

На правах рукописи



ЛЕВЧУК АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
ФЕНОЛАМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ  
В ЖИДКИХ ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА**

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск 2010

Работа выполнена в лаборатории химии древесины Учреждении Российской Академии Наук Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского Отделения РАН

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Гоготов Алексей Федорович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Ефремов Александр Алексеевич кандидат химических наук Писарева Светлана Ивановна
Ведущая организация:	Ангарская государственная техническая академия


Защита диссертации состоится “2” июня 2010 года в 16 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](mailto: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](http://www.ipc.tsc.ru))

Автореферат разослан 26 апреля 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  Сагаченко Т.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Современная цивилизация живет в условиях все более ускоряющегося научно-технического прогресса, одним из проявлений которого является бурное развитие полимерной химии. Лавинообразный характер расширения ассортимента новых (со)полимеров как-то оставил в тени вопросы технологии производства основных многотоннажных мономеров – этилена, пропилена, стирола, бутадиена, изопрена и т.п. соединений, повышения их качества и выхода. Соединения с этиленовой ненасыщенностью в современной химии являются в основном продуктами пиролиза различного углеводородного сырья и их выделение и очистка из многокомпонентных смесей сопряжены с явлением нежелательной термополимеризации целевых продуктов, что приводит к: а) снижению выхода целевой продукции, б) повышенному коксообразованию на катализаторах, в) снижению эффективности управления процессами при эксплуатации, г) ухудшению качества продукции и даже аварийным остановкам производства.

Процесс пиролиза в ближайшей перспективе (50-100 лет) останется основным методом переработки углеводородов в нефтехимии. Независимо от вида пиролизуемого сырья - от этана до газойлевых фракций - этот процесс сопровождается выделением большого количества непредельных соединений различного строения. Особенно активно полимеризуются линейные и циклические диеновые и винилароматические соединения. Для предотвращения нецелевых потерь мономеров при их ректификации к настоящему времени в нефтехимии определилось, как основное, направление – ингибирование радикальных реакций, которое является неотъемлемой технологической процедурой современного производства. В современных технологиях на долю ингибиторов приходится до 6 % затрат на получение целевых продуктов. Поэтому весьма актуальным является соотношение цены и качества ингибиторов, и, соответственно, поиск наиболее простых и экономичных способов их синтеза.

Выбор ингибиторов полимеризации в настоящее время носит во многом эмпирический характер, зависящий от многих объективных и субъективных причин, одной из которых является доступность и распространенность (и, соответственно, цена) ингибитора. Поэтому по распространенности одно из лидирующих положений занимают ингибиторы фенольного ряда. Фенольные ингибиторы условно можно разделить на три группы. Первая из них – это так называемые пространственно затрудненные фенолы; вторая - техногенные фенолы термической переработки угля и древесины; третья группа, пока самая немногочисленная, представлена растительными полифенолами, хорошо себя зарекомендовавшими как экологически безопасные антиоксиданты и стабилизаторы пищевых продуктов. Практика показала, что всем группам фенольных ингибиторов присущи как очевидные преимущества, так и существенные недостатки. Поэтому создание новых высокоэффективных и конкурентоспособных ингиби-

---

Автор выражает глубокую признательность к.х.н., ст.н.с. Остроуховой Людмиле Андреевне и д.х.н., проф. Бабкину Василию Анатольевичу за помощь и поддержку при выполнении данной работы.

торов полимеризации, лишенных выявленных недостатков, является актуальной и важной научно-технической задачей.

Исследования проводились в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме: "Строение и свойства биологически активных соединений биомассы лиственницы сибирских видов (лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.) и лиственницы даурской (*Larix gmelinii* Rupr.)). Разработка ресурсосберегающих технологий выделения ценных продуктов с целью получения медицинских препаратов, биологически активных добавок к пище, ростостимулирующих веществ, пищевых и промышленных антиоксидантов и ветеринарных препаратов", № 01.2.00704821, в рамках Программы РАН "Химия растительных метаболитов. Медицинская химия" №17.3. "Направленный синтез химических соединений с заданными свойствами. Создание научных основ технологий получения и применения практически важных веществ и веществ специального назначения".

**Цели и задачи исследования.** Цель настоящей работы — разработка высокоэффективных ингибиторов нежелательной термополимеризации для процессов переработки жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов на основе фенолов различного происхождения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести критический анализ применения ингибиторов полимеризации различных классов;
2. Определить достоинства и недостатки ингибиторов фенольной природы, полученных из различных источников: угля, древесины и пространственно затрудненных;
3. Усовершенствовать и упростить технологию получения эффективных ингибиторов и ингибирующих композиций из суммарных коксохимических фенолов;
4. Выделить из растительного сырья и испытать в качестве ингибиторов различные полифенольные фракции;
5. Испытать в качестве ингибиторов новые производные фенолов (*n*-крезола и пирокатехина) ряда пространственно затрудненных, алкилированных терпеновыми углеводородами.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Результаты проведенных исследований вносят существенный вклад в теорию и практику ингибирования радикальных реакций (нежелательной полимеризации) фенольными соединениями.

Впервые предложены пути целенаправленной химической модификации суммарных коксохимических фенолов путем их олигомеризации по различным механизмам (через новолачную фенолформальдегидную поликонденсацию и окислительную сшивку фенолов) без предварительного энергоемкого фракционирования. Определены оптимальные соотношения одно- и двухатомных фенолов в смеси для получения высокоэффективных производных;

Предложены пути устранения технологических недостатков сырых техногенных фенолов – водорастворимости, низкой ингибирующей активности и

неприятного специфического запаха;

Определен круг экстрагентов и условия экстракции полифенольных соединений из лиственной (дуб, осина) и хвойной (лиственница) древесины. Установлено, что традиционные методы модификации фенолов (нитрозирование, нитрование, окисление и т.д.) не приводят к повышению ингибирующей активности фракций растительных полифенолов.

Проведена оценка ингибирующей активности терпенилированных изоборнеолом фенолов - *n*-крезола и пирокатехина. Показана их более высокая эффективность и конкурентоспособность в сравнении с ныне используемыми ионолом и *трет*бутилпирокатехином. Проведена оценка зависимости реакционной способности терпенофенолов от их строения.

Развиваемые в данной работе подходы к целенаправленной модификации фенолов возродили уже практически утраченный интерес к сырым коксохимическим фенолам, как ингибиторам процессов полимеризации, открыли новый этап в синтезе и практическом применении пространственно затрудненных фенолов с большеобъемными заместителями.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Фенольные соединения различного происхождения как наиболее доступные и эффективные ингибиторы полимеризации.
2. Совершенствование путей целенаправленной переработки техногенных фенолов.
3. Растительные полифенолы как потенциальные ингибиторы полимеризационных процессов.
4. Терпенофенолы как представители нового поколения высокоэффективных пространственно затрудненных фенольных ингибиторов полимеризации.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология» (Иркутск, 2006), 1 Всероссийской молодежной научной конференции «Молодежь и наука на севере» (Сыктывкар, 2008), V всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (Уфа, 2008), Всероссийской конференции по макромолекулярной химии (Улан-Удэ, 2008), международной конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений» (Ташкент, 2009), IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2009), XIV Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием «Современные проблемы безопасности жизнедеятельности. «Безопасность-09» (Иркутск, 2009), Всероссийской научной конференции «Химия растительных веществ и органический синтез» (Сыктывкар, 2009), научно-практической конференции, посвященной 10-летию создания Учебно-научного центра "Физико-химическая биология" в республике Коми (Сыктывкар, 2009).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 32 печатные работы, в том числе статей в журналах, включенных в список ВАК - 8, патент - 1, заявки с положительным решением - 2, тезисов и материалов докладов - 21.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 158 с., содержит 36 рисунков, 26 таблицы и состоит из введения, пяти глав, приложения, заключения, выводов и списка литературы, включающего 206 наименований.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации.

**В первой главе** - литературном обзоре - проведен анализ отечественной и зарубежной научно-технической и патентной информации, касающийся проблемы полимеризации олефинсодержащих продуктов пиролиза и методов ингибирования. Рассмотрены достоинства и недостатки основных классов ингибиторов и описаны механизмы их действия.

