

ISSN 0028-2421

Том 63, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



# НЕФТЕХИМИЯ

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 63, номер 6, 2023

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Гидрооблагораживание лигноцеллюлозной бионефти (обзор)<br><i>Г. О. Засыпалов, В. А. Климовский, Е. С. Абрамов, Е. Е. Бриндукова,<br/>В. Д. Стыцено, А. П. Глотов</i>                                                                                                                                    | 775 |
| Двойные металлоцианидные (dmc) катализаторы:<br>синтез, строение и механизм действия (обзор)<br><i>Д. А. Пятаков, И. Э. Нифантьев</i>                                                                                                                                                                   | 809 |
| Регенерация прекурсора суспензионного катализатора гидроконверсии<br><i>М. Я. Висалиев, А. У. Дандаев, А. Е. Батов, К. И. Дементьев, Х. М. Кадиев</i>                                                                                                                                                   | 838 |
| Динамика сорбции кремния на NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -катализаторе защитного слоя<br>в процессе гидроочистки дизельного топлива<br><i>И. С. Голубев, П. П. Дик, Р. В. Петров, И. А. Мик, Н. В. Бессонова,<br/>С. И. Решетников, А. С. Носков</i>                                             | 848 |
| Синтез простых метиловых эфиров глицерина в реакторе<br>с неподвижным слоем цеолитного катализатора<br><i>В. О. Самойлов, Ю. И. Порукова, А. А. Кожевников,<br/>В. А. Лаврентьев, А. А. Порсин, М. И. Князева</i>                                                                                       | 856 |
| Синтез жидких углеводородов из CO <sub>2</sub> в одну стадию<br>с использованием гибридных сокристаллизованных цеолитных структур<br><i>М. В. Магомедова, А. В. Старожицкая, Е. Г. Галанова, Д. В. Матевосян,<br/>С. В. Егазьянц, А. Л. Максимов</i>                                                    | 867 |
| Мезопористые галлийсодержащие катализаторы окислительного дегидрирования пропана<br>в присутствии углекислого газа<br><i>Д. П. Мельников, Е. М. Смирнова, М. В. Решетина, А. П. Глотов,<br/>А. А. Новиков, П. А. Гуцин, Н. Q. Wang, В. А. Винокуров</i>                                                 | 878 |
| Гидрирование CO <sub>2</sub> в углеводороды на бифункциональных катализаторах<br><i>А. А. Панин, Н. В. Колесниченко, Ю. М. Снатенкова,<br/>З. М. Матиева, А. Л. Максимо</i>                                                                                                                             | 886 |
| Комплексы Ti(+4) с диольным лигандом osso-типа – катализаторы синтеза сверхвысокомолекулярного<br>полиэтилена и этилен-пропиленовых сополимеров<br><i>В. А. Тускаев, С. Ч. Гагиева, К. Ф. Магомедов, М. Д. Евсеева,<br/>Е. Г. Кононова, Д. А. Давыдов, И. В. Каранди, В. С. Богданов, Б. М. Булычев</i> | 896 |

---



## ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОНЕФТИ (ОБЗОР)

© 2023 г. Г. О. Засыпалов<sup>1,\*</sup>, В. А. Климовский<sup>1</sup>, Е. С. Абрамов<sup>1</sup>, Е. Е. Бриндукова<sup>2</sup>,  
В. Д. Стыценко<sup>1</sup>, А. П. Готов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Курский государственный аграрный университет им. И.И. Иванова, Курск, 305021 Россия

\*E-mail: gleb.zasypalov@mail.ru

Поступила в редакцию 14 сентября 2023 г.

После доработки 27 ноября 2023 г.

Принята к публикации 6 декабря 2023 г.

В обзоре рассмотрены последние достижения в области переработки лигноцеллюлозной биомассы путем проведения каталитической гидродеоксигенации. Лигноцеллюлозная биомасса – наиболее перспективное растительное сырье для производства жидких моторных топлив или получения индивидуальных мономеров нефтехимического производства. Переработка биомассы может быть реализована несколькими способами, среди которых пиролиз представляется наиболее эффективным. Бионефть, полученная в результате пиролиза биомассы, не может быть использована напрямую в качестве топлива ввиду неудовлетворительных эксплуатационных характеристик, вызванных присутствием кислородсодержащих соединений. Применение селективных катализаторов в процессе гидродеоксигенации позволяет снизить содержание кислорода в бионефти и улучшить ее эксплуатационные свойства. Перспективны бифункциональные каталитические системы, содержащие активные металлические центры и кислотный носитель. Активной фазой катализатора могут выступать благородные (Pt, Pd, Ru) и/или переходные (Ni, Co, Mo) металлы, а также сульфиды и фосфиды переходных металлов. В качестве носителей катализаторов гидродеоксигенации наибольшее применение нашли оксиды металлов (ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>), углерод, цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11) и материалы из мезопористого оксида кремния (SBA-15, MCM-41). Однако, внедрение и масштабирование процесса гидродеоксигенации бионефти, полученной в результате пиролиза биомассы, ограничено ввиду быстрой дезактивации катализатора в присутствии воды, спекания активной фазы и выщелачивания кислотными компонентами бионефти. Ввиду этого, разработка катализаторов, характеризующихся высокой активностью и стабильностью в условиях гидродеоксигенации бионефти, – одна из наиболее актуальных задач современной нефтехимии.

**Ключевые слова:** гидродеоксигенация, бионефть, пиролиз, цеолиты, алюмосиликаты, галлуазит

**DOI:** 10.31857/S0028242123060011, **EDN:** RPNDBM

В связи с ежегодной тенденцией мировой экономики снижать потребление ископаемых энергоносителей, перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностью возникает сложная научно-техническая проблема, решение которой заключается в развитии альтернативной энергетики. Однако, в 2019–2022 гг. в связи с пандемией COVID-19, «зеленая» энергетика в некоторой степени утратила свою актуальность. Обвал нефтяного рынка, вызванный пандемией и усилившийся

из-за несостоявшейся сделки «ОПЕК+», сделал ценный энергоресурс (нефть) практически ничего не стоящим [1]. Непредсказуемость ситуации на рынках ископаемых топлив и высокая зависимость от импорта нефти и газа по-прежнему заставляет мировых инвесторов делать ставку на альтернативные источники энергии [2]. Решение указанной проблемы заключается в вовлечении в переработку возобновляемого растительного сырья с целью снижения расхода нефти для производства моторных

топлив и ценных мономеров для нефтехимии [3]. Особое внимание уделяется пищевой лигноцеллюлозной биомассе благодаря ее углеродной нейтральности и доступности [4]. С учетом того, что лигноцеллюлозная биомасса представляет собой отходы деревообрабатывающей промышленности, становится очевидным, что она обладает большим потенциалом в качестве замены ископаемых энергоресурсов [5].

Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы – целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [6]. Наибольший интерес с точки зрения переработки представляет лигнин, поскольку его макромолекулярная формула состоит в основном из ароматических звеньев, связанных между собой эфирными и углеродными связями, образуя набор фенилпропановых структурных единиц [7]. Деполимеризация этих звеньев, дает возможность получать из лигнина ценные вещества такие, как фенол, бензол, эвгенол, крезол, резорцин, ванилин и др. Перспективной технологией деполимеризации и дефрагментации этого вида возобновляемого сырья является процесс пиролиза, в ходе которого при высоких температурах в отсутствие кислорода образуются газ, твердый остаток и жидкие продукты, называемые бионефтью [8]. Основные компоненты бионефти – низкомолекулярные спирты, кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны, фураны и фенолы различного строения [9]. Помимо органических кислородсодержащих соединений бионефть в своем составе содержит порядка 30–50 мас. % воды. Ввиду этого использование бионефти напрямую в качестве компонента моторных топлив ограничено, но применение каталитического гидрооблагораживания (гидродеоксигенации, ГДО) позволяет существенно повысить качество этого сырья. Кроме того, низкое содержание азота (до 0.02 мас. %) и полное отсутствие серы в бионефти усиливают ее привлекательность [10]. В ходе ГДО большая доля кислородсодержащих соединений удаляется в виде воды и углекислого газа, поэтому облагороженный продукт обладает улучшенными физико-химическими свойствами, но самое главное – продукты ГДО легко смешиваются с сырьем нефтяного происхождения, что открывает возможность их совместной переработки [11].

Разработка процесса ГДО лигноцеллюлозной бионефти базируется на использовании бифункци-

ональных катализаторов, сочетающих в себе гидрирующие и кислотные центры [12]. Поэтому активность и селективность данных катализаторов во многом определяются структурой и кислотностью используемых носителей, в качестве которых чаще всего используют цеолиты [13]. Однако, их высокая кислотность провоцирует реакции крекинга получаемых соединений, что приводит к снижению селективности по получаемым продуктам [14]. Кроме того, микропористая структура цеолитов осложняет диффузию разветвленных органических субстратов к активным центрам катализатора, снижая конверсию лигноцеллюлозного сырья.

Решение указанных проблем заключается в разработке научных основ для создания новых мезопористых и микро-мезопористых катализаторов на основе структурированных алюмосиликатов различной природы для переработки лигноцеллюлозной бионефти в экологически-чистые компоненты топлив и ценные продукты нефтехимии.

Цель данной работы – систематизирование и оценка способов получения бионефти и основных направлений ее переработки, а также изучение особенностей реализации процесса ГДО на различных типах каталитических систем и оценка влияния металлов, носителей и способов их модификации на активность, селективность и стабильность протекания процессов гидродеоксигенации лигнина.

### **Виды биотоплива: классификация и характеристика**

В последние десятилетия перед мировой экономикой проявились две проблемы, имеющие прямое отношение к энергетике – рост дефицита энергоресурсов; изменение климата [15]. Очевидна и превентивная мера – частичная или полная замена ископаемых топлив на возобновляемое сырье. Наиболее распространенные виды биотоплива (биодизель, биоэтанол, биогаз и биоводород) производятся из органической биомассы и лигноцеллюлозного сырья [16]. В зависимости от природы исходного сырья биотопливо подразделяется на три поколения.

К биотопливу первого поколения относятся продукты переработки пищевой биомассы (сахаро- и крахмалосодержащего сырья): биоэтанол и биодизель, коммерческое производство которых в

**Таблица 1.** Физико-химические свойства биодизеля и нефтяного дизельного топлива [31]

| Физико-химические свойства                           | Дизельная фракция | БД        |
|------------------------------------------------------|-------------------|-----------|
| Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>                | 838–872           | 852–922   |
| Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с | 2–3               | 4–4.5     |
| Температура вспышки, °C                              | 50–98             | 70–241    |
| Температура помутнения, °C                           | –17...–8          | –5...–6   |
| Температура застывания, °C                           | –36...–30         | –20...–15 |
| Цетановое число, ед.                                 | 40–45             | 45–50     |
| Теплота сгорания, МДж/кг                             | 45                | 34        |
| Средняя молекулярная масса, г/моль                   | 170               | 293       |
| Содержание углерода, мас. %                          | 86.80             | 76.20     |
| Содержание водорода, мас. %                          | 13.20             | 12.60     |
| Содержание кислорода, мас. %                         | 0.00              | 11.20     |
| H/C                                                  | 1.85              | 1.98      |
| O/C                                                  | –                 | 0.11      |

мировом масштабе оценивается в 50 млн т в год [17]. Биотопливо второго поколения производится из непищевой биомассы (древесина, рисовая шелуха, льняное семя или отходы пищевой промышленности [18, 19]). К биотопливу третьего поколения относят продукты переработки микроводорослей [20].

Очищенный БЭ первого поколения, получаемый путем ферментативного брожения сахаросодержащего сырья и крахмалосодержащих культур [21], можно использовать в качестве моторного топлива путем добавления в бензин. Смесь бензина и БЭ с содержанием последнего в количестве 10 об. % известна под маркой E10 [22]. Кроме того, БЭ можно использовать в качестве сырья для получения высокооктанового оксигената – этил-бутилового эфира [23]. Несмотря на достигнутые успехи в производстве БЭ первого поколения, его коммерциализация все еще сталкивается с рядом ограничений [24]. Производство БЭ из пищевого сырья ставит серьезный вопрос об использовании земель, пригодных для производства биоэнергетических культур [25]. Анализ продовольственного и энергетического рынка показывает, что растущий спрос на БЭ и, соответственно, повышение его производства из пищевого сырья вносит вклад в повышение цен на продовольствие в размере 10–25% [26]. Поэтому предпочтительнее производить БЭ второго поколения, используя в качестве сырья непищевую биомассу [24], либо синтетически – путем традиционной каталитической гидратации этилена [27].

Биодизель (БД) первого поколения получают из животных жиров и растительных масел методом переэтерификации с метанолом (этанолом) [28]. В состав усредненного БД из пищевого сырья входят углеводороды (УВ), полученные путем исчерпывающего гидрирования сложных эфиров жирных кислот (C12–C18). Подобно БЭ, БД может применяться как в смеси с традиционным дизельным топливом (содержание БД 5, 7, 10 и 20 об. % – соответственно B5, B7, B10, B20), так и в чистом виде (B100), однако в этом случае, как и для БЭ, необходимы конструктивные изменения двигателя и системы подачи топлива [29]. Чтобы чистый БД и его смеси могли конкурировать с традиционным дизельным топливом, они должны соответствовать общепринятым стандартам – ASTM D6751 (или EN 14214) [30]. В табл. 1 представлено сравнение физико-химических свойств традиционного дизельного топлива и БД.

Биотопливо второго поколения получают путем переработки непищевых видов сырья (биомасса древесины, пищевые и сельскохозяйственные отходы, отработанные жиры, растительные масла и т.д.) [32]. Производство биотоплив второго поколения не конкурирует с пищевым сектором экономики, а для выращивания сырья не требуется использование пахотных земель, техники и удобрений. Более того, производство биотоплива второго поколения из пшеничной соломы, лиственных или хвойных пород деревьев характеризуется более высоким выходом, чем производство биотоплива первого

**Таблица 2.** Физико-химические свойства биотоплива и традиционных топливных фракций [39, 40]

| Сырье                               | Ископаемое        |                   | Растительное |                    |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------------|
| Показатель                          | вакуумный газойль | дизельное топливо | бионефть     | бионефть после ГДО |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>        | 936–937           | 880               | 1050–1250    | 930                |
| Динамическая вязкость при 50°C, сСт | 180               | 2.71              | 40–100       | 1–5                |
| pH                                  | –                 | –                 | 2.8–3.8      | 5.8                |
| Теплота сгорания, МДж/кг            | 40                | 38                | 16–19        | 42–45              |
| Содержание воды, мас. %             | 0.1               | –                 | 15–30        | 1.5                |
| Содержание S, мас. %                | 0.59–0.67         | <0.001            | <0.05        | <0.005             |
| Содержание N, мас. %                | 0.33–0.34         | –                 | <0.4         | –                  |
| Содержание O, мас. %                | 1                 | –                 | 28–40        | <5                 |
| H/C                                 | 1.6               | 1.85              | 0.9–1.5      | 1.3–2.0            |
| O/C                                 | <0.01             | –                 | 0.3–0.5      | <0.1               |

поколения, поскольку в энергию преобразуется все растение, а не его части [33].

Перспективная технология, позволяющая перерабатывать лигноцеллюлозную биомассу в биотопливо, – процесс пиролиза [34], протекающий в условиях повышенных температур в отсутствие кислорода. Основные продукты пиролиза биомассы – пиролизный газ, бионефть и твердый остаток – биоуголь. Выход продуктов пиролиза зависит от типа сырья и условий проведения процесса. Наиболее ценным продуктом мгновенного пиролиза лигноцеллюлозной биомассы является бионефть, выход которой достигает 60–75 мас. % [35]. Бионефть, полученная из растительного сырья, – экологически чистое сырье для производства моторных топлив, практически не содержащих серо- и азотосодержащих соединений [36]. Однако бионефть, полученная при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы имеет ряд критических недостатков, связанных с высоким (35–40 мас. %) содержанием кислорода [37], высокой вязкостью и кислотностью, склонностью к полимеризации и низкой теплотворной способностью (табл. 2). Ввиду этого использование бионефти в качестве компонента моторных топлив ограничивается, однако, после каталитического гидрооблагораживания, в частности ГДО, качество продукта существенно улучшается. В табл. 2 представлена сравнительная характеристика топлив, полученных путем переработки минерального и растительного сырья. Важно отме-

тить, что в отсутствие соединений серы и азота при ГДО бионефти можно использовать катализаторы, чувствительные к каталитическим ядам [38].

Экономическая целесообразность переработки лигноцеллюлозного сырья продемонстрирована на примере технологии ИН<sup>2</sup> компании CRI Catalyst Company. Оценка показала, что себестоимость топливных фракций, полученных из лигноцеллюлозной биомассы, находится на уровне 0.53 \$/л, в то время как цена на традиционные бензин и дизель без учета налоговых издержек и затрат на логистику и маркетинг составила 0.76 и 0.82 \$/л соответственно [41]. Кроме того, затраты на производство дистиллятных фракций путем гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья могут быть снижены путем интеграции с заводом, обладающим развитой технологической инфраструктурой (бумажная фабрика или НПЗ) [42].

Водоросли, используемые при производстве биотоплив третьего поколения, обладают рядом преимуществ – экологичностью, высоким содержанием жиров, способность расти в искусственной и естественной среде [43]. Для выращивания водорослей достаточно наличия хорошего освещения, небольшого пространства, углекислого газа и других (неорганических) питательных веществ [44].

Пиролиз был признан наиболее эффективной технологией производства биотоплива третьего поколения. Бионефть, полученная при пиролизе

**Таблица 3.** Физико-химические свойства пиролизной бионефти, полученной из биомассы водорослей и лигноцеллюлозной биомассы [47]

| Показатель                         | Бионефть, полученная из лигноцеллюлозной биомассы | Бионефть, полученная из биомассы микроводорослей |
|------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Содержание углерода, мас. %        | 56.40                                             | 62.07                                            |
| Содержание водорода, мас. %        | 6.20                                              | 8.76                                             |
| Содержание кислорода, мас. %       | 37.30                                             | 11.24                                            |
| Содержание азота, мас. %           | 0.10                                              | 9.74                                             |
| Плотность, кг/дм <sup>3</sup>      | 1.20                                              | 1.06                                             |
| Динамическая вязкость при 40°C, сП | 40–200                                            | 100                                              |
| Теплота сгорания, МДж/кг           | 19                                                | 27                                               |

биомассы водорослей, схожа по свойствам с пиролизной бионефтью, полученной из древесины. Она характеризуется высоким содержанием кислорода и, следовательно, низкой теплотворной способностью, высокой вязкостью и кислотностью [46]. Все вышеперечисленные свойства ограничивают применение бионефти третьего поколения в двигателях внутреннего сгорания, что обуславливает необходимость проведения ее дополнительного гидрооблагораживания. Кроме того, необходимо учитывать высокое содержание азота (10 мас. %) в бионефти, полученной при пиролизе биомассы водорослей, так как многие азотосодержащие соединения являются каталитическими ядами (табл. 3) [38].

Рынок продукции, произведенной из водорослей в 2022 г., составил 4.9 млрд долларов. Экономическая оценка на 2023 г. дает прогноз в 5.3 млрд долларов, а дальнейший рост составит 6.4% ежегодно и к 2028 г. может вырасти до 7.3 млрд долларов. Как зарождающаяся технология, био заводы по переработке водорослей все еще коммерчески неосуществимы, поскольку их экономика не может базироваться исключительно на производстве липидов [20]. Вместо этого требуется производить целый ассортимент продуктов из водорослей с добавленной стоимостью, которые дополняют липиды и делают водоросли прибыльными. Для выхода на производственные мощности необходимо создавать масштабные фермы по выращиванию водорослей и инфраструктуру их переработки, которые на данный момент отсутствуют.

### Бионефть: способы получения и промышленные технологии

На сегодняшний день можно выделить три основных технологических подхода к переработке биомассы: химический, биохимический и термохимический [29].

Химическая конверсия биомассы, подразумевающая, в основном, метод переэтерификации и применяющаяся для переработки масличных культур [48] или микроводорослей [49], не подходит для получения биотоплива второго поколения.

Биохимический способ переработки очень избирателен и позволяет с высокими выходами получать биоэтанол, биобутанол, биодизель и другие биоэнергетические продукты [50]. Разработано более 60-ти различных процессов биохимической переработки растительного сырья, однако, в промышленном масштабе реализованы только около 10 из них [51]. Кроме того, для переработки с использованием биохимических методов подходят лишь углеводные фракции растительного сырья, что не позволяет полностью переработать лигноцеллюлозную биомассу [52].

Термохимическая конверсия биомассы характеризуется меньшей избирательностью, ввиду протекания вторичных реакций крекинга и уплотнения, которые удастся свести к минимуму подбором условий процесса [51]. В отличие от других методов, термохимическая конверсия не требует предварительной обработки сырья и присутствия катализаторов [53]. Таким образом, термохимическая конверсия лигноцеллюлозного сырья более эффективна, чем другие существующие методы.

**Таблица 4.** Сравнительные характеристики медленного и мгновенного пиролиза сосновой щепы [61, 62]

| Показатели процесса            | Медленный пиролиз | Мгновенный пиролиз |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|
| Температура, °С                | 350               | 500                |
| Скорость нагрева сырья, °С/мин | 0.1–10            | 10–100             |
| Время контакта                 | 1–120 мин         | 0.5–1 с            |
| Размер частиц, мм              | 1–2               | 1–2                |
| Выход газа                     | >21               | 8                  |
| Выход бионефти                 | <31               | 75                 |
| Выход биоугля                  | 48                | 17                 |

Среди термохимических способов переработки биомассы выделяют высокотемпературные ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) – сжигание, пиролиз и газификацию [29] и низкотемпературные ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) – торрефикацию и гидротермальное сжижение [54]. Прямое сжигание является наиболее простым и потому самым распространенным способом использования биомассы, однако эффективность его низка, а КПД не превышает 15–20% [55].

Газификация биомассы считается более эффективной технологией и позволяет получать синтез-газ, который находит широкое применение в промышленности. Однако газификация требует высоких температур (800–1300°C) и более сложного технологического оформления [53].

Низкотемпературный процесс торрефикации, направленный на получение высококачественных твердых продуктов из биомассы, проводят при 200–300°C и атмосферном давлении. При торрефикации удастся избавиться от таких недостатков биомассы, как неоднородность, низкая насыпная плотность, гигроскопичность и волокнистость [56]. Однако этот метод характеризуется низким выходом жидких топлив и индивидуальных мономеров.

Гидротермальное сжижение позволяет получить жидкий продукт с относительно низким содержанием кислорода (10 мас. %) и высокой теплотворной способностью (30–35 МДж/кг), однако требует высоких давлений (до 35 МПа), что делает процесс металлоемким [57]. Бионефть, полученная гидротермальным сжижением, не может быть использована в качестве топлива, ввиду высокой вязкости и кислотности [58], поэтому требует применения последующей высокотемпературной переработки (каталитический крекинг, ГДО) [57].

Пиролиз – наиболее универсальный, эффективный и дешевый технологический процесс переработки биомассы. Главные его преимущества – относительно мягкие условия – атмосферное давление и умеренные температуры (400–600°C), а также высокий выход целевого продукта – бионефти, который может достигать 75 мас. % в зависимости от технологического и аппаратного исполнения процесса [59]. С химической точки зрения пиролиз биомассы представляет собой совокупность реакций деполимеризации, декарбонилирования и декарбоксилирования, протекающих при повышенной температуре в отсутствие кислорода. [35]. Состав бионефти зависит от типа используемого сырья и представляет собой продукты дефрагментации целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Состав и выход продуктов пиролиза зависит от типа и размера частиц сырья, а также от технологических параметров процесса, таких как температура, скорость нагрева и время пребывания сырья в реакционной зоне [60].

Современные процессы пиролиза можно разделить по времени контакта на медленный/обычный (от минут до нескольких часов), быстрый (1–3 с) и мгновенный/флэш-пиролиз ( $<1$  с) [61]. Малое время контакта флэш-пиролиза позволяет подавить нежелательные вторичные реакции разложения образовавшейся смолы до газа и биоугля. Влияние времени контакта на выход продуктов прослеживается при сравнении медленного и мгновенного пиролиза. Согласно (табл. 4), высокопроизводительный мгновенный пиролиз обеспечивает повышенный выход бионефти

Помимо времени контакта важную роль играет скорость нагрева мелких частиц сырья, имеющих низкую теплопроводность, до заданной температу-



Рис. 1. Технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с псевдоожиженным слоем [45].

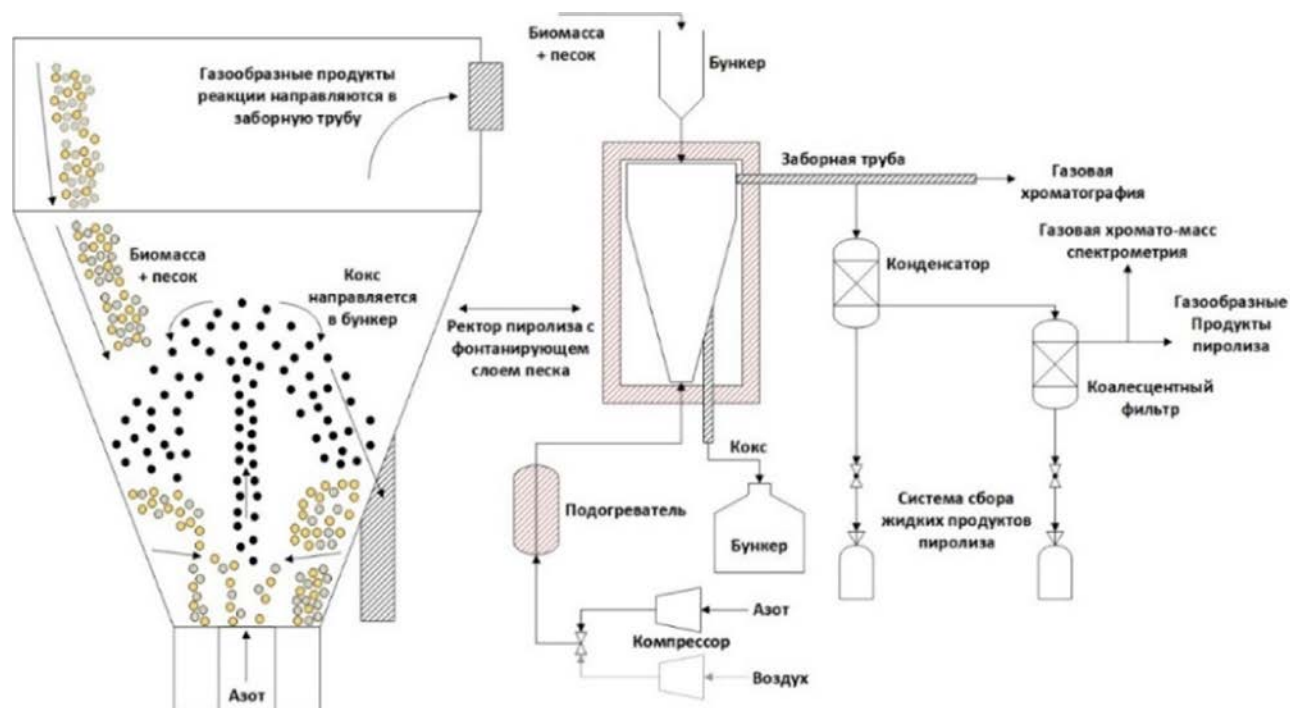
ры. Исследования показали, что оптимальный размер частиц сырья составляет 1–2 мм [63].

Конечная температура нагрева сырья – определяющий фактор процесса пиролиза. Поскольку разложение гемицеллюлозы происходит в диапазоне температур 200–260°C, целлюлозы – при 240–350°C, а лигнина – при 280–500°C, температуру процесса подбирают в зависимости от содержания в сырье лигнина [64]. Пониженные температуры пиролиза способствуют образованию биоугля, а высокие – реакциям крекинга и повышенному выходу газа. Таким образом, для достижения максимального выхода бионефти оптимальную температуру пиролиза устанавливают для каждого типа сырья и в случае флэш-пиролиза она составляет 400–600°C [65].

В различных вариантах технологического оформления процесса пиролиза существует общая последовательность стадий. Сначала сырье поступает в реактор, где подвергается дефрагментации при повышенной температуре в отсутствие кислорода, после чего реакционная масса поступает в

секцию разделения. При охлаждении часть реакционной массы конденсируется, после чего жидкую часть (бионефть) отделяют от пиролизного газа и твердого остатка (биоугля). Ниже показаны основные типы реакторов пиролиза, а также различные способы получения лигноцеллюлозной бионефти. На рис. 1 показано технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с псевдоожиженным слоем [45].

Одним из наиболее распространенных вариантов технологического оформления процесса пиролиза является проведение его в реакторе с так называемым кипящим слоем. Такие реакторы отличаются хорошим тепло- и массопереносом, что обеспечивает изотермичность слоя реакционной массы [45]. Недостаток таких реакторов – узкий диапазон времени контакта, однако путем подбора размера частиц и скорости потока газа этот диапазон можно расширить до 0.5–2 с. Еще один серьезный недостаток кипящего слоя – накопление крупных частиц полуккокса в верхнем слое, который может выступать в качестве катализатора



**Рис. 2.** Технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с коническим фонтанирующим слоем [66].

побочных процессов крекинга, что приводит к повышению выхода газа. Точно подобранный гранулометрический состав сырья помогает решить эту проблему, что, однако, повышает себестоимость сырья. Поэтому в конструкции реактора пиролиза предусматривается возможность удаления частиц полукокса из верхнего барботажного слоя.

На рис. 2 представлена принципиальная технологическая схема модификации процесса пиролиза в кипящем слое – CSBR-процесс с использованием реактора с коническим фонтанирующим слоем [66].

Преимущество данной технологии – обеспечение циклического движения частиц с широким распределением по размерам, что позволяет избежать их слипания и накопления в виде полукокса. Кроме того, габариты конструкции реактора меньше, чем для других реакторов с кипящим слоем при такой же производительности, что тоже сокращает капитальные затраты. Использование перспективной технологии реактора CSBR при флэш-пиролизе позволяет получать высокий выход бионефти (71–75 мас. %).

В Университете Twente (Нидерланды) и на фирме Biomass Technology Group B.V. разработан вариант абляционного пиролиза (BTG-процесс) с применением конусного реактора [67]. Преимущество этой технологии – стабильный выход бионефти порядка 70 мас. % и отсутствие газа-носителя, что упрощает разделение продуктов. Однако сложность масштабирования затрудняет промышленную реализацию этого процесса.

Существуют и другие потенциальные варианты термохимической конверсии биомассы, например с использованием шнекового реактора, а также микроволновый, солнечный, вакуумный или плазменный пиролиз [67–70]. Однако, на сегодняшний день они находятся на стадии лабораторных испытаний, либо не позволяют получать бионефть с такими же высокими выходами, как вышеперечисленные методы. В табл. 5 представлены основные параметры пиролиза биомассы в зависимости от типа сырья и технологического оформления процесса. Из приведенных данных видно, что наибольшие выходы бионефти достигаются при использовании быстрого и флэш-пиролиза.

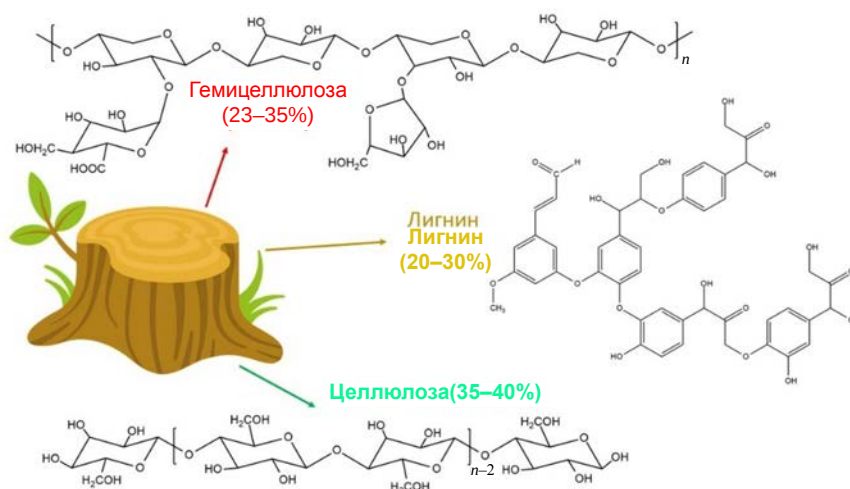
**Таблица 5.** Характеристика способов пиролиза растительного сырья

| Тип сырья                             | Тип пиролиза      | Тип реактора                       | T, °C | Выход бионефти, мас. % | Ссылка |
|---------------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------|------------------------|--------|
| Опилки мебельного производства        | Быстрый пиролиз   | Псевдоожиженный слой               | 450   | 65                     | [71]   |
| Сосновые опилки                       | Флэш-пиролиз      | Конический фонтанирующий слой      | 500   | 75                     | [62]   |
| Сосновые опилки                       | Быстрый пиролиз   | Шнековый                           | 450   | 50                     | [72]   |
| Гранулы хвойных и лиственных деревьев | Медленный пиролиз | Трубчатый вакуумный                | 450   | 55                     | [73]   |
| Древесные опилки                      | Быстрый пиролиз   | Циклонный                          | 650   | 74                     | [73]   |
| Древесные отходы                      | Быстрый пиролиз   | Циркулирующий псевдоожиженный слой | 500   | 40                     | [74]   |
| Картофельная кожура                   | Медленный пиролиз | Неподвижный слой                   | 550   | 27                     | [75]   |
| Кукурузные початки/солома             | Быстрый пиролиз   | Циркулирующий псевдоожиженный слой | 650   | 62                     | [76]   |

### Состав бионефти и основные направления ее переработки

Среди всех видов возобновляемого растительного сырья лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) является наиболее востребованной. ЛЦБ не конкурирует с пищевыми культурами в качестве источника для получения топлив и химикатов, способствует снижению выбросов CO<sub>2</sub> и занимает первое место по запасам среди других источников растительного сырья [77]. Бионефть, полученная при пиролизе

ЛЦБ, представляет наибольший интерес, поскольку может быть использована для получения жидких топлив или индивидуальных мономеров [78]. Бионефть – сложная смесь, состоящая более чем из 300 компонентов, в основном – кислородсодержащих соединений. На состав продуктов пиролиза влияет тип исходного сырья и соотношение в нем трех основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (рис. 3). Из брутто-формул целлюлозных и лигниновых компонентов лигно-

**Рис. 3.** Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы.

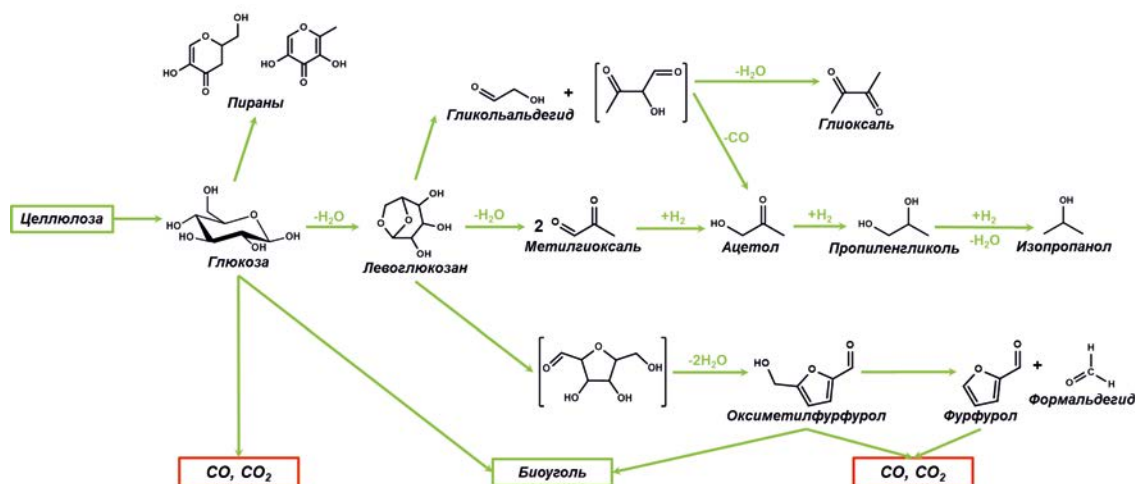


Рис. 4. Реакции, лежащие в основе пиролиза целлюлозы.

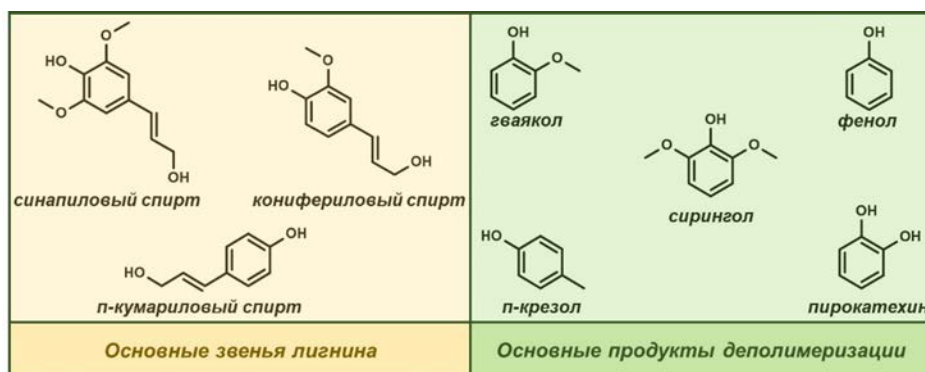


Рис. 5. Основные структурные звенья и продукты дефрагментации лигнина.

целлюлозного сырья, соответственно  $C_6H_{10}O_5$  и  $C_{31}H_{34}O_{11}$ , очевидно их существенное различие по составу: первые гораздо богаче водородом и кислородом ( $C/H = 0.6$  и 49.4% соответственно), чем лигнин ( $C/H = 0.9$  и 30.3% соответственно). Более того, целлюлозные и лигниновые компоненты обладают различной стабильностью. Изучение деградации каждого из этих компонентов позволяет определить общий состав бионефти.

Термическую деструкцию целлюлозы можно описать двумя процессами: постепенной дефрагментацией и обугливанием с частичной газификацией при более высоких температурах [79]. Сначала целлюлоза разлагается до глюкозы, при дегидратации которой образуется левоглюкозан, претерпевающий ряд химических превращений (рис. 4). Конечными продуктами пиролиза цел-

люлозы являются левоглюкозан, фуран, фурфурол, уксусная кислота, ацетон и другие соединения [80].

Гемицеллюлоза разлагается при более низкой температуре, чем целлюлоза и отличается от нее меньшей молекулярной массой и разветвленным строением. Основной компонент гемицеллюлозы – ксилан, разлагающийся с образованием таких продуктов, как вода, метанол, муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты, гидрокси-1-пропанон, гидрокси-1-бутанон и фурфурол [81].

Наиболее стабильным компонентом ЛЦБ является лигнин, в котором мономерные звенья соединены как эфирными, так и прочными C–C-связями. Структура лигнина состоит из трех основных звеньев замещенных фенолов: синапилового, кониферилового и *p*-кумарилового спиртов (рис. 5).

Основные продукты дефрагментации лигнина в процессе пиролиза биомассы – сирингол, гваякол, пирокатехин, крезол, фенол и их производные. Из проанализированных классов соединений наиболее распространены фенолы; на их долю приходится более 50 мас. % [35, 82]. J. Kibet и др. [83] установили, что бензол, стирол и *n*-ксилол также образуются в значительных количествах в условиях флэш-пиролиза в диапазоне температур от 200 до 900°C.

Важно отметить, что лигнин является крупнейшим источником ароматических соединений на земле и вторым по распространенности после целлюлозы возобновляемым источником углерода. Помимо его традиционного использования в производстве ПАВ, стабилизаторов и эпоксидных смол, актуальным становится получение из него индивидуальных ароматических соединений и компонентов автомобильных и реактивных топлив.

Заметим, что в бионефти содержится сравнительно мало УВ, а преобладающими классами являются фенолы, спирты и кислоты. Повышенное содержание кислорода в бионефти (до 40 мас. %) обуславливает ее высокую вязкость (6.2–7.0 мм<sup>2</sup>/с), термическую и химическую нестабильность, высокую кислотность (рН 2–3) и низкую теплоту сгорания (20 МДж/кг).

