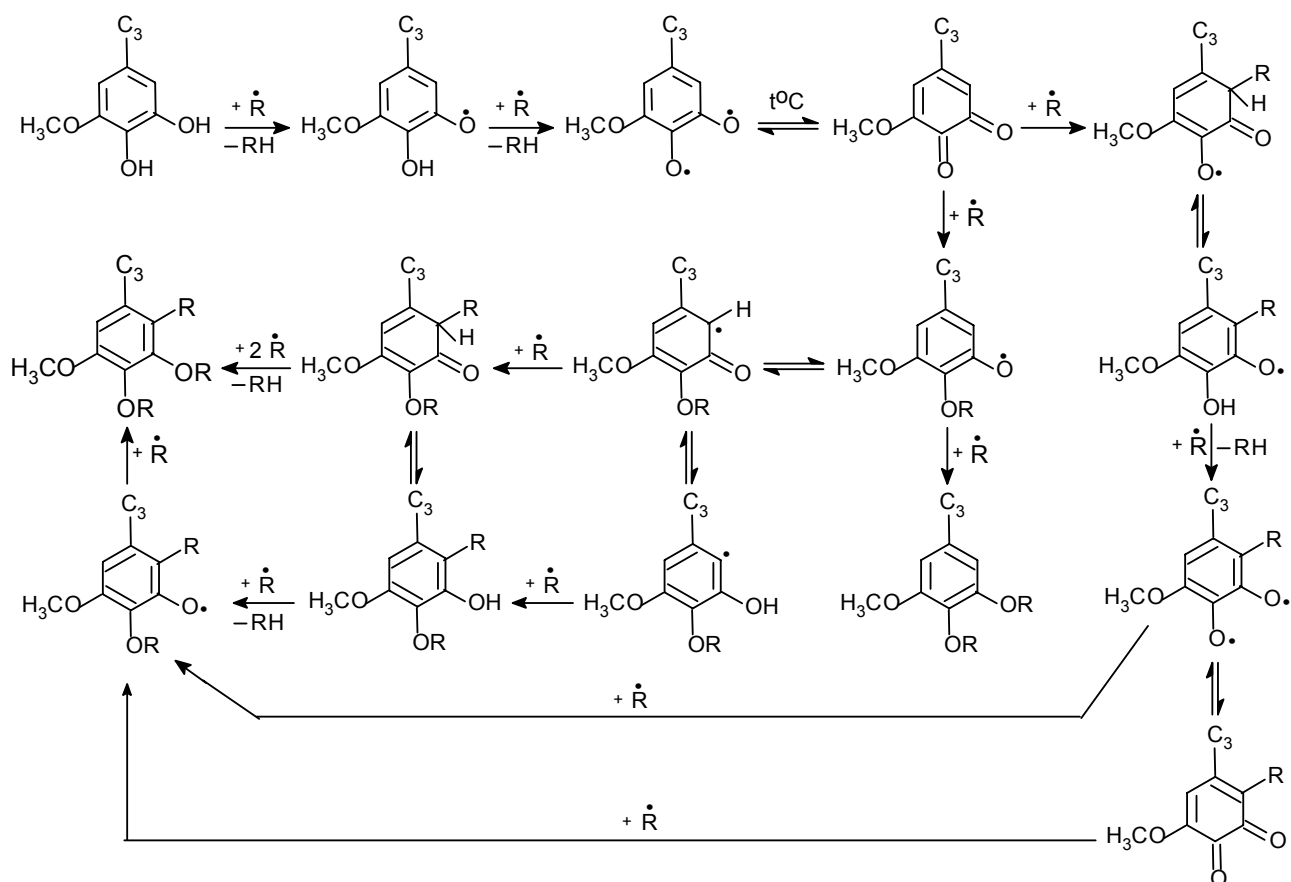
Ингибитор	Концентрация ингибитора, % мас.	Температура переработки, °С	Йодное число, г I ₂ /100 г пироконденсата		Содержание непредельных углеводов, % мас.	
			К-20	К-27	К-20	К-27
Без ингибитора	0	130	37	32	13	12
ОСЛ-опт	0,03	130	66	58	23	22
АзоСЛ-А	0,03	130	60	55	21	21
ННЛ-2.0	0,03	130	63	53	22	20
БЛ	0,03	130	58	50	20	19
БНзСЛ-3-Х	0,03	130	53	46	18	17

Эффективность ингибиторов оценивали по изменению содержания непредельных углеводородов в пироконденсатах. В табл. 8 приведено содержание непредельных углеводородов в пироконденсатах К-20 и К-27 при их обработке при 130 °С в присутствии оптимальных продуктов модификации СЛ и без них.

Эффективность ингибирования предлагаемых препаратов по содержанию непредельных углеводородов в пироконденсатах можно расположить в следующие ряды:

на пироконденсате К-27 – ОСЛ-опт > АзоСЛ-А > ННЛ-2.0 > БЛ > БНЗСЛ-3-Х;
на пироконденсате К-20 – ОСЛ-опт > ННЛ-2.0 > АзоСЛ-А > БЛ > БНЗСЛ-3-Х.
Эти результаты согласуются с результатами, приведенными в табл. 6 и 7.

Ниже представлен наиболее вероятный механизм взаимодействия продукта окисления СЛ персульфатом калия с алкильными радикалами:



Выводы

1. Определены физико-химические свойства и компонентный состав пироконденсатов колонн К-20 и К-27, взятых в качестве имитаторов различных по составу продуктов пиролиза углеводородов. Показано, что кубовый продукт колонны К-20 содержит диолефиновые соединения C₄-C₅, бензол и дициклопентадиен, а колонны К-27 – бензол, толуол, винилароматические соединения, а также олефины C₅+. Содержание непредельных углеводородов в кубовом продукте колонны К-20 выше, чем в кубовом продукте колонны К-27.