Анализ литературных данных показал, что:

В качестве ингибиторов радикальной полимеризации могут быть использованы стабильные свободные радикалы, но для этого типа соединений свойственно явление так называемого «дуализма ингибирующего действия», когда на первом этапе эти соединения действительно проявляют уникальные ингибирующие свойства, а далее выступают как активные инициаторы полимеризации, что приводит к интенсивному осаждению полимеров на оборудовании. К тому же этому классу ингибиторов присуща канцерогенность.

Различные нитросоединения широко используются для ингибирования термополимеризации диеновых углеводородов в качестве эффективных соингибиторов. Ароматические ди- и тринитросоединения ведут себя аналогично хинонам, однако они хуже взаимодействуют с радикалами. Нитрозофенолы вследствие таутомерных превращений дают соединения, аналогичные или близкие по строению к нитроксильным радикалам. Недостатком нитро- и нитрозоингибиторов является повышенная токсичность, особенно для динитросоединений, а также возможность образования аммиака на гидрогенизационных стадиях процесса.

Хиноны являются эффективными ингибиторами не только полимеризации виниловых мономеров, но и других цепных процессов. Несмотря на довольно высокую ингибирующую активность, на примере гидрохинона и его производных, обладают таким существенным недостатком, как ограниченная растворимость в углеводородах, что приводит к отложению самого ингибитора на технологическом оборудовании и требует специальных приспособлений для приготовления суспензий на узле дозирования. Большим недостатком хинонов является их нестабильность и осмоление при хранении.

Наиболее распространенными ингибиторами нежелательной полимеризации непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза являются соединения фенольного ряда. Это объясняется комплексом ценных свойств фенолов: высокой эффективностью, малой токсичностью, универсальностью действия, возможностью изменять их свойства в широких пределах варьированием заместителей, а также доступностью.

Критический анализ литературных данных позволил сформулировать цели и задачи исследований.

**Во второй главе** - экспериментальной части - приводится состав жидких продуктов пиролиза, а также схема разделения продуктов пиролиза на установ-

ке ЭП-300 ОАО "Ангарского завода полимеров", демонстрирующая карту распределения полимеров в оборудовании. Кроме этого описываются методы синтеза ингибирующих композиций на основе различных фенолов. Структуру синтезированных и экстрагированных фенольных соединений исследовали методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  на спектрометре VXR - 500S фирмы «Varian» (рабочая частота 500 МГц и 125,6 МГц соответственно), парофазной осмометрией, дериватографией, на приборе NET ZSCH STA 409 PC/PG, элементным анализом, тонкослойной хроматографией.

Оценку эффективности ингибиторов проводили моделированием процесса в условиях близких и более жестких, чем в реальной системе колонна - кипятильник при ректификации полупродуктов пиролиза на примере пироконденсата – сырья получения бензола путем гидродеалкилирования, а также по скорости восстановления стабильного радикалаДФПГ.

Типовой эксперимент по моделированию полимерообразования включал:

1. Инициирование полимерообразования в пироконденсате с добавками исследуемого ингибитора посредством температурного воздействия. Для этого в металлическую бомбу загружали 100 см<sup>3</sup> пироконденсата, добавляли ингибитор в количестве 0,001-0,05 масс.%, тщательно герметизировали и помещали в предварительно нагретый до 130 °С термостат. Через час бомбу вынимали и охлаждали.

2. Установление количества продуктов полимерообразования в полученных образцах путем определения содержания фактических смол по ГОСТ 8489-85, заключающейся в отгонке пироконденсата с водяным паром при 160 °С на стандартном приборе типа «ПОС-77М» и взвешивании образующегося остатка полимера с последующим соотносением полученных результатов с результатами холостого (без добавок) эксперимента.

3. Эффективность ингибирования оценивалась по следующей форму-

$$\text{Эффективность} = \frac{C_{\text{хол}} - C_{\text{инг}}}{C_{\text{хол}}} \times 100\%$$

ле:

где  $C_{\text{инг}}$  и  $C_{\text{хол}}$  – содержание фактических смол в ингибируемой и холостой пробе пироконденсата соответственно.

**Третья, четвертая и пятая главы** - обсуждение результатов - посвящены обследованию установки ЭП-300, а также способам модификации техногенных и растительных фенольных фракций в эффективные ингибирующие композиции.

В результате обследования состояния теплообменников в период технологического останова в июле 2008 года установлено, что, несмотря на существенное продвижение вперед по оптимизации использования ингибиторов фирмы «Налко Экссон», вызвавшееся за 7 лет эксплуатации в значительном уменьшении количества полимерных отложений, полностью избежать их образования и загрязнения теплообменных решеток и забивки трубок полимером **не удалось**. Характер отложений в трубках теплообменников таков, что указанные загрязнения по-прежнему удаляются путем трудоемких операций по снятию и отмывке сшитых полимеров ввиду их нехрупких проявлений. При этом по-

лимером забито более 90 % трубок (рисунок 1).

Таким образом, проведенное обследование уст. ЭП-300 показало, что применяемые ныне ингибирующие композиции термополимеризации на основе нитроксильных радикалов недостаточно эффективны как ингибиторы и оптимизация их применения (с учетом уже длительной их промышленной эксплуатации) не позволяет полностью устранить их технологические недостатки.

Среди веществ, проявляющих ингибирующие свойства, представлены соединения самых разных классов: хиноны, фенолы, замещенные ароматические амины и диамины, алкилированные гидроксилламины, нитросоединения, серосодержащие гетероциклы, нитроксильные радикалы и т.д. Вопросы подбора относительно недорогих и одновременно эффективных ингибиторов полимеризации для различных нефтехимических производств заставляют обратить внимание на побочные продукты или отходы некоторых химических производств. В течение последних десяти лет мы настойчиво пытаемся возродить интерес к фенольным ингибиторам нежелательной полимеризации для производств по переработке жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов и отдельных мономеров, например, стирола. Эта наша настойчивость связана с теми преимуществами, которыми обладают ингибиторы именно фенольного ряда. **Во-первых**, соединения этого класса относятся к наиболее эффективным ингибиторам; **во-вторых**, соединения этого ряда наиболее разнообразны; **в-третьих**, фенолы относятся к весьма реакционноспособным соединениям, что позволяет проводить их химическую модификацию с целью усиления ингибирующих свойств; **в-четвертых**, ресурсы фенолов весьма обширны и фенольные соединения могут быть получены как при пиролизе органического сырья – угля и/или древесины, так и при экстракции углей и растительного сырья, а также синтетическим путем; **в-пятых**, универсальный характер фенолов позволяет использовать их как в системах с отсутствием кислорода, так и в окислительных технологиях. **Наконец**, отличительной чертой фенольных соединений, как класса ингибиторов, является их способность, особенно на основе двухатомных фенолов, в условиях эксплуатации к генерации так называемых вторичных ингибиторов, часто по своим ингибирующим свойствам превосходящих или, как минимум, не уступающих исходным фенольным соединениям.

Ингибиторы фенольного ряда отличаются высокой эффективностью, что наиболее очевидно фиксировалось при ежегодном вскрытии оборудования в процессе планового ремонта. Помимо отсутствия объемных загрязнений на поверхности теплообменной решетки необходимо добавить, что сами трубки были чисты на 94-96 % (рисунок 2), а загрязнения характеризовались как хрупкий полимер, удалявшийся из трубок уже при легком постукивании.