Области применения бионефти включают переработку в светлые продукты в процессах каталитического крекинга [84, 85], гидроочистки [86], гидрирования в водной среде [87] или получение индивидуальных веществ с высокой добавленной стоимостью.

Рассмотрим вопрос переработки кислородсодержащих компонентов бионефти в облагороженные продукты ГДО, что позволяет решить проблемы использования бионефти [67, 88], поскольку образующиеся циклогексан, циклогексанол, фенол, бензол, толуол и др. могут быть компонентами топлив, а также сырьем для получения پلیэтилентерефталата (ПЭТФ), капрона, нейлона и др. крупнотоннажных продуктов нефтехимического синтеза [72]. Технологическая схема промышленной реализации процесса переработки биомассы в топливные фракции включает блоки мгновенного пиролиза (описан выше) биомассы и стадию биорефайнинга полученной бионефти (рис. 6) [40].

Первым этапом биорефайнинга является предварительная ГДО сложных эфиров и кислот при температурах 200–300°C, что упрощает дальнейшую переработку и транспортировку бионефти [89]. Затем частично облагороженный продукт подвергают полной ГДО при 250–450°C, повышенном давлении водорода (7.5–30 МПа) в присутствии гетерогенных катализаторов. После отделения воды продукт поступает в зону ректификации, где разделяется на более узкие фракции – бензин, керосин, дизельное топливо, газойль и тяжелый остаток. В целях увеличения глубины переработки бионефти и извлечения дополнительного количества светлых фракций остаток отправляют на установку гидрокрекинга или жидкостного каталитического крекинга (FCC) [90].

Перспективной представляется совместная переработка растительного и ископаемого сырья. Такой вариант оформления процесса позволяет проводить переработку бионефти с минимальными капиталовложениями, интегрировав возобновляемое сырье в структуру существующих нефтеперерабатывающих заводов, например на установках FCC с добавлением 2 мас. % бионефти к вакуумному газойлю. Процесс реализуется в обычном режиме при температуре – 450–530°C, ОСПС – 3–5 ч<sup>-1</sup>. Показано, что цеолитный катализатор сохраняет активность, по меньшей мере, в 10 циклах «реакция–регенерация». Однако, увеличение добавки бионефти приводит к необратимой дезактивации катализатора FCC [85] за счет поликонденсации фрагментов лигнина и, как следствие, формирования углеродистых отложений на катализаторе.

Подводя итог вышесказанному, можно утверждать, что ГДО является перспективным методом снижения содержания кислорода в лигноцеллюлозной бионефти. Использование ГДО позволяет улучшить такие физико-химические характеристики бионефти, как вязкость и удельная теплота сгорания, снизить кислотность и содержание кислорода. Основной задачей будущих исследований является оптимизация процесса ГДО. Подбор активного, стабильного и одновременно с этим доступного катализатора ГДО позволит эффективно интегрировать продукты переработки целлюлозы и лигнина в существующее производство топлив и химикатов.

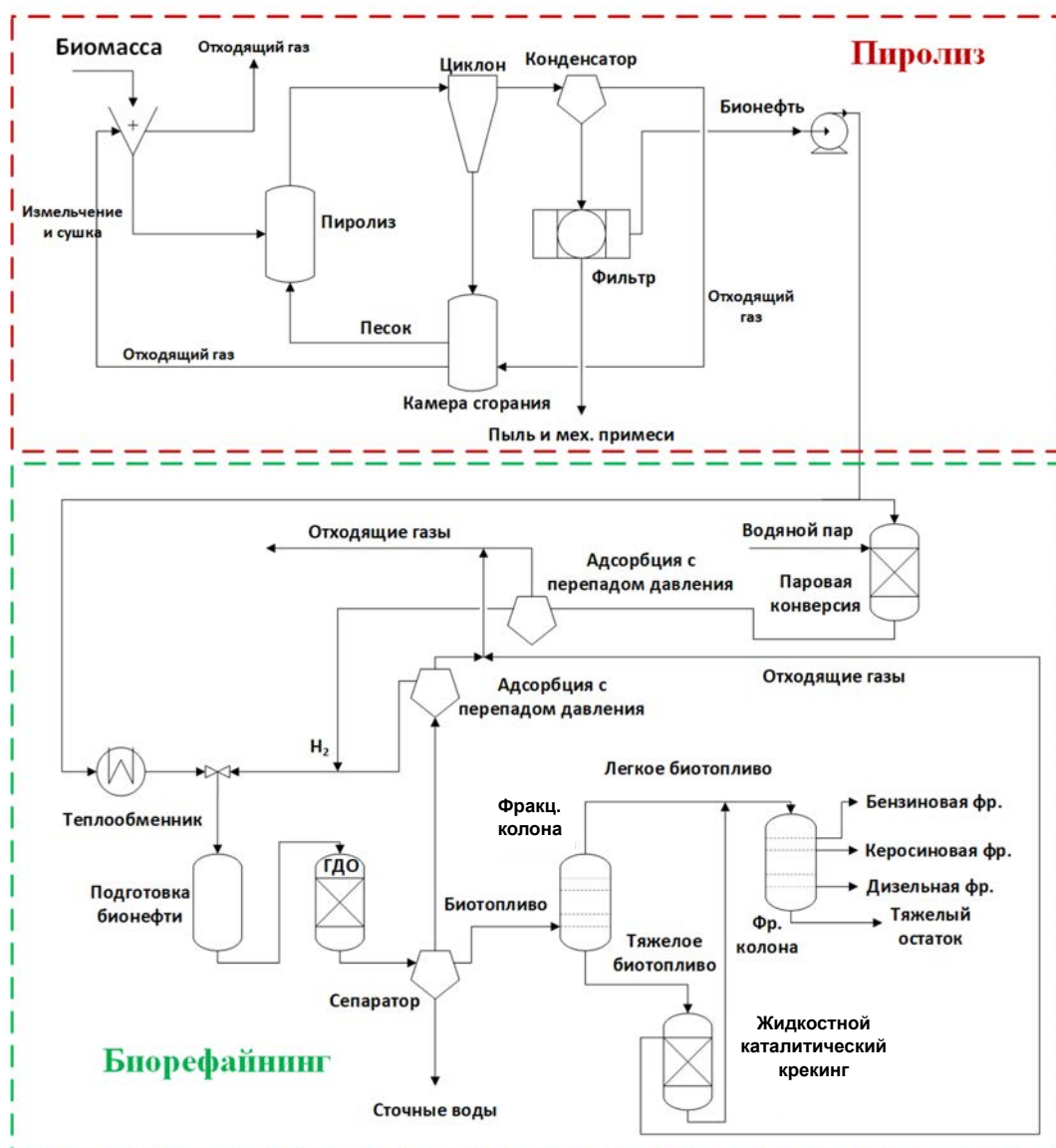


Рис. 6. Вариант технологического оформления процесса комплексной переработки лигноцеллюлозной биомассы в компоненты топлив.

### Влияние примесей на процесс переработки растительной биомассы

Большое влияние на процесс переработки лигноцеллюлозного сырья оказывает содержание щелочных и щелочноземельных металлов в исходном сырье. Растительная биомасса в той или иной мере содержит нитраты и оксиды кальция, магния, калия, соединения цинка и других металлов [60, 80, 91]. Cheng Zhu и др. [80] изучали влияние оксидов и катионов кальция и магния, присутству-

ющих в лигноцеллюлозном сырье, на выход продуктов пиролиза целлюлозы. Было установлено, что кальций облегчает протекание первичного коксования целлюлозы, а также вторичных реакций с образованием легких оксигенатов (гликолевый альдегид и 2,3-бутандион) и оксидов углерода. Магний обладает меньшим каталитическим действием и способствует протеканию в основном вторичного коксования (рис. 7). Отмечено, что с увеличением содержания кальция и магния возрастает выход

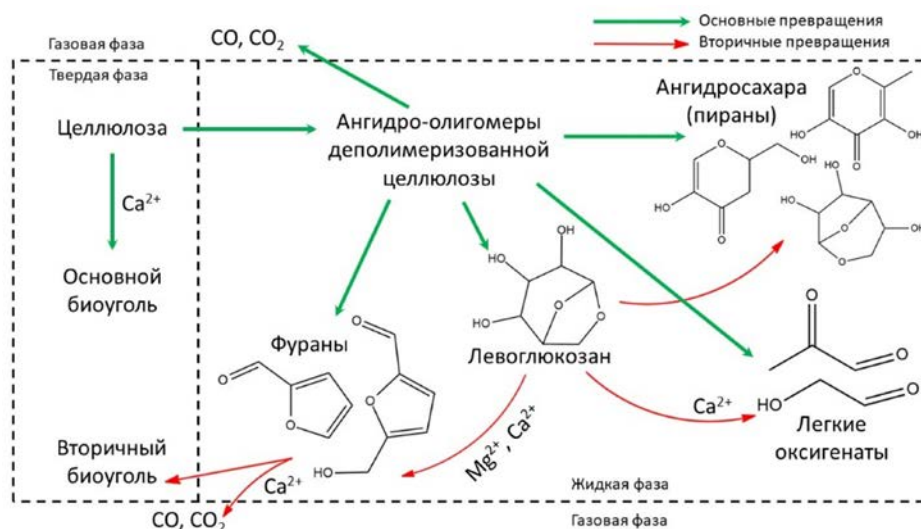


Рис. 7. Протекание процесса пиролиза целлюлозы в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  [80].

биоугля, а выход бионефти падает. Таким образом, в случае высокоминерализованного сырья целесообразно производить промывку биомассы водой для удаления природных солей [81].

Не менее важной проблемой является влияние примесей воды, азот- и фосфорсодержащих соединений на протекание ГДО бионефти. Высокая концентрация воды в составе бионефти накладывает ограничения на применяемые традиционные катализаторы гидроочистки, в частности на выбор активной фазы катализатора.

Сероводород, образующийся при разложении серосодержащих соединений, естественным образом присутствующих в сырье гидроочистки, обеспечивает стабильность сульфидных катализаторов. Вода, содержащаяся в бионефти, конкурирует с сероводородом, при адсорбции на активных центрах  $\text{MoS}_2$ , сильно снижая активность таких каталитических систем [92]. Отравление активных центров молекулами воды также наблюдается в катализаторах на основе никеля. Кроме этого, вода способна не только адсорбироваться на активном центре, но и изменять химическую структуру катализатора. Например, Kelun L. и др. [93] при ГДО анизола на катализаторах  $\text{NiP/SiO}_2$  и  $\text{NiMoP/SiO}_2$  обнаружили, что вода, образующаяся в качестве побочного продукта, приводит к окислению  $\text{NiP}$  с образованием оксидов и фосфатов никеля, — менее активных соединений по сравнению с фос-

фидами. О негативном влиянии воды также сообщалось в работе Morensen'a и др. [94]. Отмечено, что присутствие воды в составе модельного сырья приводит к дезактивации такого катализатора, как  $\text{NiMoS}_2/\text{ZrO}_2$ , за счет окисления сульфида в сульфат на краю активной фазы  $\text{MoS}_2$ .

Помимо дезактивации активной фазы катализаторов, вода негативно влияет на носитель катализаторов гидроочистки — оксид алюминия, который при воздействии водяного пара при  $340\text{--}380^\circ\text{C}$  превращается в бемит, приводя к разрушению носителя.

Азот- и фосфорсодержащие соединения также оказывают негативное влияние на протекание ГДО бионефти, отравляя активные центры катализаторов. Поэтому определяющими факторами, влияющими на данный процесс, являются природа сырья, из которого была получена бионефть, а также концентрация нежелательных компонентов. Высокое содержание азота наблюдается в сырье, полученном из микроводорослей, а соединения фосфора содержатся в основном в лиственной биомассе. В случае бионефти, полученной при переработке древесной биомассы, содержание азота гораздо ниже, а следы фосфора не обнаружены [95–97].

Таким образом, содержание примесей в составе лигноцеллюлозного сырья оказывает существенное влияние на выбор способа его переработки, в том числе на подбор эффективного катализатора ГДО.

### Катализаторы гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти

Для переработки на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях бионефть должна обладать следующими свойствами: низкой кислотностью (щелочное число не более 15 мг КОН/кг); высокой теплотворной способностью (35–40 МДж/кг); низким содержанием воды (не более 0.1 мас. %), а также полностью смешиваться с углеводородными фракциями [3]. Для соответствия предъявляемым требованиям бионефть необходима подвергнуть каталитической ГДО. Так как ГДО бионефти представляет собой процесс совместного гидрирования, изомеризации, дегидратации и гидрогенолиза кислородсодержащих соединений, то возникает необходимость использования бифункциональных каталитических систем, содержащих активные металлические центры и кислотный носитель [10, 98].

Металлическая активная фаза участвует непосредственно в гидрировании ароматического кольца, а также в насыщении непредельных связей [99]; кроме того, она способна проявлять активность в процессе деоксигенации путем прямого гидрогенолиза связей С–О [100].

В качестве носителей активной фазы, представленной металлами и их биметаллическими композициями, наибольшее распространение получили оксиды ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ), углерод, цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11) и материалы из мезопористого оксида кремния (SBA-15, MCM-41) [10, 100, 101]. В случае бифункциональных катализаторов носитель выполняет не только функции диспергирования и стабилизации активной фазы, но и непосредственно участвует в катализе за счет наличия кислотных центров Бренстеда и Льюиса (КЦБ и КЦЛ) [98, 102].

Активность и селективность катализаторов ГДО бионефти во многом зависит от природы активной фазы, кислотных свойств, размеров и геометрии пор и каналов носителя.

### Природа активной металлической фазы катализаторов ГДО

Катализаторы ГДО бионефти можно разделить [103] на три типа:

- традиционные сульфидированные системы ( $NiMoS/Al_2O_3$ ,  $CoMoS/Al_2O_3$ ,  $Ni-WMoS/Al_2O_3$  и т.д.);

- катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Zn, Cu, Fe, W в т.ч. биметаллические);

- катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh).

Использование сульфидированных катализаторов сопряжено с рядом проблем [104]. Их активные центры, расположенные на краях  $MoS_2$ -фазы, требуют наличия в реакционной среде осерняющего агента, обеспечивающего поддержание каталитической активности, однако при этом загрязняется сырье и конечные продукты. Кроме того, при использовании сульфидированных катализаторов ГДО выделяется  $H_2S$ , ингибирующий гидрогенолиз метилфенолов [105], что снижает выход высокооктановых ароматических УВ (бензола, толуола, ксилолов). Другой недостаток сульфидированных катализаторов – их быстрая дезактивация коксом [106, 107]. Установлено, что увеличение концентрации воды в реакционной среде снижает скорости образования как продуктов гидрирования, так и деоксигенации [108], что особенно характерно для сульфидной формы катализатора  $Ni-Mo/\gamma-Al_2O_3$  [109]. Учитывая изложенное, можно утверждать, что сульфидированные катализаторы не являются оптимальными для процесса ГДО бионефти.

Применение катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Zn, Cu, Fe, Co, Mo, W), в т.ч. биметаллических систем (Ni–Mo, Ni–Cu, Co–Mo, Ni–Fe), в ГДО лигноцеллюлозного сырья изучено в работах [110, 111]. Среди них наиболее распространены никелевые катализаторы, активные в реакциях гидрирования ароматического кольца с высоким выходом циклоалканов [112] и гидрогенолиза С–О-связей в спиртах, а также простых и сложных эфирах [113].

На рис. 8 показан предполагаемый механизм реакции ГДО фенола на катализаторе  $Ni/ZrO_2$ . На первой стадии происходит гетеролитическая диссоциация связи О–Н в молекуле фенола, сопровождающаяся образованием реакционноспособного феноксид-иона  $C_6H_5O^-$  [115, 116]. Одновременно протекает гидрирование ароматического кольца за счет адсорбированного водорода на поверхности наночастиц никеля [117]. В случае фенола гидрирование идет через стадию образования циклогексанона, который быстро превращается в циклогексанол и практически отсутствует в продуктах реакции (максимальный выход циклогексанона –

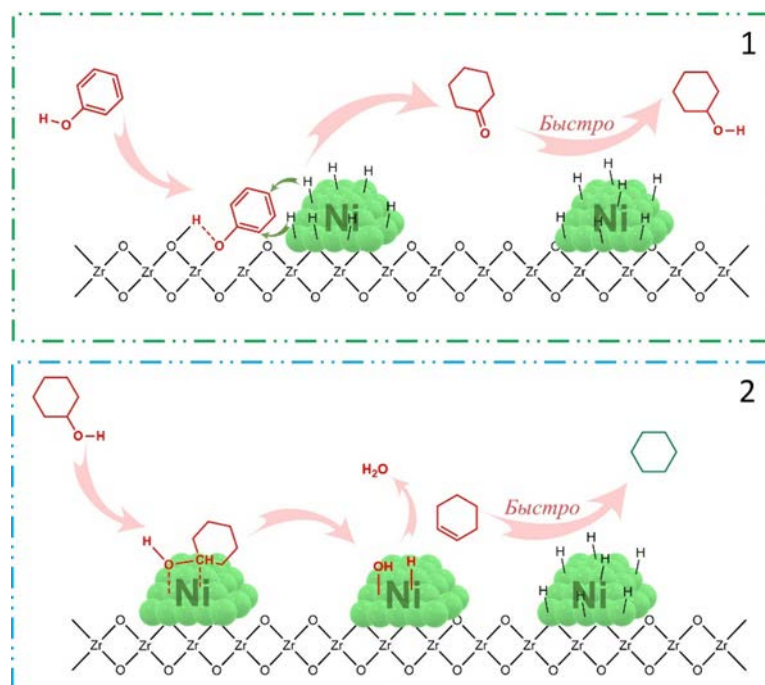


Рис. 8. Предполагаемый механизм реакции ГДО фенола на катализаторе Ni/ZrO<sub>2</sub> [114].

1.7 мас. % [114]). Стадия дезоксигенирования происходит в результате гидрогенолиза, протекающего непосредственно на поверхности металлического никеля. В результате образуется циклогексен, который быстро гидрируется до конечного продукта ГДО – циклогексана.

В данном случае электрофильность металлического никеля ниже, чем у других металлов, таких как молибден или вольфрам, что приводит к меньшей способности адсорбировать кислородсодержащие группы. Поэтому введение в состав катализатора дополнительных электрофильных компонентов, таких как Cu, Mo, W, Co, Fe, позволяет повысить электрофильность атомов никеля за счет снижения его электронной плотности [118, 119]. При этом наиболее эффективны биметаллические каталитические системы Cu–Ni. Дело в том, что согласно зонной теории, металлы IV группы, такие как медь, имеют полностью заполненный *d*-подуровень, а металлы VIII группы, такие как никель, имеют свободную *d*-орбиталь. Замещение атомов никеля на медь в кристаллической решетке приводит к увеличению степени заполнения орбиталей, что приводит к снижению концентрации адсорбированного водорода и увеличению селективности

процесса ГДО [120, 121]. Q. Guo и др. [122] установили, что замещение 40 мас. % Ni на Cu обеспечивает максимальную эффективность при ГДО бионефти, полученной при пиролизе; однако, дальнейшее увеличение содержания меди приводит к недостатку адсорбированного водорода и снижению активности катализатора.

Каталитические системы Ni–Mo, нанесенные на кислотные носители, также рассматриваются как эффективные биметаллические катализаторы ГДО [110]. Сплавы Ni–Mo отличаются повышенной термической стабильностью и устойчивостью к воздействию кислотных компонентов, что позволяет использовать эти каталитические системы для ГДО лигноцеллюлозной бионефти, характеризующейся повышенной кислотностью (pH 4–5) [123]. При умеренных температурах (300–400°C) Ni–Mo-катализаторы проявляют высокую селективность (до 90%) по насыщенным УВ, а при повышенных температурах (>400°C) преобладает гидрогенолиз связи C–O с сохранением ароматического кольца [124].

Стабильность Ni-содержащих катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти

является главной проблемой, ограничивающей их широкое применение. Основные причины дезактивации Ni-содержащих катализаторов – коксование, отравление каталитическими ядами, спекание и выщелачивание активной фазы.

Коксообразование обычно связывается с кислотной природой носителя катализатора ГДО, например в работе [125] в процессе ГДО изо- и дигидроэвгенола на катализаторе Fe–Ni/H-β при 300°C за 1 ч происходило снижение конверсии в 4 и 2.3 раза, соответственно, причем 18% кокса на 99% закрывали поверхность катализатора. Образование кокса и его предшественников (бифенила, антрацена и фенантрена) также наблюдается при повышенной температуре (410°C) в процессе ГДО анизол на катализаторе с инертным носителем – Ni–Mo/SiO<sub>2</sub> [126].

Кроме этого, отравление активных центров катализаторов может протекать за счет адсорбции на их поверхности т. наз. каталитических ядов. При ГДО лигноцеллюлозной бионефти каталитическими ядами могут быть исходные реагенты, промежуточные продукты и примеси. Например, вода, образующаяся в процессе ГДО, имеет склонность к конкуренции в адсорбции с компонентами сырья на активных центрах катализатора. Показано, что при ГДО анизол на NiP/SiO<sub>2</sub> и NiMoP/SiO<sub>2</sub>, вода приводит к окислению NiP до оксида никеля, который менее активен, чем фосфид [127].

Важной проблемой является также склонность к спеканию активной фазы Ni-содержащих катализаторов, усиливающаяся с ростом температуры. Argyle M. и др. [128] установили, что при ГДО *o*-крезола на катализаторе Ni/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходило спекание никеля с укрупнением кристаллитов от 3.8 до 36 нм.

Известно, что в процессе ГДО лигноцеллюлозной бионефти возможно еще и выщелачивание активной фазы Ni-содержащих катализаторов. В работе Zhao C. и др. [129] в процессе ГДО фенола обнаружено выщелачивание никеля в катализаторе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZSM-5 при температуре 200°C и давлении водорода 5 МПа, что привело к снижению селективности по УВ с 70 до 25%. Dickinson J. и др. наблюдали выщелачивание алюминия, наряду с ростом кристаллитов никеля в катализаторе Ni/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводило к сильному снижению активности и степени деоксигенации в ходе ГДО *o*-крезола [130].

Катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Rh, Ru и Ir, проявляют высокую активность в ГДО лигноцеллюлозного сырья [131–133]. В отличие от традиционных сульфидированных систем, для этих катализаторов не требуются сульфидирующие агенты; при этом возможна реализация жидкофазного процесса в более мягких условиях [134]. Каталитические системы на основе благородных металлов отличаются также повышенной дисперсностью активной фазы и стабильностью к выщелачиванию кислотными компонентами бионефти [135]. Все вышеперечисленные факторы, влияющие на стабильность катализаторов ГДО, также применимы к системам на основе благородных металлов, однако они проявляют большую устойчивость и активность в условиях данного процесса.

J. Wildschut и др. сравнили активность сульфидированных NiMo- и CoMo-катализаторов с системами на основе благородных металлов – Pt/C, Pd/C, Ru/C, Ru/TiO<sub>2</sub> и Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях: 350°C, 20 МПа, 4 ч [136]. Выход жидких органических продуктов варьировался от 25 до 67 мас. % и был максимальным в присутствии Ru/TiO<sub>2</sub>. Содержание кислорода было максимальным (11 мас. %) для сульфидированного NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора и минимальным (6 мас. %) для системы Ru/C. Последний был более привлекательным, поскольку при использовании Ru/C достигался минимальный выход продуктов газификации (6 мас. %). К сожалению, общий недостаток всех каталитических систем на основе благородных металлов – их высокая стоимость.

Среди катализаторов на основе благородных металлов наиболее часто используются моно- и биметаллические системы, в состав которых входит палладий и платина [137–139], обладающие высокой гидрирующей активностью. ГДО фенольных компонентов бионефти на металлах группы платины протекает преимущественно по пути насыщения ароматического кольца и гидрогенолиза связей C–O. Применение кислотных носителей, таких как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликаты или цеолиты, позволяет получать бифункциональный катализатор, проявляющий высокую активность в реакциях деоксигенации [140].

В процессе ГДО лигноцеллюлозного сырья часто используются катализаторы на основе пал-

ладия, которые активируют прямое гидрирование ароматического или фуранового кольца, предшествующее разрыву связи C–O [141–144]. Такой маршрут ГДО объясняется не только высокой гидрирующей способностью, но и более сильным взаимодействием палладия с ароматическим кольцом, чем с группами C–O и C=O [145]. A.R. Ardiyanti и др. обнаружили, что катализатор Pd/ZrO<sub>2</sub> проявляет большую активность в ГДО бионефти чем Pt/ZrO<sub>2</sub> [146]. Однако, Pd-содержащие системы в большей степени подвержены дезактивации в результате закоксовывания, чем аналоги на основе платины [147]. Для получения ароматических углеводородов в процессе ГДО эффективными являются биметаллические Pd–Fe катализаторы, осуществляющие гидрогенолиз связи C–O, не затрагивая ароматическое кольцо [131].

Нанесенные катализаторы на основе рутения также проявляют высокую активность в ГДО модельных соединений лигноцеллюлозной бионефти [114, 147–149]. Сопоставление активности каталитических систем на основе Pt, Pd и Ru при ГДО фенола показало, что образцы на основе рутения являются наиболее активными [114]. Е.А. Ролдугина и др. исследовали активность Ru-катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (10) в ГДО гваякола в диапазоне температур 200–300°C [148]. Было установлено, что повышение температуры способствует более полному превращению гваякола с увеличением выхода ароматических соединений. При повышении температуры ГДО до 300°C в продуктах реакции появляются такие соединения, как пирокатехин, фенол и крезол.

Поскольку ГДО базируется на использовании бифункциональных катализаторов, важную роль в удалении кислорода играет носитель [150]. Наиболее перспективными являются алюмосиликатные материалы, обладающие кислотными центрами КЦБ и КЦЛ, такие как цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11), материалы из мезопористого оксида кремния (SBA-15, MCM-41, HMS), оксид алюминия и т.д. [12, 102, 140, 150–153]. Важное значение для понимания химии и закономерностей ГДО на бифункциональных катализаторах имеют кинетические исследования модельных компонентов бионефти [154–156]. Наиболее детальный анализ кинетики выполнен в работе А. Vjelić с соавт., в которой на примере ГДО эвгенола изучены физико-химичес-

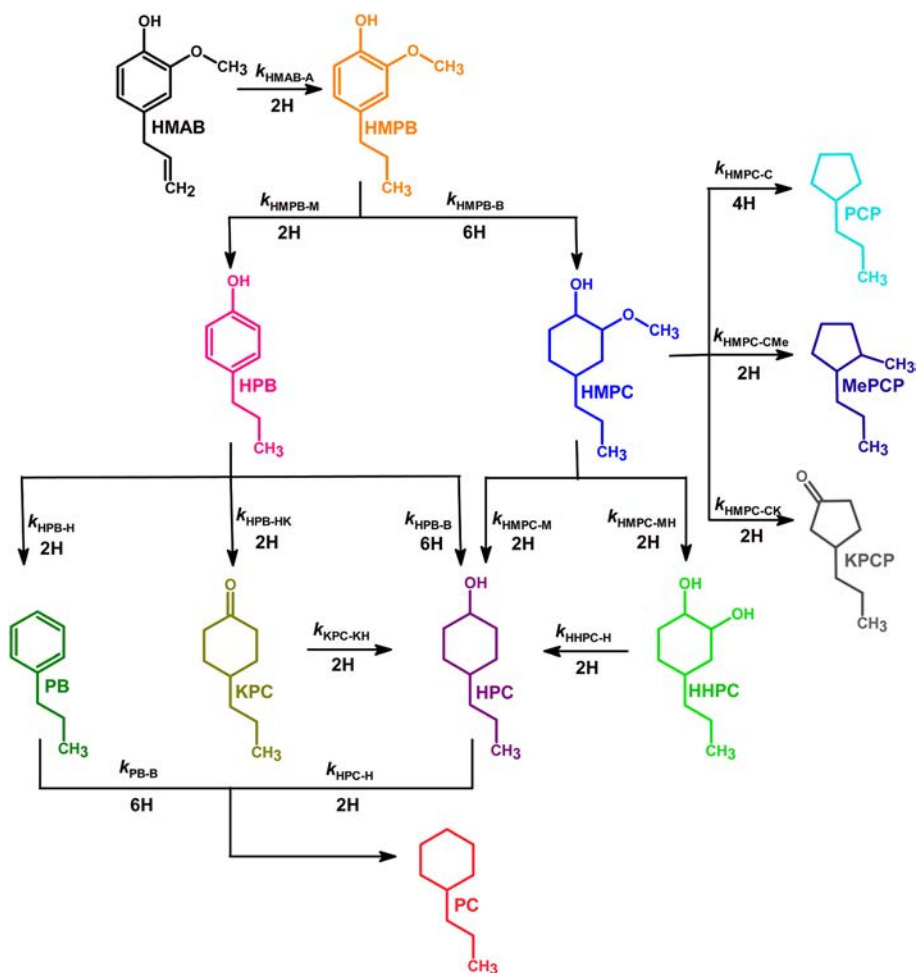
кие и каталитические свойства Pt/C, Pd/C, Rh/C, Ru/C, Ni/C и Cu/C, приведена схема превращений эвгенола (рис. 9), включающая 11 стадий.

Охарактеризована кинетика всех стадий с расчетом величины констант скоростей и энергий активации. Показано, что гидрирование ароматического кольца протекает в 3, 11, 32, 10 и 6 раз быстрее, чем гидрогенолиз C–O-связи, на Ru, Pt, Pd, Rh и Ni соответственно. Установлено, что метокси- и гидроксигруппы легче отщепляются от ароматических соединений, чем от нефтяных. Найдено, что из исследованных систем Ru/C является наиболее эффективным катализатором превращения эвгенола в углеводороды, благодаря наилучшему балансу активности в реакциях гидрирования ароматического кольца и гидрогенолиза C–O-связи.

Удаление кислорода может протекать не только благодаря гидрогенолизу, но и за счет процессов протонирования на кислотных центрах. Кислотные свойства носителя играют существенную роль в распределении продуктов за счет активации процессов дегидратации, гидрирования, изомеризации и частично крекинга кислородсодержащего сырья [157]. Не менее важным свойством носителей является наличие развитой системы пор и каналов, облегчающей диффузию реагентов к активным центрам. Поэтому далее мы рассмотрим влияние природы и свойств микро-мезопористых алюмосиликатных носителей на эффективность превращения кислородсодержащих соединений бионефти.

**Микро-мезопористые алюмосиликатные носители катализаторов ГДО бионефти: свойства и перспективы (зависимость свойств катализаторов от кислотных характеристик, размера, геометрии пор и каналов носителя)**

Как известно, процессы деоксигенации ускоряются кислотными катализаторами, такими как цеолиты и алюмосиликаты [158–160]. Поэтому при разработке процесса ГДО бионефти используют бифункциональные катализаторы, включающие гидрирующие и кислотные центры. Активность и селективность таких катализаторов во многом определяются структурой и кислотностью используемых носителей, в качестве которых чаще всего используют цеолиты.



**Рис. 9.** Схема превращений эвгенола в условиях ГДО на катализаторах Pt/, Pd/, Rh/, Ru/, Ni/ и Cu/C. Условные обозначения: HMAV – эвгенол, HMPB – 2-метокси-4-пропилфенол, HPB – 4-пропилфенол, HMPC – 2-метокси-4-пропилциклогексанол, PCP – пропилциклопентан, MePCP – 1-метил-3-пропилциклопентан, KPCP – 3-пропилциклопентанон, PB – пропилбензол, KPC – 4-пропилциклогексанон, HPC – 4-пропилциклогексанол, HHPC – 4-пропилциклогександиол-1,2, PC – пропилциклогексан.

Как было сказано выше, гидрирование кислородсодержащих соединений в процессе ГДО протекает на активных центрах металлов, носитель же выполняет кислотные функции, определяющие степень деоксигенации и закономерности формирования активной металлической фазы.

Наибольшую активность в гидрооблагораживании компонентов бионефти проявляют катализаторы на основе цеолита ZSM-5, характеризующиеся высокой кислотностью и гидротермальной стабильностью [150, 161, 162]. Так, в работе [163] обнаружено, что циклоалканы с высоким выходом (до 99%) могут быть получены при ГДО замещенных фенолов при относительно низкой температу-

ре (383 K) и давлении  $H_2$  0.1 МПа с использованием катализатора Pt/ZSM-5 и неполярного растворителя. Однако эта каталитическая система обладает низкой стабильностью и теряет активность после двух циклов.

В работе W. Song с соавт. [164] изучена активность 20% Ni/ZSM-5 катализатора в ГДО смеси замещенных фенолов и гваякола. Обнаружено, что ключевую роль в гидрировании ароматических соединений играют наночастицы металлического никеля, тогда как гидролиз и дегидратация протекают на кислотных центрах носителя. Выход циклоалканов при 523 K,  $P_{H_2}$  = 5 МПа составляет 73–92%, ароматических соединений и метанола до 15%; при

этом количество побочных продуктов не превышает 18%.

В то же время, высокая концентрация кислотных центров в цеолите ZSM-5 может привести к активному протеканию реакций крекинга, за счет чего снижается селективность по целевым продуктам процесса и ускоряется коксование катализатора [165]. В работах [84, 166] при ГДО фенола и гваякола в присутствии катализатора на основе ZSM-5 было установлено, что повышенная кислотность цеолитного носителя способствует интенсивному образованию кокса с быстрой дезактивацией вследствие адсорбции фенольных соединений на кислотных центрах и последующего блокирования микропор катализатора.

Кислотность цеолитов можно варьировать за счет изменения соотношения Si/Al (модуля) в процессе синтеза или путем травления, причем с увеличением модуля концентрация кислотных центров снижается, что замедляет реакции крекинга и изомеризации [167]. Изменение количества и соотношения кислотных центров в Pt-катализаторах на основе SAPO-11 и ZSM-22 влияет на их селективность в ГДО бионефти, что указывает на необходимость соблюдения баланса между указанными центрами [168]. В работе [169] Н. Shafaghat с соавт. изучали влияние добавки цеолитов ZSM-5 и Y с различным соотношением Si/Al на каталитическую активность и селективность катализатора Pd/C в ГДО фенола, *о*-крезола и гваякола. Добавка ZSM-5 (Si/Al = 80) к катализатору Pd/C повышала конверсию фенола (от 48 до 97%), в то время как добавка ZSM-5 с модулем 30 на величину конверсии фенола не влияла.

Кроме соблюдения баланса между кислотными центрами, при ГДО компонентов бионефти важным фактором является микропористая структура цеолитов. Основным недостатком микропористых материалов – диффузионные ограничения, возникающие при сорбции/десорбции молекул субстрата/продукта, кинетический диаметр которых превышает диаметр пор носителя, что приводит к затруднению доступа молекул к активным центрам катализатора и снижению конверсии сырья [170]. Из литературы известно, что при использовании широкопористых цеолитов Pt/Y и Ni/Beta в ГДО фенолов для молекул гваякола обеспечивается доступность активных металлических центров и проявляет-

ся более высокая активность, чем у Pt/мезо-MFI [171] и Ni/ZSM-5 [172]. Пониженная активность объясняется диффузионными затруднениями для молекул гваякола внутри микропористого цеолита ZSM-5 [150]. По сравнению с катализатором на основе ZSM-5, Ru/мезо-MFI проявлял превосходную активность и селективность по насыщенным УВ, благодаря доступности кислотных центров в крупных порах мезо-MFI [173]. Аналогичный эффект отмечен при использовании мезо-MFI для Ni- [174] и Pt-катализаторов [175].

В связи с изложенным, очевидна перспективность применения мезопористых материалов таких, как MCM-41, SBA-15, HMS и т.д. в ГДО кислородсодержащих компонентов бионефти [98, 148, 176]. Эти материалы на основе оксида кремния характеризуются высокой удельной площадью поверхности (~1000 м<sup>2</sup>/г), узким распределением пор по размерам с максимумом в области мезопор (2–10 нм), что в совокупности обеспечивает высокую дисперсность и доступность металлических и кислотных центров для молекул сырья [177, 178]. Например, дисперсность частиц Rh, нанесенного на MCM-41, была выше, чем для Rh, нанесенного на цеолиты [179]. В случае цеолитных катализаторов диаметр микропор оказался недостаточным для введения наночастиц родия, в отличие от мезопор оксида кремния типа MCM-41, в которых возможно осаждение частиц металла. Кроме того, упорядоченная система гексагональных мезопор (*d* = 2.7 нм) в MCM-41 обеспечивает большую скорость массопереноса, чем в образцах сравнения на основе цеолитов.

Однако материалы типа MCM-41 обладают низкой кислотностью (0.06–0.12 ммоль/г) и поэтому не обеспечивают высокую степень деоксигенации лигноцеллюлозного сырья [180]. В таком случае эффективным способом повышения кислотности носителей катализаторов является промотирование металлами, такими как Al, Ti, Nb, Zr, Ce, V, Cr [98, 181, 182]. Установлено, что введение Ti в мезопористый оксид кремния значительно увеличивает концентрацию кислотных центров, от 0.119 для MCM-41 до 5.573 ммоль/г для Ti-MCM-41 [98]. Такое же промотирование титаном привело к существенному росту активности и селективности катализатора Cu–Ni/Ti-MCM-41, на котором конверсия гваякола достигла 91.5% при селективности по

**Таблица 6.** ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии катализаторов на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41

| Катализатор     | $T, ^\circ\text{C}$ | $P(\text{H}_2),$<br>атм | Сырье      | Конверсия,<br>% | Основные продукты (в порядке<br>уменьшения выхода) | Источник |
|-----------------|---------------------|-------------------------|------------|-----------------|----------------------------------------------------|----------|
| Fe/MCM-41       | 350                 | 1                       | Гваякол    | 3.6             | Бензол, толуол                                     | [186]    |
| Ru/MCM-41       | 130                 | 60                      | Анизол     | 70.0            | Толуол, метоксициклогексен                         | [187]    |
| Pd/MCM-41       | 130                 | 60                      | Бензофенон | 74.0            | Дифенилметан, бензгидрол                           | [188]    |
| Cu–Ni/MCM-41    | 260                 | 100                     | Гваякол    | 37.0            | Циклогексан, циклогексанол                         | [98]     |
| Cu–Ni/Ti-MCM-41 | 260                 | 100                     | Гваякол    | 91.5            | Циклогексанол, толуол                              | [98]     |
| Ni/Al-MCM-41    | 400                 | 1                       | Гваякол    | 95.0            | Метан, фенол                                       | [102]    |
| Ni/MCM-41       | 280                 | 48                      | Анизол     | 39.0            | Циклогексан                                        | [184]    |

циклогексану 50%, по сравнению с катализатором без титана (Cu–Ni/MCM-41), где конверсия и селективность составляли 37 и 10.5% соответственно.

Введение алюминия в состав кристаллической решетки носителей – один из наиболее распространенных способов повышения кислотности материалов на основе мезопористого оксида кремния [102, 183, 184]. Так, Н. Taghvaei с соавт. исследовали ГДО анизола на катализаторе Ni/Al-MCM-41 с различным модулем (10, 20, 40 и 60) [185]. Все катализаторы показали высокую активность и селективность, причем основными продуктами реакции были фенол и бензол. Максимальная конверсия анизола (64.2%) была достигнута при использовании носителя с наибольшей кислотностью (модуль 20). В более жестких условиях степень превращения анизола при ГДО на катализаторах Ni/Al-MCM-41 возрастала до 97%, причем основным продуктом являлся циклогексан (выход 95%), что свидетельствует о высокой деоксигенирующей способности каталитических систем на основе мезопористого оксида кремния с включением алюминия. При дальнейшем увеличении содержания алюминия ( $\text{Si}/\text{Al} < 10$ ) площадь поверхности и диаметр пор носителя уменьшались, что приводило к снижению активности катализатора в процессе ГДО.