2. Проведена модификация дигидрокверцетина и синтезированные продукты исследованы на ингибирующую активность. Установлено, что максимальный ингибирующий эффект (до 62 %) достигается при введении в жидкие

продукты пиролиза цинковой соли дигидрокверцетина и показано, что эффект ингибирования на 15 – 19 % выше эффекта, проявляемого исходным дигидрокверцетином.

3. Исходный технический сульфатный лигнин слабо ингибирует полимеризацию непредельных углеводородов пироконденсатов и уступает иону. Низкая ингибирующая активность лигнина является следствием его гваяцильной природы, из-за чего возникла необходимость его химической модификации.

4. Установлено, что продукты модификации лигнина – окисленный персульфатом калия лигнин в щелочной среде, нитрозо-, нитро-, азо-лигнины и барбитуратлигнин – обладают повышенной ингибирующей активностью по сравнению с исходным лигнином и сопоставимы с ионолом.

5. Среди продуктов модификации лигнина наиболее эффективным ингибитором полимеризации является полученный впервые препарат – лигнин, окисленный персульфатом калия, который по активности ингибирования термополимеризации жидких продуктов пиролиза на 9 – 18 % эффективнее ионола.

6. Установлено, что фенольные одноатомные соединения наиболее эффективны в отношении активированных непредельных соединений пироконденсатов – диеновых; двухатомные фенолы (в том числе модифицированные лигнины) активно препятствуют полимеризации винилароматических соединений.

7. Предложен механизм ингибирования, который основывается на образовании при высокой температуре орто- или псевдохиноидных структур, вступающих в реакцию взаимодействия с алкильными радикалами.

Основное содержание диссертации работы опубликовано в работах:

1. **Дам Тхи Тхань Хай.** Лигнин как потенциальный субстрат для синтеза фенольных ингибиторов радикальной полимеризации. Нитрозолигнин / Дам Тхи Тхань Хай, А.Ф. Гоготов, А.А. Левчук // Химия растительного сырья – 2010. – № 4. – С. 187 – 188.

2. **Дам Тхи Тхань Хай.** Нитрит–нитратная модификация лигнина как способ получения ингибиторов термополимеризации пироконденсатов / Дам Тхи Тхань Хай, А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай // Журнал «Вестник ИрГТУ». – 2011. – №4(51). – С. 100–104.

3. **Дам Тхи Тхань Хай.** Нитрозирование как способ модификации лигнина для получения эффективных ингибиторов полимеризации пироконденсатов / Дам Тхи Тхань Хай, А.Ф. Гоготов, Л.В. Каницкая, До Тьем Тай // Журнал «Вестник ИрГТУ». – 2011. – №5(52). – С. 108–114.

4. **Дам Тхи Тхань Хай.** Применение азопроизводных лигнина в качестве ингибиторов полимеризации при переработке пироконденсатов / Дам Тхи Тхань Хай, А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай, А.А. Левчук // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С. 71–76.

5. **Дам Тхи Тхань Хай.** Количественная спектроскопия ЯМР ¹³С. Химическая структура сульфатного и нитрозированных лигнинов / Л.В. Каницкая,

А.Ф. Гоготов, Дам Тхи Тхань Хай, А.В. Рохин // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С. 71–76.

6. **Дам Тхи Тхань Хай.** Лигнин как потенциальный источник фенольных ингибиторов полимеризации / Дам Тхи Тхань Хай, А.Ф. Гоготов // Материалы докладов научно–практической конференции «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств», посвященной 80–летию ИрГТУ и химико–металлургического факультета. – Иркутск: Изд–во ИрГТУ. – 22–23 апреля 2010. – С. 133–136.

7. **Дам Тхи Тхань Хай.** Оценка ингибирующей активности продуктов взаимодействия лигнина с солями диазония / Дам Тхи Тхань Хай, До Тьем Тай, А.Ф. Гоготов // Материалы Всероссийской научно–практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». – Иркутск: Изд. ИрГТУ. – 21–22 апреля 2011. – С. 93–95.

8. **Дам Тхи Тхань Хай.** Оценка ингибирующей активности барбитурата лигнина при переработке пироконденсатов / Дам Тхи Тхань Хай, До Тьем Тай, А.Ф. Гоготов // Материалы Всероссийской научно–практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». – Иркутск: Изд. ИрГТУ. – 21–22 апреля 2011. – С. 95–97.

9. **Дам Тхи Тхань Хай.** Нитрозирование как метод повышения ингибирующей активности дигидрокверцетина / Дам Тхи Тхань Хай, До Тьем Тай, А.Ф. Гоготов, Н.Н. Трофимова // Материалы Всероссийской научно–практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». – Иркутск: Изд. ИрГТУ. – 21–22 апреля 2011. – С. 97–99.

10. **Дам Тхи Тхань Хай.** Окисление лигнина как способ получения ингибиторов полимеризационных процессов / Дам Тхи Тхань Хай, До Тьем Тай, А.Ф. Гоготов // Материалы Всероссийской научно–практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». – Иркутск: Изд. ИрГТУ. – 21–22 апреля 2011. – С. 99–100.

11. **Дам Тхи Тхань Хай.** Целенаправленная переработка фенольных компонентов биомассы древесины в ингибиторы полимеризационных процессов / Дам Тхи Тхань Хай, До Тьем Тай // Материалы IV Всероссийской научно–практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов». – Томск: Изд. ТПУ– 24–26 мая 2011. – С. 328–332.



Подписано в печать 20.09.2011. Формат 60 x 90 / 16.
Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,75.
Тираж 100 экз. Зак. 183. Поз. плана 34н.

Лицензия ИД № 06506 от 26.12.2001
Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83