Рисунок 1 - Трубное пространство Т-58, 2008 г



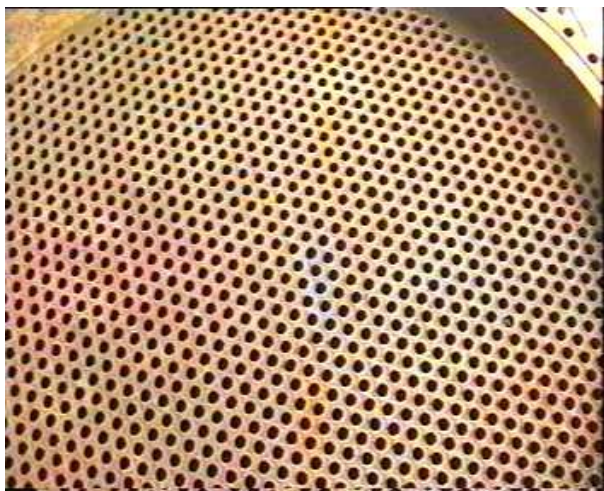


Рисунок 2 - Трубное пространство Т-58, 1999 г. (при использовании в качестве ингибитора ПКФ)

главным образом сырых коксохимических (СКФ), стало невозможным из-за их водорастворимости. Одним из возможных вариантов снижения водорастворимости фенолов является получение из них фенолформальдегидной смолы (ФФС) по новолачному типу. Такой вариант модификации фенолов позволяет

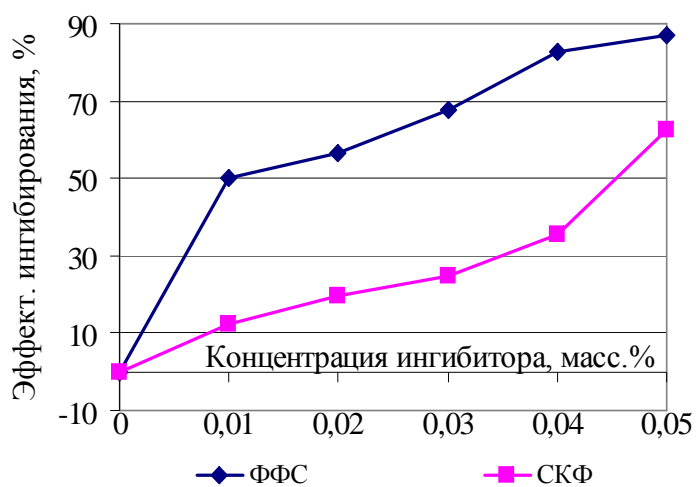


Рисунок 3 - Зависимость эффективности ингибирования от расхода ФФС и СКФ

получить олигомер, хорошо растворимый в органических полярных растворителях – спиртах, кетонах и т.п. По ингибирующей способности (рисунок 3) полученный (на основе арбитражной пробы фенолов) продукт практически идентичен ПКФ и ТБПК. Приоритет разработки подтвержден патентом РФ № 2265005.

Для оптимизации технологии производства нового эффективного ингибитора была определена зависимость ингибирующей активности ФФС от молекулярной массы полимера (для ФФС - вязкости полученной смолы на вискозиметре ВЗ-4). Резкое превышение рекомендованных параметров вязкости целевого продукта синтеза, снижает ингибирующую активность получаемого ингибитора вплоть до ее полного подавления (рисунок 4). Существует также зависимость содержания остаточных фенолов в надсмольной воде синтеза от вязкости получаемой смолы.

Из рисунка 5 видно, что чем больше вязкость смолы, тем меньше остаточное содержание фенолов в надсмольных водах, тем в большей степени прошла реакция поликонденсации. Но, как было показано ранее, с увеличением вязкости получаемой смолы снижается ингибирующая активность ингибитора ФФС.

**Глава 3.** Практика использования ингибиторов в основном производстве Ангарского завода полимеров за всю его более чем 30-летнюю историю основывалась большей частью на применении ингибиторов именно фенольного ряда, среди которых широко известны такие препараты, как «ФЧ-16», «ПКФ», ТБПК. Но в силу того, что природоохранные органы ужесточили требования к содержанию фенолов в сточных водах, использование фенолов, главным образом сырых коксохимических (СКФ), стало невозможным из-за их водорастворимости. Одним из возможных вариантов снижения водорастворимости фенолов является получение из них фенолформальдегидной смолы (ФФС) по новолачному типу. Такой вариант модификации фенолов позволяет получить олигомер, хорошо растворимый в органических полярных растворителях – спиртах, кетонах и т.п. По ингибирующей способности (рисунок 3) полученный (на основе арбитражной пробы фенолов) продукт практически идентичен ПКФ и ТБПК. Приоритет разработки подтвержден патентом РФ № 2265005.

Для оптимизации технологии производства нового эффективного ингибитора была определена зависимость ингибирующей активности ФФС от молекулярной

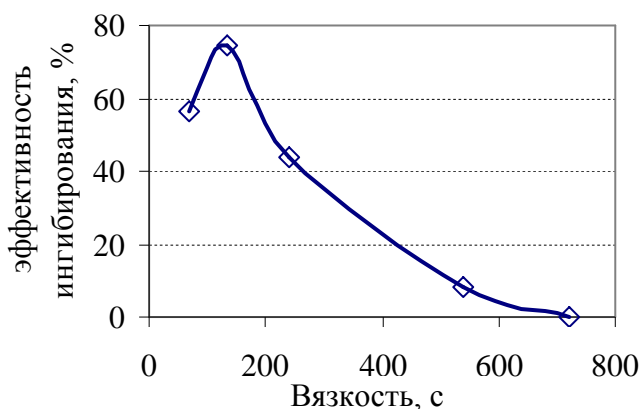


Рисунок 4 – Зависимость эффекта ингибирования от вязкости ФФС при расходе 0,03 %

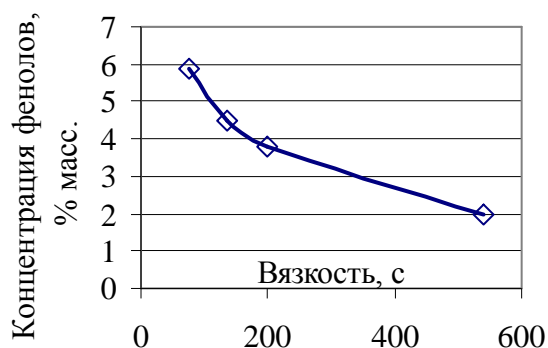


Рисунок 5 - Зависимость содержания фенолов в надсмольных водах от вязкости смолы

Таким образом, при получении ФФС с высокой ингибирующей активностью, в надсмольные воды переходит до 5 % несвязанного фенола.

Поэтому следующим этапом работы в данном направлении было существенное упрощение методики и технологии синтеза эффективного ингибитора на основе коксохимических фенолов – сравнительно дешевого и на сегодняшний день не находящего квалифицированного применения и экологически небезопасного самого по себе органического сырьевого отхода. Заключается она в обработке фенолов при комнатной температуре персульфатом щелочного металла (Na, K, NH<sub>4</sub>) в присутствии катализатора FeSO<sub>4</sub> по схеме:

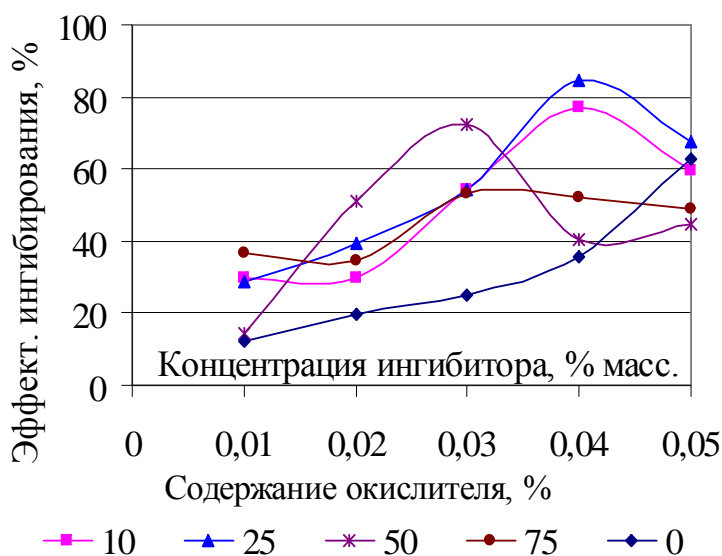
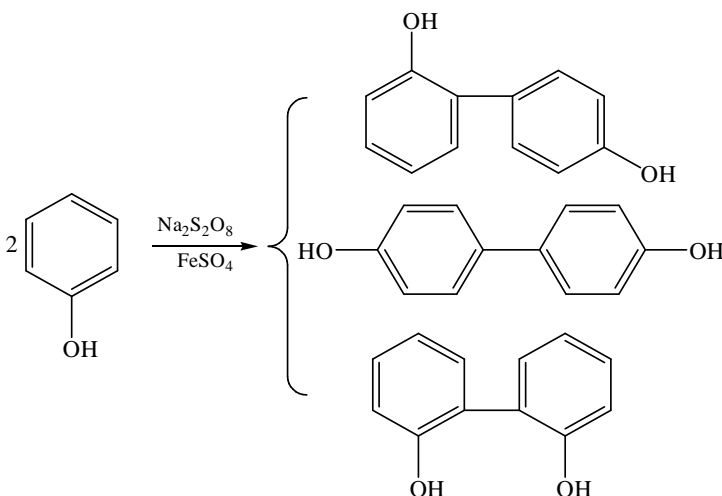


Рисунок 6 - Ингибирующая активность КХФ, окисленных персульфатом натрия

Ингибирующая активность полученных продуктов в зависимости от расхода окислителя (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) представлена на рисунке 6. Помимо соли натрия, были экспериментально исследованы соли калия и аммония, при общем расходе окислителя в 25 %, как лучший результат при использовании персульфата натрия. Зависимость ингибирующего эффекта от вида окислителя при окислении СКФ представлена на рисунке 7.