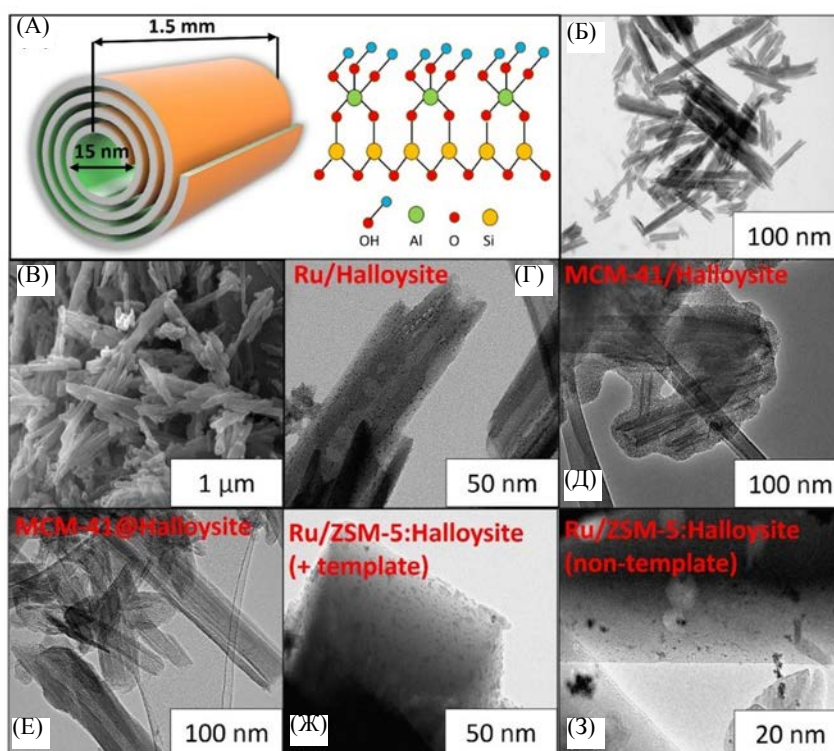
В табл. 6 систематизирована информация о влиянии различных параметров процесса ГДО с использованием катализаторов на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41 на степень превращения сырья и распределение продуктов ГДО.

Таким образом, использование мезопористого оксида кремния типа MCM-41 в качестве носителя катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти представляется крайне перспективным, благодаря его высокой площади поверхности, наличию системы упорядоченных мезопор и регулируемой кислотности. Основным недостатком современных мезопористых оксидов кремния – их низкая термическая стабильность (600–700°C) и механическая прочность (190–220 МПа), что ограничивает их применение в высокотемпературной гидропереработке [189]. Решением данной проблемы может быть армирование мезопористого оксида кремния прочными материалами, например минералом галлуазит [190], применение которого в катализе, в частности в ГДО лигноцеллюлозной бионефти, обладает большим потенциалом [191].

#### Галлуазитные нанотрубки: уникальные свойства и перспективы

В последние годы все чаще в виде алюмосиликатных нанотрубок применяют галлуазит, как в синтезе индивидуальных носителей [192, 193], так и в качестве прекурсора синтеза мезопористых молекулярных сит [194, 195]. Галлуазит – алюмосиликат группы каолина с химической формулой  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2$ ), образованный за счет свертки алюмосиликатных слоев в полую трубку [196]. Размеры трубок и микроструктура минерала показаны на рис. 10А–В.

Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) активно применяются в составе катализаторов различных нефтехимических процессов, таких как изомериза-



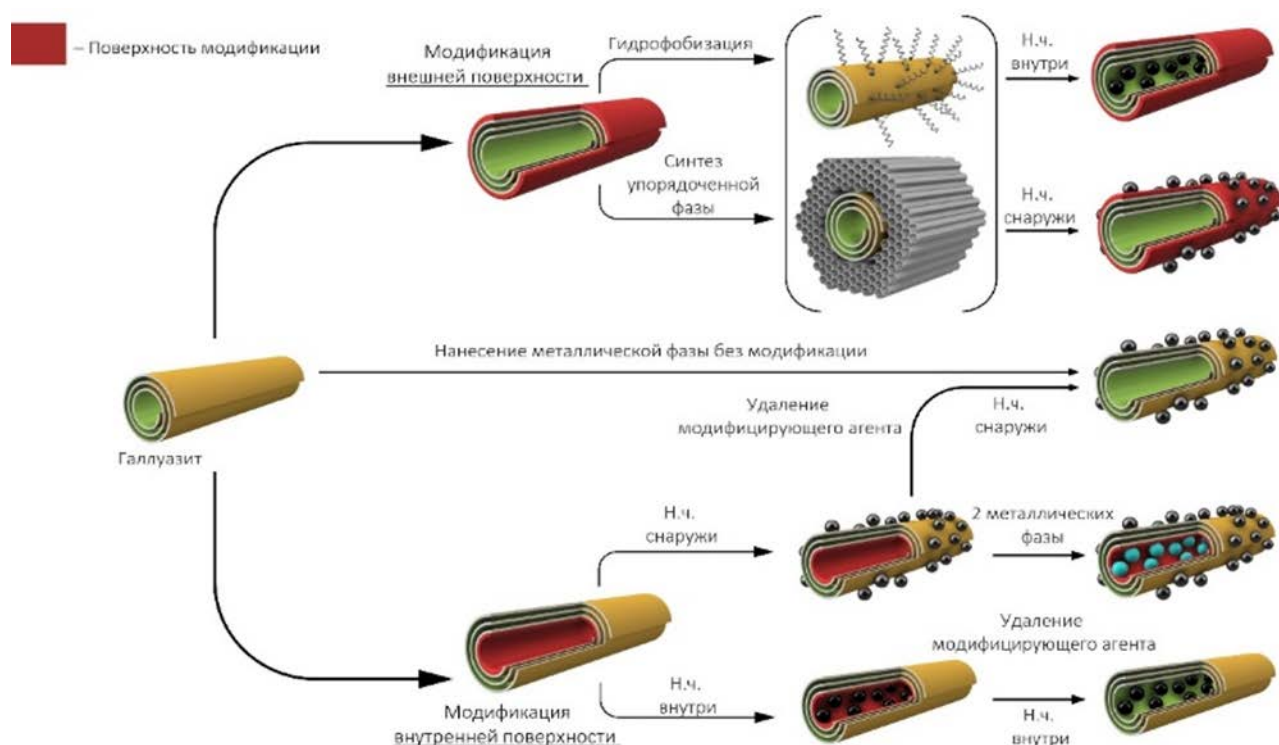
**Рис. 10.** Алюмосиликатные нанотрубки галлузита и их микрофотографии: А – морфология и структура галлузита; Б – ПЭМ галлузита, В – СЭМ галлузита; Г – ПЭМ катализатора Ru/галлузит; Д – ПЭМ композитного материала MCM-41/галлузит с локализацией мезопористого оксида кремния снаружи нанотрубок; Е – ПЭМ композитного материала MCM-41@галлузит с локализацией мезопористого оксида кремния внутри нанотрубок; Ж – ПЭМ катализатора Ru/ZSM-5:галлузит, синтезированного с темплатом; З – ПЭМ катализатора Ru/ZSM-5:галлузит, синтезированного без темплата.

ция бензиновой фракции  $C_8$  [197], селективное гидрирование бензола в составе бензина риформинга [194], гидроформилирования алкенов [198], в процессе Фишера–Тропша [199], при гидрообессеривании бензиновой и дизельной фракций [200, 201] и т.д. В работе [202], в которой исследовано влияние кислотного деалюминирования нанотрубок галлузита на активность Ru-катализаторов, показано использование галлузита в качестве носителя катализатора ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Деалюминированный галлузит характеризуется высокой удельной площадью поверхности ( $154 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и умеренной кислотностью ( $\sim 0.34 \text{ ммоль/г}$ ). Рутенийсодержащий катализатор на основе деалюминированного галлузита обладает повышенной активностью ( $\text{TOF} = 211 \text{ ч}^{-1}$ ) и селективностью по циклогексану (15%) в жидкофазной ГДО гваякола по сравнению с катализатором на основе немодифицированных

нанотрубок. В работе [203] описаны катализаторы Co/ГНТ, обладающие активностью в реакциях гидрирования алкенов, моно- и полиненасыщенных жирных кислот и эфиров  $C_{18}$ . Кроме того, на основе галлузита разработан бифункциональный катализатор деполимеризации целлюлозы до 5-гидроксиметилфурана [204].

Галлузит является отличным носителем для активной металлической фазы, отличающейся высокой дисперсностью (1.5–5 нм) и локализованной преимущественно на внешней поверхности нанотрубок (рис. 10Г). Такие каталитические системы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов  $C_6$ – $C_8$  и фенола [205–208].

Путем модификации поверхности галлузита с помощью органосилановых ПАВ были разработаны каталитические системы, проявляющие вы-



**Рис. 11.** Ключевые стратегии и направления по модификации нанотрубок галлуазита и синтезу иерархических материалов на его основе [192]. Н.ч. — обозначение наночастиц.

сокую активность и стабильность в присутствии агрессивных сред (например, фенольной воды) [209]. В рамках такого подхода активную металлическую фазу формируют преимущественно во внутренней полости нанотрубок; при этом катализатор проявляет гидрофобные свойства и концентрируется в углеводородной среде. Таким образом удается увеличить производительность катализатора до TON 50 и выше.

Перспективным является направление по созданию композитных носителей на основе нанотрубок галлуазита (рис. 10Г–З). Например, ГНТ можно использовать для синтеза композитных материалов типа MCM-41/галлуазит или MCM-41@галлуазит, в которых MCM-41 локализован на поверхности нанотрубок или внутри них (рис. 10Д и Е) [190, 210]. Такой подход позволяет создать носители с развитой поверхностью ( $S_{\text{БЭТ}}$  400–600 м<sup>2</sup>/г) и активной фазой, иммобилизованной в развитую систему гексагональных каналов MCM-41. Галлуазит в такой системе создает вторичные сквозные каналы, обеспечивающие интенсивный транспорт

молекул внутри пор, что позволяет увеличить количество активных центров в десятки раз.

Галлуазит также применяется для модификации цеолитсодержащих катализаторов. Как отмечено выше, микропористость и высокая кислотность цеолитсодержащих систем ограничивают их применение в ГДО лигноцеллюлозного сырья. Указанные недостатки устранены в принципиально новом и уникальном по своим свойствам микро-мезопористом материале, синтезированном путем введения мезопористого компонента в процессе гидротермального синтеза цеолита типа ZSM-5 из галлуазита как с темплатом, так и без него (рис. 10Ж, З) [195]. Синтезированный цеолит имеет мезопоры (5–6 нм) и характеризуется относительно высоким содержанием (0.413 ммоль/г) сильных КЦБ (согласно десорбции аммиака в области 350–500°C), которые ответственны за деоксигенацию кислородсодержащих соединений [211].

На рис. 11 обобщены в виде одной схемы наиболее интересные направления модификации поверхности галлуазита, а также способы создания

новых композитных иерархических материалов на его основе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка процесса каталитической ГДО лигноцеллюлозной бионефти имеет огромное значение как с экономической, так и с экологической точки зрения. Вовлечение возобновляемого органического сырья в технологическую цепочку позволит существенно диверсифицировать текущий топливный ассортимент, а также производить продукты с высокой добавленной стоимостью. Одной из основных проблем, ограничивающих наращивание технологических мощностей процесса ГДО лигноцеллюлозной бионефти, является отсутствие активных катализаторов, устойчивых к спеканию под действием высоких температур, выщелачиванию кислотными компонентами бионефти, а также дезактивации в присутствии воды.

Следует отметить, что поскольку целлюлозные и лигнинные компоненты лигноцеллюлозного сырья существенно различаются по содержанию водорода и кислорода, представляется целесообразным предварительное разделение указанных компонентов с последующей переработкой в топливном и нефтехимическом направлении. Очевидно, что такие варианты переработки необходимо осуществлять в различных условиях по температуре, соотношению водород/сырье и вода/сырье, и в присутствии разнотипных катализаторов. Поэтому разработка высокоэффективных катализаторов является одной из наиболее актуальных задач для нефтепереработки и нефтехимии в этой области.

К сожалению, текущий уровень исследований в данной тематике находится на этапе лабораторных испытаний и проверки концепций. Однако, высокий интерес со стороны большого числа научных коллективов и корпоративных центров по всему миру говорит о том, что современная нефтепереработка уже сегодня нуждается в создании принципиально новых катализаторов, активных и устойчивых в системах по переработке и преобразованию лигноцеллюлозного сырья.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 23-29-00589, <https://rscf.ru/project/23-29-00589/>).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Засыпалов Глеб Олегович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9712-3717>

Климовский Владимир Алексеевич, техник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3197-3003>

Абрамов Егор Сергеевич, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-8404-1581>

Бриндукова Екатерина Евгеньевна, к.с.-х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2294-5967>

Стыценко Валентин Дмитриевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8782-2098>

Глотов Александр Павлович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акинфиев В.К.* Соглашение ОПЕК+. Анализ последствий для России // Энергетическая политика. 2020. Т. 1. С. 143.
2. *Макаров А.А., Митрова Т.А., Кулагин В.А.* Прогноз развития энергетики и России 2019. Московская школа управления СКОЛКОВО, 2019. 210 с.
3. *Топольюк Ю.А., Нехаев А.И., Засыпалов Г.О.* Гидродеоксигенация сырья растительного происхождения // Нефтегазохимия. 2021. Т. 1–2. С. 22–27. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2021-1-2-22-28> [*Topolyuk Y.A., Nekhaev A.I., Zasyalov G.O.* Hydrodeoxygenation of plant origin raw materials // Oil & Gas Chemistry. 2021. № 2. P. 22–28].
4. *Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A.* Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals // Chemical Society Reviews. 2012. V. 41. № 24. P. 8075. <https://doi.org/10.1039/C2CS35188A>
5. *Yan L., Yao Q., Fu Y.* Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals // Green Chemistry. 2017. V. 19. № 23. P. 5527–5547. <https://doi.org/10.1039/C7GC02503C>
6. *Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., De Vos D., Maximov A.* The *in-situ* formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO

- of lignin-derived fractions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. V. 334. P. 122861. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122861>
7. Martone P.T., Estevez J.M., Lu F., Ruel K., Denny M.W., Somerville C., Ralph J. Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture // *Current Biology*. 2009. V. 19. № 2. P. 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2008.12.031>
  8. Рахманкулов Д.Л., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы // *Башкирский химический журнал*. 2008. V. 15. № 2. P. 36–52.
  9. Long J., Shu R., Yuan Z., Wang T., Xu Y., Zhang X., Zhang Q., Ma L. Efficient valorization of lignin depolymerization products in the presence of  $Ni_xMg_{1-x}O$  // *Applied Energy*. 2015. V. 157. P. 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.011>
  10. Kay Lup A.N., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. V. 56. P. 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.049>
  11. de Miguel Mercader F., Groeneveld M.J., Kersten S.R.A., Way N.W.J., Schaverien C.J., Hogenboom J.A. Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 96. № 1–2. P. 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.033>
  12. Zhao C., Lercher J.A. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to cycloalkanes on Pd/C and HZSM-5 catalysts // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 1. P. 64–68. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100273>
  13. Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., De Clercq R., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B.F. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass // *Chemical Society Reviews*. 2016. V. 45. № 3. P. 584–611. <https://doi.org/10.1039/C5CS00859J>
  14. Zhu X., Mallinson R.G., Resasco D.E. Role of transalkylation reactions in the conversion of anisole over HZSM-5 // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 379. № 1–2. P. 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.018>
  15. Shafiee S., Topal E. When will fossil fuel reserves be diminished? // *Energy Policy*. 2009. V. 37. № 1. P. 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>
  16. Naik S.N., Goud V. V., Rout P.K., Dalai A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review // *Renewable and sustainable energy reviews*. 2010. V. 14. № 2. P. 578–597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
  17. Mittelbach M. Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2015. V. 117. № 11. P. 1832–1846. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500125>
  18. Sun Y., Li C., Li Q., Zhang S., Xu L., Gholizadeh M., Hu X. Pyrolysis of flaxseed residue: Exploration of characteristics of the biochar and bio-oil products // *Journal of the Energy Institute*. 2021. V. 97. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.020>
  19. Vieira F.R., Romero Luna C.M., Arce G.L.A.F., Ávila I. Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk // *Biomass and Bioenergy*. 2020. V. 132. P. 105412. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105412>
  20. Tsarpali M., Arora N., Kuhn J.N., Philippidis G.P. Lipid-extracted algae as a source of biomaterials for algae biorefineries // *Algal Research*. 2021. V. 57. P. 102354. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102354>
  21. Bechara R., Gomez A., Saint-Antonin V., Schweitzer J.-M., Maréchal F., Ensinas A. Review of design works for the conversion of sugarcane to first and second-generation ethanol and electricity // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 91. P. 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.020>
  22. Tao J., Yu S., Wu T. Review of China's bioethanol development and a case study of fuel supply, demand and distribution of bioethanol expansion by national application of E10 // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. № 9. P. 3810–3829. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.039>
  23. Norkobilov A., Gorri D., Ortiz I. Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl *tert*-butyl ether // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017. V. 92. № 6. P. 1167–1177. <https://doi.org/10.1002/jctb.5186>
  24. Ayodele B.V., Alsaffar M.A., Mustapa S.I. An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks // *J. of Cleaner Production*. 2020. V. 245. P. 118857. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118857>
  25. Tokgoz S. The food-fuel-fiber debate // *Biofuels, Bioenergy and Food Security*. Elsevier, 2019. P. 79–99.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803954-0.00005-X>
26. Mueller S.A., Anderson J.E., Wallington T.J. Impact of biofuel production and other supply and demand factors on food price increases in 2008 // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. № 5. P. 1623–1632. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.030>
  27. Katada N., Iseki Y., Shichi A., Fujita N., Ishino I., Osaka K., Torikai T., Niwa M. Production of ethanol by vapor phase hydration of ethene over tungsta monolayer catalyst loaded on titania // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 349. № 1–2. P. 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.005>
  28. Hoseini S.S., Najafi G., Ghobadian B., Mamat R., Ebadi M.T., Yusaf T. *Ailanthus altissima* (tree of heaven) seed oil: Characterisation and optimisation of ultrasonication-assisted biodiesel production // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.094>
  29. Васил П.Г. Стратегическая Программа Исследований-2021. М.: Технологическая Платформа «БИОЭНЕРГЕТИКА», 2021. V. 6. 217 с.
  30. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels: ASTM D6751-20a. 2023.
  31. Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 1. P. 143–169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
  32. Haryanto A., Hidayat W., Hasanudin U., Iryani D.A., Kim S., Lee S., Yoo J. Valorization of Indonesian wood wastes through pyrolysis: A review // *Energies*. 2021. V. 14. № 5. P. 1407. <https://doi.org/10.3390/en14051407>
  33. Datta A., Hossain A., Roy S. An overview on biofuels and their advantages and disadvantages // *Asian Journal of Chemistry*. 2019. V. 31. № 8. P. 1851–1858. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.22098>
  34. Madhu P., Kanagasabapathy H., Neethi Manickam I. Cotton shell utilization as a source of biomass energy for bio-oil by flash pyrolysis on electrically heated fluidized bed reactor // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2016. V. 18. № 1. P. 146–155. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0318-y>
  35. Ighalo J.O., Iwuchukwu F.U., Eyankware O.E., Iwuozor K.O., Olotu K., Bright O.C., Igwegbe C.A. Flash pyrolysis of biomass: A review of recent advances // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2022. V. 24. № 8. P. 2349–2363. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02339-5>
  36. Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Conversion and Management*. 2007. V. 48. № 1. P. 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
  37. Pourzolfaghar H., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. V. 133. P. 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.013>
  38. Li Y., Zhang C., Liu Y., Tang S., Chen G., Zhang R., Tang X. Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2017. V. 189. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.047>
  39. Aburto J., Amezcua-Allieri M.A. Biodiesel and green diesel fuels: A techno-economic analysis. In: Aslam, M., Shivaji Maktedar, S., Sarma, A.K. (eds) *Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel*. Advances in Sustainability Science and Technology. Springer, Singapore, 2022. P. 309–324. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-2235-0\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-19-2235-0_11)
  40. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 407. № 1–2. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
  41. U.S. Energy Information Administration, Gasoline and Diesel Fuel Update [Electronic resource] // <https://www.eia.gov/petroleum/gasdiesel/>. 2023.
  42. Rytter E., Hillestad M., Austbø B., Lamb J.J., Sarker S. Thermochemical production of fuels // *Hydrogen, Biomass and Bioenergy*. Elsevier, 2020. P. 89–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102629-8.00006-2>
  43. Yi-Feng C., Wu Q. Chapter 17 – Production of biodiesel from algal biomass // *Biofuels*. Elsevier, 2011. P. 399–413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385099-7.00018-8>
  44. Daneshvar E., Santhosh C., Antikainen E., Bhatnagar A. Microalgal growth and nitrate removal efficiency in different cultivation conditions: Effect of macro and micronutrients and salinity // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2018. V. 6. № 2. P. 1848–1854. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.033>
  45. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable and Sustainable*

- Energy Reviews. 2012. V. 16. № 8. P. 5910–5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
46. *Saber M., Nakhshiniev B., Yoshikawa K.* A review of production and upgrading of algal bio-oil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 58. P. 918–930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
  47. *Brennan L., Owende P.* Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. № 2. P. 557–577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
  48. *Fallah Kelarijani A., Gholipour Zanjani N., Kamran Pirzaman A.* Ultrasonic assisted transesterification of rapeseed oil to biodiesel using nano magnetic catalysts // *Waste and Biomass Valorization*. 2020. V. 11. № 6. P. 2613–2621. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00593-1>
  49. *Karpagam R., Jawaharraj K., Gnanam R.* Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: A cascade approach for sustainable bioenergy // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 766. P. 144236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144236>
  50. *Meier D., van de Beld B., Bridgwater A. V., Elliott D.C., Oasmaa A., Preto F.* State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 20. P. 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.061>
  51. *Yu I.K.M., Chen H., Abeln F., Auta H., Fan J., Budarin V.L., Clark J.H., Parsons S., Chuck C.J., Zhang S., Luo G., Tsang D.C.W.* Chemicals from lignocellulosic biomass: A critical comparison between biochemical, microwave and thermochemical conversion methods // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2021. V. 51. № 14. P. 1479–1532. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753632>
  52. *Kumar B., Bhardwaj N., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P.* Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept // *Fuel Processing Technology*. 2020. V. 199. P. 106244. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>
  53. *Yang Z., Wu Y., Zhang Z., Li H., Li X., Egorov R.I., Strizhak P.A., Gao X.* Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 103. P. 384–398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.047>
  54. *Leibbrandt N.H., Knoetze J.H., Görgens J.F.* Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: An energy balance perspective // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. № 5. P. 2117–2126. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.017>
  55. *Kumar A., Jones D., Hanna M.* Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology // *Energies*. 2009. V. 2. № 3. P. 556–581. <https://doi.org/10.3390/en20300556>
  56. *Нхучхен Д.П. Б.П., А.Б.* Всесторонний обзор торрефикации биомассы // *Энергетическое биотопливо*. 2014. P. 1–56.
  57. *Osman A.I., Mehta N., Elgarayh A.M., Al-Hinai A., Al-Muhtaseb A.H., Rooney D.W.* Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: A review // *Environmental Chemistry Letters*. 2021. V. 19. № 6. P. 4075–4118. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01273-0>
  58. *Scarsella M., de Caprariis B., Damizia M., De Filippis P.* Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review // *Biomass and Bioenergy*. 2020. V. 140. P. 105662. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105662>
  59. *Bridgwater A.V.* Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass // *Catalysis Today*. 1996. V. 29. № 1–4. P. 285–295. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00294-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00294-4)
  60. *Kan T., Strezov V., Evans T.J.* Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 57. P. 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
  61. *Wang M., Zhang S.-L., Duan P.-G.* Slow pyrolysis of biomass: Effects of effective hydrogen-to-carbon atomic ratio of biomass and reaction atmospheres // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2023. V. 45. № 1. P. 2637–2650. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1665150>
  62. *Amutio M., Lopez G., Artetxe M., Elordi G., Olazar M., Bilbao J.* Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. V. 59. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.002>
  63. *Himmel M., Tucker M., Baker J., Rivard C., Oh K., Grohmann K.* Comminution of biomass: Hammer and knife mills. *Biotechnology and Bioenergy Symposium*, 1986.
  64. *Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M.-P.* The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 101. P. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>
  65. *Stals M., Thijssen E., Vangronsveld J., Carleer R., Schreurs S., Yperman J.* Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

2010. V. 87. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.09.003>
66. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Fuel*. 2014. V. 128. P. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>
67. Venderbosch R.H., Prins W. Fast pyrolysis technology development // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2010. V. 4. № 2. P. 178–208. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>
68. Blanquet E., Williams P.T. Biomass pyrolysis coupled with non-thermal plasma/catalysis for hydrogen production: Influence of biomass components and catalyst properties // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. V. 159. P. 105325. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105325>
69. Rony A.H., Kong L., Lu W., Dejam M., Adidharma H., Gasem K.A.M., Zheng Y., Norton U., Fan M. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis // *Bioresource Technology*. 2019. V. 284. P. 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.049>
70. Wang L., Ok Y.S., Tsang D.C.W., Alessi D.S., Rinklebe J., Wang H., Mašek O., Hou R., O'Connor D., Hou D. New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: Feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment // *Soil Use and Management*. 2020. V. 36. № 3. P. 358–386. <https://doi.org/10.1111/sum.12592>
71. Heo H.S., Park H.J., Park Y.-K., Ryu C., Suh D.J., Suh Y.-W., Yim J.-H., Kim S.-S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. № 1. P. S91–S96. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.003>
72. Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Ravindran H., Gupta R.B., Fasina O., Tu M., Fernando S.D. Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. № 21. P. 8389–8395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.040>
73. Ortega J. V., Renehan A.M., Liberatore M.W., Herring A.M. Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. V. 91. № 1. P. 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.007>
74. Cao J.-P., Xiao X.-B., Zhang S.-Y., Zhao X.-Y., Sato K., Ogawa Y., Wei X.-Y., Takarada T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste // *Bioresource Technology*. 2011. V. 102. № 2. P. 2009–2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.057>
75. Önal E.P., Uzun B.B., Pütün A.E. Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. № 5. P. 879–885. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.006>
76. Mullen C.A., Boateng A.A., Goldberg N.M., Lima I.M., Laird D.A., Hicks K.B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis // *Biomass and Bioenergy*. 2010. V. 34. № 1. P. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012>
77. Manyà J.J. Advanced Carbon Materials from Biomass: An overview. 2019. 164 p. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3233733>
78. Chen X., Che Q., Li S., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield // *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 196. P. 106180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>
79. Balat M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2008. V. 30. № 7. P. 620–635. <https://doi.org/10.1080/15567030600817258>
80. Zhu C., Maduskar S., Paulsen A.D., Dauenhauer P.J. Alkaline earth metal catalyzed thin-film pyrolysis of cellulose // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. № 4. P. 818–829. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501235>
81. Nzihou A., Stanmore B., Lyczko N., Minh D.P. The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: A review // *Energy*. 2019. V. 170. P. 326–337. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.174>
82. Нехаев А.И., Максимов А.Л. Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 21–41. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020> [Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Production of aromatic hydrocarbons from biomass // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 1. P. 15–34. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010023>].
83. Kibet J., Khachatryan L., Dellinger B. Molecular products and radicals from pyrolysis of lignin // *Environmental Science & Technology*. 2012. V. 46. № 23. P. 12994–13001. <https://doi.org/10.1021/es302942c>
84. Graça I., Lopes J.M., Ribeiro M.F., Ramôa Ribeiro F., Cerqueira H.S., de Almeida M.B.B. Catalytic cracking in the presence of guaiacol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. V. 101. № 3–4. P. 613–621. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.002>
85. Domine M.E., van Veen A.C., Schuurman Y., Mirodatos C. Coprocessing of oxygenated biomass compounds and hydrocarbons for the production of sustainable fuel //

- ChemSusChem. 2008. V. 1. № 3. P. 179–181. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700049>
86. Elliott D.C., Hart T.R. Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. № 2. P. 631–637. <https://doi.org/10.1021/ef8007773>
  87. Luque R., Clark J.H., Yoshida K., Gai P.L. Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons® // *Chemical Communications*. 2009. № 35. P. 5305. <https://doi.org/10.1039/B911877B>
  88. Han Y., Gholizadeh M., Tran C.-C., Kaliaguine S., Li C.-Z., Olarte M., Garcia-Perez M. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review // *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 195. P. 106140. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106140>
  89. French R.J., Hrdlicka J., Baldwin R. Mild hydrotreating of biomass pyrolysis oils to produce a suitable refinery feedstock // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2010. V. 29. № 2. P. 142–150. <https://doi.org/10.1002/ep.10419>
  90. Samolada M.C., Baldauf W., Vasalos I.A. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking // *Fuel*. 1998. V. 77. № 14. P. 1667–1675. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00073-8)
  91. Kim P., Johnson A., Edmunds C.W., Radosevich M., Vogt F., Rials T.G., Labbé N. Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars Produced by fast pyrolysis // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 10. P. 4693–4703. <https://doi.org/10.1021/ef200915s>
  92. Mortensen P.M., Gardini D., Damsgaard C.D., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Wagner J.B., Jensen A.D. Deactivation of Ni-MoS<sub>2</sub> by bio-oil impurities during hydrodeoxygenation of phenol and octanol // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 523. P. 159–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.002>
  93. Li K., Wang R., Chen J. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP catalysts // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 3. P. 854–863. <https://doi.org/10.1021/ef101258j>
  94. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Jensen A.D. Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO<sub>2</sub> // *Catalysis Today*. 2016. V. 259. P. 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.022>
  95. de Caprariis B., De Filippis P., Petrullo A., Scarsella M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production // *Fuel*. 2017. V. 208. P. 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.054>
  96. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 8. P. 5910–5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
  97. Lyu G., Wu S., Zhang H. Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions // *Frontiers in Energy Research*. 2015. V. 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00028>
  98. Ambursa M.M., Sudarsanam P., Voon L.H., Hamid S.B.A., Bhargava S.K. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels // *Fuel Processing Technology*. 2017. V. 162. P. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.008>
  99. Doyle A.M., Shaikhutdinov S.K., Jackson S.D., Freund H. Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42. № 42. P. 5240–5243. <https://doi.org/10.1002/anie.200352124>
  100. Li X., Chen G., Liu C., Ma W., Yan B., Zhang J. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 71. P. 296–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.057>
  101. Zhang X., Wang T., Ma L., Zhang Q., Yu Y., Liu Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for guaiacol hydrodeoxygenation // *Catalysis Communications*. 2013. V. 33. P. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattcom.2012.12.011>
  102. Tran N.T.T., Uemura Y., Ramli A. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Al-MCM-41 supported metal catalysts: A comparative study of Co and Ni // *Procedia Engineering*. 2016. V. 148. P. 1252–1258. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.488>
  103. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin A.A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol via *in situ* H<sub>2</sub> generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022. V. 312. P. 121403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403>
  104. Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis A: General*. 2000. V. 199. № 2. P. 147–190. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00555-4)
  105. Gevert B.S., Otterstedt J.-E., Massoth F.E. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols // *Applied Catalysis*. 1987. V. 31. № 1. P. 119–131. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80671-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80671-5)

106. Яковлев В.А., Быкова М.В., Хромова С.А. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы // Катализ в промышленности. 2012. V. 4. P. 48. [Yakovlev V.A., Bykova M.V., Khromova S.A. Stability of nickel-containing catalysts for hydrodeoxygenation of biomass pyrolysis products // Catalysis in Industry. 2012. V. 4. № 4. P. 324–339. <https://doi.org/10.1134/S2070050412040204>].
107. Furimsky E. Chemistry of catalytic hydrodeoxygenation // Catalysis Reviews. 1983. V. 25. № 3. P. 421–458. <https://doi.org/10.1080/01614948308078052>
108. Viljava T.-R., Komulainen S., Selvam T., Krause A.O.I. Stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of HDO cycles on HDS. 1999. V. 127. P. 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80403-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80403-0)
109. Vogelzang M., Li C.-L., Schuit G.C.A., Gates B.C., Petrakis L. Hydrodeoxygenation of 1-naphthol: Activities and stabilities of molybdena and related catalysts // J. of Catalysis. 1983. V. 84. № 1. P. 170–177. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90095-7)
110. Ambursa M.M., Juan J.C., Yahaya Y., Taufiq-Yap Y.H., Lin Y.-C., Lee H.V. A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. V. 138. P. 110667. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110667>
111. Ren J., Cao J.-P., Zhao X.-Y. Fabrication strategies of Ni-based catalysts in reforming of biomass tar/tar model compounds // Applications in Energy and Combustion Science. 2022. V. 9. P. 100053. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2021.100053>
112. Zhu C., Cao J.-P., Zhao X.-Y., Xie T., Zhao M., Wei X.-Y. Bimetallic effects in the catalytic hydrogenolysis of lignin and its model compounds on nickel-ruthenium catalysts // Fuel Processing Technology. 2019. V. 194. P. 106126. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106126>
113. Tran N.T.T., Uemura Y., Chowdhury S., Ramli A. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 512. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.021>
114. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Jensen A.D. Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 8. P. 1774–1785. <https://doi.org/10.1021/cs400266e>
115. Li G., Han J., Wang H., Zhu X., Ge Q. Role of dissociation of phenol in its selective hydrogenation on Pt(111) and Pd(111) // ACS Catalysis. 2015. V. 5. № 3. P. 2009–2016. <https://doi.org/10.1021/cs501805y>
116. Tan Q., Wang G., Nie L., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D.E. Different product distributions and mechanistic aspects of the hydrodeoxygenation of *m*-cresol over platinum and ruthenium catalysts // ACS Catalysis. 2015. V. 5. № 11. P. 6271–6283. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00765>
117. Foraita S., Fulton J.L., Chase Z.A., Vjunov A., Xu P., Baráth E., Camaioni D.M., Zhao C., Lercher J.A. Impact of the oxygen defects and the hydrogen concentration on the surface of tetragonal and monoclinic ZrO<sub>2</sub> on the reduction rates of stearic acid on Ni/ZrO<sub>2</sub> // Chemistry – A European Journal. 2015. V. 21. № 6. P. 2423–2434. <https://doi.org/10.1002/chem.201405312>
118. Pan Z., Wang R., Nie Z., Chen J. Effect of a second metal (Co, Fe, Mo and W) on performance of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> for hydrodeoxygenation of methyl laurate // Journal of Energy Chemistry. 2016. V. 25. № 3. P. 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.02.007>
119. Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 113–114. P. 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.051>
120. Yao Y., Goodman D.W. Direct evidence of hydrogen spillover from Ni to Cu on Ni–Cu bimetallic catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. V. 383–384. P. 239–242. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.013>
121. Khromova S.A., Smirnov A.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 470. P. 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.046>
122. Guo Q., Wu M., Wang K., Zhang L., Xu X. Catalytic hydrodeoxygenation of algae bio-oil over bimetallic Ni–Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. V. 54. № 3. P. 890–899. <https://doi.org/10.1021/ie5042935>
123. Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakov D.Yu., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Aleksandrov P.V., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. The composition of Ni–Mo phases obtained by NiMoO<sub>x</sub>–SiO<sub>2</sub> reduction and their catalytic properties in anisole hydrogenation // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 514. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.025>
124. Smirnov A.A., Geng Zh., Khromova S.A., Zavarukhin S.G., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Ermakov D.Yu., Yakovlev V.A. Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate // Journal of Catalysis. 2017. V. 354. P. 61–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.009>

125. Vajglová Z., Yevdokimova O., Medina A., Eränen K., Tirri T., Hemming J., Lindén J., Angervo I., Damlin P., Doronkin D.E., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Solventless hydrodeoxygenation of isoeugenol and dihydroeugenol in batch and continuous modes over a zeolite-supported FeNi catalyst // *Sustainable Energy & Fuels*. 2023. V. 7. № 18. P. 4486–4504. <https://doi.org/10.1039/D3SE00371J>
126. He T., Liu X., Ge Y., Han D., Li J., Wang Z., Wu J. Gas phase hydrodeoxygenation of anisole and guaiacol to aromatics with a high selectivity over Ni–Mo/SiO<sub>2</sub> // *Catalysis Communications*. 2017. V. 102. P. 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.09.011>
127. Li K., Wang R., Chen J. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP catalysts // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 3. P. 854–863. <https://doi.org/10.1021/ef101258j>
128. Argyle M., Bartholomew C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // *Catalysts*. 2015. V. 5. № 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
129. Zhao C., Yu Y., Jentys A., Lercher J.A. Understanding the impact of aluminum oxide binder on Ni/HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. V. 132–133. P. 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.042>
130. Dickinson J.G., Savage P.E. Development of NiCu catalysts for aqueous-phase hydrodeoxygenation // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 8. P. 2605–2615. <https://doi.org/10.1021/cs500562u>
131. Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.-W., Choi J.-W., Ha J.-M., Suh D.J., Park Y.-K. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol // *Catalysis Communications*. 2012. V. 17. P. 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.011>
132. Bie Y., Lehtonen J., Kanervo J. Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 526. P. 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.030>
133. Куликов Л.А., Макеева Д.А., Калинина М.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 461–472. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X> [Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 7. P. 711–720. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070045>]
134. Ruddy D.A., Schaidle J.A., Ferrell III J.R., Wang J., Moens L., Hensley J.E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “*ex situ* catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds // *Green Chem.* 2014. V. 16. № 2. P. 454–490. <https://doi.org/10.1039/C3GC41354C>
135. Besson M., Descorme C., Bernardi M., Gallezot P., di Gregorio F., Grosjean N., Pham Minh D., Pintar A. Supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters and sewage sludges // *Environmental Technology*. 2010. V. 31. № 13. P. 1441–1447. <https://doi.org/10.1080/09593331003628065>
136. Wildschut J., Mahfud F.H., Venderbosch R.H., Heeres H.J. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous Noble-metal catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. № 23. P. 10324–10334. <https://doi.org/10.1021/ie9006003>
137. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catalysis Today*. 2009. V. 147. № 3–4. P. 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>
138. Zanuttini M.S., Lago C.D., Querini C.A., Peralta M.A. Deoxygenation of *m*-cresol on Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Catalysis Today*. 2013. V. 213. P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.011>
139. Караханов Э.А., Бороноев М.П., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л. Гидрирование гваякола в водной среде на палладиевом катализаторе, нанесенном на мезопористый дендримерсодержащий носитель // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 3. С. 302–306. <https://doi.org/10.7868/S0028242118030073> [Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Filippova T.Yu., Maksimov A.L. Guaiacol hydrogenation in an aqueous medium in the presence of a palladium catalyst supported on a mesoporous dendrimer-containing polymer // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 5. P. 407–411. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050080>]
140. Foster A.J., Do P.T.M., Lobo R.F. The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of *m*-cresol // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55. № 3–4. P. 118–128. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9781-7>
141. Hong Y., Zhang H., Sun J., Ayman K.M., Hensley A.J.R., Gu M., Engelhard M.H., McEwen J.-S., Wang Y. Synergistic catalysis between Pd and Fe in gas phase hydrodeoxygenation of *m*-cresol // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 10. P. 3335–3345. <https://doi.org/10.1021/cs500578g>
142. Hong Y.-K., Lee D.-W., Eom H.-J., Lee K.-Y. The catalytic activity of Pd/WO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for hydrodeoxygenation of guaiacol // *Applied Catalysis B:*