По данным ЯМР- и масс-спектрологии, в ходе реакции окислительной обработки получе-

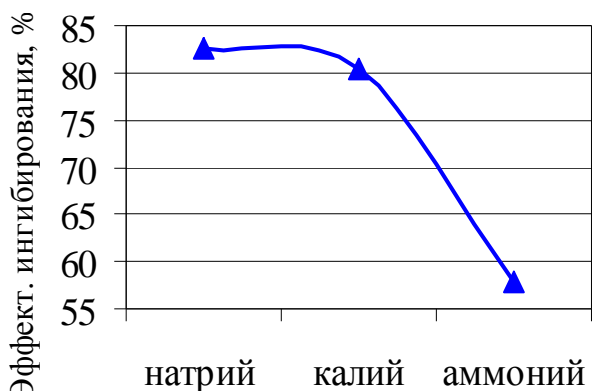


Рисунок 7 - Зависимость ингибирующего эффекта от вида окислителя

ных классов (от трав до древесины). Число известных к настоящему времени фенольных соединений растительного происхождения достигает цифры порядка 2000. Применение растительных полифенолов в качестве стабилизаторов полимерных материалов позволит расширить ассортимент фенольных антиоксидантов, используемых в промышленности и снизить стоимость получаемых мономеров за счет относительно низкой стоимости предлагаемых продуктов. Антиоксидантная активность (АОА), возможно как и антирадикальная, препаратов из растительного материала обусловлена разнообразными полифенольными соединениями (флавоноидами, антоцианами, таннином и т. п.), содержащимися в растениях.

Исходя из этого, нами экспериментально был испытан такой препарат как дигидрокверцетин (ДКВ), представитель класса флаваноидов. При изучении антиоксидантной активности ДКВ установлено, что он сопоставим с известным антиоксидантом  $\alpha$ -токоферолом и вдвое более активен, чем  $\beta$ -каротин. Предполагается, что механизм антиокислительного действия ДКВ заключается в перехвате липидных радикалов. Наличие пирокатехинового звена в молекуле ДКВ позволило нам предположить, что данное соединение может проявить высокие ингибирующие свойства в радикальных реакциях. И действительно, ингибирующий эффект при термообработке пироконденсатов установки ЭП-300 Ангарского завода полимеров уже

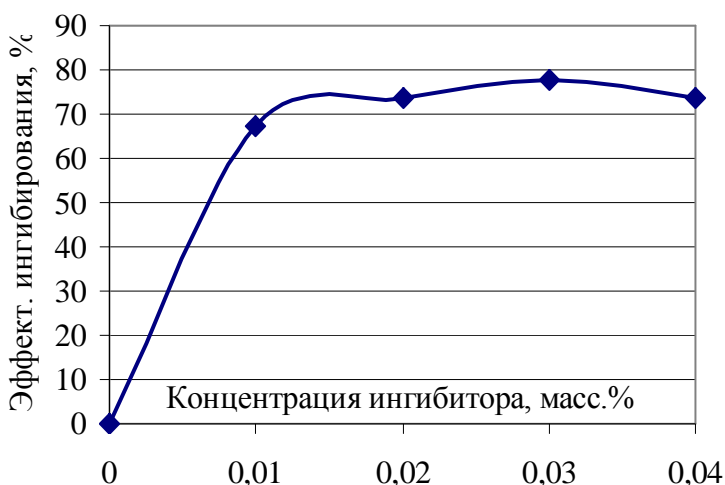


Рисунок 8 - Зависимость эффективности ингибирования от расхода ДКВ

ны, как и ожидалось, димерные продукты *орто-орто*; *пара-пара* и *орто-пара* сочетания в соотношении: 9,2 : 50 : 19 % соответственно.

Подтверждением димеризации служат данные парофазной осмометрии, которые указывают молярную массу полученных продуктов в 186-206.

**Глава 4.** Неисчерпаемым источником соединений фенольной природы являются растения различных классов (от трав до древесины).

при минимальном расходе 0,01 масс.% составил 67,3 %. Максимум ингибирующей активности ДКВ составляет 77,8 % и приходится на расход 0,03 масс.% (рисунок 8). В настоящее время данный продукт пользуется весьма широким спросом в таких областях жизнеобеспечения человека как медицинская, фармацевтическая и пищевая промышленность. Его используют в качестве эффектив-

ного природного антиоксиданта, нетоксичного консерванта, профилактического средства для укрепления сердечно-сосудистой системы и т.д. и почти неизвестно его применение в сфере тяжелого органического синтеза. Конечно, использование ДКВ в такой отрасли, как тяжелый органический синтез, на первый взгляд кажется преждевременным (пока не насыщен еще рынок лекарств России), тем более что исследования механизма действия ДКВ на молекулярном и клеточном уровне далеки от завершения. Однако необходимо учесть, что основной источник ДКВ – древесина лиственницы - является основной хвойной породой лесов Сибири (до 70 %).

Получение ДКВ из древесины лиственницы при использовании в качестве экстрагентов этилацетата, МТБЭ сопровождается выделением СЛЭ - смолы лиственничной экстракционной, около 30 % которой составляет новое флавоноидное соединение, олигомер дигидрокверцетина, состоящий из шести - восьми мономерных единиц, соединенных межфлавановой связью  $C_6 - C_8$ . Исходя из высокой биологической активности ДКВ, можно предположить, что его олигомер также будет обладать практически полезными свойствами. Однако, проверив его в качестве ингибитора, установлено, что данный полимер не обладает антирадикальными свойствами, а наоборот, выступает в роли слабого инициатора. Объяснить этот факт можно тем, гидроксильные группы настолько сильно закрыты внутри молекулы, что не способны улавливать  $R\cdot$ . Испытание же СЛЭ в неразделенном виде показала несколько лучшие результаты – 18 % при 0,02 % расходе ингибитора.

Поскольку описанные выше полимеры и олигомеры ДКВ не проявили ингибирующую активность нами был испытан отход производства ДКВ, названный нами "лигнотерпеновый комплекс" (ЛГК), выделенный по технологии экстракции водно-ацетоновой смесью. Выход ЛГК из древесины лиственницы сопоставим с выходом ДКВ и составляет ~1780 кг на 1 т ДКВ-сырца. В настоящее время данный продукт не находит применения и ведутся поиски его рациональной утилизации. Нами было проведено исследование структуры данного продукта и установлено, что он представляет собой по методам количественной спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{13}C$  многокомпонентную смесь, состоящую в основном из смоляных кислот (терпенов) и деструктурированных макромолекул лигнина (рисунок 9).

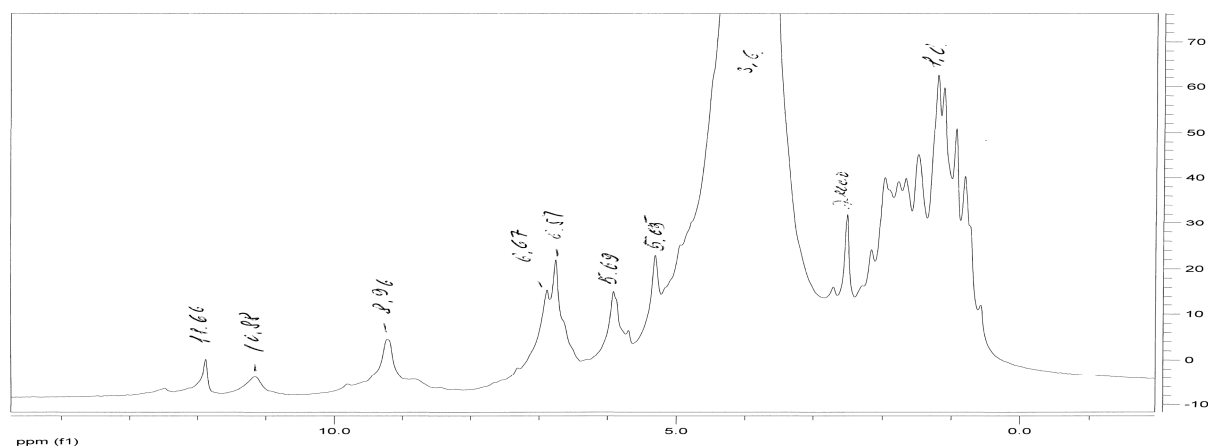


Рисунок 9 - ЯМР-спектр лигнотерпенового комплекса на ядрах  $^1H$

На рисунке 10 представлена эффективность ингибирования данным веществом и его производным, полученным нитрозированием отхода производства ДКВ.