- Environmental. 2014. V. 150–151. P. 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.045>
143. Echeandia S., Pawelec B., Barrio V.L., Arias P.L., Cambra J.F., Loricera C.V., Fierro J.L.G. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 1061–1073. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.011>
144. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catalysis Today*. 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
145. Hensley A.J.R., Wang Y., McEwen J.-S. Adsorption of phenol on Fe (110) and Pd (111) from first principles // *Surface Science*. 2014. V. 630. P. 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.08.003>
146. Ardiyanti A.R., Gutierrez A., Honkela M.L., Krause A.O.I., Heeres H.J. Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 407. № 1–2. P. 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.024>
147. Gao D., Schweitzer C., Hwang H.T., Varma A. Conversion of Guaiacol on Noble metal catalysts: reaction performance and deactivation studies // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. V. 53. № 49. P. 18658–18667. <https://doi.org/10.1021/ie500495z>
148. Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2018. V. 553. P. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.008>
149. Шакиров И.И., Бороноев М.П., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Рутений- и палладийсодержащие катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер в гидрировании гваякола // *Наногетерогенный катализ*. 2020. Т. 5. № 2. С. 120–124. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020100> [Shakirov I.I., Boronoev M.P., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium- and palladium-containing catalysts based on mesoporous polymer nanospheres in guaiacol hydrogenation // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 10. P. 1136–1140. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100102>]
150. Li W., Wang H., Wu X., Betancourt L.E., Tu C., Liao M., Cui X., Li F., Zheng J., Li R. Ni/hierarchical ZSM-5 zeolites as promising systems for phenolic bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2020. V. 274. P. 117859. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117859>
151. Dang R., Ma X., Luo J., Zhang Y., Fu J., Li C., Yang N. Hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol: Effects of catalysts and process parameters on conversion and products selectivity // *J. the Energy Institute*. 2020. V. 93. № 4. P. 1527–1534. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.01.015>
152. Sankaranarayanan T.M., Berenguer A., Ochoa-Hernández C., Moreno I., Jana P., Coronado J.M., Serrano D.P., Pizarro P. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties // *Catalysis Today*. 2015. V. 243. P. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.004>
153. Ролдугина Е. А., Шаяхметов Н. Н., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 9. С. 1214–1224. <https://doi.org/10.1134/S0044461819090159> [Roldugina E.A., Shayakhmetov N.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydro-Oxygenation of Furfural in the Presence of Ruthenium Catalysts Based on Al-HMS Mesoporous Support // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 9. P. 1306–1315. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090167>]
154. Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // *Chemical Engineering J.* 2019. V. 359. P. 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
155. Žula M., Grilc M., Likozar B. Hydrocracking, hydrogenation and hydro-deoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 444. P. 136564. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136564>
156. Tieuli S., Mäki-Arvela P., Peurla M., Eränen K., Wärnå J., Cruciani G., Menegazzo F., Murzin D.Yu., Signoretti M. Hydrodeoxygenation of isoeugenol over Ni-SBA-15: Kinetics and modelling // *Applied Catalysis A: General*. 2019. V. 580. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.028>
157. Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. V. 35. № 5. P. 748–756. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60710-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60710-4)

158. Weingarten R., Tompsett G.A., Conner W.C., Huber G.W. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites // *J. of Catalysis*. 2011. V. 279. № 1. P. 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.013>
159. Zacharopoulou V., Lemonidou A. Olefins from biomass intermediates: A review // *Catalysts*. 2017. V. 8. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
160. Santacesaria E. Role of basic and acid sites in the bimolecular dehydration of alcohols catalyzed by HY zeolite // *Journal of Catalysis*. 1984. V. 90. № 1. P. 1–9. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90077-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90077-0)
161. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // *Solid State Ionics*. 2000. V. 131. № 1–2. P. 175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
162. Zhao C., Kasakov S., He J., Lercher J.A. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *J. of Catalysis*. 2012. V. 296. P. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.017>
163. Ohta H., Yamamoto K., Hayashi M., Hamasaka G., Uozumi Y., Watanabe Y. Low temperature hydrodeoxygenation of phenols under ambient hydrogen pressure to form cyclohexanes catalysed by Pt nanoparticles supported on H-ZSM-5 // *Chemical Communications*. 2015. V. 51. № 95. P. 17000–17003. <https://doi.org/10.1039/C5CC05607A>
164. Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // *Green Chemistry*. 2015. V. 17. № 2. P. 1204–1218. <https://doi.org/10.1039/C4GC01798F>
165. Resasco D.E. What should we demand from the catalysts responsible for upgrading biomass pyrolysis oil? // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. V. 2. № 18. P. 2294–2295. <https://doi.org/10.1021/jz201135x>
166. Graça I., Comparot J.-D., Laforge S., Magnoux P., Lopes J.M., Ribeiro M.F., Ramôa Ribeiro F. Influence of phenol addition on the H-ZSM-5 zeolite catalytic properties during methylcyclohexane transformation // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. № 9. P. 4224–4230. <https://doi.org/10.1021/ef9003472>
167. Serrano D.P., Melero J.A., Coronado J.M., Pizarro P., Morales G. in *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, Ed. Čejka J., Morris R.E., Nachtigall P. The Royal Society of Chemistry, 2017. Ch. 12. P. 441–480. <https://doi.org/10.1039/9781788010610>
168. Wang C., Tian Z., Wang L., Xu R., Liu Q., Qu W., Ma H., Wang B. One-step hydrotreatment of vegetable oil to produce high quality diesel-range alkanes // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. № 10. P. 1974–1983. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200219>
169. Shafaghath H., Sirous Rezaei P., Daud W.M.A.W. Catalytic hydrogenation of phenol, cresol and guaiacol over physically mixed catalysts of Pd/C and zeolite solid acids // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 43. P. 33990–33998. <https://doi.org/10.1039/C5RA00367A>
170. Berenguer A., Bennett J.A., Hunns J., Moreno I., Coronado J.M., Lee A.F., Pizarro P., Wilson K., Serrano D.P. Catalytic hydrodeoxygenation of *m*-cresol over Ni<sub>2</sub>P/hierarchical ZSM-5 // *Catalysis Today*. 2018. V. 304. P. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.032>
171. Lee H.W., Jun B.R., Kim H., Kim D.H., Jeon J.-K., Park S.H., Ko C.H., Kim T.-W., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol and dibenzofuran over Pt/mesoporous zeolites // *Energy*. 2015. V. 81. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.058>
172. Peng B., Yao Y., Zhao C., Lercher J.A. Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts // *Angewandte Chemie Inter. Edition*. 2012. V. 51. № 9. P. 2072–2075. <https://doi.org/10.1002/anie.201106243>
173. Wang L., Zhang J., Yi X., Zheng A., Deng F., Chen C., Ji Y., Liu F., Meng X., Xiao F.-S. Mesoporous ZSM-5 zeolite-supported Ru nanoparticles as highly efficient catalysts for upgrading phenolic biomolecules // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 5. P. 2727–2734. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00083>
174. Lee H., Kim Y.-M., Jung K. Bin, Jae J., Jung S.-C., Jeon J.-K., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of Geodae-Uksae pyrolysis oil over Ni/desilicated HZSM-5 // *J. of Cleaner Production*. 2018. V. 174. P. 763–770. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.315>
175. Wang Y., He T., Liu K., Wu J., Fang Y. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis // *Bioresource Technology*. 2012. V. 108. P. 280–284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.132>
176. Tyrone Ghampson I., Sepúlveda C., Garcia R., Garcia Fierro J.L., Escalona N., DeSisto W.J. Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 435–436. P. 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.039>
177. AL Othman Z. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials // *Materials*. 2012. V. 5. № 12. P. 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
178. Khalil K.M.S. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V. 315. № 2. P. 562–568. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.030>
179. Yoon J.S., Lee T., Choi J.-W., Suh D.J., Lee K., Ha J.-M., Choi J. Layered MWW zeolite-supported Rh catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin model

- compounds // *Catalysis Today*. 2017. V. 293–294. P. 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.033>
180. Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I.T., Pollock R.A., Ross Z., Wheeler M.C., Meulenberg R.W., Austin R.N., Frederick B.G. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 477. P. 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.030>
181. Ziolk M., Nowak I., Lavalley J.C. Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41 // *Catalysis Letters*. 1997. V. 45. № 3/4. P. 259–265. <https://doi.org/10.1023/A:1019000619962>
182. Kosslick H., Lischke G., Parltz B., Storek W., Fricke R. Acidity and active sites of Al-MCM-41 // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 184. № 1. P. 49–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00078-2)
183. Feng L., Li X., Wang Z., Liu B. Catalytic hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst // *Bioresource Technology*. 2021. V. 323. P. 124569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124569>
184. Molina-Conde L.H., Suárez-Méndez A., Pérez-Estrada D.E., Klimova T.E. Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane // *Applied Catalysis A: General*. 2023. V. 663. P. 119313. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119313>
185. Taghvaei H., Moaddeli A., Khalafi-Nezhad A., Iulianelli A. Catalytic hydrodeoxygenation of lignin pyrolytic-oil over Ni catalysts supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading // *Fuel*. 2021. V. 293. P. 120493. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120493>
186. Sirous-Rezaei P., Jae J., Ha J.-M., Ko C.H., Kim J.M., Jeon J.-K., Park Y.-K. Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over a  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  catalyst: Zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters // *Green Chemistry*. 2018. V. 20. № 7. P. 1472–1483. <https://doi.org/10.1039/C7GC03823B>
187. Szczyglewska P., Feliczak-Guzik A., Nowak I. A support effect on the hydrodeoxygenation reaction of anisole by ruthenium catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 293. P. 109771. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109771>
188. Bejbllová M., Zámotný P., Červený L., Čejka J. Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 296. № 2. P. 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.061>
189. Yang X., Zhang S., Qiu Z., Tian G., Feng Y., Xiao F.-S. Stable ordered mesoporous silica materials templated by high-temperature stable surfactant micelle in alkaline media // *J. of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. № 15. P. 4696–4700. <https://doi.org/10.1021/jp0380226>
190. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Nedolivko V., Zasypalov G., Stytsenko V., Karakhanov E., Vinokurov V. Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 5. P. 537. <https://doi.org/10.3390/catal10050537>
191. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds // *Advanced Materials*. 2016. V. 28. № 6. P. 1227–1250. <https://doi.org/10.1002/adma.201502341>
192. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50. № 16. P. 9240–9277. <https://doi.org/10.1039/D1CS00502B>
193. Stavitskaya A., Rubtsova M., Glotov A., Vinokurov V., Vutolkina A., Fakhrullin R., Lvov Y. Architectural design of core-shell nanotube systems based on aluminosilicate clay // *Nanoscale Advances*. 2022. V. 4. № 13. P. 2823–2835. <https://doi.org/10.1039/D2NA00163B>
194. Vutolkina A. V., Zasypalov G.O., Aljajan Ya., Klimovsky V.A., Vinokurov V.A., Rubtsova M.I., Pimerzin A.I., Glotov A.P. Gram-scale ruthenium catalysts templated on halloysite nanotubes and MCM-41/halloysite composite for removal of aromatics from gasoline fraction // *New J. of Chemistry*. 2023. V. 47. № 25. P. 12015–12026. <https://doi.org/10.1039/D3NJ01709E>
195. Demikhova N.R., Rubtsova M.I., Kireev G.A., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P. Micro-mesoporous catalysts based on ZSM-5 zeolite synthesized from natural clay nanotubes: Preparation and application in the isomerization of C-8 aromatic fraction // *Chemical Engineering J*. 2023. V. 453. P. 139581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139581>
196. Singh B., Mackinnon I.D.R. Experimental transformation of kaolinite to halloysite // *Clays Clay Miner.* 1996. V. 44. P. 825–834. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440614>
197. Глотов А.П., Ролдугина Е.А., Артемова М.И., Смирнова Е.М., Демикова Н.Р., Стыценко В.Д., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л. Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 8. С. 1173–1183. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080108> [Glotov A.P., Roldugina E.A.,

- Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Egazar'yants S. V., Maksimov A.L., Vinokurov V.A. Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. № 8. P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080141>].
198. Stehl D., Milojević N., Stock S., Schomäcker R., von Klitzing R. Synergistic Effects of a rhodium catalyst on particle-stabilized pickering emulsions for the hydroformylation of a long-chain olefin // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. № 7. P. 2524–2536. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04619>
  199. Stavitskaya A., Mazurova K., Kotelev M., Eliseev O., Gushchin P., Glotov A., Kazantsev R., Vinokurov V., Lvov Y. Ruthenium-loaded halloysite nanotubes as mesocatalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Molecules*. 2020. V. 25. № 8. P. 1764. <https://doi.org/10.3390/molecules25081764>
  200. Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // *Pure and Applied Chemistry*. 2021. V. 93. № 2. P. 231–241. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0901>
  201. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catalysis Today*. 2021. V. 377. P. 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.010>
  202. Zasyalov G., Vutolkina A., Klimovsky V., Abramov E., Vinokurov V., Glotov A. Hydrodeoxygenation of guaiacol over halloysite nanotubes decorated with Ru nanoparticles: Effect of alumina acid etching on catalytic behavior and reaction pathways // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. V. 342. P. 123425. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123425>
  203. Serrano-Maldonado A., Bendounan A., Silly M.G., Pla D., Gómez M. Selective catalytic hydrogenation of fatty acids with cobalt–halloysite nanocomposites for waste valorization // *ACS Applied Nano Materials*. 2023. V. 6. № 13. P. 11317–11326. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01361>
  204. Zhang Z., Song J., Han B. Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. № 10. P. 6834–6880. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00457>
  205. Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Y., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. Core/shell ruthenium–halloysite nanocatalysts for hydrogenation of phenol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. V. 56. № 47. P. 14043–14052. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03282>
  206. Недоливко В.В., Засыпалов Г.О., Чудаков Я.А., Вутолкина А.В. Пимерзин Ал.А., Глотов А.П. Влияние способа нанесения рутения на активность наноструктурированных катализаторов глубокого гидрирования бензола // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 2. С. 260–264 [Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Chudakov Ya.A., Vutolkina A.V., Pimerzin Al.A., Glotov A.P. Effect of the ruthenium deposition method on the nanostructured catalyst activity in the deep hydrogenation of benzene // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. V. 69. № 2. P. 260–264. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2754-2>].
  207. Недоливко В.В., Засыпалов Г.О., Боев С.С., Чередниченко К.А., Винокуров В.А., Глотов А.П. Исследование рутений-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлузита различного происхождения в гидрировании бензола // *Наногетерогенный катализ*. 2021. Т. 6. № 1. С. 53–60. <https://doi.org/10.56304/S2414215821020052> [Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Boev S.S., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P. Ruthenium-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes of different origin in benzene hydrogenation // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 10. P. 1104–1110. <https://doi.org/10.1134/S0965544121100017>].
  208. Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E. Ni–Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. V. 92. № 6. P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
  209. Glotov A., Novikov A., Stavitskaya A., Nedolivko V., Kopitsyn D., Kuchierskaya A., Ivanov E., Stytsenko V., Vinokurov V., Lvov Y. Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: Highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation // *Catalysis Today*. 2021. V. 378. P. 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.001>
  210. Fu L., Yang H., Tang A., Hu Y. Engineering a tubular mesoporous silica nanocontainer with well-preserved clay shell from natural halloysite // *Nano Research*. 2017. V. 10. № 8. P. 2782–2799. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1482-x>
  211. Mäki-Arvela P., Murzin D. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols: From fundamental studies towards industrial applications // *Catalysts*. 2017. V. 7. № 9. P. 265. <https://doi.org/10.3390/catal7090265>

## ДВОЙНЫЕ МЕТАЛЛОЦИАНИДНЫЕ (ДМС) КАТАЛИЗАТОРЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ (ОБЗОР)

© 2023 г. Д. А. Пятаков<sup>1,\*</sup>, И. Э. Нифантьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: [dinamitry06@gmail.com](mailto:dinamitry06@gmail.com)

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

После доработки 8 декабря 2023 г.

Принята к публикации 10 декабря 2023 г.

Двойные металлоцианидные (double metal cyanide, ДМС) катализаторы безальтернативны для использования в промышленном процессе полимеризации пропиленоксида (РО) с целью получения полипропиленоксида (РРО) со свойствами, необходимыми для специализированных применений: низкой степенью ненасыщенности, высокими молекулярными массами и гидроксильными числами. Современные промышленные образцы демонстрируют высокую эффективность, давая возможность проводить процесс с экстремально низкими нагрузками – до 25 ppm, что не требует регенерации катализатора и не приводит к ухудшению свойств полимеров. Главными недостатками этих материалов являются относительно сложный синтез и чувствительность к влаге. Несмотря на то, что ДМС-катализаторы известны еще с 1960-х гг., их гибридный характер и переменный состав до сих пор затрудняют исследование и выявление взаимосвязи между способом получения, составом и свойствами этих материалов. Данный литературный обзор призван систематизировать и проанализировать информацию по синтезу, строению и механизму действия ДМС-катализаторов. Подробно рассмотрен как традиционный синтез, так и нетрадиционные методы получения ДМС-катализаторов. Большое внимание уделено вопросам строения каталитического центра и механизма полимеризации, а также физико-химическим свойствам этих материалов, как гетерогенных катализаторов.

**Ключевые слова:** ДМС-катализаторы, гибридные материалы, гетерогенный катализ, полимеризация с раскрытием цикла, полипропиленоксид

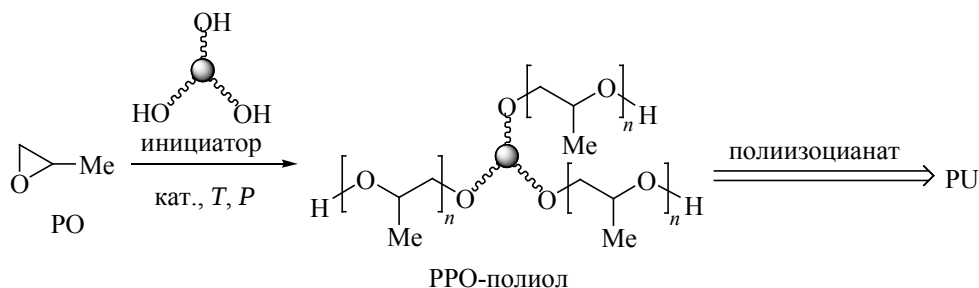
**DOI:** 10.31857/S0028242123060023, **EDN:** RSSHIA

Двойные металлоцианидные (double metal cyanide, ДМС) катализаторы – уникальные материалы, используемые в качестве гетерогенных катализаторов в производстве полипропиленоксида (РРО) путем полимеризации пропиленоксида (РО). РРО относится к простым полиэфирам и является крупнотоннажным продуктом, который находит применение в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества и для получения других широко востребованных полимеров – полиуретанов (PU) [1–3]. РРО получают полимеризацией с раскрытием цикла (ring-opening polymerization, ROP) РО в присутствии катализатора и инициатора, или «стартера» (схема 1). Чаще всего инициаторами

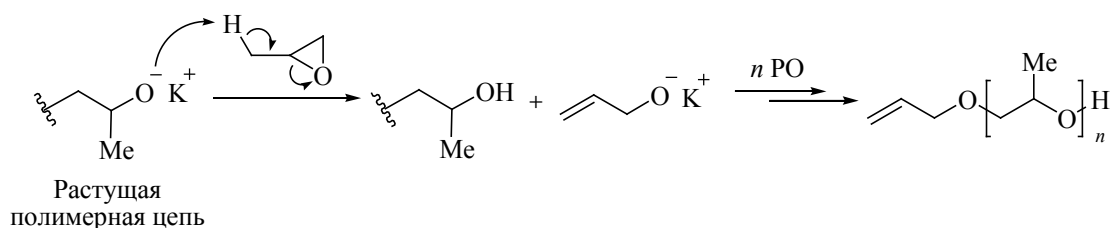
выступают многоатомные спирты и получаемые РРО представляют собой РРО-полиолы, которые в свою очередь служат мономерами в последующей поликонденсации с ди- и триизоцианатами для получения PU.

В промышленности широко распространена анионная полимеризация РО в присутствии КОН, однако, она сопряжена с перегруппировкой мономера в аллиловый спирт, который выступает инициатором (схема 2).

Данная перегруппировка не только приводит к появлению ненасыщенных групп в полимере и снижает его гидроксильное число (ГЧ), но и огра-



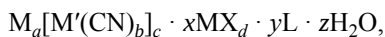
**Схема 1.** Получение полипропиленоксид-полиолов из пропиленоксида.



**Схема 2.** Побочная реакция изомеризации мономера при KOH-катализируемой полимеризации PO.

ничивает молекулярную массу, делая невозможным получение полимеров с  $M_n$  свыше 6 кДа [1]. Помимо этого, после проведения полимеризации требуется дополнительная стадия нейтрализации и отделения неорганических солей от полимера.

Недостатки такой анионной полимеризации позволяют преодолеть ДМС-катализаторы, которые представляют собой гибридные (органонеорганические) материалы, получаемые из водорастворимой соли металла и водорастворимой металлоцианидной соли другого металла в присутствии органического(их) лиганда(ов). Состав таких катализаторов можно выразить формулой [4]:

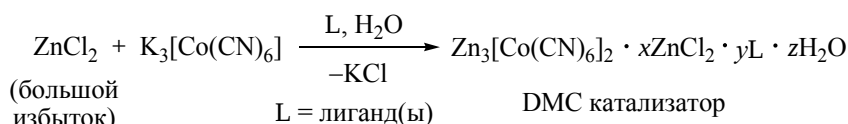


где  $M = Zn, Fe(II), Ni(II)$  и др.,  $M' = Co(III), Fe(II), Fe(III)$  и др.;  $MX_d$  – соль металла  $M$ , используемая в синтезе;  $L$  – органический(ие) лиганд(ы);  $x, y$  и  $z$  зависят от способа получения катализатора.

Наиболее доступными и активными являются цинк-кобальтовые катализаторы ( $M = Zn, M' = Co(III)$ ), получаемые из  $ZnCl_2$  и  $K_3[Co(CN)_6]$ .

$Zn-Co$  ДМС-катализаторы высокоэффективны, они позволяют синтезировать полимеры со значительно более высокими молекулярными массами, которые при этом содержат на порядок меньшее число ненасыщенных групп и характеризуются более высоким ГЧ. Эти уникальные материалы эффективно катализируют полимеризацию PO при нагрузках в десятки и сотни ppm, а современные промышленные образцы предполагают проведение полимеризации с экстремально низкими нагрузками – до 25 ppm [1]. При столь низких нагрузках отсутствует необходимость в пост-синтетической обработке реакционной массы для отделения катализатора от полимера, что является несомненным технологическим преимуществом, даже несмотря на отсутствие регенерации катализатора.

К недостаткам ДМС-катализаторов можно отнести достаточно сложную технологию синтеза и чувствительность к влаге. Также полимеризация PO в присутствии данных катализаторов сопровождается образованием очень малых количеств (60–400 ppm) так называемых «высокомолекуляр-



**Схема 3.** Общая схема синтеза DMC-катализаторов на примере Zn–Co-материалов.

ных хвостов» («high molecular weight tails») – высокомолекулярной фракции полимера (100–400 кДа), наличие которой негативно сказывается на эксплуатационных свойствах PU, получаемых из подобных PPO-полиолов [3].

DMC-комплексы  $M_a[M'(\text{CN})_b]_c \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , составляющие неорганическую «основу» гибридных DMC-материалов, также известны как аналоги берлинской лазури  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (Prussian blue analogs, PBA). Берлинская лазурь вошла в историю как ценный синтетический краситель синего цвета, широко используемый в 18 и 19 вв. Позднее в 20 в., с началом промышленного производства синтетического индиго, подобное применение берлинской лазури сошло на нет, а исследователи стали открывать новые грани этого соединения вместе с PBA. Например, интригует возможная роль берлинской лазури в химической эволюции на Земле [5, 6]. PBA интересны как катодные материалы [7, 8], адсорбенты для радиоактивного цезия [9] и газов [10, 11], а также своими магнитными свойствами [12]. Самым заметным приложением PBA стал синтез на их основе DMC-материалов – уникальных катализаторов, разработанных компанией General Tire в 1960-х гг. [13]. Однако, за уникальностью каталитических свойств скрывается сложность строения: переменный состав и аморфный характер затрудняют исследование этих материалов, в результате чего долгое время их описание можно было прочесть лишь в патентной литературе. Публикации в академической среде, посвященные DMC-катализаторам, стали появляться лишь в 2000-х гг., что совпало с интересом к процессу сополимеризации эпоксид/CO<sub>2</sub> и развитием физико-химических методов анализа и квантово-химического моделирования. Следствие этого – недостаток фундаментальных данных о влиянии различных факторов (природа лигандов, реакционные условия, условия промывки, режим сушки и пр.) на строение и каталитическую активность по-

лучаемых материалов, а вопрос природы активных центров катализатора и механизм полимеризации РО еще до конца не прояснены.

Цель данного обзора – систематизация данных о синтезе, строении, механизме каталитического действия и физико-химических свойствах рассматриваемых материалов.

## СИНТЕЗ DMC-КАТАЛИЗАТОРОВ

### Традиционные методы синтеза DMC-катализаторов

*Общая характеристика.* Подавляющее количество статей и патентов посвящено Zn–Co DMC-катализаторам как наиболее активным представителям данного класса материалов. В основе их синтеза лежит обменная реакция в водном растворе между  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{ZnCl}_2$ , взятом в большом избытке, в присутствии органического(их) лиганда(ов). В результате реакции образуется гексацианокобальтат(III) цинка, который вместе с избытком  $\text{ZnCl}_2$ , лигандом(ами) и молекулами воды формируют гибридный материал (схема 3).

Данные материалы имеют переменный состав, т.е.  $x$ ,  $y$  и  $z$  в формуле DMC-катализатора на схеме 3 зависят от способа его получения. Следует отметить, что синтез предполагает варьирование множества параметров (соотношение реагентов, природа и количество лигандов, условия промывок, режим сушки и др.), которые влияют на состав, строение и микроструктуру материалов и которые, в конечном счете, определяют свойства катализатора (период индукции, активность) и продуктов полимеризации – PPO-полиолов.

Наряду с Zn–Co-катализаторами, к традиционным DMC-катализаторам можно отнести цинк-железные материалы, полученные из  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Zn-Fe(III) материалы) или

$K_4[Fe(CN)_6]$  (Zn-Fe(II) материалы). Если не сказано иное, в данном обзоре под ДМС-катализаторами понимаются Zn–Co-материалы.

Типичный синтез ДМС-катализатора предполагает медленное (в течение 15–30 мин) добавление раствора  $K_3[Co(CN)_6]$  к раствору  $ZnCl_2$  при интенсивном перемешивании и небольшом нагреве (30–50°C). При этом лиганд и солиганды (при наличии) добавляются либо в виде раствора (смеси) сразу после смешения двух исходных растворов, либо добавляется в сами исходные растворы. Выпадающий осадок отделяют фильтрованием под давлением или центрифугированием, после чего диспергируют его в водном растворе лиганда и перемешивают в течение некоторого времени, а затем снова фильтруют или центрифугируют. Такую стадию промывки повторяют еще несколько раз, а затем катализатор подвергают сушке.

Большой избыток  $ZnCl_2$  по сравнению со стехиометрическим количеством (1.5 моль на 1 моль  $K_3[Co(CN)_6]$ , 1 экв.) критически важен в синтезе ДМС-катализаторов, независимо от строения лигандов и остальных параметров синтеза. Так, в случае высокоэффективных катализаторов количество  $ZnCl_2$  может составлять до ~16 экв. [14, 15], что соответствует 24 молям  $ZnCl_2$ . Совсем недавно опубликованные результаты *in situ* мониторинга процесса синтеза ДМС-катализаторов с помощью рамановской спектроскопии поясняют эту особенность [16]. Снижение количества  $ZnCl_2$  с 23.6 до 7.6 моль ( $\approx$  в 3 раза) на 1 моль  $K_3[Co(CN)_6]$  и отсутствие *трет*-бутанола (*tert*-butyl alcohol, TBA) на стадии смешения неорганических прекурсоров (он добавляется сразу после этой стадии) приводит к существенному увеличению времени, необходимого для образования гибридного материала, с 0.5 до 10 ч. Таким образом, TBA необходимо добавлять к раствору одной из солей или в оба раствора солей. Кроме этого, на строение и свойства рассматриваемых материалов влияет способ смешения солей. Наиболее распространено добавление раствора  $K_3[Co(CN)_6]$  к раствору  $ZnCl_2$  (forward dropping method, FDM), что обеспечивает постоянный локальный избыток соли цинка, но возможны и другие варианты смешения реагентов: добавление  $K_3[Co(CN)_6]$  к  $ZnCl_2$  (reverse dropping method, RDM) и одновременное добавление растворов  $ZnCl_2$  и  $K_3[Co(CN)_6]$  к раствору лиганда

(parallel-flow dropping method, PFDM) [17]. В случае «RDM» [17–19] катализаторы имеют другую кристаллическую структуру, более низкую степень аморфности и содержат больше калия, что приводит к меньшей активности (см. ниже) в сравнении с образцами, полученными в режиме «FDM» [17, 19]. Напротив, «PFDM» продемонстрировал многообещающие результаты с точки зрения каталитической активности ДМС-материалов [17], но пока не получил должного внимания в академической или патентной литературе.

**Неорганические прекурсоры.** В отличие от органических лигандов (см. ниже), неорганические прекурсоры Zn–Co ДМС-катализаторов слабо подвержены варьированию. В качестве источника цинка применяли ацетат [20, 21], сульфат [20, 22, 23], трифлат [22, 23] и различные галогениды [24–26], но во всех случаях полученные на их основе материалы уступали по свойствам тем, что получены из  $ZnCl_2$ . Исключением являются материалы на основе TBA и PTMEG (poly(tetramethylene ether) glycol), описанные в статье [25], где было показано, что  $ZnBr_2$  является наилучшим прекурсором с точки зрения активности катализатора и свойств полиэфигов. Chen и др. [27, 28] осуществили синтез ДМС-катализаторов из нерастворимых цинк-содержащих прекурсоров –  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$  и  $ZnCO_3$  по реакции с водорастворимой кислотой  $H_3[Co(CN)_6]$  в присутствии TBA с последующим вымачиванием в HCl (aq) для удаления непрореагировавших прекурсоров. Несмотря на несколько более высокую активность полученных материалов, данный подход более трудоемок, чем традиционный синтез. В патенте [29] представлен способ получения материалов из смеси  $ZnCl_2$  и  $CaCl_2$ . Также сообщалось [30], что допирование крайне малыми количествами  $CaCl_2$  приводит к увеличению активности материалов, однако никаких объяснений роли соли кальция ни в патенте, ни в этой статье не приводится. В патенте [31] предложен способ получения катализаторов посредством добавления NaCN к смеси ацетата  $Zn(OAc)_2$  и  $CoCl_2$  при одновременной обработке ультразвуком. В качестве цианидной соли в нескольких китайских патентах [32–34] заявляется смесь достаточно редкого гексацианокобальтата(II) – феррата(II) калия  $K_2[CoFe(CN)_6]$  и традиционного  $K_3[Co(CN)_6]$ , однако, вопросы вызывает плохая растворимость в воде такого пре-

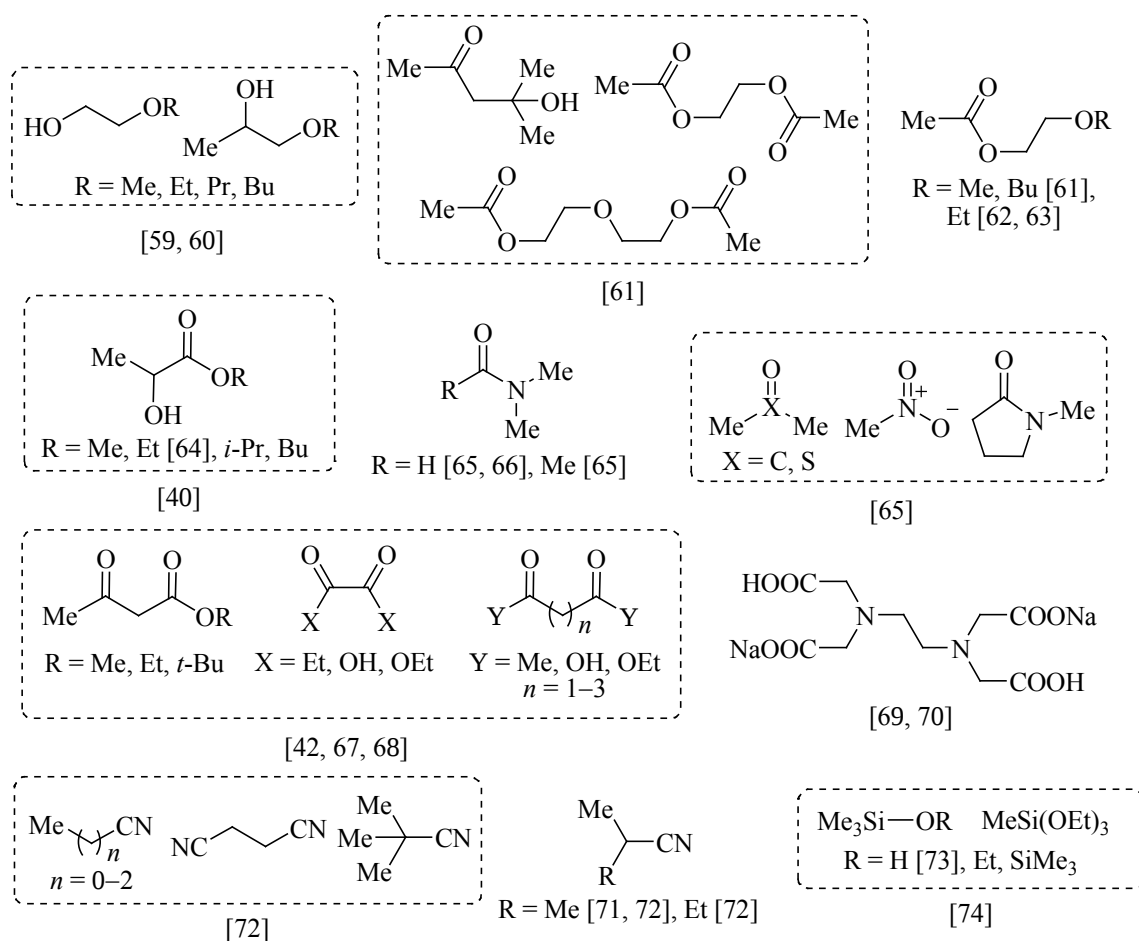


Рис. 1. Соединения, используемые в синтезе DMC-катализаторов как альтернатива ТВА.

курсора. Вместо гексацианокобальтата(III) калия применяли комплексы  $K_3[Co(CN)_5X]$ , где  $X = Cl, Br, I, NO_2$  или  $N_3$ , но они демонстрировали лишь умеренную или низкую активность [28]. В целом, несмотря на возможность менять природу неорганических прекурсоров, существующие способы получения DMC-катализаторов ограничены доступностью реагентов.

**Лиганды.** В качестве лигандов (L) в синтезе первых DMC-катализаторов были использованы глимы (1,2-диметоксиэтан, диметилловый эфир этиленгликоля), 1,2-диэтоксиэтан и 1,4-диоксан, т.е. простые эфиры [13]. Однако позже была обнаружена высокая каталитическая активность материалов с

ТВА в качестве лиганда, который стал «атрибутом» высокоэффективных катализаторов. При этом, для достижения выдающейся активности в синтезе применяют солиганды, среди которых наиболее популярны олигомерные простые полиэфиры – полиэтиленгликоль (PEG) [15, 35], PPG [14, 36, 37], PTMEG [25, 38, 39], P123 (Pluronic® P123, коммерческий триблок-сополимер этиленоксида (EO) и PO) [22, 23, 40–42] и сверхразветвленный полиглицидол (HBP) [38] (рис. 1). В качестве солигандов предложены также краун-эфиры [43–45], фталаты [46], фосфиноксиды [15], циклодекстрины [47, 48], циклические карбонаты [49], алкилполигликозиды [50] и др. [51–54].

В синтезе ДМС-катализаторов также могут использоваться поверхностно-активные вещества (ПВА), которые представлены производными холевых кислот [55], полиакриламидом [56, 57], Tween® 80 и его аналогами [47, 58], и сложными эфирами глицерина [58]. ПВА оказывают двойственное влияние на свойства данных материалов. Во-первых, они способны препятствовать агрегации частиц в процессе синтеза, уменьшая их средний размер и влияя тем самым на удельную поверхность и пористость [38]. Во-вторых, они входят в состав катализаторов и выступают солигандами, т.к. содержат группы  $\text{COO}^-$ ,  $\text{COOR}$ -,  $\text{CONH}_2$ -,  $\text{OH}$ - и др., за счет которых осуществляется координация по атомам цинка.

Следует упомянуть, что изучаются и катализаторы без ТВА в составе. Среди соединений, применявшиеся в синтезе ДМС-материалов как альтернатива ТВА, например алкоксиспирты [59, 60], сложные эфиры алкоксиспиртов или гликолей [61–63], алкиллактаты [40, 64], базовые органические растворители типа амидов [65, 66],  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -дикарбонильные соединения [42, 67, 68], динариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [69, 70] и др. (рис. 1). Полученные с использованием таких лигандов материалы изучаются не только в синтезе РРО, но и других реакциях ROP. Например, материалы, полученные группой под руководством П. Kim с использованием 1,3-дикетонных или 1,3-кетозэфиров и добавок P123, превосходят по свойствам аналогичные материалы, полученные с применением ТВА [42] в полимеризации РО. Катализаторы, синтезированные с применением изобутиронитрила или N-метилпирролидона и добавок P123, показали высокую активность в полимеризации  $\epsilon$ -капролактона ( $\epsilon$ -CL) [65, 71, 72]. Этой же группой впервые в качестве основных лигандов предложены такие кремнийорганические соединения, как триметилсиланол, ди(триметилсилиловый)эфир и алкоксисиланы [73, 74].

Отдельно стоит упомянуть про модифицирование ДМС-катализаторов алифатическими аминами с длинным углеводородным радикалом, например, октадециламином [75]. При приготовлении таких катализаторов на стадии синтеза берется смесь этанола и воды, поэтому в качестве лиганда выступает не только амин, но и спирт. Последующее нагревание этих материалов в вакууме при 130°C приводит

к частичному удалению амина и дает активированные катализаторы, для которых индукционный период отсутствует или крайне мал ( $<1$  мин).

*Температура синтеза.* Традиционно используемые температуры синтеза (30–50°C) обеспечивают необходимую растворимость исходных неорганических прекурсоров и побочного KCl (зачастую применяют достаточно концентрированные растворы). По всей видимости, более высокие температуры нежелательны с точки зрения гидролиза исходного  $\text{ZnCl}_2$  и ДМС-катализатора, а также увеличения скорости образования твердой фазы (при увеличении скорости роста кристаллов увеличивается количество дефектов, связанных с окклюзией ионов калия).

*Промывка катализатора.* Промывка катализатора водными растворами ТВА необходима для удаления примесного KCl, потому что ионы калия снижают активность катализатора [13]. Причины такого влияния до конца не ясны, но само появление ионов калия в составе ДМС-катализатора связывают с окклюзией на стадии роста основной фазы и с образованием  $\text{KZn}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  в качестве побочной фазы [76]. При этом содержащая в катализаторе влага также негативно влияет на активность, поэтому обычно используют не только растворы с постоянной концентрацией, но и растворы с постепенно увеличивающейся концентрацией, вплоть до чистого ТВА. В то же время, авторы работы [77] утверждают, что для получения высокоэффективных катализаторов не требуется тщательная промывка катализаторов до полного исчезновения ионов  $\text{K}^+$ : хорошая активность наблюдалась ими при содержании  $\text{K}^+$  до 1 мас. %. По мнению авторов, это наблюдение поможет снизить затраты на производство ДМС-материалов.

*Сушка катализатора.* От условий сушки зависит конечный состав и свойства катализатора. В подавляющем большинстве случаев сушку проводят при 50 или 60°C в вакууме ( $\sim 30$  торр) до постоянной массы [1]. В сравнении с такой традиционной сушкой, распылительная или лиофильная сушка позволяют получать катализатор со значительно меньшим размером частиц, но лишь с незначительно большей активностью [78].

*Инициаторы полимеризации.* Помимо вышерассмотренных характеристик традиционного синтеза ДМС-материалов, имеет смысл также остановить

ся на инициаторах, используемых в DMC-катализируемой (со)полимеризации РО. Применяющиеся инициаторы также характеризуют свойства DMC-катализаторов и процесса (со)полимеризации в целом.

Известным недостатком DMC-катализаторов является невозможность использования низкомолекулярных «стартеров», в качестве которых обычно выступают гликоли, например пропиленгликоль и глицерин. Считается, что гликоли образуют прочные хелаты с атомами цинка, препятствуя координации мономера и тем самым дезактивируя каталитические центры [79]. При возрастании расстояния между ОН-группами в диоле склонность к образованию хелатов сильно затрудняется из-за стерических препятствий, поэтому в качестве инициаторов используют олигомерные РРО-полиолы, предварительно полученные с помощью КОН-катализируемой конденсации РО и гликолей (полунепрерывный процесс). Сравнительно недавно компанией Bayer MaterialScience был разработан DMC-катализатор, толерантный к небольшим количествам низкомолекулярных «стартеров» [80]. Технология синтеза РРО с использованием такого катализатора получила название CAOS (Continuous Addition of Starter). В CAOS-процессе в качестве инициатора используется смесь олигомерного РРО-полиола и небольшого количества гликоля; при этом гликоль непрерывно добавляется в процессе синтеза. Такой процесс позволяет получать РРО с лишь незначительно большим молекулярно-массовым распределением (ММР) в сравнении с полунепрерывными технологиями. Сохранение узкого ММР реализуется благодаря эффекту «догоняющей кинетики» («catch-up kinetics»), способствующей преимущественной полимеризации с участием более коротких полимерных цепей и нарушающей принцип Флори [81, 82].

Помимо олигомеров на основе пропиленгликоля и глицерина, в качестве «стартеров» могут применяться, например, параформ [83], фенолы [84, 85] и полиолы на основе касторового масла [86–88]. Хорошо координирующиеся амины (например, диэтаноламин и диэтилентриамин, способные хелатировать ионы  $Zn^{2+}$ ), мочевины и низкомолекулярные карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная и масляная) выступают ингибиторами и их нельзя использовать в роли инициаторов [89]. Дезакти-

вирующий эффект аминов наблюдается и в гидроаминировании алкинов, где они выступают реагентами: в случае ароматических аминов (менее нуклеофильных) DMC-катализаторы демонстрируют более высокую активность, по сравнению с алифатическими аминами (более нуклеофильными) [22]. В то же время, некоторые алифатические дикарбоновые кислоты [90, 91] и ароматические многоосновные кислоты успешно применяются в сополимеризации эпоксидов и  $CO_2$  [92–94], причем сила кислот влияла на каталитическую систему. Было обнаружено, что слабые кислоты ( $pK_{a1}$  4.43–4.72) выступают инициаторами, а сильные кислоты ( $pK_{a1}$  1.87–4.2) действуют как инициаторы-передатчики цепи («chain initiation-transfer agents»), т.е. иницируют катионную ROP эпоксида, а *in situ* образующийся РРО-полиол выступает инициатором сополимеризации. Используя в качестве «стартеров» полидиметилсилоксаны (PDMS) с концевыми группами Si–ОН [95], можно получать блок-сополимеры РРО-PDMS-РРО.

### Нетрадиционные методы синтеза DMC-катализаторов

*Синтез с помощью метода обратной эмульсии.* В работах [22, 23, 96] описан способ получения наноразмерного катализатора с помощью метода обратной эмульсии («вода в масле»), при котором реакция протекает в каплях воды, диспергированных в неполярном растворителе (циклогексан). К раствору ТВА в циклогексане в присутствии эмульгатора, выступающего одновременно и солигандом [IGEPAL® CO-520, поли(оксиэтилен)<sub>5</sub>-(4-изооктилфенил)эфир] прибавляли по каплям при интенсивном перемешивании водный раствор  $ZnCl_2$ , а затем – водный раствор  $K_3[Co(CN)_6]$  (мольное соотношение  $ZnCl_2 : K_3[Co(CN)_6] = 5 : 1$ ). Синтезированный таким образом катализатор показал большую активность в реакции гидроаминирования алкенов и алкинов в сравнении с образцами, полученными классическим способом (солиганды – PTMEG, PEG или P123), а также отличался от них по размеру частиц (см. ниже).

*Механохимический синтез.* Механохимический синтез привлекает внимание исследователей в различных областях неорганической и органической химии и имеет потенциал для применения в про-

мышленности [97]. В отличие от традиционного синтеза, этот подход является более экологически чистым («зеленым») и предполагает перемалывание смеси реагентов в отсутствие растворителя («solvent-free») или в очень малом его количестве. Механохимический синтез ДМС-катализаторов более распространен, чем метод обратной эмульсии, и представлен в целом ряде статей [21, 98–104]. На примере Zn–Co-материалов такой синтез заключался в перемалывании в шаровой мельнице смеси  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  с небольшим количеством ТВА и, при наличии, солиганда и прочих добавок, после чего полученную смесь промывали смесью воды и ТВА для удаления побочных продуктов и непрореагировавших солей, а катализатор подвергали сушке.

Получение Zn–Co-материалов способом, представленным выше (в качестве лиганда был ТВА), представлено всего в двух работах [101, 104], тогда как цинк-железных материалов – большим количеством примеров [21, 98, 99, 101, 103], в том числе с использованием ионных жидкостей (ionic liquids, IL) или четвертичных солей аммония (quaternary ammonium salts, QAS) в качестве добавок на стадии синтеза. IL способствуют увеличению активности ДМС-катализаторов [105] и способны менять селективность в реакции эпоксидов и  $\text{CO}_2$  [41, 98, 99, 106–110]. Авторами исследования [99] продемонстрирован синтез с применением бромид цетилтриметиламмония (cetyltrimethylammonium bromide, СТАВ) и показано, что СТАВ входит в состав полученных материалов, частицы которых имели наноразмерный характер (25–79 нм). Zhang и др. получили цинк-железные материалы, используя в качестве прекурсоров  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  [21]. Материалы на основе  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  были менее активны в сополимеризации РО и  $\text{CO}_2$ , но полученные полимеры имели меньшие коэффициенты полидисперсности ( $D$ ). В работе [103] синтезированы цинк-железные материалы с добавками солей 1-бутил-3-метилимидазолия в качестве IL ( $[\text{BMIM}]\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{Br}, \text{Cl}$ ), среди которых наиболее активными были материалы на основе  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ . Zhang и др. [101] исследовали влияние природы растворителя в механохимическом синтезе Zn–Co и цинк-железных материалов с ТВА в качестве единственного лиганда. Среди растворителей были 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-декафторпентан (DFP), диметил-

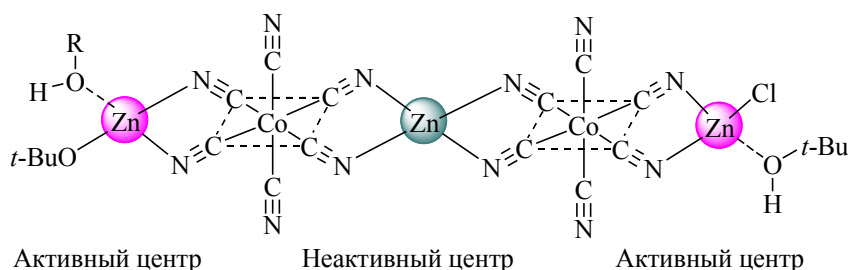
сульфоксид, ацетонитрил, метанол и хлороформ; при этом наилучшими свойствами характеризовался Zn–Co-катализатор, синтезированный с применением DFP. Следует отметить, что растворители могут не только опосредованно влиять на состав и свойства материалов, но и выступать солигандами, т.е. входить в состав материалов. В работе [98] изучили влияние строения полиэфирного солиганда (PEG, PPG или PTMEG) в цинк-железных материалах на каталитические свойства в реакциях циклоприсоединения и сополимеризации между РО и  $\text{CO}_2$ . Наибольшую активность показал PTMEG-содержащий катализатор, но он существенно уступал в активности аналогичному катализатору, синтезированному традиционным способом, однако, несколько превосходил его в селективности.

*Катализаторы, не являющиеся Zn–Co- или Zn–Fe-материалами.* Помимо традиционных цинк-кобальтовых и цинк-железных материалов, в полимеризации РО были изучены цинк-никелевые материалы на основе  $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , полученные из  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  и  $\text{NiCl}_2$  [111], и материалы на основе  $\text{Co}[\text{M}(\text{CN})_4]$ , где  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  [100, 112–115],  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  [114], а также ряд цинк-содержащих материалов  $\text{Zn}_x[\text{M}(\text{CN})_4]_y$ , где в качестве центрального атома в цианидном комплексе выступали  $\text{Cr}(\text{III})$  [28, 102],  $\text{Ni}(\text{II})$  [28, 100, 116],  $\text{Mo}(\text{IV})$ ,  $\text{Mn}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  [28], а прекурсором был хлорид цинка. Во всех вышеописанных случаях единственным лигандом в составе материалов был ТВА, за исключением катализаторов на основе  $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  [116], синтезированных с использованием и других лигандов (глим, 2-метоксиэтанол, 1-метоксипропанол-2 и пр.), и  $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  [115], синтезированного с применением ТВА и PTMEG.

## СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ДМС-КАТАЛИЗАТОРОВ

*Состав.* Формула на схеме 3 лишь упрощенно отражает состав ДМС-катализаторов. По данным рентгенофазового анализа, фазы свободных  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  в них отсутствуют [117]. В исследовательских работах состав этих материалов зачастую выражается в более сложных формулах, которые точнее передают состав, например:

$\text{Zn}_{2.67}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{1.0} \cdot 0.24\text{ME} \cdot 0.30\text{H}_2\text{O} \cdot 1.49\text{Cl}^-$   
(ME = 2-метоксиэтанол) [59];



**Рис. 2.** Схематичное строение DMC-катализаторов с TBA и ROH в качестве лиганда и солиганда соответственно.

$\text{Zn}_{1.94}\text{Co}(\text{CN})_{5.71} \cdot 0.62\text{HD} \cdot 0.03\text{P123} \cdot 0.26\text{H}_2\text{O} \cdot 0.41\text{Cl}^-$  (HD = 2,5-гександион, P123 – триблок-сополимер  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) [42].

Такой нестехиометрический состав, очевидно, является следствием комплексного характера химических процессов, протекающих при приготовлении DMC-катализаторов, являющихся гибридными материалами. Кроме обменной реакции между  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , могут протекать побочные реакции гидролиза и сольволиза фрагментов  $\text{ZnCl}$ , в результате чего в составе образующейся фазы появляются фрагменты  $\text{Zn-OR}$  ( $\text{R} = \text{H}$  от  $\text{H}_2\text{O}$ , *трет*-Bu от TBA, алкил от солиганда). Протекание гидролиза и сольволиза косвенно подтверждается отсутствием зарядового баланса в приведенных выше брутто-формулах. Как минимум часть  $\text{H}_2\text{O}$  является скрытым анионом  $\text{OH}^-$ : наличие фрагментов  $\text{Zn-OH}$  в составе материалов подтверждают данные ИК-спектроскопии [42]. Помимо этого, причиной отсутствия зарядового баланса может быть неверная интерпретация результатов TGA (см. ниже).

**Строение.** DMC-катализаторы характеризуются высокой аморфностью, что затрудняет их фазовый анализ, основанный на порошковой рентгеновской дифракции. При этом ряд авторов полагает, что в основе материалов лежит кристаллическая структура  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ . Для  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  характерна кубическая кристаллическая решетка с октаэдрическим окружением ионов цинка, а для безводного  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  – ромбоэдрическая кристаллическая решетка с тетраэдрическим лигандным окружением [118]. В этих кристаллических упаковках соотношение катионов и анионов равно 1 : 1, вследствие чего отсутствует одна третья часть

анионов  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , являющихся координационными вакансиями. Такие вакансии образуют сеть «скрытых» микропор, характер которой сильно зависит от условий синтеза [119].

Известно, что чистая фаза  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  малоактивна в катализе, поэтому предполагают, что катионы цинка из  $\text{ZnCl}_2$  координированы по атомам азота CN-групп на периферии, неся также лиганды в виде ионов хлора (или  $\text{OH}^-$ ), молекул TBA или воды [39]. Такие периферийные атомы цинка рассматриваются как активные центры (рис. 2). Эти выводы были сделаны на основе результатов работ [20, 120], в которых изучалось влияние способа получения DMC-катализаторов на их каталитическую активность. Например, импрегнирование  $\text{ZnCl}_2$  (в присутствии или отсутствии TBA) в предварительно полученный  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  не позволяет получить DMC-катализатор. Материалы, полученные из  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  по обменной реакции с избытком  $\text{ZnCl}_2$ , но в отсутствие TBA также демонстрируют низкую каталитическую активность. Таким образом, «свободный»  $\text{ZnCl}_2$  и TBA оказывают синергетический эффект на каталитическую активность. Этот эффект может быть связан с изменением морфологии: органический лиганд затрудняет образование кристаллической (упорядоченной) фазы [121] и способствует образованию аморфной фазы, которая характеризуется меньшим размером частиц и большей удельной поверхностью (в том числе за счет пористости). Подобным образом влияет и «свободный»  $\text{ZnCl}_2$ : при увеличении его количества растет содержание аморфной фазы [20, 120]. По всей видимости, развитая поверхность DMC-катализаторов обеспечивает доступность большего количества каталитических

центров, в сравнении с  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ . В то же самое время, электронное состояние атомов цинка в ДМС-катализаторах должно отличаться от такового в  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ . Польскими учеными [117, 122, 123] были получены данные спектроскопии EXAFS (extended X-ray absorption fine structure, исследование дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения), согласно которым часть атомов цинка должна иметь координационное окружение как в ромбоэдрической форме  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  (лигандное окружение из четырех атомов азота), а часть – другое лигандное окружение (включающее в части случаев хлор, но  $\text{ZnCl}_2$  при этом отсутствует). Эти данные подтверждают изображенное на рис. 2 схематичное строение ДМС-материалов. Характеризация с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [19, 69, 70, 124, 125] и рамановской спектроскопии [16, 126, 127] ограничивается единичными случаями не дает дополнительной информации о строении этих материалов.

Существует и другой взгляд на строение ДМС-катализаторов. Неорганическую «основу» этих материалов может составлять смешанный гексацианокобальтат(III)-хлорид цинка  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$  – его образованию способствует большой избыток  $\text{ZnCl}_2$  в синтезе, когда замещению подвергается один атом хлора. Косвенно это подтверждается данными статьи [120], согласно которым, увеличение формального количества  $\text{ZnCl}_2$  по отношению к  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  приводит к резкому росту каталитической активности до определенного предела – 1 : 1 по молям ( $1\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 1\text{ZnCl}_2 \equiv 2\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$ ), а при дальнейшем увеличении количества  $\text{ZnCl}_2$  активность растет незначительно. Кроме этого, в статьях [128, 129] проведено моделирование кристаллической структуры ДМС-катализаторов на основании фазы  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$ . Авторы работы [129] также выполнили моделирование фаз  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{L}$ , где  $\text{L} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{EtO}, \text{трет-BuO}$ , и установили, что в случае  $\text{L} = \text{трет-BuO}$  поверхностная энергия граней (001) и (100) должна быть минимальна. Эти данные говорят о том, что при использовании ТВА (*трет*-BuOH) в синтезе должны получаться частицы с развитой поверхностью и пористостью. Примечательно также, что по данным расчетов для  $\text{L} = \text{Cl}$  самые короткие контакты Zn–Zn составляют 4.4 Å, тогда как в случае  $\text{L} = \text{OH}, \text{EtO}, \text{трет-BuO}$  они сокращаются

до ~3.7 Å. Для сравнения, экспериментально найденные контакты Zn–Zn в  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  значительно больше – 7.3 Å [118]. Длина контактов Zn–Zn может играть важную роль, если в активный центр входят два атома цинка (см. ниже).

Интересным является также вопрос о термических превращения ДМС-катализаторов. Несмотря на почти полувековую историю успешного применения этих материалов в промышленности и многочисленные исследовательские работы, лишь в 2016 г. была опубликована статья [130], авторы которой попытались ответить на вопрос, что же происходит с ДМС-катализаторами при нагревании. Для этого на примере нескольких ТВА- или глим-содержащих образцов цинк-кобальтовых катализаторов был проведен анализ выделяемых газов (evolved gas analysis, EGA) с применением масс-спектрометрии (EGA-MS) и ИК- спектроскопии (EGA-FTIR). Примечательно, что потеря массы для ТВА-содержащих образцов наблюдалась в широком интервале температур 110–400°C, что существенно выше температуры кипения ТВА (82°C). Неожиданно оказалось, что потеря массы обусловлена не испарением лиганда, которое фиксировалось в очень малых количествах, а его разложением на изобутилен и воду:



Для чистого ТВА в некаталитических условиях подобная дегидратация протекает при температурах выше 400°C [131], поэтому представляется, что столь низкие температуры в случае ДМС-материалов обусловлены присутствием атомов цинка, способных выступать кислотами Льюиса и катализировать процесс. В то же время, термическое разложение глим-содержащих материалов не сопровождалось деструкцией лиганда. Помимо этого, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии для ТВА-содержащих материалов наблюдается фазовый переход в интервале 90–180°C [130, 132]. Заметное разложение ТВА и изменение химической природы ДМС-материалов наблюдается в температурном интервале 80–150°C, тогда как полимеризация РО обычно проводится при 130–180°C. Зачастую также практикуется предактивация катализатора, заключающаяся в нагревании его вместе со «стартером» при 80–150°C в вакууме (<200 торр) перед добавлением мономера

[133]. Следует отметить, что вследствие вышеуказанной в данном разделе реакции DMC-материалы могут содержать фрагменты  $\text{Zn-OH}$ , наличие которых роднит их с цинк-содержащим ферментом карбоангидраза [134]. В карбоангидразе атом цинка связан с тремя атомами азота имидазольных циклов (в остатках гистидина) и молекулой воды. Под действием активных участков пептидной цепи происходит депротонирование  $\text{L}_3\text{Zn-OH}_2^+$  до  $\text{L}_3\text{Zn-OH}$  и взаимодействие с  $\text{CO}_2$  (гидратация до  $\text{HCO}_3^-$ ). Сходство карбоангидразы и DMC-катализаторов проявляется и в O/S-обменных реакциях, т.к. она превращает  $\text{CS}_2$  в  $\text{COS}$ , а  $\text{COS}$  – в  $\text{CO}_2$  [135]. При этом чистый гидроксид-гексацианокобальтат(III) цинка  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$  обладает низкой активностью в сравнении с DMC-материалами, содержащими в качестве лиганда 1,2-диметоксиэтан [136].

Таким образом, структурные превращения DMC-катализаторов возможны как в процессе, так и до полимеризации, что оставляет пробелы в нашем понимании природы этих материалов и заставляет с осторожностью относиться к общепринятому механизму ROP. Данные о химических превращениях при термической преактивации ТВА-содержащих катализаторов и тщательное исследование состава активированных катализаторов могут послужить ключом к разгадке механизма их действия. Также, насколько нам известно, подобное исследование состава продуктов термического разложения для DMC-катализаторов с другими лигандами не проводили, что поднимает вопрос об адекватности интерпретации результатов TGA в контексте установления состава материалов.

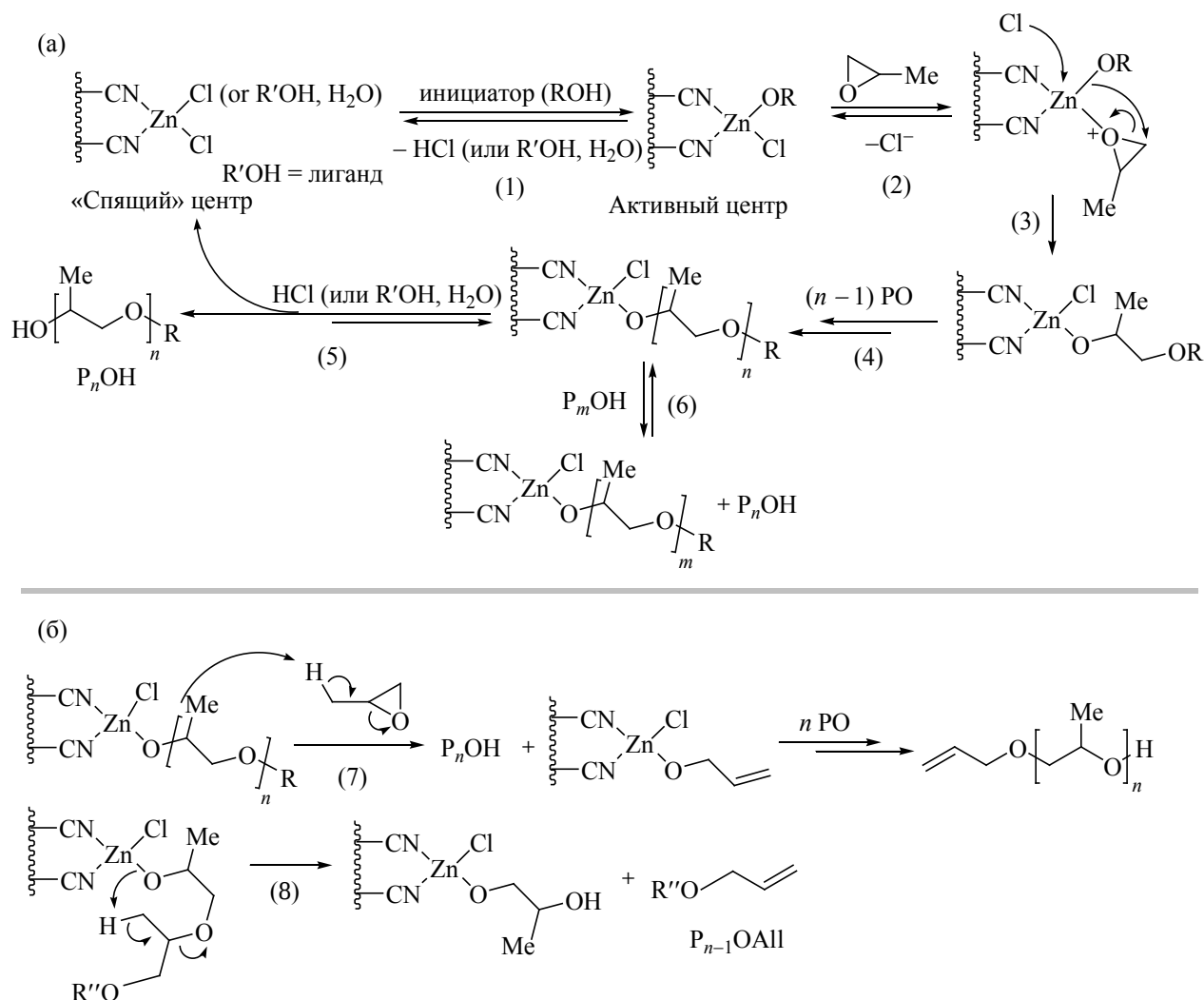
*Строение каталитического центра и механизм действия.* Каталитическое действие рассматриваемых материалов обеспечивается льюисовской кислотностью атомов цинка. Считается, что механизм полимеризации пропиленоксида на DMC-катализаторах является катионно-координационным, о чем свидетельствует региоселективность полимеризации по типу «голова к хвосту»; при этом полимеризация не является стереоспецифической и приводит к атактическим полимерам [89, 137, 138].

Принято считать, что в данных материалах активными центрами являются отдельные атомы цинка (см., например, [30, 39, 120]), хотя, к примеру, для глутарата цинка  $\text{ZnGA}$  (и других карбоксилатов), гетерогенного катализатора сополимеризации

РО и  $\text{CO}_2$ , был установлен механизм, в котором активным центром служат два близкорасположенных атома цинка, один из которых активирует эпоксид, а другой является источником нуклеофильного алкоголята [139]. Ключевым моментом для этих катализаторов представляется молекулярная структура: на основе расчетных данных было предсказано, что «идеальная» длина контактов  $\text{Zn-Zn}$  для карбоксилатов должна составлять 4.3–5.0 Å, что объясняет низкую активность сукцината цинка в сравнении с высшими гомологами ( $\text{ZnGA}$  и др.) [140]. Расчетная длина контактов  $\text{Zn-Zn}$  для  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$  (4.4 Å, см. выше) соответствует этому требованию, что позволяет предположить, что кооперативное действие двух атомов цинка реализуется и в DMC катализаторах [141]. Неясным остается вопрос с лигандным окружением атома(ов) цинка и как оно сочетается с различным качественным и количественным составом материалов. При этом в пользу одной природы активных центров DMC-катализаторов говорят низкие величины коэффициентов полидисперсности  $\bar{D}$  получаемого PPO (менее 1.1).

С целью прояснения механизма полимеризации группой под руководством D. Darensbourg были получены растворимые аналоги DMC-материалов – биметаллические комплексы цинка и железа(II)/кобальта(III) [142–144], в которых лигандами при тетраэдрических катионах  $\text{Zn}^{2+}$  выступали циано-группы, ион  $\text{I}^-$  и тетрагидрофуран. *In situ*-мониторинг реакции полимеризации  $\alpha$ -пиненоксида с помощью ИК-спектроскопии позволил доказать, что координация между атомами цинка и CN-группами не нарушается: никакого изменения положения и интенсивности сигнала этих групп не происходит, а также не появляется дополнительных подобных сигналов [143]. Координация CN-групп с кобальтом также не нарушается, о чем свидетельствует EXAFS-анализ лигандного окружения атомов кобальта [122]. Соответственно, цианокобальтат-анионы не лабильны и механизм катализа неразрывно связан с лабильностью  $\text{Zn-O}$  и  $\text{Zn-Cl}$  связей. Однако, лиганды  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  неизбежно «настраивают» льюисовскую кислотность  $\text{Zn}^{2+}$ , внося свой вклад в активность DMC-катализаторов.

Принципиальный механизм полимеризации РО с участием отдельного атома цинка изображен на схеме 4а. На стадии инициирования (реакции (1)–(3)) происходит превращение неактивных центров



**Схема 4.** Механизмы DMC-катализируемой полимеризации: (а) – принципиальный механизм DMC-катализируемой полимеризации PO; (б) – возможные побочные реакции, приводящие к появлению ненасыщенных групп в PPO.

CN–Zn–Cl в активные под действием инициатора ROH и мономера. Сначала ROH замещает  $Cl^-$  в неактивных центрах (реакция (1)), затем происходит координация PO по атому цинка и его активация (реакция (2)) с последующей нуклеофильной атакой соседней группы OR с раскрытием цикла (реакция (3)). Стадия (4) представляет собой рост цепи: PO замещает  $Cl^-$  (или  $R'OH$ ,  $H_2O$  и т.д.) и внедряется в полимерную цепь, т.е. повторяются реакции (2) и (3). Обрыв цепи возможен, когда растущая полимерная цепь взаимодействует с  $Cl^-$  (или  $R'OH$ ,  $H_2O$  и т.д.), давая неактивный центр ката-

лизатора и полимер с концевой OH-группой  $P_nOH$  (реакция (5)). Однако эти полимерные цепи не являются «мертвыми» и участвуют в передаче цепи при взаимодействии с растущими полимерными цепями (реакция (6)). Авторы работы [120] высказали предположение, что иницирование включает перенос  $H^+$  с лиганда ROH на мономер, однако это представляется маловероятным, поскольку при этом должна нарушаться координация с атомом цинка и региоселективность полимеризации (как при катализе протонными кислотами или кислотами Льюиса [145, 146]). Более разумным является

ся высказанное в статье [141] предположение, что акцептором протона выступает  $\text{Cl}^-$ . Замена  $\text{Cl}^-$  на более основный противоион  $\text{NO}_3^-$  в составе катализатора приводит к ускорению ROP, что косвенно подтверждает эту гипотезу.

Появление аллильных групп в РРО может происходить двумя путями (схема 4б). Первый (реакция (7)) предполагает перегруппировку РО в аллиловый спирт аналогично КОН-катализируемой анионной полимеризации (схема 2), а второй заключается в депротонировании  $\text{CH}_3$ -группы предконцевого звена с образованием макромолекулы  $\text{P}_{n-1}\text{OSCH}=\text{CH}_2$  (реакция (8)). Представляется, что вклад реакции 8 должен быть существенно меньше из-за стерических препятствий со стороны матрицы материала (вращение полимерных цепей в порах катализатора заторможено) и энергетического фактора (связь С–О в эпоксидах менее прочная, чем в простых эфирах). На порядок более низкое содержание непредельных групп в полимере в случае DMC-катализаторов, по-видимому, объясняется меньшей основностью алкоголята цинка по сравнению с алкоголятом калия из-за меньшей полярности связи  $\text{Zn}-\text{O}$ .

Полимеризация РО на DMC-катализаторах является примером «бессмертной» полимеризации [147]. Количество инициатора намного превышает количество активных центров катализатора, поэтому в «бессмертной» полимеризации, в отличие от «живой», количество растущих полимерных цепей намного меньше, чем количество инициатора. Иными словами, имеет место постоянная передача цепи между «мертвыми» полимерными цепями  $\text{P}_m\text{OH}$  и растущими макромолекулами (схема 4, реакция (6)), тогда как в «живой» полимеризации все макромолекулы являются растущими и их количество равно количеству инициатора. Величины коэффициента полидисперсности  $\bar{D}$ , близкие к 1, также говорят о том, что передача цепи происходит значительно быстрее, чем рост цепи. При этом, молекулярная масса полимера находится в хорошем согласии с отношением  $[\text{PO}]/[\text{RON}]$  (но не  $[\text{PO}]/[\text{катализатор}]$ , как в «живой» полимеризации) [20, 89]. Также полимеризация РО характеризуется индукционным периодом, что, по-видимому, связано с установлением равновесия в реакции (1) и (2). Замещение органических лигандов координирующимися молекулами моно-

мера на этой стадии подтверждается экспериментальными данными [42]. Вследствие индукционного периода стадию инициирования еще называют активацией DMC-катализатора.

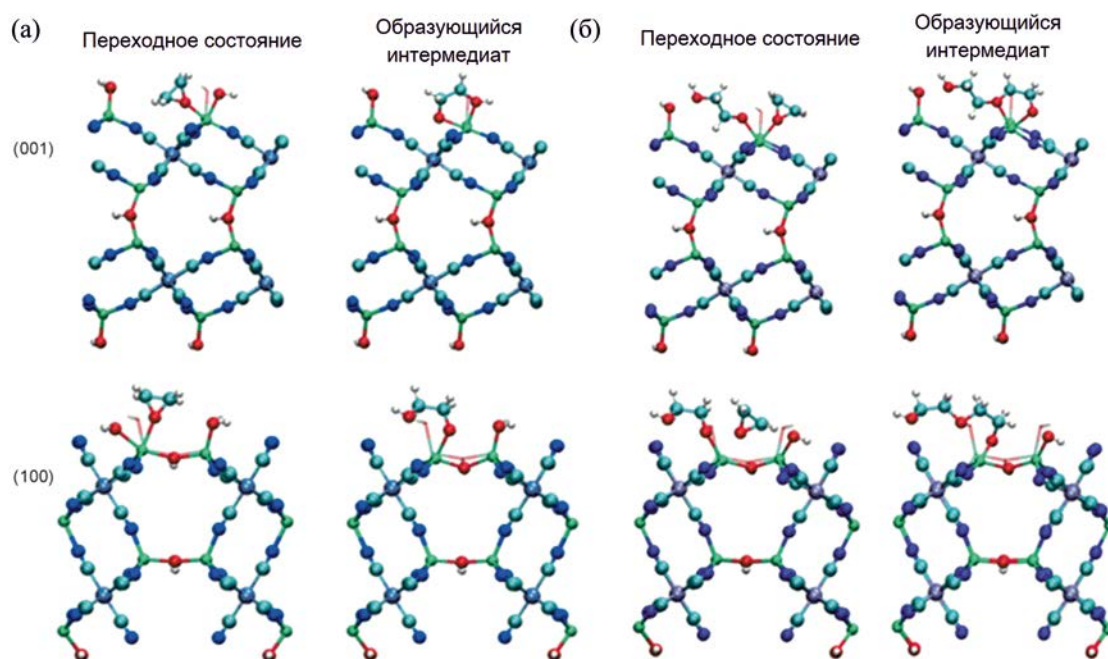
Сотрудниками Dow Chemical Company предложена кинетическая модель с несколькими активными центрами, основанная на том, что константы скорости стадий полимеризации зависят от длины полимерной цепи [148]. Согласно этой модели, в процессе полимеризации могут существовать несколько типов каталитических центров, которые необратимо переходят друг в друга. На примере двух типов таких центров проведено моделирование, в соответствии с которым полимерные цепи от активных центров типа 1 составляют более низкомолекулярную фракцию и 70 мас. % всех макромолекул, а от активных центров типа 2 – более высокомолекулярную фракцию и 30 мас. % всех макромолекул. Эти фракции имеют узкое ММР, но различные коэффициенты полидисперсности  $\bar{D}$ , и их смесь также дает узкое ММР, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными. Впрочем, несмотря на интересный результат, эта работа никак не проясняет природу возможных активных центров.

При увеличении концентрации инициатора скорость полимеризации снижается [79, 89], т.е. инициатор оказывает депрессионный эффект. Вероятно, это связано с тем, что он влияет на равновесие (2), соперничая с мономером в координации по атому цинка и затрудняя ее. Учитывая такое влияние инициатора и возможность полимеризации в его отсутствие, Wu и др. [79] считают, что спирт  $\text{RON}$  правильно рассматривать не как инициатор или «стартер», а как регулятор молекулярной массы (агент передачи цепи). Эти авторы также детально изучили кинетику полимеризации РО и установили, что ее скорость подчиняется формуле

$$R_p = KM^2C/(1 + kTr), \quad (2)$$

где  $K$  и  $k$  – константы скорости полимеризации и передачи цепи;  $M$ ,  $C$  и  $Tr$  – концентрации мономера, катализатора и регулятора, соответственно.

Вода, содержащаяся в мономере и «стартере» как примесь, также выступает регулятором, если ее количество невелико. Увеличение концентрации воды приводит к увеличению индукционного пери-



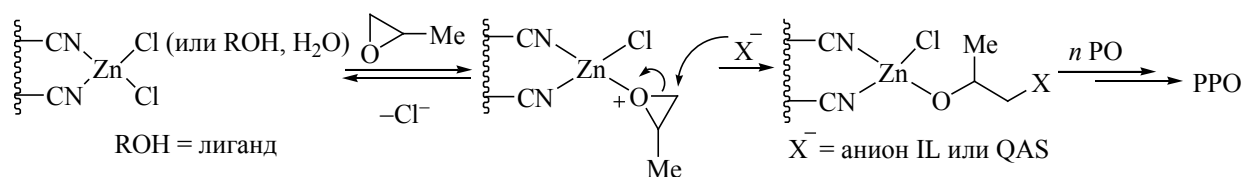
**Рис. 3.** Строение переходного состояния и образующегося интермедиата для стадий инициирования (а) и роста цепи (б) модельной реакции полимеризации ЕО на фазе  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$ . Цветовое обозначение атомов: Co – большие серо-синие, Zn – зеленые, Cl – желтые, C – бирюзовые, N – синие, O – красные, H – белые.

ода, а слишком большое ее количество полностью дезактивирует катализатор (например, для применявшегося в статье [79] катализатора ~3500 ppm и более). Вследствие этого, все используемые в полимеризации реагенты должны быть тщательно осушены. Однако Wei и др. показали [41], что добавка небольших количеств QAS, например СТАВ, приводит к снижению чувствительности катализатора к количеству влаги до сотен ppm при сохранении высокой активности.

К сожалению, механизм полимеризации на DMC-материалах страдает от недостатка моделирования, что характерно для многих гетерогенных катализаторов [149]. В статье [129] предпринята попытка смоделировать стадии инициирования и роста цепи (присоединение одной молекулы мономера) для ЕО (модельный мономер) на неорганической фазе  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$  (рис. 3). Расчеты предсказывают, что полимеризация с участием атомов цинка граней (100) должна быть более выгодна: энергии активации ( $E_a$ ) стадий инициирования и роста цепи меньше на 60 и 50 кДж/моль, соответственно, нежели в случае атомов цинка граней

(001). Такое различие в активности может быть следствием различного лигандного окружения, влияющего на положительный заряд атомов цинка: на гранях (100) они связаны с тремя атомами кислорода, тогда как на гранях (001) – лишь с двумя.

Авторы работы [56] исследовали кинетику полимеризации, а также влияние концентрации катализатора на ГЧ, степень ненасыщенности и полидисперсность РРО. Было показано, что ГЧ и степень ненасыщенности практически не зависят от концентрации катализатора, в то время как коэффициент полидисперсности уменьшается при возрастании концентрации. Такое изменение ММР может быть объяснено на основании кинетической модели [150]. При более низкой концентрации (меньшем количестве активных центров) ниже вероятность эффективного столкновения молекул на ранних стадиях полимеризации, т.е. соответствующие  $k_i$  (константы скорости роста цепи на  $i$ -ой ступени присоединения) меньше, чем при более высокой концентрации катализатора. Далее  $k_i$  склонны увеличиваться с ростом конверсии мономера, т.е.  $k_{i+1}/k_i > 1$  при более низкой концентрации



**Схема 5.** Предполагаемая роль IL и QAS в механизме DMC-катализируемой полимеризации PO в присутствии данных добавок [105].

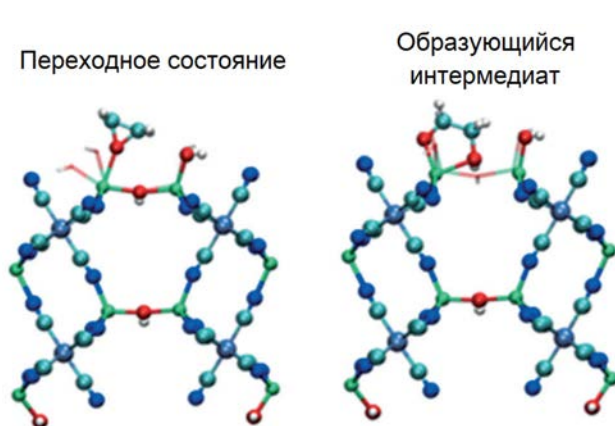
катализатора, что и приводит к уширению ММР. Помимо этого, важную роль в достижении низкого коэффициента полидисперсности играет интенсивное перемешивание, которое определяет скорость диффузии макромолекул. Недостаточно интенсивное перемешивание приводит к уширению ММР и даже к бимодальному распределению [151].

Kim и др. [105] показали, что добавки IL положительно влияют на полимеризацию PO, приводя к существенному сокращению индукционного периода и увеличению скорости ROP, а также уменьшению количества аллильных групп в PPO. Аналогичным образом влияют и добавки QAS [152, 153]. Полагают, что IL и QAS могут влиять на стадию инициирования, способствуя раскрытию координированного эпоксида за счет нуклеофильной атаки аниона (схема 5). Авторы работы [105] также считают, что IL могут стабилизировать активные центры и препятствовать их гибели, хотя их рассуждения выглядят весьма умозрительными.

*Механизм появления «высокомолекулярных хвостов» и деградация катализатора.* Несмотря на низкую полидисперсность, получаемые на DMC-катализаторах полимеры содержат «высокомолекулярные хвосты», фракция которых может составлять до 2–3% [154]. Эта полимерная фракция проявляет нежелательные гидрофобные свойства, препятствуя образованию стабильных пен в синтезе PU из PPO-полиолов и изоцианатов [155]. Полагают [154], что образование этой фракции связано с наличием фрагментов Zn–OH в структуре материалов. Если рост цепи иницируется Zn–OH, то макромолекулы будут иметь две концевые OH-группы. Участвуя в переносе цепи (схема 4, реакция (6)), такие макромолекулы могут получить два растущих конца, что закономерно может кратно увеличить их молекулярные массы

[129]. Кроме этого, ключевую роль может играть деградация катализатора. Almoга-Barrios и колл. [129] выполнили моделирование альтернативной стадии инициирования с участием Zn–OH из линкерного фрагмента Zn–O(H)–Zn на поверхности (100) катализатора (рис. 4). Подобное инициирование должно сопровождаться разрушением матрицы материала. Закономерно,  $E_a$  такого процесса несколько выше, чем для инициирования с участием нелинейного Zn–OH (рис. 3а), но он может иметь место благодаря высокой температуре (~130°C) и давлению (~4 бар) в условиях синтеза [129].

Деградация DMC материалов имеет экспериментальное подтверждение. С помощью метода динамического светорассеяния (dynamic light scattering, DLS) показано, что активация катализатора сопровождается существенным уменьшением среднего размера частиц катализатора и увеличением их неоднородности по размерам, т.е. фрагмента-



**Рис. 4.** Строение переходного состояния и образующегося интермедиата для альтернативного варианта инициирования модельной реакции полимеризации EO на поверхности (100) фазы  $Zn_2[Co(CN)_6]OH$ . Цветовое обозначение атомов такое, как на рис. 3.