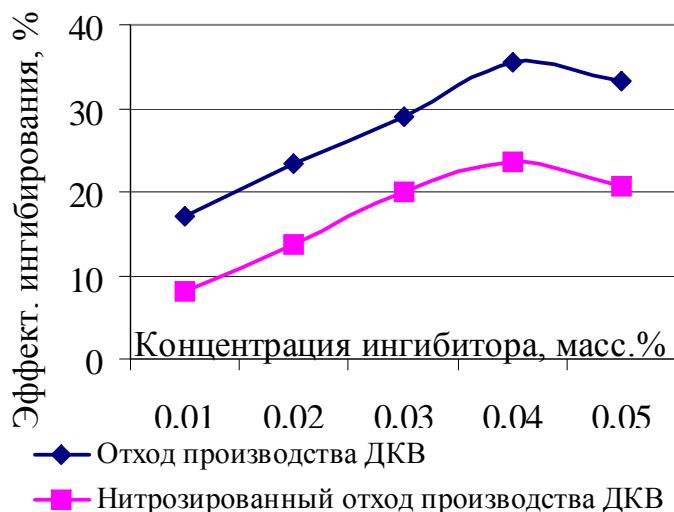


Рисунок 10 - Ингибирующая активность лигнотерпенового комплекса

Полученные результаты показывают, что ингибирующий эффект гваяцильных лигниновых фрагментов существенно уступает эффекту, полученному при использовании основного продукта экстракции – ДКВ. То есть мы видим, что алкилирование (метилирование) одного из фенольных гидроксильных пирокатехинового фрагмента приводит к резкому снижению ингибирующей активности. Понижение ингибирующего эффекта при нитрозировании выделенной лигнин-терпеновой

фракции можно объяснить как частичным замещением 5-го положения ароматического кольца лигнинового фрагмента, так и неполным освобождением фенольного гидроксила в положении 4 ароматического кольца, что резко снижает ориентирующий эффект и приводит к расходованию нитрита натрия (вернее, образующейся азотистой кислоты) по иному маршруту, а именно на окисление боковых цепей лигнина, что в модельных экспериментах всегда приводило к снижению ингибирующей активности нитрозированного фрагмента. В целом отмеченный ингибирующий эффект исследованного продукта соответствует ингибирующей активности фенольного ингибитора, в котором доминируют одноатомные фенолы.

Следующим этапом работы было использование фенольных соединений, экстрагированных из отходов лесопиления. В качестве сырья использовали кору дуба, осины, лиственницы и кедра, тем самым, исследуя как хвойные, так и лиственные породы древесины. Экстракцию коры дуба и лиственницы проводили тремя растворителями (ацетон, бутанол и этилацетат) при комнатной температуре и температуре кипения растворителя.

В качестве ингибитора были испытаны экстракты, полученные кипящим бутанолом, вследствие наивысшего выхода (таблица 1). Экстракт из коры осины, получали при комнатной температуре дробной экстракцией этилацетатом с последующей обработкой экстракционным бензином. Из коры кедра сибирского, в процессе многостадийной обработки с относительно приемлемым выходом получается резвератрол<sup>1</sup>. Ингибирующая активность выделенных экстрактов представлена на рисунках 11 и 12.

Столь высокую эффективность лиственничных корьевых экстрактов

<sup>1</sup> Препарат любезно предоставлен отделом химии природных и биологически активных веществ НИОХ СО РАН, д.х.н. Э.Э.Шульц



можно связать с наличием пирогаллоловых либо пирокатехиновых структурных единиц, традиционно известных как эффективные антиоксиданты.

Таблица 1 - Количественный выход экстрактов из растительного сырья

Растительное сырье	Ацетон		Этилацетат		Бутанол	
	Х	Г	Х	Г	Х	Г
Кора лиственницы сибирской	21,9	22,53	16,32	17,66	30,21	<b>31,03</b>
Кора дуба	1,96	2,04	1,49	1,99	7,4	<b>6,59</b>

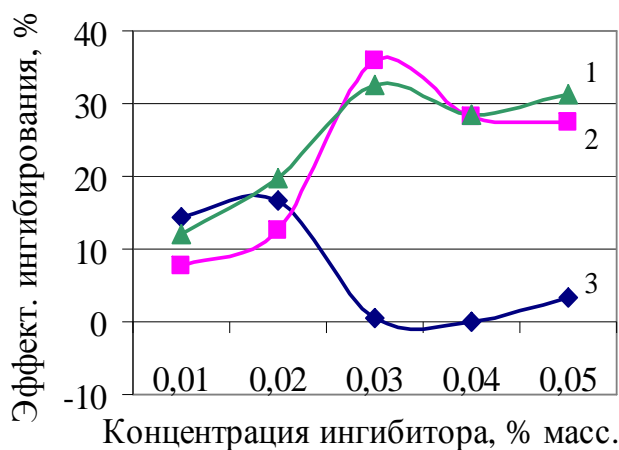


Рисунок 11 - Ингибирующая активность экстрактов из коры: 1-осины, 2-дуба, 3-лиственницы

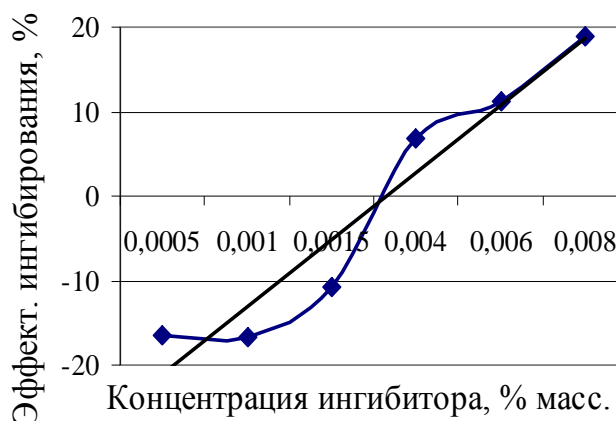


Рисунок 12 - Ингибирующая активность резвератрола

По литературным данным кора лиственницы весьма богата фенольными соединениями различных классов – флаваноиды, антоцианидины и т.д., известные как высокоэффективные антиоксидантные агенты. Однако экспериментально, схожей по природе, антирадикальной активности обнаружено не было. Такой результат можно объяснить тем, что в составе полифенольного экстракта содержится очень мало соединений, содержащих пирокатехиновые фрагменты. Соотношение моно и дизамещенных гидроксирования кольца В фенолов относится как 3:1. Это и объясняет столь низкий эффект ингибирования.

Из полученных результатов испытания резвератрола в качестве ингибитора следует, что ингибирующая активность в данном интервале концентраций не показывает проявленную орцинолом (структурного аналога) пиковую активность, максимум которой составляла 66 % при расходе 0,009 масс.%, и, против ожидания, обладает низкой ингибирующей активностью: его максимальный эффект составляет ~19 % при расходе 0,008 масс.%. Исходя из характера полученной зависимости – возрастающей - можно ожидать, что, при расходах больше выше испытанных резвератрол может дать хорошие ингибирующие показатели. Экстраполяция зависимости показала, что при стандартном расходе 0,015 % эффект ингибирования составит 56 %, что выше среднего, но ниже эффективности ТБПК.

В силу сложности выделения данного вещества из растительного сырья (коры кедра) и неудовлетворительных результатов испытаний в области низких концентраций, применение резвератрола в качестве ингибитора термополиме-

ризации пироконденсата пиролизных производств, по-видимому, нецелесообразно ни с теоретической, ни практической стороны.