цией [42]. Фрагментация приводит к разрушению матрицы материала (деградации) и «высвобождению» атомов цинка из объема на поверхность, превращая их в активные центры. В процессе полимеризации растущие полимерные цепи вызывают дальнейшую фрагментацию, и частицы катализатора образуют мелкую дисперсию в реакционной массе, что визуально выглядит как растворение. На примере сополимеризации РО и CO<sub>2</sub> продемонстрировано, что ультразвуковая обработка реакционной смеси способствует увеличению активности катализатора, как предполагается, за счет фрагментации частиц катализатора и их диспергирования [156]. «Высвобождение» каталитических центров из объема на поверхность материалов в результате фрагментации является одним из факторов, обуславливающих высокую активность ДМС-катализаторов. Вероятно, Zn–Co- и Zn–Fe-катализаторы должны иметь различную склонность к фрагментации вследствие разной энергии связей Zn–O (менее прочная) и Fe–O (более прочная). В то же время сообщалось, что в РОР  $\epsilon$ -CL деградация Zn–Co-катализатора при загрузке ~10 ppm происходила только после пяти циклов регенерации, до этого заметной дезактивации катализатора не наблюдалось [71].

Обработка катализатора протонными кислотами, например, уксусной, может снизить количество «высокомолекулярных хвостов» за счет превращения фрагментов Zn–ОН в Zn–ОАс [154]. Положительный эффект в борьбе с образованием этой полимерной фракции имеет введение в ее состав ЕО, т.е. уменьшение количества РО в ней [157]. Предложены и другие решения [158, 159], в том числе снижающие содержание «высокомолекулярных хвостов» до менее чем 60 ppm [160].

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДМС-КАТАЛИЗАТОРОВ

ДМС-материалы являются гетерогенными катализаторами, поэтому помимо состава и строения на «молекулярном уровне», должны учитываться характеристики, относящиеся непосредственно к частицам материала. Это значительно расширяет перечень параметров, характеризующих катализаторы. Изменение одного из параметров синтеза приводит к изменению сразу нескольких физико-химических параметров этих материалов, что

затрудняет определение влияния отдельных факторов на каталитическую активность.

*Элементный состав поверхности.* Элементный анализ поверхности (слой толщиной ~10–100 Å) позволяет осуществлять рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), которая используется наравне с элементным анализом в объеме материала («in bulk»): атомно-эмиссионной (AES), атомно-абсорбционной (AAS), рентгенофлуоресцентной (XRF) или энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Кроме этого, с помощью EDX-мэппинга можно получить информацию о возможных однородном или неоднородном распределении элементов по образцу [161].

Например, работа [24] позволяет сравнить ДМС-материалы, полученные на основе различных галогенидов цинка и солигандов при фиксированном соотношении Zn : Co = 10 на стадии синтеза. По данным XPS соотношение Zn : Co на поверхности синтезированных образцов варьировалось в пределах 1.9–56.2, в то время как по данным AES соотношение Zn : Co оказалось в пределах 1.58–1.64. В работе [117] поверхность материалов была, наоборот, обеднена цинком в сравнении с объемом, т.к. соотношение Zn : Co составило 2.40 по данным EDX-анализа, а по данным спектров XPS – 1.90. В то же время, EDX-анализ сам по себе порой дает нерелевантные данные вследствие известных ограничений метода [162]. К примеру, для полученных в статье [163] катализаторов соотношение Zn : Co = 1.34, что меньше теоретического значения 1.5 для Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> и противоречит здравому смыслу. Столь различные данные элементных анализов на поверхности и в объеме материалов лишний раз подчеркивают важность всестороннего анализа ДМС-катализаторов, как гибридных материалов, с целью выявления закономерностей между их природой и каталитической активностью.

В статье [117] проведена деконволюция экспериментальных спектров XPS и оценен вклад различных электронных состояний в наблюдаемый сигнал атомов цинка. Содержание фрагментов Zn–NC, Zn–Cl и Zn–O на поверхности составляет 69, 20 и 11% соответственно, что противоречит особенной роли кислород-содержащих лигандов [39]. Данные XPS помогли установить природу

лигандов в DMC-катализаторах, синтезированных в работе [42]. В этой статье были получены материалы с использованием  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -дикетонов или  $\beta$ -кетоефиров, как лигандов, и добавок солиганда – P123. Характер фотоэлектронных спектров, содержащих по два сигнала электронов  $Zn2p^{1/2}$  и  $Zn2p^{3/2}$ , свидетельствовал о том, что в случае 1,3-дикетонов или 1,3-кетоефиров лиганды входят в структуру материала как в кетонной, так и енольной таутомерных формах. Эти результаты также подтверждались данными ИК-спектроскопии. Интересные результаты дала деконволюция спектров XPS для марганец-железных материалов, синтезированных из  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $MnCl_2$ , TBA и P123 [161]. Помимо ожидаемого аниона  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , железо присутствует в малых количествах в виде  $[Fe(CN)_6H_2O]^{3-}$ , марганец – в виде  $[Mn(CN)_6]^{4-}$ ,  $MnO$  и  $MnO_2$ , а кислород – в виде  $MnO_2$ ,  $C=O$  и  $C-OH$ . Таким образом, природа металлов в DMC-материалах влияет на их качественный состав: в отличие от цинк-кобальтовых, в марганец-железных материалах нет хлора.

**Льюисовская кислотность.** Для DMC-катализаторов характерна только льюисовская кислотность [124, 126]. Льюисовская кислотность характеризуется суммарным количеством кислотных центров на поверхности материала и определяется на основании данных по адсорбции/десорбции аммиака с помощью метода термопрограммируемой десорбции. Обычно такая кислотность выражается в ммоль/г или ммоль/м<sup>2</sup> (количество  $NH_3$ , адсорбируемое 1 г или 1 м<sup>2</sup> поверхности катализатора соответственно). Среди представленных в литературе данных в подавляющем большинстве случаев кислотность определялась для цинк-железных DMC-катализаторов [124, 164–170] и лишь в нескольких случаях – для цинк-кобальтовых [19, 161, 167, 171] или нетрадиционных катализаторов [161, 171].

Кислотность не учитывает фрагментацию катализатора и «высвобождение» каталитических центров в процессе синтеза (см. раздел выше). Вследствие этого каталитическая активность может коррелировать как с кислотностью, отнесенной к массе материала (общая кислотность), так и с кислотностью, отнесенной к поверхности материала (плотность кислотных центров). Так, Zn–Co DMC-материалы имеют меньшую кислотность, чем цинк-железные [167], но большую, чем чистый

$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  [19], что не коррелирует с их эффективностью в (со)полимеризации с участием эпоксидов. Zn–Co-материалы обладают наибольшей кислотностью среди катализаторов, полученных из  $K_3[Co(CN)_6]$  и  $MCl_2$  ( $M = Zn, Fe, Co, Ni, Cu$ ), но наиболее эффективными в обменной реакции между карбоновыми кислотами и нитрилом оказались кобальт-кобальтовые материалы [171].

Зависимость кислотности материала от способа получения была изучена на примере цинк-кобальтовых DMC-катализаторов с TBA и PEG-4000 в качестве лигандов [19]. При использовании солиганда в дополнение к TBA кислотность существенно повышается, с 1.34 до 2.29 ммоль/г, если PEG-4000 добавляется после стадии смешения неорганических реагентов и TBA. В то же время, катализатор содержащий только TBA, проявлял наибольшую активность в сополимеризации циклогексеноксида (CHO) и  $CO_2$ , что коррелировало с общей кислотностью. В случае цинк-кобальтовых материалов, полученных с использованием TBA и P123 в качестве лигандов [167], способ добавления P123 также влияет на кислотность: этот показатель составляет 1.79 или 1.51 ммоль/г, если P123 присутствует или отсутствует на стадии смешения неорганических прекурсоров и TBA, соответственно, что практически не отражается на каталитической активности в сополимеризации CHO и  $CO_2$ .

Аналогичная картина наблюдается и для цинк-железных материалов. Наличие солиганда (P123 [124, 165, 169, 170] или PEG-5800 [166]) в дополнение к TBA обуславливает наибольшую общую кислотность и наибольшую эффективность в переэтерификации триглицеридов. Также было показано, что способ добавления солиганда (PEG-4000) в процессе синтеза цинк-железных DMC-катализаторов, практически не влияет на их эффективность в поликонденсации с образованием сверхразветвленных полиэфиров, а их кислотность при этом изменяется в пределах 3.14–8.23 ммоль/г [168].

Satyarthi и др. [172–174] сравнили цинк-железные материалы и широко используемые образцы кислотных катализаторов, сульфатированный диоксид циркония и цеолит Al-MCM-41. Среди этих катализаторов DMC-материалы имели наибольшую «суммарную» кислотность (0.84 ммоль/г) и плотность кислотных центров, что подтверждалось

их высокой активностью в процессе этерификации и в обратной реакции гидролиза. При этом, марганец-железные материалы характеризуются еще большей кислотностью, чем цинк-железные [170], и проявляют более высокую активность в метанолизе пропиленкарбоната [161].

*Удельная поверхность и пористость.* ДМС-материалы отличаются от  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  не только различным составом, влияющим на электронные свойства атомов цинка, но и на уровне морфологии. Чистый гексацианокобальтат(III) цинка высококристаллический и характеризуется микропористостью с размером пор  $\sim 5 \text{ \AA}$  [22], что слишком мало для диффузии реагентов к каталитическим центрам и поэтому процесс может протекать лишь на внешней поверхности частиц. Напротив, ДМС-материалы в значительной степени аморфны и обладают мезопористостью, что позволяет им иметь высокую удельную поверхность, желанную для любого гетерогенного катализатора. Для лучших образцов величины  $S_{\text{ВЕТ}}$ , определяемые на основе изотерм адсорбции жидкого азота по методу ВЕТ, превосходят  $500 \text{ м}^2/\text{г}$  и сопоставимы с таковыми для некоторых видов цеолитов и силикагеля [175]. Значительно реже для ДМС-материалов определяется внешняя удельная поверхность  $S_{\text{EXT}}$ , не учитывающая поверхность пор.

Наибольшую удельную поверхность среди цинк-кобальтовых катализаторов,  $730 \text{ м}^2/\text{г}$ , имеет ТВА-содержащий образец, синтез которого представлен в статье [163]. Природа лиганда оказывает влияние на удельную поверхность и пористость. Например, при использовании ТВА, тетрагидрофурана или 2-метоксиэтанола в качестве лигандов  $S_{\text{ВЕТ}}$  составила 653, 561 и  $614 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний размер пор – 2.9, 10.1 и 12.0 нм соответственно [176, 177]. Кроме этого, данный ТВА-содержащий катализатор демонстрирует и большую  $S_{\text{EXT}}$  –  $290 \text{ м}^2/\text{г}$  [176].

Наличие солиганда и способ его добавления (порядок смешения реагентов) влияют на удельную поверхность и пористость. Так, использование солиганда (PEG-10000) приводит к уменьшению  $S_{\text{ВЕТ}}$  с 730 до  $448 \text{ м}^2/\text{г}$  и увеличению объема пор, если солиганд добавляет вместе с  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и ТВА к раствору  $\text{ZnCl}_2$  и ТВА [163]. Присутствие солиганда (PEG-4000) на стадии смешения неорганических прекурсоров приводит к получению ма-

териала с  $S_{\text{ВЕТ}}$   $486 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним диаметром пор 2.1 нм, а если солиганд добавляется после стадии смешения неорганических прекурсоров,  $S_{\text{ВЕТ}}$  полученного материала снижается на порядок – до  $\sim 48 \text{ м}^2/\text{г}$ , но средний диаметр пор возрастает до  $\sim 10 \text{ нм}$  [19].

По сравнению с Zn–Co-материалами, Zn–Fe(III) или Zn–Fe(II) материалы имеют значительно меньшую удельную поверхность – до  $165 \text{ м}^2/\text{г}$  [164], и для них наблюдается другой характер зависимости  $S_{\text{ВЕТ}}$  от условий синтеза. ТВА- и ТВА/P123-содержащие материалы характеризуются большей удельной поверхностью по сравнению с чистым гексацианоферратом(II) цинка; при этом наибольшей  $S_{\text{ВЕТ}}$  обладал ТВА/P123-содержащий катализатор [124]. В другой работе [178] показано, что удельная поверхность и пористость уменьшаются при увеличении молекулярной массы солиганда (PEG). Влияние порядка добавления ТВА и PEG-4000 на удельную поверхность Zn–Fe(II) катализаторов изучено в статье [168]. Наибольшая  $S_{\text{ВЕТ}}$  ( $160 \text{ м}^2/\text{г}$ ) наблюдается, если раствор  $\text{ZnCl}_2$ , ТВА и PEG-4000 добавляется к раствору  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а наименьшая ( $37 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – при добавлении раствора  $\text{ZnCl}_2$  и ТВА к раствору  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , ТВА и PEG-4000.

Для увеличения удельной поверхности предложены нанесение ДМС-материалов на силикагель [179–182],  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в сочетании с механохимическим синтезом [183] или PU-пену [184–186]. Получение композитов ДМС/ $\text{SiO}_2$  возможно как с помощью золь-гель метода, заключающегося в соосаждении ДМС-материала и  $\text{SiO}_2$  [180, 182], так и путем осаждения ДМС-материала на уже существующий  $\text{SiO}_2$  [179, 181]. Полученные в работе [180] с помощью золь-гель метода композиты имели высокую удельную поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$  составила от 648 до  $736 \text{ м}^2/\text{г}$ ), но были композиционно неоднородны: кроме частиц ДМС/ $\text{SiO}_2$ , присутствовали частицы практически чистого силикагеля и частицы ДМС-материала. Однако, Sun и колл. [182] удалось получить однородный наноламеллярный композит, удельная поверхность которого была значительно больше ( $431 \text{ м}^2/\text{г}$ ), чем у ненанесенного ДМС-катализатора ( $232 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Наноламеллярной формой частиц обусловлена и большая  $S_{\text{ВЕТ}}$  ( $784 \text{ м}^2/\text{г}$ ), которую имел комплекс  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OAc}$ , полученный из  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  и  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  в отсутствие органических лигандов и родственный ДМС-материалам [125].

Дополнительными опциями для увеличения удельной поверхности DMC-материалов является синтез по методу обратной эмульсии или с применением «PFDM» (см. раздел 1). Так, катализатор DMC-Igeral, полученный методом обратной эмульсии, превосходит по величине общей и внешней удельной поверхности ТВА/PTMEG-содержащий катализатор, синтезированный классическим способом:  $S_{\text{ВЕТ}} - 552$  против  $464 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $S_{\text{EXT}} - 170$  против  $21 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Использование «PFDM» для синтеза ТВА/PEG-3000-содержащих катализаторов дает материалы с наибольшей  $S_{\text{ВЕТ}}$  ( $\sim 37 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в сравнении с образцами, полученными с помощью «FDM» и «RDM» (в обоих случаях  $\sim 13 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

**Морфология.** Морфология (размер частиц и их форма, (не)однородность по размерам) является важной характеристикой, зависящей от способа получения и влияющей на каталитические свойства DMC-материалов. В недавно опубликованном исследовании подчеркивается важность размера частиц катализатора для достижения низких значений коэффициента полидисперсности получаемого РРО [151]. В то же время, ранее сообщалось, что степень аморфности не связана напрямую с активностью и селективностью DMC-катализаторов [127].

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывают, что использование органических лигандов приводит к увеличению степени аморфности и уменьшению размера частиц в сравнении с чистым  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , который является высококристаллическим [23]. Более конкретно влияние природы солиганда на морфологию материалов показано в работах [23, 38]. Катализатор без солиганда (содержал только ТВА) имел большие частицы ( $> 1.5 \text{ мкм}$ ) неправильной формы с большим разбросом по размерам. Добавка солиганда, в качестве которых использовались полиэфиры (PEG, PPG, PTMEG, P123 или HBP), приводит к уменьшению размера частиц ( $< 300 \text{ нм}$ ) и увеличению однородности по размерам. В случае PTMEG, P123 или HBP получают хорошо разделенные частицы сферической формы, PPG – кубической формы, PEG – агломераты сферических частиц. Вследствие полимерной природы, полиэфирные солиганды эффективно координируются по атомам цинка растущей частицы, «обволакивая» их. Таким образом, солиганды препятствуют

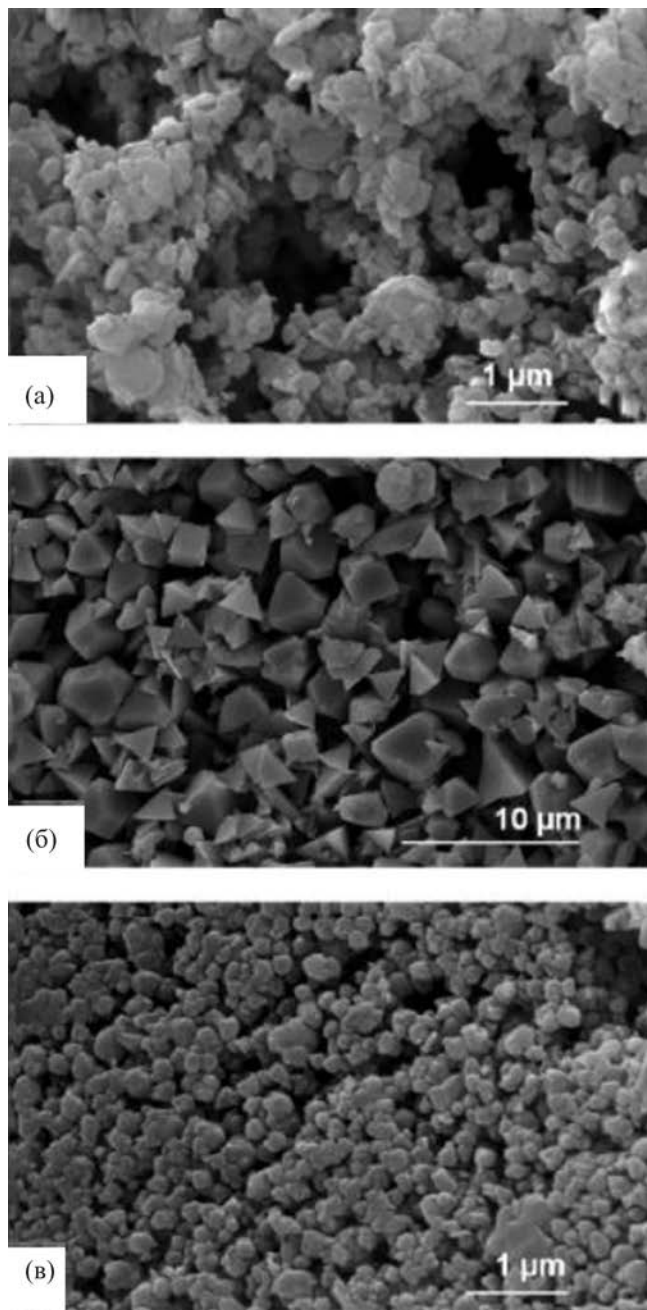
агрегации частиц и их неконтролируемому росту, способствуя получению материалов с развитой поверхностью и пористостью. Форма и размер частиц при этом зависят от строения полиэфира.

Способ смешения неорганических прекурсоров, «PFDM», «FDM» или «RDM», оказывает влияние на морфологию цинк-кобальтовых ТВА-содержащих катализаторов [17]. Во всех трех случаях наблюдалась ламеллярная структура, но расположение ламелей различалось. В случае «PFDM» образуются однородные по размерам частицы, похожие на цветок («flower-like», сростки ламелей), тогда как для «FDM» и «RDM» – частицы более неправильной формы с большей областью сращивания отдельных ламелей, размер таких частиц больше, чем для «PFDM». Различие в морфологии для этих режимов является следствием различной макрокинетики процессов.

DMC-катализаторы могут образовывать наноламеллярную структуру. Такая морфология наблюдается в разных по происхождению материалах и, по всей видимости, определяется температурой синтеза, как в случае работ [180, 182, 187], в которых синтез проводили при  $75^\circ\text{C}$  (в статье [182, 187] это был ТВА-содержащий катализатор, в статьях [180, 182] – гибридный DMC/ $\text{SiO}_2$ ). Сходная морфология, однако, наблюдалась в случае ТВА/PEG-содержащего катализатора, полученного при  $50^\circ\text{C}$  [77].

В работе [23] приведено сравнение катализаторов, полученных традиционным способом (DMC-PTMEG) и катализатора, полученного по методу обратной эмульсии DMC-Igeral. Последний отличался наноразмерным характером частиц ( $< 200 \text{ нм}$ ) и большей однородностью в сравнении с материалами, полученными традиционным способом (рис. 5).

Цинк-железные катализаторы, синтезированные с использованием ТВА и P123 при  $50^\circ\text{C}$ , представляли собой сферические частицы размером  $1\text{--}3 \text{ мкм}$  и их агломераты [170]. Kotwal и колл. [164] установили влияние температуры на морфологию цинк-железных катализаторов: при  $10^\circ\text{C}$  частицы имеют сферическую форму (средний диаметр  $\sim 2 \text{ мкм}$ ), при  $25^\circ\text{C}$  – кубическую ( $\sim 1 \times 1 \text{ мкм}$ ), при  $50^\circ\text{C}$  – кубическую ( $\sim 1 \times 1 \text{ мкм}$ ) и гексагональную (длина  $\sim 3 \text{ мкм}$ ), а при  $80^\circ\text{C}$  – неправильную.



**Рис. 5.** СЭМ-фотографии DMC-PTMEG (а), чистого  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  (б) и DMC-Igeral (в).

Таким образом, физико-химическими свойствами DMC-материалов, а, следовательно, и их каталитическими свойствами, можно управлять в широких пределах, варьируя параметры синтеза. Важной характеристикой, отличающей цинк-кобальтовые DMC-материалы от цинк-железных

материалов и соответствующих РВА, является мезопористость. Цинк-железные материалы имеют большую общую кислотность, но характерная для них микропористость затрудняет доступность кислотных центров, делая эти катализаторы менее активными. Фрагментация также может вносить свой вклад в различие активности двух этих видов DMC-катализаторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, в этом обзоре собраны и проанализированы данные по синтезу, строению, механизму действия и физико-химическим свойствам DMC-материалов, как катализаторов. Несмотря на появление все новых и новых знаний, в академической литературе до сих пор нет ответа на вопрос, каковы строение активного центра и механизм DMC-катализируемой полимеризации РО. По-видимому, определяющую роль играют фрагменты  $\text{L}_3\text{Zn}-\text{OH}$ , наличие которых роднит между собой DMC-материалы, созданные человеком, и карбоангидразу – высокоэффективный катализатор гидратации  $\text{CO}_2$ , созданный природой. Одним из факторов, обуславливающих высокую эффективность DMC-катализаторов, является разрушение матрицы материала (фрагментация) и «высвобождение» активных центров из объема на поверхность. Неясными остаются превращения, которые возможны еще до полимеризации и которые сопровождают катализатор в процессе нее. На наш взгляд, большие надежды в решении этих вопросов возлагаются на квантово-химическое моделирование. Однако, невзирая на белые пятна в нашем понимании их природы и механизма действия, ведется активная разработка новых подходов к синтезу DMC-материалов, в том числе не содержащих ТВА в составе.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Нифантьев И.Э. – член редколлегии журнала «Нефтехимия», Пятаков Д.А. заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пятаков Дмитрий Александрович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1914-5045>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shropshire: Rapra Technology, 2005.
2. Brocas A.-L., Mantzaridis C., Tunc D., Carlotti S. Polyether synthesis: from activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 6. P. 845–873. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.09.007>
3. Herzberger J., Niederer K., Pohlit H., Seiwert J., Worm M., Wurm F.R., Frey H. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2170–2243. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00441>
4. Valvekens P., De Vos D. Chapter 1. Double metal cyanides as heterogeneous catalysts for organic reactions. In: New Materials for Catalytic Applications / Eds. V.I. Parvulescu, E. Kemnitz. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 1–12.
5. Ruiz-Bermejo M., Menor-Salván C., Osuna-Esteban S., Veintemillas-Verdaguer S. The effects of ferrous and other ions on the abiotic formation of biomolecules using aqueous aerosols and spark discharges // Orig. Life Ev. Biosph. 2007. V. 37. № 6. P. 507–521. <https://doi.org/10.1007/s11084-007-9107-0>
6. Ruiz-Bermejo M., Rogero C., Menor-Salván C., Osuna-Esteban S., Martín-Gago J.Á., Veintemillas-Verdaguer S. Thermal wet decomposition of Prussian blue: implications for prebiotic chemistry // Chem. Biodivers. 2009. V. 6. № 9. P. 1309–1322. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200900024>
7. Fu H., Liu C., Zhang C., Ma W., Wang K., Li Z., Lu X., Cao G. Enhanced storage of sodium ions in Prussian blue cathode material through nickel doping // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 20. P. 9604–9610. <https://doi.org/10.1039/C7TA00132K>
8. Liu S., Pan G.L., Li G.R., Gao X.P. Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 3. P. 959–962. <https://doi.org/10.1039/C4TA04644G>
9. Liu J., Li X., Rykov A.I., Fan Q., Xu W., Cong W., Jin C., Tang H., Zhu K., Ganeshraja A.S., Ge R., Wang X., Wang J. Zinc-modulated Fe–Co Prussian blue analogues with well-controlled morphologies for the efficient sorption of cesium // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 7. P. 3284–3292. <https://doi.org/10.1039/C6TA10016C>
10. Takahashi A., Tanaka H., Parajuli D., Nakamura T., Minami K., Sugiyama Y., Hakuta Y., Ohkoshi S.-I., Kawamoto T. Historical pigment exhibiting ammonia gas capture beyond standard adsorbents with adsorption sites of two kinds // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 20. P. 6376–6379. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02721>
11. Kaye S.S., Long J.R. Hydrogen storage in the dehydrated Prussian blue analogues  $M_3[Co(CN)_6]_2$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 18. P. 6506–6507. <https://doi.org/10.1021/ja051168t>
12. Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue // Nature. 1995. V. 378. № 6558. P. 701–703. <https://doi.org/10.1038/378701a0>
13. Milgrom J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound // Patent US № 3278457. 1966.
14. Le-Khac B., Wang W. Double-metal cyanide catalysts which can be used to prepare polyols and the processes related thereto // Patent US № 6696383. 2004.
15. Le-Khac B. Highly active double metal cyanide catalysts // Patent US № 5693584. 1997.
16. Chen X., Kumbhalkar M., Fisk J., Murdoch B. In situ monitoring of double metal cyanide (DMC) catalyst synthesis by raman spectroscopy // Raman Technology for Today's Spectroscopists. 2023. V. 38. № S6. P. 5–10. 18. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.nq1471w5>
17. An N., Li Q., Yin N., Kang M., Wang J. Effects of addition mode on Zn–Co double metal cyanide catalyst for synthesis of oligo(propylene-carbonate) diols // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. № 11. P. e4509. <https://doi.org/10.1002/aoc.4509>
18. Le-Khac B., Bowman P.T., Hinney H.R. Highly active double metal cyanide complex catalysts // Patent US № 5712216. 1998.
19. Sebastian J., Srinivas D. Effects of method of preparation on catalytic activity of Co–Zn double-metal cyanide catalysts for copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxide // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 482. P. 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.007>
20. Huang Y.J., Qi G.R., Chen L.S. Effects of morphology and composition on catalytic performance of double metal cyanide complex catalyst // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 240. № 1. P. 263–271. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00452-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00452-0)
21. Zhang W., Lin Q., Cheng Y., Lu L., Lin B., Pan L., Xu N. Double metal cyanide complexes synthesized by solvent-free grinding method for copolymerization

- of CO<sub>2</sub> and propylene oxide // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 123. № 2. P. 977–985. <https://doi.org/10.1002/aP.34544>
22. *Peeters A., Valvekens P., Ameloot R., Sankar G., Kirschhock C.E.A., De Vos D.E.* Zn–Co double metal cyanides as heterogeneous catalysts for hydroamination: a structure–activity relationship // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 4. P. 597–607. <https://doi.org/10.1021/cs300805z>
  23. *Peeters A., Valvekens P., Vermoortele F., Ameloot R., Kirschhock C., De Vos D.* Lewis acid double metal cyanide catalysts for hydroamination of phenylacetylene // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 14. P. 4114–4116. <https://doi.org/10.1039/C0CC05335J>
  24. *Dharman M.M., Ahn J.-Y., Lee M.-K., Shim H.-L., Kim K.-H., Kim I., Park D.-W.* Moderate route for the utilization of CO<sub>2</sub>-microwave induced copolymerization with cyclohexene oxide using highly efficient double metal cyanide complex catalysts based on Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> // *Green Chem.* 2008. V. 10. № 6. P. 678–684. <https://doi.org/10.1039/B801132J>
  25. *Kim I., Byun S.H., Ha C.-S.* Ring-opening polymerizations of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared with ZnX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, or I) // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 19. P. 4393–4404. <https://doi.org/10.1002/pola.20914>
  26. *Kim I., Yi, M.J., Lee K.J., Park D.-W., Kim B.U., Ha C.-S.* Aliphatic polycarbonate synthesis by copolymerization of carbon dioxide with epoxides over double metal cyanide catalysts prepared by using ZnX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) // *Catal. Today.* 2006. V. 111. № 3. P. 292–296. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.039>
  27. *Chen S., Zhang X., Lin F., Qi G.* Preparation of double metal cyanide complexes from water-insoluble zinc compounds and their catalytic performance for copolymerization of epoxide and CO<sub>2</sub> // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. V. 91. № 1. P. 69–75. <https://doi.org/10.1007/s11144-007-4891-0>
  28. *Zhang X.H., Chen S., Wu X.M., Sun X.K., Liu F., Qi G.R.* Highly active double metal cyanide complexes: effect of central metal and ligand on reaction of epoxide/CO<sub>2</sub> // *Chin. Chem. Lett.* 2007. V. 18. № 7. P. 887–890. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2007.05.017>
  29. *Combs G.* Double metal cyanide complex catalysts modified with group IIA compounds // Patent WO № 1999/048607. 1999.
  30. *Huang Y.-J., Zhang X.-H., Hua Z.-J., Chen S.-L., Qi G.-R.* Ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by a calcium-chloride-modified zinc-cobalt double metal-cyanide complex // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. № 11. P. 1229–1237. <https://doi.org/10.1002/macp.200900666>
  31. *Dexheimer E.M., Wildeson J., Hinz W.* Method of synthesizing a double metal cyanide catalyst // Patent US № 6921737. 2005.
  32. *Shaobo Z., Hui J., Zhihua Z.* Polymetallic cyanide complex catalyst and preparation method and application thereof // Patent CN № 110684187. 2020.
  33. *Jin H., Wang R., Zhang H., Tu J.* Multi-metal cyanide complex catalyst // Patent CN № 101302286. 2010.
  34. *Shaobo Z., Hui J., Zhihua Z.* Supported metal cyanide complex catalyst as well as preparation method and application thereof // Patent CN № 113881032. 2022.
  35. *Hofmann J., Ooms P., Gupta P., Schaefer W.* Improved double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 1999/046042. 1999.
  36. *Le-Khac B.* Highly active double metal cyanide catalysts // Patent US № 5482908. 1996.
  37. *Le-Khac B.* Polyether-containing double metal cyanide catalysts // Patent US № 5545601. 1996.
  38. *Lee I.K., Ha J.Y., Cao C., Park D.-W., Ha C.-S., Kim I.* Effect of complexing agents of double metal cyanide catalyst on the copolymerizations of cyclohexene oxide and carbon dioxide // *Catal. Today.* 2009. V. 148. № 3. P. 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.073>
  39. *Kim I., Ahn J.-T., Ha C.S., Yang C.S., Park I.* Polymerization of propylene oxide by using double metal cyanide catalysts and the application to polyurethane elastomer // *Polymer.* 2003. V. 44. № 11. P. 3417–3428. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00226-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00226-X)
  40. *Yoon J.H., Lee I.K., Choi H.Y., Choi E.J., Yoon J.H., Shim S.E., Kim I.* Double metal cyanide catalysts bearing lactate esters as eco-friendly complexing agents for the synthesis of highly pure polyols // *Green Chem.* 2011. V. 13. № 3. P. 631–639. <https://doi.org/10.1039/C0GC00554A>
  41. *Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R.* Highly active and selective binary catalyst system for the coupling reaction of CO<sub>2</sub> and hydrous epoxides // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 379. №. P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.07.014>
  42. *Tran C.H., Pham L.T.T., Lee Y., Jang H.B., Kim S., Kim I.* Mechanistic insights on Zn(II)–Co(III) double metal cyanide-catalyzed ring-opening polymerization of epoxides // *J. Catal.* 2019. V. 372. P. 86–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.028>
  43. *Schaefer W., Hofmann J., Ooms P.* Double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // WO Patent № 2003/020796. 2003.
  44. *Mellado M.M., Gonzalez M.D.B.* Double metal cyanide (DMC) catalysts with crown ethers, process to produce them and applications // Patent US № 2007/0135298. 2007.
  45. *Zhang M., Yang Y., Chen L.* Preparation of crown ether complexing highly active double metal cyanide catalysts

- and copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide // Chinese J. Catal. 2015. V. 36. № 8. P. 1304–1311. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60868-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60868-3)
46. Lili Y., Shaobo Z., Hui J., Wang W. Preparation method of aliphatic polycarbonate catalyzed by DMC catalyst // Patent CN № 104927040. 2015.
47. Liu H., Wang X., Gu Y., Guo W. Preparation and characterization of double metal cyanide complex catalysts // Molecules. 2003. V. 8. № 1. P. 67–73. <https://doi.org/10.3390/80100067>
48. Ooms P., Hofmann J., Gupta P., Groenendaal L. Double metal cyanide catalysts for preparing poly-ether-polyols // Patent US № 6204357. 2001.
49. Hsu Y.-C., Tsai H.-C. High-activity double-metal-cyanide catalyst // Patent US № 2021/0205799. 2021.
50. Ooms P., Hofmann J., Gupta P., Schaefer W. Double-metal-cyanide catalysts used for preparing poly-ether polyols // Patent US № 6391820. 2002.
51. Hofmann J., Gupta P., Kumpf R.-J., Ooms P., Schaefer W., Schneider M. Crystalline double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 1999/019063. 1999.
52. Schaefer W., Hofmann J., Ooms P. Double metal cyanide catalysts for the production of polyetherpolyols // Patent WO № 2003/020422. 2003.
53. Ooms P., Hofmann J., Dobler M. Double metal cyanide catalysts for the preparation of polyether polyols // Patent US № 2004/0092389. 2004.
54. Le-Khac B. Double-metal cyanide catalysts for preparing polyether polyols // Patent US № 2003/0211935. 2003.
55. Hofmann J., Ooms P., Gupta P., Schaefer W., Lohrenz J. Double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 2000/047649. 2000.
56. Chruściel A., Hreczuch W., Janik J., Czaja K., Dziubek K., Flisak Z., Swinarew A. Characterization of a double metal cyanide (DMC)-type catalyst in the polyoxypropylation process: effects of catalyst concentration // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 16. P. 6636–6646. <https://doi.org/10.1021/ie500031j>
57. Le-Khac B. Double metal cyanide catalysts containing functionalized polymers // Patent WO № 1998/016310. 1998.
58. Ooms P., Hofmann J., Gupta P. Bimetallic cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 2000/015337. 2000.
59. Lee S.H., Lee I.K., Ha J.Y., Jo J.K., Park I., Ha C.-S., Suh H., Kim I. Tuning of the activity and induction period of the polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal cyanide complexes bearing  $\beta$ -alkoxy alcohols as complexing agents // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 9. P. 4107–4116. <https://doi.org/10.1021/ie1000967>
60. O'Connor J.M., Grieve R.L. Double metal cyanide catalysts containing polyglycol ether complexing agents // Patent US № 2001/0046940. 2001.
61. Lim J., Yun S.H., Kim M.-R., Kim I. Synthesis of polycarbonate polyols by double-metal cyanide catalyzed copolymerization of epoxide with carbon dioxide // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 10. P. 7507–7514. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14796>
62. Jang J.H., Ha J.H., Kim I., Baik J.H., Hong S.C. Facile room-temperature preparation of flexible polyurethane foams from carbon dioxide based poly(ether carbonate) polyols with a reduced generation of acetaldehyde // ACS Omega. 2019. V. 4. № 5. P. 7944–7952. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00808>
63. Lee D.H., Ha J.H., Kim I., Baik J.H., Hong S.C. Carbon dioxide based poly(ether carbonate) polyol in bi-polyol mixtures for rigid polyurethane foams // J. Polym. Environ. 2020. V. 28. № 4. P. 1160–1168. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01668-0>
64. Jang E.H., Kim S.A., Kim H., Tran C.H., Song H.Y., Hyun K., Seo W.J., Kim I. Access to ultra-high molecular weight poly(propylene glycol)-based polyols using double metal cyanide catalyst // Macromol. Res. 2020. V. 28. № 1. P. 82–85. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8008-1>
65. Tran C.-H., Lee, M.-W., Lee S.-J., Choi J.-H., Lee E.-G., Choi H.-K., Kim I. Highly active heterogeneous double metal cyanide catalysts for ring-opening polymerization of cyclic monomers // Polymers. 2022. V. 14. № 12. P. 2507. <https://doi.org/10.3390/polym14122507>
66. He Z., Yu S., Cai Z., Cao X., Zhang L., Huang K. Modification of ZnCoPBA by different organic ligands and its application in the cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxides // J. Chem. Sci. 2022. V. 134. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1007/s12039-022-02034-4>
67. Tran C.H., Kim S.A., Moon Y., Lee Y., Ryu H.M., Baik J.H., Hong S.C., Kim I. Effect of dicarbonyl complexing agents on double metal cyanide catalysts toward copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide // Catal. Today. 2021. V. 375, P. 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.008>
68. Tran C.H., Pham L.T.T., Jang H.B., Kim S.A., Kim I. Effect of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -dicarbonyl complexing agents on the double metal cyanide-catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide // Catal. Today. 2021. V. 375, P. 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.001>
69. Verma A., Saini S., Sharma B., Verma V., Behera B., Singh R., Ganguly S.K., Ray A., Vorontsov A., Kumar U. EDTA incorporated Fe–Zn double metal cyanide catalyst for the controlled synthesis of polyoxypolypropylene glycol // J. Polym. Res., 2023. V. 30. № 2. P. 62. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03407-6>

70. Verma A., Sharma B., Saini S., Behera B., Saran S., Ganguly S.K., Kumar U. Oligomeric heterogeneous double metal cyanide catalyst for one-pot ring-opening polymerization // *ChemistrySelect*. 2023. V. 8. № 6. P. e202204760. <https://doi.org/10.1002/slct.202204760>
71. Tran C.-H., Lee M.-W., Park S.-W., Jeong J.-E., Lee S.-J., Song W., Huh P., Kim I. Heterogeneous double metal cyanide catalyzed synthesis of poly( $\epsilon$ -caprolactone) polyols for the preparation of thermoplastic elastomers // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 9. P. 1033. <https://doi.org/10.3390/catal11091033>
72. Tran C.H., Lee S.J., Moon B.-r., Lee E.-g., Choi H.-k., Kim I. Organonitriles as complexing agents for the double metal cyanide-catalyzed synthesis of polyether, polyester, and polycarbonate polyols // *Catal. Today*. 2023. V. 418. P. 114125. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114125>
73. Tran C.H., Choi H.-K., Lee E.-G., Moon B.-R., Song W., Kim I. Prussian blue analogs as catalysts for the fixation of CO<sub>2</sub> to glycidol to produce glycerol carbonate and multibranched polycarbonate polyols // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2023. V. 74. P. 102530. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102530>
74. Kim I., Kim S.A. Double metal cyanide catalyst, preparation method therefor, and method for preparing polyol // Patent WO № 2021/137632. 2021.
75. Luinstra G.A., Nörnerberg B. Process for preparing double metal cyanide catalysts and their use in polymerization reactions // Patent WO № 2016/202838. 2016.
76. Chen S., Qi G.-R., Hua Z.-J., Yan H.-Q. Double metal cyanide complex based on Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> as highly active catalyst for copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 20. P. 5284–5291. <https://doi.org/10.1002/pola.20334>
77. Pinilla-de Dios M., Andrés-Iglesias C., Fernández A., Salmi T., Galdámez J.R., García-Serna J. Effect of Zn/Co initial preparation ratio in the activity of double metal cyanide catalysts for propylene oxide and CO<sub>2</sub> copolymerization // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.028>
78. Ahmad S.-A., Le-Khac B., Bullano G.A. Double metal cyanide catalysts // Patent US № 5900384. 1999.
79. Wu L.-C., Yu A.-F., Zhang M., Liu B.-H., Chen L.-B. DMC catalyzed epoxide polymerization: induction period, kinetics, and mechanism // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. № 2. P. 1302–1309. <https://doi.org/10.1002/ap.20089>
80. McDaniel K.G. High productivity alkoxylation processes // Patent US № 2008/0167501. 2008.
81. Bachmann R., Klinger M., Jupke A. Molecular weight distribution in di metal cyanide catalyzed polymerization 1: fundamental distribution for length dependent propagation constant and segments // *Macromol. Theory Simul.* 2021. V. 30. № 5. P. 2100012. <https://doi.org/10.1002/mats.202100012>
82. Klinger M., Bachmann R., Jupke A. Molecular weight distribution in di metal cyanide catalyzed polymerization 2: numerical simulation of chain activation/deactivation and diffusion effects // *Macromol. Theory Simul.* 2021. V. 30. № 5. P. 2100013. <https://doi.org/10.1002/mats.202100013>
83. Langanke J., Hofmann J., Gürtler C., Wolf A. Facile synthesis of formaldehyde-based polyether(-carbonate) polyols // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2015. V. 53. № 18. P. 2071–2074. <https://doi.org/10.1002/pola.27687>
84. Ma K., Bai Q., Zhang L., Liu B. Synthesis of flame-retarding oligo(carbonate-ether) diols via double metal cyanide complex-catalyzed copolymerization of PO and CO<sub>2</sub> using bisphenol A as a chain transfer agent // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 54. P. 48405–48410. <https://doi.org/10.1039/C6RA07325E>
85. Zhang, X., Dong, J., Su, Y., Lee, E.G., Duan, Z., Kim, I., Liu, B. Construction and arm evolution of trifunctional phenolic initiator-mediated polycarbonate polyols produced by using a double metal cyanide catalyst // *Polym. Chem.* 2023. V. 14. № 11. P. 1263–1274. <https://doi.org/10.1039/D3PY00009E>
86. Mijolovic D., Haunert A., Kunst A., Bauer S., Miao Q., Eling B. // Patent WO № 2009/095363. 2009.
87. Kunst A., Eling B., Loeffler A., Lutter H.-D., Han W., Mueller J. Polyether polyols, process for preparing polyether polyols and their use for producing polyurethanes // Patent US № 2011/0269863. 2011.
88. Hager S.L., Moore M.N., Reese J.R., Neal B.L. Polyols suitable for hot molded foam production with high renewable resource content // Patent US № 2013/0210951. 2013.
89. Huang Y.-J., Qi G.-R., Wang Y.-H. Controlled ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal-cyanide complex // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 8. P. 1142–1150. <https://doi.org/10.1002/pola.10183>
90. Gao Y., Gu L., Qin Y., Wang X., Wang F. Dicarboxylic acid promoted immortal copolymerization for controllable synthesis of low-molecular weight oligo(carbonate-ether) diols with tunable carbonate unit content // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2012. V. 50. № 24. P. 5177–5184. <https://doi.org/10.1002/pola.26366>
91. Liu S., Qin Y., Qiao L., Miao Y., Wang X., Wang F. Cheap and fast: oxalic acid initiated CO<sub>2</sub>-based polyols synthesized by a novel preactivation approach // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 1. P. 146–152. <https://doi.org/10.1039/C5PY01338K>

92. Liu S., Miao Y., Qiao L., Qin Y., Wang X., Chen X., Wang F. Controllable synthesis of a narrow polydispersity CO<sub>2</sub>-based oligo(carbonate-ether) tetraol // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. № 43. P. 7580–7585. <https://doi.org/10.1039/C5PY00556F>
93. Liu S., Qin Y., Chen X., Wang X., Wang F. One-pot controllable synthesis of oligo(carbonate-ether) triol using a Zn–Co–DMC catalyst: the special role of trimesic acid as an initiation-transfer agent // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. № 21. P. 6171–6179. <https://doi.org/10.1039/C4PY00578C>
94. Li X.-J., Wen Y.-F., Wang Y., Peng H.-Y., Zhou X.-P., Xie X.-L. CO<sub>2</sub>-based biodegradable supramolecular polymers with well-tunable adhesive properties // *Chin. J. Polym. Sci.* 2022. V. 40. № 1. P. 47–55. <https://doi.org/10.1007/s10118-021-2641-9>
95. Haider K.W., Chung J.Y.J., Dormish J.F., Starcher R.V., Yano I.L., Hortelano E.R. Polyether-polysiloxane polyols // Patent US № 2008/0171829. 2008.
96. Yi M.J., Byun S.-H., Ha C.-S., Park D.-W., Kim I. Copolymerization of cyclohexene oxide with carbon dioxide over nano-sized multi-metal cyanide catalysts // *Solid State Ion.* 2004. V. 172. № 1. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.031>
97. Friščić T., Mottillo C., Titi H.M. Mechanochemistry for Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 3. P. 1018–1029. <https://doi.org/10.1002/anie.201906755>
98. Guo Z., Lin Q. Coupling reaction of CO<sub>2</sub> and propylene oxide catalyzed by DMC with co-complexing agents incorporated via ball milling // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 390. P. 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.006>
99. Guo Z., Lin Q., Wang X., Yu C., Zhao J., Shao Y., Peng T. Rapid synthesis of nanoscale double metal cyanide catalysts by ball milling for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> and propylene oxide // *Mater. Lett.* 2014. V. 124. P. 184–187. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.076>
100. Guo Z., Lin Q., Zhu L., Wang X., Niu Y., Yu C., Fang T. Nanolamellar Zn–Ni/Co–Ni catalysts introduced by ball milling for the copolymerization of CO<sub>2</sub> with propylene oxide // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2014. V. 6. № 4. P. 353–356. <https://doi.org/10.1166/nnl.2014.1757>
101. Zhang W., Lu L., Cheng Y., Xu N., Pan L., Lin Q., Wang Y. Clean and rapid synthesis of double metal cyanide complexes using mechanochemistry // *Green Chem.* 2011. V. 13. № 10. P. 2701–2703. <https://doi.org/10.1039/C1GC15557A>
102. Qiang L., Zhifang G., Lisha P., Xue X. Zn–Cr double metal cyanide catalysts synthesized by ball milling for the copolymerization of CO<sub>2</sub>/propylene oxide, phthalic anhydride/propylene oxide, and CO<sub>2</sub>/propylene oxide/phthalic anhydride // *Catal. Commun.* 2015. V. 64. P. 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.015>
103. Shi J., Shi Z., Yan H., Wang X., Zhang X., Lin Q., Zhu L. Synthesis of Zn–Fe double metal cyanide complexes with imidazolium-based ionic liquid cocatalysts via ball milling for copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 12. P. 6565–6571. <https://doi.org/10.1039/C7RA12528C>
104. Liu N., Gu C., Wang Q., Zhu L., Yan H., Lin Q. Fabrication and characterization of the ternary composite catalyst system of ZnGa/RET/DMC for the terpolymerization of CO<sub>2</sub>, propylene oxide and trimellitic anhydride // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 15, P. 8782–8792. <https://doi.org/10.1039/D0RA09630J>
105. Kim I., Anas K., Lee S., Ha C.-S., Park, D.-W. Tuning of the activity and induction period of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using ionic liquids // *Catal. Today.* 2008. V. 131. № 1. P. 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.067>
106. Tharun J., Dharman M.M., Hwang Y., Roshan R., Park M.S., Park D.-W. Tuning double metal cyanide catalysts with complexing agents for the selective production of cyclic carbonates over polycarbonates // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 419–420. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.024>
107. Wei R.-j., Zhang X.-h., Du B.-y., Fan Z.-q., Qi G.-r. Synthesis of bis(cyclic carbonate) and propylene carbonate via a one-pot coupling reaction of CO<sub>2</sub>, bisepoxide and propylene oxide // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 38. P. 17307–17313. <https://doi.org/10.1039/C3RA42570C>
108. Dharman M.M., Yu J.-I., Ahn J.-Y., Park D.-W. Selective production of cyclic carbonate over polycarbonate using a double metal cyanide–quaternary ammonium salt catalyst system // *Green Chem.* 2009. V. 11. № 11. P. 1754–1757. <https://doi.org/10.1039/B916875N>
109. Zhang Y.-Y., Li Y., Zhou X.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. Synthesis of an amphiphilic brush copolymer by a highly efficient “grafting onto” approach via CO<sub>2</sub> chemistry // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. V. 36. № 9. P. 852–857. <https://doi.org/10.1002/marc.201400718>
110. Liu B., Zhang Y.-Y., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. Fixation of carbon dioxide concurrently or in tandem with free radical polymerization for highly transparent polyacrylates with specific UV absorption // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 22. P. 3731–3739. <https://doi.org/10.1039/C6PY00525J>
111. Garcia J.L., Jang E.J., Alper H. New heterogeneous catalysis for the synthesis of poly(ether polyol)s // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 7. P. 1553–1557. <https://doi.org/10.1002/ap.10996>
112. Robertson N.J., Qin Z., Dallinger G.C., Lobkovsky E.B., Lee S., Coates, G.W. Two-dimensional double metal cyanide complexes: highly active catalysts for

- the homopolymerization of propylene oxide and copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide // Dalton Trans. 2006. № 45. P. 5390–5395. <https://doi.org/10.1039/B607963F>
113. Hofmann J. Double metal cyanide catalysts for the preparation of polyether polyols // Patent US № 2008/0177025. 2008.
  114. Yu S.J., Liu Y., Byeon S.J., Park D.W., Kim I. Ring-opening polymerization of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared by reacting  $\text{CoCl}_2$  with various metal cyanide salts // Catal. Today. 2014. V. 232. P. 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.038>
  115. Alferov K., Wang S., Li T., Xiao M., Guan S., Meng Y. Co–Ni cyanide bi-metal catalysts: copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide and chain transfer agents // Catalysts. 2019. V. 9. № 8. P. 632. <https://doi.org/10.3390/catal9080632>
  116. Chen S., Xiao Z., Ma M. Copolymerization of carbon dioxide and epoxides with a novel effective Zn–Ni double-metal cyanide complex // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 6. P. 3871–3877. <https://doi.org/10.1002/app.25064>
  117. Lawniczak-Jablonska K., Dynowska E., Lisowski W., Sobczak J.W., Chruściel A., Hreczuch W., Libera J., Reszka A. Structural properties and chemical bonds in double metal cyanide catalysts // X-ray Spectrom. 2015. V. 44. № 5. P. 330–338. <https://doi.org/10.1002/xrs.2636>
  118. Mullica D.F., Milligan W.O., Beall G.W., Reeves W.L. Crystal structure of  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. № 12. P. 3558–3561. <https://doi.org/10.1107/S0567740878011589>
  119. Simonov A., De Baerdemaeker T., Boström H.L.B., Ríos Gómez M.L., Gray H.J., Chernyshov D., Bosak A., Bürgi H.-B., Goodwin A.L. Hidden diversity of vacancy networks in Prussian blue analogues // Nature. 2020. V. 578. № 7794. P. 256–260. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1980-y>
  120. Zhang X.-H., Hua Z.-J., Chen S., Liu, F., Sun X.-K., Qi G.-R. Role of zinc chloride and complexing agents in highly active double metal cyanide catalysts for ring-opening polymerization of propylene oxide // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 325. № 1. P. 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.014>
  121. Chen S., Zhang P., Chen L. Fe/Zn double metal cyanide (DMC) catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide: Part 3. Synthesis of DMC catalysts // Prog. Org. Coat. 2004. V. 50. № 4. P. 269–272. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.03.003>
  122. Lawniczak-Jablonska K., Chrusciel A. Estimation of the catalytic centre in double metal cyanide catalysts by XAS // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 712. № 1. P. 012062. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012062>
  123. Chruściel A., Hreczuch W., Czaja K., Lawniczak-Jablonska K., Janik J. The complementary structural studies of the double metal cyanide type catalysts for the ring opening polymerization of the oxiranes // Polimery. 2016. V. 61. № 6. P. 421–432. <https://doi.org/10.14314/polimery.2016.421>
  124. Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 314. № 2. P. 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.012>
  125. Marquez C., Simonov A., Wharmby M.T., Van Goethem C., Vankelecom I., Bueken B., Krajnc A., Mali G., De Vos, D., De Baerdemaeker T. Layered  $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{CH}_3\text{COO})$  double metal cyanide: a two-dimensional DMC phase with excellent catalytic performance // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 18. P. 4868–4875. <https://doi.org/10.1039/C9SC00527G>
  126. Sebastian J., Darbha S. Structure-induced catalytic activity of Co–Zn double-metal cyanide complexes for terpolymerization of propylene oxide, cyclohexene oxide and  $\text{CO}_2$  // RSC Adv. 2015. V. 5. № 24. P. 18196–18203. <https://doi.org/10.1039/C5RA00299K>
  127. Sebastian J., Srinivas D. Factors influencing catalytic activity of Co–Zn double-metal cyanide complexes for alternating polymerization of epoxides and  $\text{CO}_2$  // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 506. P. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.010>
  128. Wojdel J.C., Bromley S.T., Illas F., Jansen J.C. Development of realistic models for double metal cyanide catalyst active sites // J. Mol. Model. 2007. V. 13. № 6. P. 751–756. <https://doi.org/10.1007/s00894-007-0218-3>
  129. Almora-Barrios N., Pogodin S., Bellarosa L., García-Melchor M., Revilla-López G., García-Ratés, M., Vázquez-García A.B., Hernández-Ariznavarreta P., López N. Structure, activity, and deactivation mechanisms in double metal cyanide catalysts for the production of polyols // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 6. P. 928–935. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402907>
  130. Chruściel A., Hreczuch W., Czaja K., Sacher-Majewska B. On thermal behaviour of DMC catalysts for ring opening polymerization of epoxides // Thermochim. Acta. 2016. V. 630. P. 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.009>
  131. Barnard J.A. The pyrolysis of *tert*-butanol // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 947–951. <https://doi.org/10.1039/TF9595500947>
  132. Kisielowski C., Specht P., Rozeveld S., Freitag B., Kieft E.R., Kang J., Fielitz A.J., Fielitz T.R., van Dyck D., Yancey D.F. Exploring functional materials by understanding beam-sample interactions // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 27. P. 2201112. <https://doi.org/10.1002/adfm.202201112>

133. Hayes J.E., Langsdorf L.J., Isaacs B.H., Armellini F.J. Process for rapid activation of double metal cyanide catalysts // Patent US № 5844070. 1998.
134. Schenk S., Notni J., Köhn U., Wermann K., Anders E. Carbon dioxide and related heterocumulenes at zinc and lithium cations: bioinspired reactions and principles // Dalton Trans. 2006. № 35. P. 4191–4206. <https://doi.org/10.1039/B608534B>
135. Li Y., Zhang Y.-Y., Liu B., Zhang X.-H. HCAII-inspired catalysts for making carbon dioxide-based copolymers: the role of metal-hydroxide bond // Chin. J. Polym. Sci. 2018. V. 36. № 2. P. 139–148. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2047-5>
136. Kuyper J., Boxhoorn G. Hexacyanometallate salts used as alkene-oxide polymerization catalysts and molecular sieves // J. Catal. 1987. V. 105. № 1. P. 163–174. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90016-9)
137. Chen S., Xu N., Shi J. Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst // Prog. Org. Coat. 2004. V. 49. № 2. P. 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.08.021>
138. Chen S., Chen L. Sequence structure of polyether catalyzed by Fe–Zn double-metal cyanide complex catalysts // Colloid. Polym. Sci. 2003. V. 281. № 3. P. 288–291. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0792-y>
139. Luinstra G.A., Molnar F. Poly(propylene carbonate), old CO<sub>2</sub> copolymer with new attractiveness // Macromol. Symp. 2007. V. 259. № 1. P. 203–209. <https://doi.org/10.1002/masy.200751324>
140. Klaus S., Lehenmeier M.W., Herdtweck E., Deglmann P., Ott A.K., Rieger B. Mechanistic insights into heterogeneous zinc dicarboxylates and theoretical considerations for CO<sub>2</sub>–epoxide copolymerization // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 33. P. 13151–13161. <https://doi.org/10.1021/ja204481w>
141. Stahl S.-F., Luinstra G.A. DMC-Mediated copolymerization of CO<sub>2</sub> and PO – mechanistic aspects derived from feed and polymer composition // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 1066. <https://doi.org/10.3390/catal10091066>
142. Darensbourg D.J., Adams M.J., Yarbrough J.C. Toward the design of double metal cyanides for the copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 26. P. 6543–6544. <https://doi.org/10.1021/ic0155941>
143. Darensbourg D.J., Adams M.J., Yarbrough J.C., Phelps A.L. Synthesis and structural characterization of double metal cyanides of iron and zinc: catalyst precursors for the copolymerization of carbon dioxide and epoxides // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 24. P. 7809–7818. <https://doi.org/10.1021/ic0347900>
144. Darensbourg D.J., Phelps A.L. Mixed metal cyanide complexes derived from the CpCo(CN)<sub>3</sub><sup>–</sup> anion // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 5. P. 1603–1607. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.11.016>
145. Kubisa P., Penczek S. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers // Prog. Polym. Sci. 1999. V. 24. № 10. P. 1409–1437. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00028-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00028-3)
146. Raghuraman A., Babb D., Miller M., Paradkar M., Smith B., Nguyen A. Sequential DMC/FAB-catalyzed alkoxylation toward high primary hydroxyl, high molecular weight polyether polyols // Macromolecules. 2016. V. 49. № 18. P. 6790–6798. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01363>
147. Inoue S. Immortal polymerization: the outset, development, and application // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2000. V. 38. № 16. P. 2861–2871. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000815\)38:16<2861::AID-POLA20>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000815)38:16<2861::AID-POLA20>3.0.CO;2-1)
148. Zhang M., Villa C., Thompson L., Weston J. Multisite model of polyol preparation in continuous processes using heterogeneous double metal cyanide catalysts. <https://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/aiche-2004/pdffiles/papers/353b.pdf>.
149. Grajciar L., Heard C.J., Bondarenko A.A., Polynski M.V., Meeprasert J., Pidko E.A., Nachtigall P. Towards *operando* computational modeling in heterogeneous catalysis // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 22. P. 8307–8348. <https://doi.org/10.1039/C8CS00398J>
150. Natta G., Mantica E. The distribution of products in a series of consecutive competitive reactions // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 12. P. 3152–3156. <https://doi.org/10.1021/ja01132a057>
151. Stahl S.-F., Wietzer M., Luinstra G.A. DMC-mediated propoxylation in semibatch with an external loop: insights into the catalytic action // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. № 29. P. 11536–11548. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01313>
152. Lee S., Baek S.T., Anas K., Ha C.-S., Park D.-W., Lee J.W., Kim I. Tuning of activity, induction period and polymer properties of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using quaternary ammonium salts // Polymer. 2007. V. 48. № 15. P. 4361–4367. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.072>
153. Lee S.H., Ha C.-S., Kim I. Modified montmorillonite as a tuner of propylene oxide polymerization behavior catalyzed by double metal cyanide compound // Macromol. Res. 2007. V. 15. № 3. P. 202–204. <https://doi.org/10.1007/BF03218775>
154. Le-Khac B., Wang W., Faraj M.K. Acid-treated double metal cyanide complex catalysts // Patent US № 6063897. 2000.
155. Safina L.R., Kharlampidi K.E., Safin D.K. Molecu-

- lar-weight characteristics and deemulsifying activity of oligourethanes based on alkylene oxide block copolymers and propylene oxide homopolymers prepared in the presence of a double metal cyanide catalyst // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 10. P. 1610–1616. <https://doi.org/10.1134/S1070427212100230>
156. Dai C., Zhu Q., Pang H., Zhu L., Lin Q. Rapid copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by double metal cyanide complexes in an ultrasonic field // Mater. Lett. 2016. V. 180. P. 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.119>
157. Lear J.J., Sloan O.D., Pazos J.F. Method for decreasing the propensity for phase-out of the high molecular weight component of double metal cyanide-catalyzed high secondary hydroxyl polyoxypolypropylene polyols // Patent US № 6083420. 2000.
158. Laitar D.S., Babb D.A., Villa C.M., Keaton R., Masy J.-P. Alkylene oxide polymerization using a double metal cyanide catalyst complex and a magnesium, Group 3-Group 15 metal or lanthanide series metal compound // Patent US № 9040657. 2015.
159. McDaniel K.G., Combs G.G. Catalyst for the production of polyols having lower amounts of high molecular weight tail // Patent US № 9562134. 2017.
160. Eleveld M.B., Grotenbreg R.A.W., Van Kempen R. Preparation of a double metal cyanide catalyst // Patent US № 6977236. 2005.
161. Song Z., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Transesterification of propylene carbonate with methanol using Fe–Mn double metal cyanide catalyst // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 6. P. 5698–5710. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04779>
162. Hamuyuni J., Daramola M.O., Oluwasina O.O. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: Theory and Application in Engineering and Science in Encyclopedia of Physical Organic Chemistry / Eds. Wang. Z. John Wiley & Sons, 2017. P. 1–23.
163. Jadhav A.R., Bandal H.A., Kim H. Synthesis of substituted amines: catalytic reductive amination of carbonyl compounds using Lewis acid Zn–Co-double metal cyanide/polymethylhydrosiloxane // Chem. Eng. J. 2016. V. 295. P. 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.067>
164. Kotwal M., Deshpande S.S., Srinivas D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst // Catal. Commun. 2011. V. 12. № 14. P. 1302–1306. <https://doi.org/10.1016/j.catacom.2011.05.008>
165. Kumar P., Matoh L., Srivastava V.C., Štanger U.L. Synthesis of zinc/ferrocyanide nano-composite catalysts having a high activity for transesterification reaction // Renew. Energy. 2020. V. 148. P. 946–952. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.178>
166. Kumar P., Srivastava V.C., Jha M.K. Synthesis of bio-diesel from transesterification of *Jatropha* oil with methanol using double metal cyanide as catalyst // J. Clean Energy Technol. 2017. V. 5. № 1. P. 23–26. <https://doi.org/10.18178/jocet.2017.5.1.337>
167. Sebastian J., Darbha S. Solid, double-metal cyanide catalysts for synthesis of hyperbranched polyesters and aliphatic polycarbonates // J. Chem. Sci. 2014. V. 126. № 2. P. 499–509. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0573-4>
168. Sebastian J., Srinivas D. Influence of method of preparation of solid, double-metal cyanide complexes on their catalytic activity for synthesis of hyperbranched polymers // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 464–465. P. 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.024>
169. Srinivas D., Satyarthi J.K. Biodiesel production from vegetable oils and animal fat over solid acid double-metal cyanide catalysts // Catal. Surv. from Asia. 2011. V. 15. № 3. P. 145–160. <https://doi.org/10.1007/s10563-010-9108-2>
170. Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P. Fe–Zn double-metal cyanide complexes as novel, solid transesterification catalysts // J. Catal. 2006. V. 241. № 1. P. 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.002>
171. Marquez C., Corbet M., Smolders S., Marion P., De Vos D. Double metal cyanides as heterogeneous Lewis acid catalysts for nitrile synthesis via acid-nitrile exchange reactions // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 86. P. 12984–12987. <https://doi.org/10.1039/C9CC05382D>
172. Satyarthi J.K., Radhakrishnan S., Srinivas D. Factors influencing the kinetics of esterification of fatty acids over solid acid catalysts // Energy & Fuels. 2011. V. 25. № 9. P. 4106–4112. <https://doi.org/10.1021/ef2009138>
173. Satyarthi J.K., Srinivas D., Ratnasamy P. Influence of surface hydrophobicity on the esterification of fatty acids over solid catalysts // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 2154–2161. <https://doi.org/10.1021/ef1001452>
174. Satyarthi J.K., Srinivas D., Ratnasamy P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 391. № 1. P. 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.047>
175. De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review // Sustain. Mater. Technol. 2016. V. 9. P. 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
176. Luo M., Zhang X.-H., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q. Alternating copolymerization of carbonyl sulfide and cyclohexene oxide catalyzed by zinc–cobalt double metal cyanide complex // Polymer. 2014. V. 55. № 16. P. 3688–3695. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.065>
177. Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Sun X.-K., Fan Z.-Q.,

- Qi G.-R.* Highly Regioselective and alternating copolymerization of racemic styrene oxide and carbon dioxide *via* heterogeneous double metal cyanide complex catalyst // *Macromolecules*. 2013. V. 46. № 9. P. 3693–3697. <https://doi.org/10.1021/ma4004709>
178. *Yan F., Yuan Z., Lu P., Luo W., Yang L., Deng L.* Fe–Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil // *Renew. Energy*. 2011. V. 36. № 7. P. 2026–2031. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.10.032>
179. *Cao X., Wang K., Mao Q., Gu Z., Wang F.* MCM-41-supported double metal cyanide nanocomposite catalyst for ring-opening polymerisation of propylene oxide // *J. Nanopart. Res.* 2022. V. 24. № 3. P. 71–71. <https://doi.org/10.1007/s11051-022-05443-1>
180. *Dienes Y., Leitner W., Müller M.G.J., Offermans W.K., Reier T., Reinholdt A., Weirich T.E., Müller T.E.* Hybrid sol–gel double metal cyanide catalysts for the copolymerisation of styrene oxide and CO<sub>2</sub> // *Green Chem.* 2012. V. 14. № 4. P. 1168–1177. <https://doi.org/10.1039/C2GC16485J>
181. *Marquez C., Rivera-Torrente M., Paalanen P.P., Weckhuysen B.M., Cirujano F.G., De Vos D., De Baeremaeker T.* Increasing the availability of active sites in Zn–Co double metal cyanides by dispersion onto a SiO<sub>2</sub> support // *J. Catal.* 2017. V. 354. P. 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.008>
182. *Sun X.-K., Zhang X.-H., Liu F., Chen S., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q., Qi G.-R.* Alternating copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide catalyzed by silicon dioxide/Zn–CoIII double metal cyanide complex hybrid catalysts with a nanolamellar structure // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008. V. 46. № 9. P. 3128–3139. <https://doi.org/10.1002/pola.22666>
183. *Zhu L., Zhu Q., Wang Q., Gu C., Tang A., Liu T., Dai C., Li H.* CO<sub>2</sub> copolymerization catalyzed by the double metal cyanide catalysts Zn–Fe(III)/Zn–Co(III) with nanometer-sized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as co-catalyst // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2018. V. 10. № 11. P. 1515–1522. <https://doi.org/10.1166/nnl.2018.2822>
184. *Le-Khac B.* Polyurethane foam-supported double metal cyanide catalysts for polyol synthesis // Patent US № 5426081. 1995.
185. *Le-Khac B.* Plastic foam-supported double metal cyanide catalysts for polyether polyol synthesis // Patent US № 5523386. 1996.
186. *Le-Khac B.* Polyurethane foam-supported double metal cyanide catalysts for polyether polyol synthesis // Patent US № 5527880. 1996.
187. *Zhang X.-H., Wei R.-J., Sun X.-K., Zhang J.-F., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R.* Selective copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by a nanolamellar double metal cyanide complex catalyst at low polymerization temperatures // *Polymer*. 2011. V. 52. № 24. P. 5494–5502. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.09.040>

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРЕКУРСОРА СУСПЕНЗИОННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОКОНВЕРСИИ

© 2023 г. М. Я. Висалиев<sup>1,\*</sup>, А. У. Дандаев<sup>1</sup>, А. Е. Батов<sup>1</sup>, К. И. Дементьев<sup>1</sup>, Х. М. Кадиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: visaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10 декабря 2023 г.

После доработки 17 декабря 2023 г.

Принята к публикации 19 декабря 2023 г.

Изучены закономерности двухстадийной регенерации суспензионного катализатора гидроконверсии, выделенного в составе твердого порошка из вакуумного остатка дистилляции продукта гидроконверсии смеси гудрона и полимерных отходов. На 1-ой стадии исследовано низкотемпературное окисление сульфидов Мо. Показано, что при температуре 250–400°C в зависимости от продолжительности термообработки (от 30 до 150 мин) достигается высокая степень окисления сульфидов Мо в кислородные соединения высшей валентности молибдена, что подтверждается степенью перехода оксидов Мо в аммиачный раствор на второй стадии при выщелачивании полученных на 1-ой стадии продуктов окисления. Результаты исследований показали, что метод низкотемпературного окисления концентрата катализатора в составе нерастворимого в толуоле остатка гидроконверсии смеси гудрона и полимерных отходов позволяет практически полностью (>95%) извлечь соединений молибдена методом выщелачивания 10%-ным водным раствором аммиака.

**Ключевые слова:** гидроконверсия, окисление, выщелачивание, дисульфид молибдена, извлечение

**DOI:** 10.31857/S0028242123060035, **EDN:** RTCVOT

Острая проблема переработки тяжелых видов углеводородного сырья привела к созданию катализаторов нового поколения, представляющих собой стабилизированную в сырье суспензию наноразмерных частиц, преимущественно на основе сульфидов Мо. В ИНХС РАН разработана технология получения суспензионного катализатора и применения его в процессе переработки тяжелых нефтяных остатков (мазута, гудрона, битума) [1–3] и их смесей с полимерными отходами [4] методом гидроконверсии с получением более 95% дополнительных компонентов сырья для производства моторных топлив и нефтехимии. Уникальность данной технологии заключается в использовании в качестве катализатора суспензии стабилизированных в углеводородной среде без твердого носителя частиц сульфидов Мо, образующихся в реакционной зоне из прекурсора – парамолибдата аммония [2]. Катализатор многократно циркулирует в системе вместе с непревращенным остатком гидроконверсии, в результате этого в нем накапливаются

кроме Мо соединения других металлов, содержащихся в исходном сырье, и частицы кокса, в связи с чем непревращенный остаток частично выводится из системы и направляется на регенерацию прекурсора катализатора [5, 6].

Расход катализатора обычно не превышает 100–200 ppm Мо в расчете на сырье. Однако, относительно высокая стоимость соединений молибдена обуславливает необходимость разработки специальных методов регенерации прекурсора катализатора и возврата его в процесс. Как правило, содержание Мо в суспензии в непревращенном вакуумном остатке гидроконверсии не превышает 1%, поэтому требуется предварительное концентрирование в нем металлов перед их извлечением. Суспензию, содержащую углеводороды и отработанный катализатор, смешивают с растворителем, пригодным для экстракции органических соединений с осаждением твердой фазы, содержащей металлы и кокс [6–8].

В остатках гидроконверсии углеродсодержащего органического сырья молибден присутствует в форме каталитически активной фазы – в виде гексагонального и тригонального сульфидов Мо [9–11]. Известно, что для перевода сульфидов Мо в раствор необходимо провести их окисление с получением оксидов молибдена высшей валентности ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ), либо молибдатов щелочных элементов ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и т.д.). Для этого используют либо метод сжигания концентрата отработанного катализатора [12], либо окисления действием водных растворов сильных окислителей ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) [6, 13, 14].

При применении жидких окислителей достигается высокая степень окисления, практически полное извлечение соединений молибдена в раствор прекурсора катализатора [6, 13, 15], однако это требует повышенных затрат на реагенты, создание специального оборудования, емкостей, стойких к воздействию кислот и усложняется схема процесса. Следует отметить, что получаемый раствор прекурсора катализатора будет содержать примеси соединений других металлов (ванадия, никеля, железа и др.), присутствующих в исходном сырье.

Применение метода сжигания при высокой температуре представляется технологически и экономически более выгодным, поскольку не требует использование дополнительно дорогостоящих реагентов, специального оборудования на стадии окисления. Однако следует отметить, что высокотемпературное окисление приводит к образованию сплавов оксидов молибдена с другими металлами (V, Ni, Fe и др.), содержащимися в исходном сырье, которые выщелачиваются аммиачным раствором вместе с Мо в раствор парамолибдата аммония, снижая чистоту прекурсора.

При низкотемпературном окислении процесс будет проводиться при температурах, исключающих образование летучих соединений молибдена, не потребуются создание системы улавливания летучих частиц, а также не будут образовываться сложные смесевые оксиды (сплавы) молибдена с другими металлами (см. выше), присутствующими в исходном сырье и в выделенном из остатка дистилляции продуктов гидроконверсии концентрате отработанного катализатора [16].

Цель исследования – определение условий низкотемпературного окисления концентрата отрабо-

танного катализатора с последующим выщелачиванием молибдена из окисленного остатка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья при выделении концентрата катализатора для проведения исследований по низкотемпературному окислению  $\text{MoS}_2$  с последующим выщелачиванием соединений молибдена использовали остаток вакуумной дистилляции гидроконверсии смеси гудрона Западно-сибирских нефтей и полимерных отходов, полученный по методике, описанной авторами в работе [17]. Гидроконверсию проводили при следующих условиях: температура реакции –  $440^\circ\text{C}$ ; давление водорода – 7.0 МПа; соотношение  $\text{H}_2$  : сырье = 1000 нл/л; объемная скорость подачи сырьевой смеси –  $1 \text{ ч}^{-1}$ ; прекурсор катализатора – обратная эмульсия парамолибдата аммония с содержанием Мо = 0.05% в расчете на сырье.

Выделенный из продуктов гидроконверсии вакуумный остаток характеризуется высокой плотностью ( $1012.4 \text{ кг/м}^3$ ), содержание смол и асфальтенов составляет более 60%, коксуюмость – 42.8%, концентрация молибдена – 0.185% (табл. 1).

Для повышения содержания Мо и снижения содержания органических компонентов в исследуемом образце из вакуумного остатка выделяли методом осаждения ароматическим растворителем (с последующей фильтрацией) концентрат отработанного катализатора в виде твердого порошка – нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ).

В качестве растворителя использовали химически чистый толуол (х.ч.) чистотой 99.8% по ТУ 2631-020-44493179-98. В экстрактор (стеклянная плоскодонная колба на 1000 мл) загружали вакуумный остаток (остаток  $>500^\circ\text{C}$ ) и толуол при соотношении, равном 1 : 4, включали перемешивание и нагрев. Температуру смеси держали на уровне  $90^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч, после чего смесь подвергали фильтрации. Фильтрацию проводили в воронке Бюхнера под вакуумом. В качестве фильтрующего элемента использовали бумажный фильтр («синяя лента» марки FILTRAK). Фильтр с остатком промывали толуолом до тех пор, пока фильтрат не становится бесцветным. Остаток на фильтре сушили при температуре  $130^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Выход НРТ составлял 1.64 мас. %. В его составе помимо Мо содержатся V и Ni (табл. 2).

**Таблица 1.** Состав и свойства вакуумного остатка гидроконверсии

| Наименование показателей качества, единицы измерения | Значение показателей |
|------------------------------------------------------|----------------------|
| Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>                | 1012.4               |
| Температура плавления, °C                            | 103                  |
| Вязкость динамическая, Па · с при температуре:       |                      |
| 100°C                                                | 39.80                |
| 120°C                                                | 3.53                 |
| 140°C                                                | 0.68                 |
| Коксуемость по Конрадсону, мас. %                    | 42.80                |
| Групповой состав, мас. %                             |                      |
| парафино-нафтяные углеводороды                       | 8.50                 |
| ароматические углеводороды                           | 26.70                |
| смолы                                                | 34.40                |
| асфальтены                                           | 30.40                |
| Содержание элементов, мас. %                         |                      |
| C                                                    | 88.68                |
| H                                                    | 4.13                 |
| S                                                    | 2.85                 |
| N                                                    | 1.09                 |
| O                                                    | 3.03                 |
| Mo                                                   | 0.185                |
| V                                                    | 0.021                |
| Ni                                                   | 0.0093               |
| Выход НРТ, мас. %                                    | 1.64                 |

**Таблица 2.** Элементный состав порошка нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ)

| Проба №          | Содержание, мас. % |      |       |       |      |       |      |       |
|------------------|--------------------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|
|                  | Mo                 | V    | Ni    | C     | H    | S     | N    | O     |
| 1                | 12.69              | 1.27 | 0.577 | 24.52 | 2.41 | 26.89 | 2.03 | 29.61 |
| 2                | 15.79              | 1.31 | 0.534 | 24.17 | 2.32 | 28.72 | 2.08 | 25.08 |
| 3                | 13.42              | 1.28 | 0.562 | 24.26 | 2.17 | 26.35 | 2.04 | 29.92 |
| Средние значения | 13.97              | 1.28 | 0.558 | 24.32 | 2.30 | 27.32 | 2.05 | 28.2  |

По содержанию Mo в вакуумном остатке (табл. 1) и элементному составу НРТ (табл. 2) рассчитывали баланс по Mo, который показал, что Mo практически полностью переходит в НРТ; незначительные потери Mo при фильтрации, по-видимому, связаны с прохождением наноразмерных частиц сульфидов Mo через фильтрующий элемент.

Фазовый состав отработанного катализатора в НРТ исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения 0.1542 нм) в геометрии Брэгга-Брентано

в режиме непрерывного  $\theta$ – $2\theta$ -сканирования в угловом диапазоне  $2\theta = 10^\circ$ – $80^\circ$ , скорость сканирования  $2^\circ/\text{мин}$ , шаг сканирования –  $0.04^\circ$  (рис. 1). Обработку экспериментальных дифрактограмм вели по программе MDI Jade 6.5, фазовый состав идентифицировали с использованием базы дифракционных данных ICDDPDF-2.

Отсутствие сигналов V и Ni на рентгенограмме НРТ объясняется, по-видимому, рентгеноаморфным состоянием их соединений (рис. 1). Молибден в образце сосредоточен в виде двух кристаллических фаз –  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoO}_2$ . Также на спектре рентгенограммы образца присутствуют интенсивности,

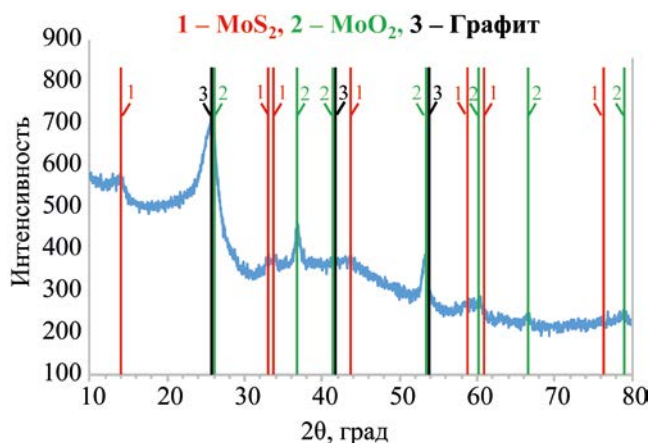


Рис. 1. Рентгенограмма нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ).

соответствующие графитизированному углероду (частицы кокса).

Термообработку НРТ проводили в лабораторной муфельной печи марки «SNOL». Образцы исходного продукта (объекта исследований), представляющие собой твердые порошки черного цвета, загружали в лабораторные фарфоровые лодочки, соблюдая следующие условия:

- толщина слоя навески  $\approx 0.5$  см;
- одинаковая массовая загрузка;
- перемешивание образца стеклянной палочкой через каждые 5 мин.

Выход окисленного остатка (ОО) термообработки ( $Q_t^T$ ) при определенной температуре ( $T$ ) и продолжительности обработки ( $\tau$ ) определяли по соотношению:

$$Q_t^T = \left( \frac{Q_2}{Q_1} \right) \times 100, \quad (1)$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  – количества исходной взятой навески и полученного остатка термообработки соответственно.

Содержание кислорода и других не идентифицированных соединений металлов ( $C_O$ , мас. %) определяли по формуле:

$$C_O = 100 - C_C - C_H - C_S - C_N - C_{Mo} - C_{Ni} - C_V, \quad (2)$$

где  $C_C$ ,  $C_H$ ,  $C_S$ ,  $C_N$ ,  $C_{Mo}$ ,  $C_{Ni}$ ,  $C_V$  – содержание С, Н, S, N, Mo, Ni, V в образце.