Из представленных выше результатов, можно сделать вывод, что для повышения эффективности ингибирования выделенных образцов необходимо дополнительно проводить их химическую модификацию.

Известно, что нитрозопроизводные в той или иной мере проявляют свойства эффективных ингибиторов и/или соингибиторов полимеризационных процессов; достаточно упомянуть такие производные, как виолуровая кислота (продукт нитрозирования барбитуровой кислоты) и гидроксилламина. Высокий эффект этих соединений можно объяснить тем, что при взаимодействии группы  $=N-OH$  виолуровой кислоты или  $>N-OH$  гидроксилламина с алкильными радикалами образуется весьма активный промежуточный нитроксильный радикал  $=N-O\cdot$ , являющийся предшественником нового поколения ингибиторов поли-

мерообразования – стабильных нитроксильных радикалов. Исходя из этих соображений, была проведена химическая модификация изучаемых экстрактов путем их нитрозирования нитритом натрия в кислой среде. Результаты испытаний представлены на рисунке 13.

Повышение ингибирующей активности экстракта лиственницы после нитрозирования является следствием замещения атома водорода в *орто*-положении ароматического ядра полифенольного соединения (кольцо В) по отношению к гидроксильной группе на

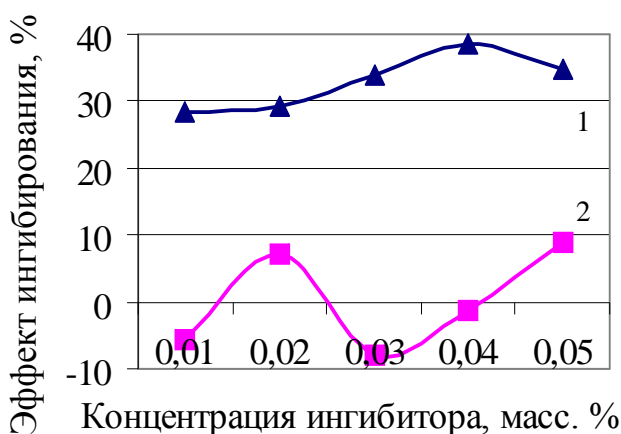


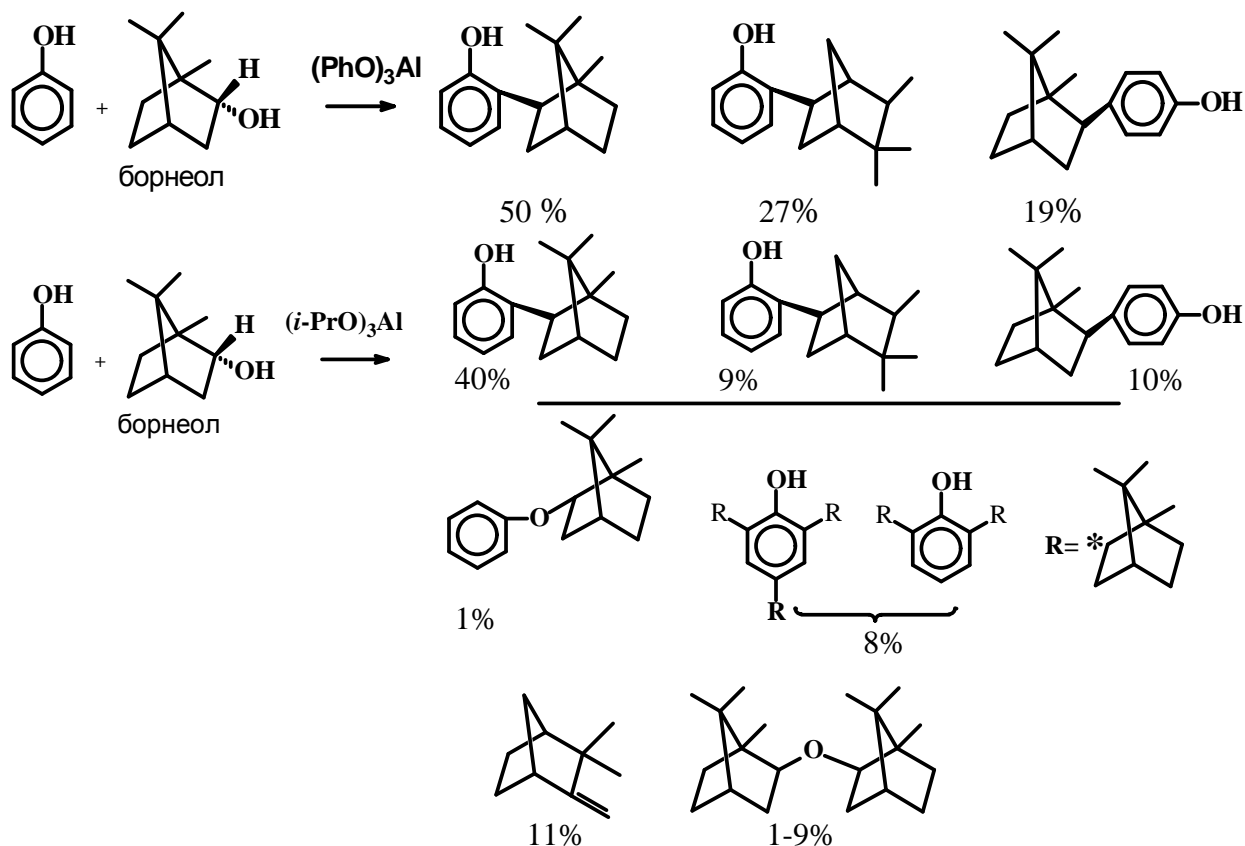
Рисунок 13 - Ингибирующая активность нитрозованных полифенольных экстрактов: 1-лиственница, 2-дуб

группу  $-NO$  и появления более эффективного ингибитора - нитрозофенола. А вот резкое ухудшение эффективности ингибирования экстракта коры дуба можно объяснить тем, что в данном случае имело место только окисление гидроксильных групп как в самом ароматическом кольце (что может привести к потере ароматичности), так и в боковых цепях.

**Глава 5.** Для стабилизации моторного топлива и масел, торможения термоокислительной деструкции каучука и других полимерных материалов, для предохранения пищевых жиров и жиросодержащих от окисления и прогоркания общеизвестно применение пространственно-замещенных фенолов (ПЗФ). По своему химическому поведению они резко отличаются от фенолов других типов и составляют весьма специфическую группу органических соединений. Особенности строения ПЗФ приводят к появлению у них новых свойств. Так, ПЗФ могут легко взаимодействовать с различными радикалами, образуя сравнительно малоактивные и пространственно стабилизированные феноксильные радикалы.

Примером таких продуктов можно привести новые фенольные соединения, класса ПЗФ, синтезированные на основе целевых компонентов, выделенных из древесины, путем алкилирования фенола природными циклическими

углеводородами класса терпенов в присутствии катализаторов - фенолята и изопропилата алюминия (ПЗТФ). По данным А.В.Кучина и И.Ю.Чукичевой взаимодействие фенола с терпенами протекает по нижеприведенной схеме с образованием ряда продуктов с соответствующими выходами:



Из представленной схемы получения терпенофенолов видно, что при смене типа катализатора помимо ассортимента продуктов изменяется и количественный выход целевых продуктов. Тот же эффект наблюдался авторами и при алкилировании пирокатехина камфеном. (таблица 2).

Таблица 2 - Количественный выход алкилированного пирокатехина

Соотношение пирокатехин: камфен	Катализатор	Изоборниловый эфир	Смесь эфиров	орто-изоборнил фенол	орто-изокамфил фенол	пара-изоборнил фенол
1:1	$(\text{PhO})_3\text{Al}$	68.0	9.9	17.0	-	-
	$(i\text{-PrO})_3\text{Al}$	62.3	13.1	14.0	5.3	4.9
1:2	$(\text{PhO})_3\text{Al}$	75.5	7.4	13.0	0.5	3.0
	$(i\text{-PrO})_3\text{Al}$	72.0	11.2	11.6	-	3.17
2:1	$(\text{PhO})_3\text{Al}$	55.5	2.0	20.6	4.0	13.3
	$(i\text{-PrO})_3\text{Al}$	12.0	-	49.0	16.0	22.0

Эффективность предлагаемых ингибиторов проверена в лабораторных условиях и в сравнении с широкоизвестными стабилизаторами ионолом и ТБПК, иллюстрируется нижеприведенными примерами (рисунок 14, 15).



Данные показывают, что 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (ДИБК) проявляет значительно более высокие ингибирующие свойства при переработке пироконденсатов жидких продуктов пиролиза (рисунок 14), чем другие известные фенольные ингибиторы - ПКФ и ФЧ-16 на пироконденсатах колонны К-27. Уже при минимальном расходе – 0,01 % масс. степень ингибирования ДИБК составляет ~50 %, что значительно выше эффекта, проявляемого ионолом, эффективность которого при минимальных расходах в сравнении с предлагаемым ингибитором не просто значительно ниже, а даже отрицательна и во всем интервале концентраций не превышает эффективности ДИБК. Также видно, что линии тренда кривых концентрационной зависимости ингибирующей активности реагентов имеют линейный характер и пересекаются для обоих ингибиторов в области экономически нецелесообразных высоких расходов (~0,05 масс.%).

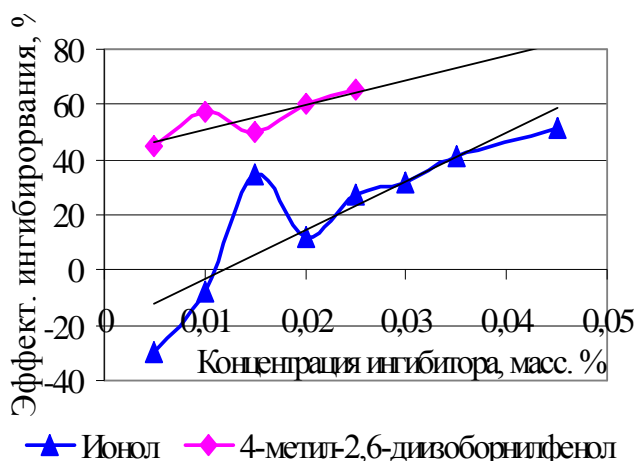


Рисунок 14 - Сравнительный график ингибирующей активности на кубовом продукте колонны поз. К-27 производства ЭП-300

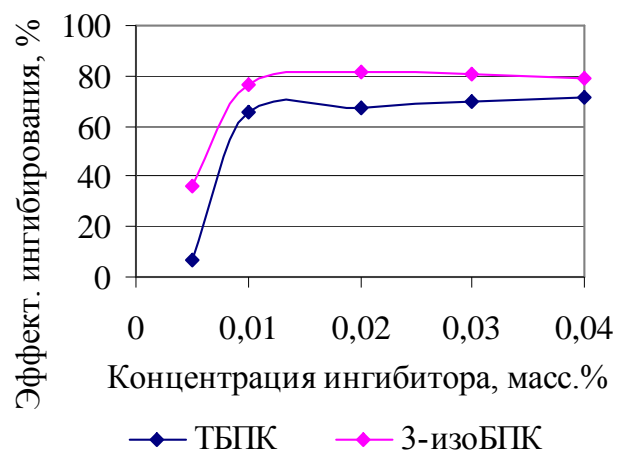


Рисунок 15 - Сравнительный график ингибирующей активности на кубовом продукте колонны поз. К-27 производства ЭП-300

Из рисунка 15 видно, что уже при минимальном расходе – 0,01 % масс. степень ингибирования 3-изоборнилпирокатехин (3-изоБПК) составляет более 76 %, что значительно выше эффекта, проявляемого ТБПК, эффективность которого при минимальных расходах равняется (~65 %), и во всем интервале концентраций не превышает эффективности 3-изоБПК.

Необходимо добавить, что при сопоставлении молекулярных масс сравниваемых ингибиторов (166 и 246) очевидна высокая относительная ингибирующая активность предлагаемого соединения в пересчете на доли фенольных гидроксиллов в молекуле применяемого реагента.

Помимо этих двух соединений были проверены другие пространственно-затрудненные терпенофенолы, производные фенолов и Основания Манниха, ингибирующая активность которых значительно ниже, а иногда и вообще находится в отрицательной области.

Данные по ингибированию полимерообразования в пироконденсатах подтверждаются лабораторным экспериментом по оценке антирадикальной активности полученных изоборнилфенолов по отношению к стабильному радикалу 2,2-дифенилпикрилгидразилу (ДФПГ). Наименьшей активностью по отношению к ДФПГ обладают аминокпроизводные изоборнилфенолов, аналоги Осно-

вания Манниха, что и было подтверждено исследованиями их ингибирующей активности.

Особо хотелось бы остановиться на ионоле и его аналогах. 4-метил-2-изоборнилфенол - фенол, гидроксильная группа которого экранирована только с одной стороны, обладает значительно низшей активностью по сравнению с ионолом. В свою очередь, если фенольный гидроксил экранировать с одной стороны даже метильной группой, а с другой изоборнильной, ингибирующая активность данного соединения значительно возрастет и антирадикальная активность такого соединения превышает активность ионола.

Лучшей антирадикальной активностью обладает фенол, гидроксильная группа которого экранирована с двух сторон изоборнильным заместителем. Кроме эффективного экранирования, соответственно и высокой эффективности, данные заместители способствуют превосходной растворимости полученных фенолов в углеводородах.

Таким образом, результаты проверки ингибирующей активности изоборнилфенолов различного строения на пироконденсатах кубовых продуктов колонн К-20 и К-27 установки ЭП-300 показали, что эффективность новых ПЗФ с изоборнильными заместителями существенно зависит как от количества объемных заместителей, так и от их взаимного положения в молекуле ПЗФ относительно реакционного центра.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие

**выводы:**

1. Проведено систематическое исследование фенолов различного происхождения и их производных в качестве потенциальных ингибиторов полимеризационных процессов в нефтехимических производствах.

2. Установлено существенное различие компонентного состава техногенных фенолов, полученных при пиролизе угля и древесины в первую очередь по содержанию одно- и двухатомных фенолов. Определяющим в ингибирующей активности фенольных фракций является содержание двухатомных фенолов, в первую очередь пирокатехинов. Показано, что оптимальным соотношением одно- и двухатомных фенолов в исходной смеси для получения ингибиторов с высокой эффективностью является 2:1.

3. Выявлены основные недостатки предложенного ранее метода фенолформальдегидной новолачной конденсации коксохимических фенолов и предложен новый вариант их химической модификации по методу окислительного сочетания, отличающиеся сравнительной простотой и позволившие получить высокоэффективные ингибиторы фенольного ряда, обладающие улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

4. Проведено комплексное исследование ингибирующей активности различных полифенольных экстрактов, выделенных из древесины лиственницы и коры лиственных и хвойных пород древесины. Установлено, что наибольшей ингибирующей активностью обладает природный флавоноид дигидрокверцетин – 67-77 %. Полифенольные экстракты коры отличаются повышенным содержанием разнообразных одноатомных фенолов ряда ароматических фенолокислот, антоцианидинов и флавоноидов, что приводит к существенному сниже-

нию ингибирующей активности суммарных экстрактов – до 35-38 %. Аналогичную эффективность показал лигнотерпеновый комплекс, являющийся отходом производства ДКВ при экстракции водно-ацетоновой смесью.

5. Открыт новый этап в разработке высокоэффективных ингибиторов полимеризационных процессов ряда пространственно затрудненных фенолов при переработке жидких продуктов пиролиза. Разработанные совместно с институтом химии Коми НЦ УрО РАН и испытанные ингибиторы ряда терпенофенолов отличаются высокой эффективностью, повышенной растворимостью в технологических потоках, экологической безопасностью и являются первыми представителями нового поколения суперэффективных антиполимеризаторов на основе ПЗФ с большеобъемными заместителями.

### Приложение

По техническому регламенту для предотвращения полимерообразования на разных стадия переработки пироконденсатов добавляют 0,2898 кг смеси ингибиторов на 1 тонну олефинов. При общем производстве олефинов на ЭП-300 в 440 тыс. тонн необходимо 127,5 тонн ингибитора. Взяв за основу среднюю стоимость ныне используемых ингибиторов в 12900 \$ за тонну, заводу придется тратить на покупку годовой партии 1,64 млн. \$ (49,3 млн. руб.).

Для расчета себестоимости фенольного ингибитора полученного методом окислительной конденсации определим стоимость сырья в соответствии с массовыми расходами компонентов. Исходя из таблицы 3 для получения 1 т эффективного фенольного ингибитора необходимо 102 090 руб. По данным материального баланса установки ЭП-300 ОАО АЗП в ходе пиролиза образуется около 15 % жидких продуктов, или 155,8 тыс. т. в год.

Таблица 3 - Калькуляция себестоимости фенольного ингибитора

Статьи затрат	Единица измерения	Затраты на ед. продукции (1 т)			Затраты на весь выпуск	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, руб.
∑ фенолы	т	1	2000	2000	126,64	249280
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	кг	250	207,68	51920	31160	6471308,8
FeSO <sub>4</sub>	кг	3	56,64	169,92	373,92	21178,8
Бутанол	т	1,5	32000	48000	186,96	5982720
<b>ИТОГО</b>	руб			<b>102089,92</b>		<b>12724487,6</b>

При расходе ингибитора в 0,04 масс.% в 4 точках с последующим переходом на 0,02 масс.%, заводу потребуется 124,64 т фенольного ингибитора, стоимость получения которого составит 12,72 млн. руб (или 0,42 млн. \$). Таким образом, годовой экономический эффект за счет применения модифицированных коксохимических фенолов в качестве ингибиторов производства ЭП-300 в 4 точках ввода составит 36,6 млн. руб. (или 1,22 млн. \$.).

Экономический эффект можно несколько увеличить, если заменить дорогостоящий Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> на синтезированный, полученный путем разложения аммо-

ниевой соли ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) раствором щелочи (NaOH). Себестоимость получаемого продукта представлена в таблице 4.

Таблица 4 - Калькуляция себестоимости фенольного ингибитора

Статьи затрат	Единица измерения	Затраты на ед. продукции (1 т)			Затраты на весь выпуск	
		Кол-во	Цена, руб.	Сумма, руб.	Кол-во	Сумма, руб.
∑ фенолы	т	1	2000	2000	124,64	249280
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	кг	250	68,44	17110	31160	2132590,4
NaOH	кг	87,72	17,76	1557,91	10933,42	194177,6
FeSO <sub>4</sub>	кг	3	56,64	169,92	373,92	21178,8
Бутанол	т	1,5	32000	48000	186,96	5982720
<b>ИТОГО</b>	руб			<b>66837,83</b>		<b>8579946,8</b>

Из таблицы 4 видно, что затраты на производство годового потребления ингибитора в 4 точках ввода составляют 8,6 млн. руб (или 0,29 млн. \$). При этом годовой экономический эффект увеличивается до 40,8 млн. руб. (или 1,36 млн. \$).

Следует также отметить, что при производстве фенольного ингибитора нет необходимости фракционирования фенолов, реакция проходит в одну стадию при перемешивании в отсутствии энергоемкого нагревания.

Существенный экономический эффект также достигается за счет уменьшения нормы расхода по пироконденсату на 1 т. бензола на установке “Пиротол” после применения эффективного ингибитора на установке ЭП-300, продуктом которой является пироконденсат (см. таблицу 5).

Таблица 5 – Экономический эффект на установке “Пиротол”

Показатели	Ед. изм.	Усл. обозначение	До внедрения	После внедрения
Годовой выпуск бензола	т	А	48 800	48 800
Удельная норма расхода по пироконденсату на 1 т. бензола	Кг/т	Н <sub>1</sub> , Н <sub>2</sub>	1 660,0	1 653,0
Цена 1 т. бензола	Руб.	Ц	23 000	23 000
Экономический эффект	Руб.	Э		<b>7 856 800</b>

Экономический эффект считаем по формуле:

$$\text{Э} = (N_1 - N_2) * A * Ц / 1000$$

$$\text{Э} = (1\ 660 - 1\ 653) * 48\ 800 * 23\ 000 / 1000 = 7\ 856\ 800 \text{ руб}$$

Таким образом, при применении нового фенольного ингибитора на основе коксохимических фенолов предприятие сможет экономить от 44,5 до 48,6 млн. руб.

**Основное содержание диссертационной работы опубликовано в работах:**

- 1. Левчук А.А.** Сравнительная характеристика техногенных фенолов различного происхождения в качестве сырья для получения эффективных ингибиторов термополимеризации нефтехимических производств/ А.Ф. Гоготов, А.А.Завьялова, А.А.Левчук// Химия растительного сырья - 2006. - №3. - с.49-53.
- 2. Левчук А.А.** О возможности применения растительных фенолов в качестве эффективных ингибиторов термополимеризации нефтехимических производств/ А.Ф.Гоготов, В.А.Бабкин, А.А.Левчук, Л.А.Остроухова// Журнал прикладной химии - 2007. - т.80. - Вып.7. - с.1216-1217.
- 3. Левчук А.А.** Новый вариант использования коксохимических фенолов в качестве ингибиторов термополимеризации при переработке полупродуктов пиролиза /А.Ф. Гоготов, А.В. Турова, О.И. Баранов, И.И. Батура, Е.В. Пученин, В.К. Станкевич, А.А. Левчук, А.А. Гуляева, Д.В. Гендин // Журнал прикладной химии - 2007. - Т. 80. - N 9. - с. 1573-1574.
- 4. Левчук А.А.** О возможности расширения ассортимента фенолов для получения эффективных ингибиторов термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза/ А.А.Левчук, А.Ф.Гоготов, В.А.Бабкин, Л.А.Остроухова, О.И.Баранов, И.И.Батура, Е.В.Пученин// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2008.- №12.- с. 11-13.
- 5. Заявка № 2008121900/04 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 7/20; С 08 F 2/42.** Ингибитор термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза/ И.И. Батура, И.Ю. Чукичева, А.Ф. Гоготов, А.В. Кучин, А.А. Левчук, В.Г. Шаганская, Е.В. Пученин, О.И. Баранов; заявитель ОАО "Ангарский завод полимеров", Институт химии Коми НЦ УрО РАН; приоритет 30.05.08 (положительное решение от 10.12.09) Б.И. 2009 №34.
- 6. Патент №2375342 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 7/20; С 08 F 2/42.** Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза/ И.И. Батура, И.Ю. Чукичева, А.Ф. Гоготов, А.В. Кучин, А.А. Левчук, В.Г. Шаганская, Е.В. Пученин, О.И. Баранов; заявитель ОАО "Ангарский завод полимеров", Институт химии Коми НЦ УрО РАН; приоритет 22.01.08 Б.И. 2009 №34.
- 7. Левчук А.А.** Исследование ингибирующей активности растительных полифенолов из хвойной и лиственной древесины/ А.А. Левчук, До Тьем Тай, Дам Тхи Тхань Хай// I Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь и наука на севере». - Мат. докл. - Сыктывкар. - 2008. -Т.1.- с.90-92.
- 8. Левчук А.А.** Кора осины как источник фенольных ингибиторов полимеризационных процессов/ А.А. Левчук, А.Ф. Гоготов// Научно-практическая конференция, посвященная 10-летию создания Учебно-научного центра "Физико-химическая биология" в республике Коми. - Тез. докл. - Сыктывкар. - 2009. - с.56-57.
- 9. Левчук А.А.** Оценка ингибирующей активности резвератрола как ингибитора полимеризации/ До Тьем Тай, Дам Тхи Тхань Хай, А.А. Левчук, А.Ф. Гоготов// Научно-практическая конференция «Перспективы развития

технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». - Мат. докл. - Иркутск, 2009, с.158-161.

**10. Левчук А.А.** Сырые коксохимические фенолы как объект целенаправленной утилизации в эффективные ингибиторы полимеризации/ А.А. Левчук, О.И. Баранов, И.И. Батура, А.Ф. Гоготов// XIV Всероссийская студенческая научно-практическая конференция с международным участием «Современные проблемы безопасности жизнедеятельности. «Безопасность-09». - Мат. докл. - Иркутск, 2009, с.242-244.

**11. Левчук А.А.** Исследование ингибирующей активности терпенофенолов: связь активности и строения/ И.И.Батура, А.А. Левчук, И.Ю.Чукичева, А.Ф.Гоготов, А.В.Кучин, О.И.Баранов// Всероссийская научная конференция «Химия растительных веществ и органический синтез». - Тез. докл. - Сыктывкар. - 2009. - с.10-17.

Подписано в печать 22.04.2010

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ xxxx

Отпечатано в типографии «Копия +» ООО ЦентрНаучСервис»,  
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, оф. 9А