Оценка количественного перехода соединений углерода ( $Q_C^g$ ) и серы ( $Q_S^g$ ) в газовую фазу рассчитывали по уравнениям:

$$Q_C^g = \frac{(Q_C^1 - Q_C^2)}{Q_C^1} \times 100, \quad (3)$$

$$Q_S^g = \frac{(Q_S^1 - Q_S^2)}{Q_S^1} \times 100, \quad (4)$$

где  $Q_C^1$  и  $Q_C^2$  – соответственно, весовое содержание углерода в исходной взятой навеске НРТ и полученной после термообработки, г;  $Q_S^1$  и  $Q_S^2$  – соответственно, весовое содержание (в граммах) серы в исходной взятой навеске НРТ и полученной после термообработки, г.

В качестве выщелачивающего реагента использовали 10%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ГОСТ 3760-79). Выщелачивание проводили в стеклянной колбе при температуре  $55^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании на лабораторной электрической плитке с магнитным перемешиванием в течение 2 ч. Для предотвращения потери концентрации аммиака в нагреваемой и перемешиваемой суспензии остатка термообработки и смесового аммиачного раствора, колбу оборудовали обратным холодильником. Расход аммиачного раствора составлял 10 г на 1 г остатка. Полученную суспензию подвергали фильтрации с использованием фильтровальной беззольной бумаги марки «синяя лента», осадок на фильтре промывали дистиллированной водой, сушили, взвешивали и определяли массу осадка.

Материальный баланс потоков выщелачивания окисленного остатка термообработки НРТ приведен в ниже.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование влияния температуры и продолжительности термообработки на состав получаемых остатков

Зависимость степени окисления  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  в  $\text{MoO}_3$  от температуры и продолжительности тер-

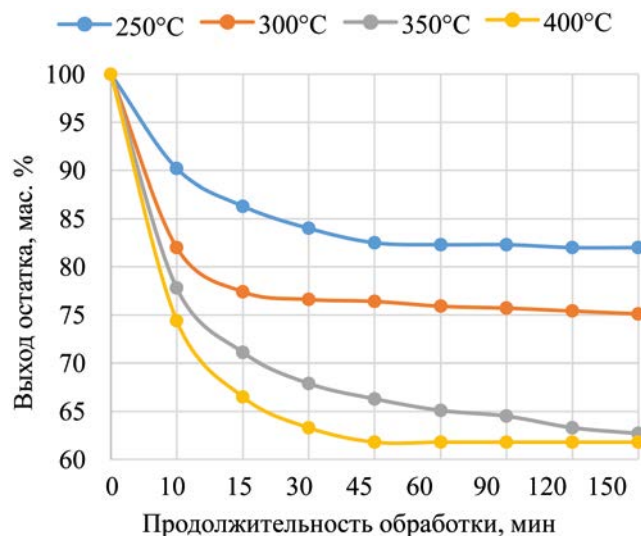
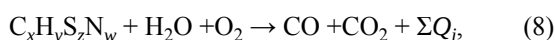
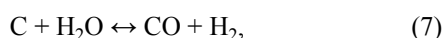
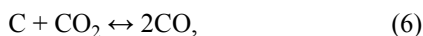


Рис. 2. Зависимость выхода окисленного остатка от температуры и продолжительности термообработки.

мообработки исследовали в интервале температур 250–400°C при длительности от 10 до 150 мин (рис. 2).

Процесс окисления НРТ протекает со снижением массы образца; при этом скорость потери массы в значительной степени зависит от температуры и продолжительности термообработки. Потеря массы косвенно характеризует глубину протекания реакций окисления и может служить критерием завершения окислительных реакций при заданной температуре.

Снижение массы НРТ при окислении объясняется протеканием реакций с образованием  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и других газообразных соединений при окислении концентрата катализатора (уравнения (5)–(8)):



где  $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{N}_w$  – условное обозначение органических веществ в НРТ;  $\Sigma Q_i$  – газообразные вещества ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.), образующиеся из  $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{N}_w$  за исключением  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  [18].

Следует отметить, что при температуре 200°C на всем интервале длительности термообработки потеря массы образца сохранялась постоянной и составляла около 2 мас. %. По-видимому, при данной температуре протекали преимущественно реакции испарения растворенных газов.

Наиболее интенсивно окислительные реакции во всем интервале температур 250–400°C протекают в первые 45 мин. При этом с ростом температуры повышается скорость потери массы (рис. 2). При увеличении температуры до 250°C, начиная с минимальной точки продолжительности термообработки (10 мин), наблюдается существенное увеличение потери массы, достигая около 10 мас. %. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки до 45 мин достигается максимум потери массы, равный 17.5–18 мас. %. Дальнейшее увеличение потери массы образца наблюдается только при повышении температуры до 300°C и составляет около 23.5 мас. %. При указанной температуре (300°C) увеличение продолжительности с 45 до 150 мин не дает существенного снижения массы. Результаты исследования показывают, что значительная степень окисления достигается при температуре выше 350°C. Наиболее полное окисление происходит при максимальной потере массы НРТ 38.2 мас. %, т.е. выход окисленного остатка (зольность) исследуемого образца НРТ составляет 61.8 мас. % при температуре 400°C и продолжительности окисления 45 мин.

На основании данных рис. 2 и табл. 3 по уравнениям (3) и (4) проведена оценка количественного перехода соединений углерода и серы в газовую фазу. Результаты расчетов графически представлены на рис. 3 и 4. Данные, приведенные на этих рисунках, являются средними значениями нескольких экспериментов.

В зависимости от температуры и длительности выдержки образца в зоне выбранной температуры термообработки НРТ-реакции окисления углерод- и серосодержащих соединений протекают с разной скоростью (рис. 3 и 4). Так, при температуре термообработки 400°C отчетливо наблюдается резкий рост перехода  $\text{C}$  и  $\text{S}$  в газовую фазу, достигая максимума за 45–50 мин. Следует отметить, что увеличение продолжительности термообработки более эффективно, по сравнению с повышением температуры, влияет на увеличение степени перехода  $\text{C}$

**Таблица 3.** Элементный состав остатков, полученных после окисления выделенного твердого порошка НРТ

| Продолжительность окисления, мин | Температура окисления, °С | Содержание элементов в окисленном остатке НРТ, мас. % |      |       |       |      |       |      |         |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|------|-------|-------|------|-------|------|---------|
|                                  |                           | Mo                                                    | V    | Ni    | C     | H    | S     | N    | O и др. |
| 10                               | 250                       | 16.76                                                 | 1.36 | 0.589 | 19.42 | 1.12 | 23.15 | 1.52 | 36.08   |
|                                  | 300                       | 16.90                                                 | 1.54 | 0.686 | 19.72 | 1.00 | 18.93 | 1.36 | 39.86   |
|                                  | 350                       | 18.16                                                 | 1.62 | 0.711 | 19.38 | 0.90 | 14.68 | 1.20 | 43.35   |
|                                  | 400                       | 18.44                                                 | 1.73 | 0.753 | 18.11 | 0.80 | 14.32 | 1.04 | 44.81   |
| 15                               | 250                       | 15.79                                                 | 1.44 | 0.626 | 18.23 | 0.72 | 16.70 | 1.21 | 45.29   |
|                                  | 300                       | 17.88                                                 | 1.65 | 0.714 | 17.98 | 0.90 | 16.78 | 1.12 | 42.97   |
|                                  | 350                       | 19.28                                                 | 1.72 | 0.753 | 17.80 | 0.71 | 14.08 | 1.03 | 44.63   |
|                                  | 400                       | 20.12                                                 | 1.78 | 0.787 | 15.71 | 0.66 | 13.93 | 1.28 | 45.73   |
| 30                               | 250                       | 16.65                                                 | 1.52 | 0.664 | 16.73 | 0.85 | 14.82 | 0.94 | 47.80   |
|                                  | 300                       | 18.02                                                 | 1.64 | 0.703 | 15.58 | 0.60 | 13.53 | 0.75 | 49.17   |
|                                  | 350                       | 20.26                                                 | 1.84 | 0.815 | 17.55 | 0.68 | 13.43 | 0.75 | 44.68   |
|                                  | 400                       | 21.65                                                 | 1.96 | 0.859 | 11.29 | 0.48 | 2.42  | 0.62 | 60.72   |
| 45                               | 250                       | 16.76                                                 | 1.52 | 0.658 | 14.75 | 0.54 | 13.22 | 1.00 | 51.54   |
|                                  | 300                       | 17.98                                                 | 1.64 | 0.716 | 13.01 | 0.49 | 11.10 | 0.76 | 54.30   |
|                                  | 350                       | 20.47                                                 | 1.88 | 0.817 | 15.55 | 0.40 | 9.46  | 0.55 | 50.87   |
|                                  | 400                       | 21.96                                                 | 2.01 | 0.883 | 11.30 | 0.45 | 0.28  | 0.79 | 62.33   |
| 60                               | 250                       | 17.04                                                 | 1.57 | 0.707 | 12.83 | 0.54 | 10.14 | 0.56 | 56.61   |
|                                  | 300                       | 18.01                                                 | 1.65 | 0.703 | 12.88 | 0.54 | 7.88  | 0.50 | 57.84   |
|                                  | 350                       | 21.51                                                 | 1.96 | 0.848 | 10.13 | 0.25 | 6.96  | 0.24 | 58.10   |
|                                  | 250                       | 16.21                                                 | 1.59 | 0.686 | 8.17  | 0.28 | 8.35  | 0.30 | 64.42   |
| 90                               | 300                       | 18.30                                                 | 1.70 | 0.737 | 4.84  | 0.11 | 5.95  | 0.13 | 68.23   |
|                                  | 350                       | 21.57                                                 | 1.97 | 0.851 | 6.46  | 0.10 | 2.55  | 0.10 | 66.40   |
|                                  | 250                       | 17.35                                                 | 1.50 | 0.682 | 10.52 | 0.14 | 8.19  | 0.23 | 61.40   |
| 120                              | 300                       | 18.58                                                 | 1.69 | 0.731 | 3.63  | 0.10 | 3.34  | 0.10 | 71.83   |
|                                  | 350                       | 21.97                                                 | 2.01 | 0.874 | 2.96  | 0.55 | 0.79  | 0.53 | 70.31   |
|                                  | 250                       | 16.62                                                 | 1.57 | 0.664 | 2.56  | 0.26 | 3.98  | 0.30 | 74.04   |
| 150                              | 300                       | 18.75                                                 | 1.68 | 0.753 | 1.55  | 0.12 | 1.75  | 0.13 | 75.27   |
|                                  | 350                       | 22.35                                                 | 2.02 | 0.898 | 1.12  | <0.1 | 0.52  | <0.1 | 73.09   |

и S в газовую фазу во всем интервале температур термообработки. При этом, чем ниже температура термообработки НРТ, тем меньше C и S переходят в газовую фазу при равном времени выдержки образца при заданной температуре.

Таким образом, в образцах НРТ, окисленных за 45–50 мин при температуре 400°C достигнута высокая степень окисления органических компонентов и сульфидов Mo с образованием оксидов; полученные в этих условиях окисленные остатки могут быть использованы для полного извлечения молибденсодержащего прекурсора катализатора.

Для оценки степени извлечения соединений Mo, V и Ni в раствор прекурсора катализатора гидроконверсии в зависимости от температуры и

времени термообработки НРТ, проведены исследования по выщелачиванию окисленных при разных условиях зольных остатков термообработки НРТ.

Исследование возможности прямого извлечения выщелачиванием соединений Mo из исходной смеси НРТ (без термообработки), а также из остатка, окисленного при температуре термообработки 200°C в течение 150 мин, показали, что при действии водного раствора аммиака степень извлечения соединений Mo в раствор прекурсора катализатора низкая и составляет 5.85 и 23.0 мас. % соответственно. Для исследования закономерностей выщелачивания Mo использовали окисленные остатки, полученные при более высокой температуре 250–400°C (табл. 4).

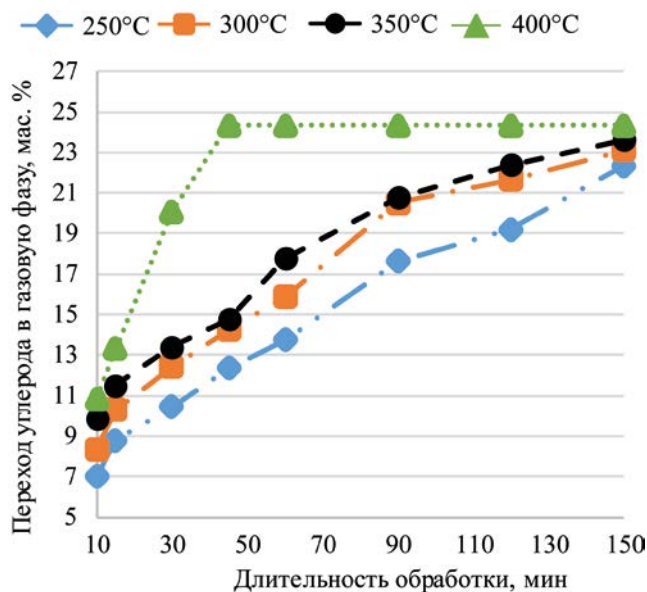


Рис. 3. Переход углерода в газовую фазу по реакции (4).

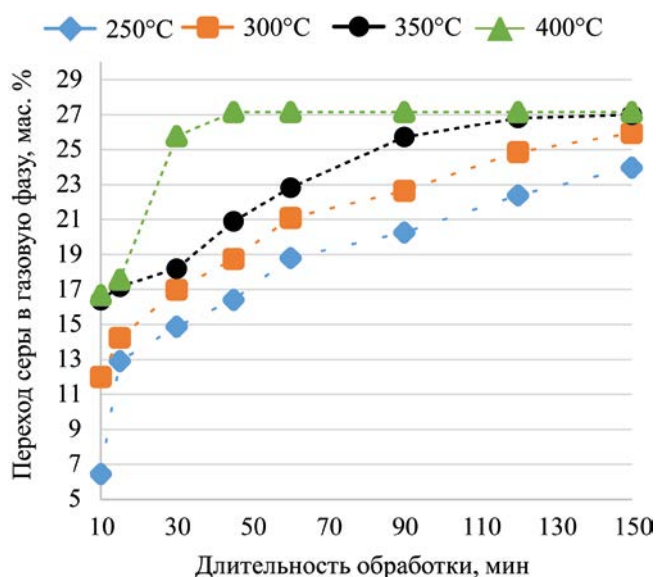


Рис. 4. Переход соединений серы в газовую фазу.

Результаты исследования показывают, что закономерности перехода Mo в раствор прекурсора идентичны переходу углерода и серы в газовую фазу, которые характеризуют полноту окисления сульфидов Mo в концентрате катализатора. С повышением температуры и продолжительности термообработки НРТ увеличивается переход продуктов окисления S в газовую фазу – при температуре термообработки 400°C за 50 мин достигается полное окисление сульфидов Mo; дальнейшее повышение продолжительности термообработки не приводит к росту перехода серы в газовую фазу (рис. 4).

Анализ данных по выщелачиванию Mo из окисленных остатков НРТ (табл. 4 и рис. 5) показывает, что количество Mo, переходящего в раствор прекурсора катализатора, при одинаковом времени выщелачивания возрастает с повышением температуры термообработки НРТ. Максимальное извлечение Mo из окисленного при 400°C остатка НРТ достигается за 45 мин и составляет 95.1%, дальнейшее увеличение времени реакции выщелачивания не дает прироста количества Mo, переходящего в раствор прекурсора катализатора.

Стоит отметить, что в раствор прекурсора вместе с Mo извлекаются соединения V и Ni, количество которых возрастает с повышением температуры и времени термообработки исходного остатка

НРТ. По содержанию металлов в исходном НРТ (табл. 2) и в окисленных остатках (табл. 3) рассчитаны данные по степени извлечения соединений V и Ni в раствор прекурсора катализатора гидроконверсии (табл. 5). Показано, что в раствор прекурсора переходит около 15% соединений V и столько же Ni (от их содержания в окисленном в течение 45 мин при 400°C концентрате катализатора).

Таким образом, в процессе гидроконверсии в тяжелом вакуумном остатке концентрируются металлы и соединения молибдена в сульфидной форме.

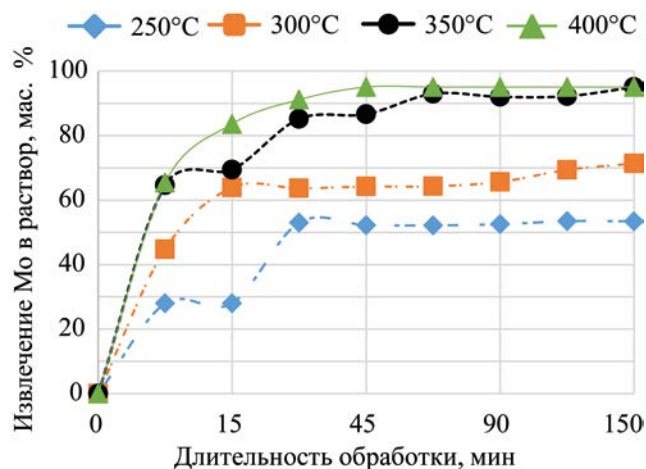


Рис. 5. Извлечение Mo в раствор из окисленного остатка НРТ.

**Таблица 4.** Баланс выщелачивания Мо из окисленных остатков в зависимости от температуры и времени термообработки (ТО) твердого порошка НРТ

| П/п                               | Наименование продуктов | Окисление при 250°C |                |                |                |               |               |               |               |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                                   | Время ТО, мин          | 10                  | 15             | 30             | 45             | 60            | 90            | 120           | 150           |
| Взято на выщелачивание, мас. %    |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Окисленный остаток     | 3.90                | 3.14           | 3.25           | 2.47           | 2.83          | 2.50          | 2.67          | 2.81          |
|                                   | в т.ч. Мо              | 16.76               | 15.79          | 16.65          | 16.76          | 17.04         | 16.21         | 17.35         | 16.62         |
| 2                                 | Аммиачный раствор      | 39.66               | 31.40          | 32.87          | 24.78          | 28.38         | 25.74         | 27.04         | 28.29         |
| 3                                 | Вода на промывку       | 56.44               | 65.46          | 63.88          | 72.76          | 68.80         | 71.76         | 70.29         | 68.91         |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| Получено после фильтрации, мас. % |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Фильтрат               | 96.44               | 97.34          | 97.57          | 98.12          | 97.86         | 98.14         | 98.01         | 97.87         |
|                                   | в т.ч. Мо              | 0.19                | 0.21           | 0.28           | 0.22           | 0.26          | 0.22          | 0.25          | 0.25          |
| 2                                 | Твердый остаток        | 3.56                | 2.66           | 2.43           | 1.88           | 2.14          | 1.86          | 1.99          | 2.13          |
|                                   | в т.ч. Мо              | 13.22               | 10.81          | 10.83          | 10.48          | 10.7          | 10.22         | 10.83         | 10.19         |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| Окисление при 300°C               |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
|                                   | Время ТО, мин          | 10                  | 15             | 30             | 45             | 60            | 90            | 120           | 150           |
| Взято на выщелачивание, мас. %    |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Окисленный остаток     | 3.73                | 3.19           | 2.85           | 4.03           | 3.43          | 4.52          | 3.17          | 3.46          |
|                                   | в т.ч. Мо              | 16.90               | 17.88          | 18.02          | 17.98          | 18.01         | 18.30         | 18.58         | 18.75         |
| 2                                 | Аммиачный раствор      | 37.34               | 31.75          | 29.04          | 40.69          | 34.84         | 45.72         | 31.85         | 34.68         |
| 3                                 | Вода на промывку       | 58.93               | 65.06          | 68.10          | 55.28          | 61.73         | 49.75         | 64.98         | 61.86         |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| Получено после фильтрации, мас. % |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Фильтрат               | 97.30               | 98.08          | 98.42          | 97.88          | 97.95         | 97.37         | 98.54         | 97.97         |
|                                   | в т.ч. Мо              | 0.29                | 0.36           | 0.33           | 0.47           | 0.41          | 0.56          | 0.41          | 0.47          |
| 2                                 | Твердый остаток        | 2.70                | 1.92           | 1.58           | 2.12           | 2.05          | 2.63          | 1.46          | 2.03          |
|                                   | в т.ч. Мо              | 12.89               | 11.41          | 11.79          | 12.29          | 10.76         | 10.82         | 12.32         | 9.18          |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| Окисление при 350°C               |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
|                                   | Время ТО, мин          | 10                  | 15             | 30             | 45             | 60            | 90            | 120           | 150           |
| Взято на выщелачивание, мас. %    |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Окисленный остаток     | 3.31                | 2.77           | 3.84           | 2.50           | 2.47          | 3.62          | 1.68          | 2.98          |
|                                   | в т.ч. Мо              | 18.16               | 19.28          | 20.26          | 20.47          | 21.51         | 21.57         | 21.97         | 22.35         |
| 2                                 | Аммиачный раствор      | 33.17               | 27.66          | 38.43          | 24.77          | 24.91         | 36.35         | 20.17         | 29.86         |
| 3                                 | Вода на промывку       | 63.51               | 69.57          | 57.74          | 72.73          | 72.62         | 60.03         | 78.15         | 67.16         |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| Получено после фильтрации, мас. % |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Фильтрат               | 98.26               | 98.64          | 98.46          | 99.25          | 99.49         | 99.35         | 99.65         | 99.53         |
|                                   | в т.ч. Мо              | 0.347               | 0.402          | 0.672          | 0.457          | 0.491         | 0.722         | 0.341         | 0.635         |
| 2                                 | Твердый остаток        | 1.74                | 1.36           | 1.54           | 0.75           | 0.51          | 0.65          | 0.35          | 0.47          |
|                                   | в т.ч. Мо              | 14.99               | 10.01          | 7.50           | 7.58           | 8.38          | 9.64          | 8.12          | 7.01          |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> | <b>100.00</b> |
| Окисление при 400°C               |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
|                                   | Время ТО, мин          | 10                  | 15             | 30             | 45             |               |               |               |               |
| Взято на выщелачивание, мас. %    |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Окисленный остаток     | 3.31                | 2.77           | 3.84           | 2.50           |               |               |               |               |
|                                   | в т.ч. Мо              | 18.44               | 20.12          | 21.65          | 21.57          |               |               |               |               |
| 2                                 | Аммиачный раствор      | 33.17               | 27.66          | 38.43          | 24.77          |               |               |               |               |
| 3                                 | Вода на промывку       | 63.51               | 69.57          | 57.74          | 72.73          |               |               |               |               |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  | <b>100.00</b>  |               |               |               |               |
| Получено после фильтрации, мас. % |                        |                     |                |                |                |               |               |               |               |
| 1                                 | Фильтрат               | 98.26               | 98.64          | 98.46          | 99.25          |               |               |               |               |
|                                   | в т.ч. Мо              | 0.41                | 0.472          | 0.769          | 0.722          |               |               |               |               |
| 2                                 | Твердый остаток        | 1.74                | 1.36           | 1.54           | 0.75           |               |               |               |               |
|                                   | т.ч. Мо                | 12.14               | 6.690          | 4.770          | 9.64           |               |               |               |               |
|                                   | <b>Итого:</b>          | <b>100.00</b>       | <b>100.000</b> | <b>100.000</b> | <b>100.000</b> |               |               |               |               |

**Таблица 5.** Переход соединений V и Ni в раствор прекурсора катализатора при выщелачивании

| Время обработки, мин | Переход V и Ni в раствор прекурсора, мас. % |      |       |      |       |       |       |       |
|----------------------|---------------------------------------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 250°C                                       |      | 300°C |      | 350°C |       | 400°C |       |
|                      | V                                           | Ni   | V     | Ni   | V     | Ni    | V     | Ni    |
| 10                   | 1.13                                        | 0    | 4.28  | 3.76 | 8.32  | 5.12  | 9.70  | 6.55  |
| 15                   | 2.67                                        | 1.23 | 7.34  | 4.61 | 10.63 | 5.78  | 12.54 | 7.35  |
| 30                   | 3.55                                        | 2.93 | 8.17  | 4.78 | 12.07 | 8.91  | 13.65 | 12.17 |
| 45                   | 4.71                                        | 3.59 | 8.23  | 4.93 | 12.77 | 10.88 | 14.79 | 14.68 |
| 60                   | 5.75                                        | 3.92 | 8.41  | 5.26 | 13.69 | 12.45 | –     | –     |
| 90                   | 7.34                                        | 4.42 | 8.86  | 5.79 | 13.72 | 13.96 | –     | –     |
| 120                  | 8.37                                        | 5.47 | 9.30  | 6.55 | 13.95 | 14.14 | –     | –     |
| 150                  | 8.96                                        | 5.62 | 10.06 | 7.61 | 14.63 | 14.35 | –     | –     |

Регенерация прекурсора и возврат его в процесс в виде парамolibдата аммония включает несколько последовательных стадий, заключающихся в выделении из вакуумного остатка гидроконверсии твердой фазы, содержащей концентрат металлов (НРТ). На первой стадии сульфиды молибдена в составе НРТ окисляются с переводом в растворимую форму оксидов молибдена. На второй стадии молибден выщелачивается в виде водного раствора парамolibдата аммония, который возвращается в процесс гидроконверсии в качестве прекурсора катализатора.

Результаты исследования показали, что при температуре окисления 400°C при продолжительности термообработки от 45 мин достигается высокая степень окисления MoS<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> в оксиды Mo высшей валентности, что обуславливает высокую степень перехода оксидов Mo в аммиачные растворы при последующем выщелачивании полученных продуктов термообработки НРТ. Метод низкотемпературного окисления отработанного катализатора в составе НРТ позволяет практически полностью (> 95 мас. %) извлечь соединения молибдена при последующем выщелачивании действием 10%-ного водного раствора аммиака.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Кадиев Х.М. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Авторы заявляют об отсутствии других конфликтов интересов, требующих раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Висалиев Мурат Яхьяевич, и.о. с.н.с., к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8599>

Дандаев Асхаб Умалтович, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6644-9287>

Батов Александр Евгеньевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0802-4077>

Дементьев Константин Игоревич, зам. директора, и.о. зав. лаб., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Кадиев Хусаин Магамедович, зав. сектором, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем как эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050062> [Khadzhiyev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh. Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // Petrol.

- Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>].
2. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3–18. <https://doi.org/10.1134/S2414215816010056>. [Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: definition, state, and research prospects (review) // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. P. 465–479. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>].
  3. Prajapati R., Kohli. K., Maity S.K. Slurry-phase hydrocracking of residue with ultradispersed MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by microemulsion methods // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3905–3912. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00216>
  4. Грингольц М.Л., Дементьев К.И., Кадиев Х.М., Максимов А.Л., Финкельштейн Е.Ш. Химическая переработка полимерных отходов в моторное топливо и нефтехимическое сырье (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 475. <https://doi.org/10.31857/S002824212004005X> [Gringolts M.L., Dement'ev K.I., Kadiev Kh.M., Maksimov A.L., Finkel'shtein E.Sh. Chemical conversion of polymer wastes into motor fuels and petrochemical raw materials (a review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 751–761. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070051>].
  5. Maryam Safaei, Seyed Kamal Masoudian Targi. Effective parameters of Mo recovery from spent homogeneous nanocatalyst in slurry phase hydroconversion processes // Petroleum Science and Technology. 2022. V. P. 1546–1557. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2093369>
  6. Кадиев Х.М., Висалиев М.Я., Кадиева М.Х., Зекель Л.А., Дандаев А.У. Способ регенерации молибденсодержащего катализатора гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья // Патент РФ № 2683283 С1. 2019.
  7. Rahul S. Bhaduri. Process for recovering base metals from spent hydroprocessing catalyst // Patent US № 20090136399 A1. 2009.
  8. Baha E. Abulnaga, Jose Guitian, Sara Ouzts Lindsay. Process for recovering ultrafine solids from a hydrocarbon liquid // Patent US № 7674369 B2. 2010.
  9. Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 204. P. 203–213. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00531-7)
  10. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н. Исследование реакции активации водорода на наноразмерных частицах MoS<sub>2</sub> в условиях гидроконверсии // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 430–437. <https://doi.org/10.1134/S002824211804010X> [Kadiev K.M., Gyul'maliev A.M., Kadieva M.K., Khadzhiev S.N. Study of the hydrogen activation reaction on nanosized MoS<sub>2</sub> particles under hydroconversion conditions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 8. P. 630–637. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080108>].
  11. Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E. The role of MoS<sub>2</sub> nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates // Catal. Sci. Tech. 2013. № 3. P. 176–182. <https://doi.org/10.1039/c2cy20448g>
  12. Amer Ashraf M. Hydrometallurgical recovery of molybdenum from Egyptian Qattar molybdenite concentrate // Physicochemical problems of mineral processing. 2011. V. 47. P. 105–112.
  13. Anderson C.G. The Optimization, design and economics of industrial NSC oxidative pressure leaching of complex sulfide concentrates // Intern. J. of Engineering and Science (IJES). 2013. V. 2. Issue 11. P. 1–16.
  14. Ashraf Bakkar, Mohamed M. El-Sayed Selemam, Mohamed M., Zaky Ahmed, Saeed Harb, Sami Goren, Eskander Howsawi. Recovery of vanadium and nickel from heavy oil fly ash (HOFA): A critical review // RSC Advances. 2023. P. 6327–6345. <https://doi.org/10.1039/D3RA00289F>
  15. Zeng L., Cheng C.Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2009. V. 98. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.010>
  16. Matthew Stephen Grimley. Method of metals recovery from refinery residues // Patent US № 20130078167 A1. 2013
  17. Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е. Висалиев М.Я., Дандаев А.У., Магоматов Э.Э., Кубрин Н.А. Влияние условий гидроконверсии на состав и свойства формирующегося *in situ* ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора // Наногетерогенный катализ. 2020. Т. 5. № 2. С. 140–149. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020057> [Kadiev K.M., Zekel' L.A., Kadieva M.K., Gyul'maliev A.M., Batov A.E., Visaliev M.Y., Dandaev A.U., Magomadov E.E., Kubrin N.A. Effect of hydroconversion conditions on the composition and properties of an ultrafine Mo-containing catalyst formed *in situ* // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 10. P. 1154–1163. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100059>].
  18. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. Термодинамический анализ состава продуктов газификации вакуумного остатка гидроконверсии тяжелых нефтяных фракций // Химия твердого топлива. 2011. № 1. С. 14–26 [Kadiev Kh.M., Gyulmaliev A.M., Shpirt M.Ya., Khadzhiev S.N. Thermodynamic analysis of the gasification product composition of vacuum residuum from the hydroconversion of heavy crude fractions oil // Solid Fuel Chemistry. 2011. V. 45. № 1. P. 12–24. <https://doi.org/10.3103/S0361521911010058>].

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ КРЕМНИЯ НА NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-КАТАЛИЗАТОРЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. И. С. Голубев<sup>1,\*</sup>, П. П. Дик<sup>1</sup>, Р. В. Петров<sup>1</sup>, И. А. Мик<sup>1</sup>, Н. В. Бессонова<sup>1</sup>,  
С. И. Решетников<sup>1</sup>, А. С. Носков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН), Новосибирск, 630090 Россия

\*E-mail: golubev@catalysis.ru

Поступила в редакцию 5 декабря 2023 г.

После доработки 11 декабря 2023 г.

Принята к публикации 12 декабря 2023 г.

В работе проведено исследование динамики сорбции кремния на NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе защитного слоя, содержащего ~2.0 мас. % никеля и ~6.0 мас. % молибдена, в процессе гидроочистки дизельного топлива. Слой катализатора по высоте был секционирован – разделен на пять равных частей проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками. Было проведено четыре серии экспериментов, длительность которых варьировали в диапазоне 48–200 ч при температуре 340°C. В качестве сырья использовали дизельную фракцию, содержащую ~1.0 мас. % серы, 130 ppm азота и 200 ppm кремния в виде добавки декаметилциклопентасилоксана. Удельная поверхность всех отработанных образцов составляла 170–190 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0.35–0.43 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор – 8–9 нм. Получено, что сорбция на зерне катализатора диаметром 2.5 мм происходит в условиях диффузионного торможения. На основе уравнения, описывающего процесс сорбции, получена оценка эффективного коэффициента массообмена и емкости катализатора в условиях проведения эксперимента, которая равна 5 мас. %.

**Ключевые слова:** гидроочистка, дизельное топливо, динамика сорбции кремния, катализатор защитного слоя

**DOI:** 10.31857/S0028242123060047, **EDN:** RTHASL

Процесс гидроочистки нефтяных фракций играет важную роль в обеспечении промышленности экологически чистым топливом. Ввиду вовлечения в переработку все более тяжелого сырья и наблюдаемых тенденций к увеличению его степени переработки, технологии процесса гидроочистки сталкиваются с новыми проблемами. Они связаны с появлением в нефтяных фракциях наряду с распространенными тяжелыми металлами (Ni, V) большого количества различных загрязняющих веществ, в частности, соединений кремния (Si), которые вызывают необратимую дезактивацию катализаторов гидропроцессов. Данные проблемы приводят к необходимости дополнительной очистки нефтяных фракций (прежде всего керосиновой

фракции, дизельной фракции, вакуумного газойля), которые подвергаются гидрогенизационной переработке. Для этого в промышленности используют пакеты защитных слоев – ранжированные по размеру зерен и активности катализаторы защитного слоя, которые загружают поверх основного катализатора гидроочистки. Такие пакеты обеспечивают равномерное распределение газо-сырьевого потока, предохраняют катализатор основного слоя от загрязнения примесными элементами, содержащимися в сырье, и частично выполняют гидрирующую функцию [1, 2].

Присутствие кремния в нефтепродуктах обусловлено полидиметилсилоксанами (PDMS),

которые добавляют при добыче для увеличения извлечения сырой нефти из пласта, улучшения ее текучести и подавления вспенивания [3–6]. В результате, общая концентрация кремния в сырье может достигать нескольких мг/кг [7, 8]. В катализаторах на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  сорбция соединений кремния происходит в процессе взаимодействия между кремнийорганическими соединениями и ОН-группами оксида алюминия [9]. При этом соединения кремния прочно адсорбируются на поверхностных ОН-группах носителя в виде объемного  $\text{SiO}_2$ , содержащего поверхностные частицы  $\text{SiOH}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $\equiv\text{SiCH}_3$ ,  $=\text{SiOHCH}_3$  и  $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  [10, 11]. Соединения снижают удельную площадь поверхности и объем пор катализатора, что, в свою очередь, приводит к снижению доступности участков активных центров для молекул сырья; последнее негативно сказывается на процессах гидрообессеривания и гидродеазотирования. Поэтому, для предотвращения быстрой дезактивации, катализаторы защитного слоя должны обладать высокой удельной поверхностью и высокой концентрацией поверхностных ОН-групп [9, 12–15].

В последние годы в России ведутся обширные исследования, направленные на разработку катализаторов, как основного, так и защитных слоев, что связано с переходом нефтеперерабатывающей отрасли на катализаторы отечественного производства. Изучается влияние текстурных характеристик  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов защитного слоя на их статическую емкость по кремнию, в том числе, в процессе гидроочистки дизельного топлива [10, 11]. Однако, наряду с максимальной емкостью, динамика сорбции кремния из жидкой фазы на поверхность адсорбента играет важнейшую роль и, в целом, именно она и определяет эффективность работы катализаторов. В процессе очистки в слое образуется фронт адсорбции, который перемещается в направлении движения сырья. В момент, когда этот фронт достигает конца слоя, происходит так называемый «проскок» адсорбата, что определяет время защитного действия слоя и его динамическую емкость. Время защитного действия слоя определяется наклоном кривой сорбции (поглощения), которая зависит от скорости адсорбции.

Именно поэтому данная работа посвящена исследованию динамики сорбции кремния на

$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализатора и метод его испытания

Образец  $\text{NiMo}$ -катализатора защитного слоя (КЗС-1) готовили путем пропитки носителя водным раствором карбоната никеля, парамолибдата аммония и лимонной кислоты в соответствии с методикой, описанной в [16]. Концентрации прекурсоров металлов в растворах были выбраны таким образом, чтобы содержание никеля в синтезированном катализаторе составляло  $2.0 \pm 0.5$  мас. %, молибдена –  $6.0 \pm 0.9$  мас. %.

Носитель ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) готовили путем пептизации порошка псевдобёмита водным раствором аммиака (соотношение  $\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.09$ ) с последующим формованием на поршневом экструдере через фильеру сечением в форме трилистника  $2.5 \pm 0.2$  мм.

Тестирование катализатора проводили в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ). Плотность сырья, с температурой начала и конца кипения 133 и 416°C соответственно, при 15°C составляла 0.8544 г/см<sup>3</sup>. Сырье содержало 1.0 мас. % серы, 130 ppm азота и 200 ppm кремния в форме добавки декаметилциклопентасилоксана.

Испытания проводили в проточном реакторе длиной 110 см и внутренним диаметром 24 мм, в который загружали катализатор объемом 30 см<sup>3</sup>, смешанный с фракцией карбида кремния с зернистостью F80 (размер зерен – 0.15–0.3 мм) в объемном соотношении карбид кремния : катализатор = 4 : 1. Слой катализатора был по высоте разделен на пять секций проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками. Такая загрузка позволяет определить количество адсорбированного кремния на каждой отдельной секции (слое) катализатора. Было проведено четыре серии экспериментов, длительность которых варьировали в диапазоне 48–200 ч.

Перед испытаниями проводили сульфидирование катализатора раствором диметилдисульфида (20 г/л) в ПДФ. Условия испытаний: давление 4.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1.5 ч<sup>-1</sup>,

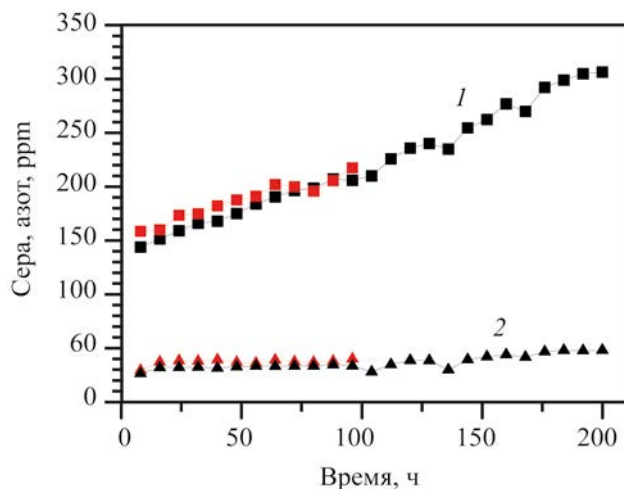


Рис. 1. Зависимость содержания серы (1) и азота (2) на выходе из реактора от времени для экспериментов длительностью 96 (▲) и 200 (■) ч.

соотношение  $H_2/\text{сырье}$  500  $\text{nm}^3/\text{m}^3$ , температура 340°C.

### Методы исследования

Катализаторы после испытаний отмывали толуолом от остатков сырья и продуктов в экстракторе Сокслета в течение 24 ч. Отмытые образцы были высушены при 110°C в течение 12 ч и исследовались методами химического анализа и низкотемпературной адсорбцией азота.

Содержание кремния в катализаторах после реакции и активных металлов в исходном катализаторе анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 DV фирмы Perkin Elmer (США).

Текстурные характеристики катализатора до и после испытаний определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 Micromeritics (США). Перед анализом образцы продували в токе азота при температуре 150°C в течение 2 ч. Площадь поверхности рассчитывали из количества адсорбированного азота при значениях относительного давления 0.05–0.30. Объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительном давлении, близком к единице (фактически при  $P/P_0 = 0.995$ ) в приближении, что все доступные поры заполнены конденсированным

азотом в жидком состоянии. Распределение пор по размерам рассчитывали с использованием метода ВЈН по десорбционной ветке изотермы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Защитные слои в процессах гидроочистки предназначены не только для удержания поступающих с сырьем примесей различного происхождения, включая механические [17], но также и для выполнения функции частичного превращения соединений серы, азота и непредельных соединений. Катализаторы защитного слоя относятся к малоактивным катализаторам гидроочистки. Их гидрирующие свойства обеспечиваются активными металлами, присутствующими в их составе, а защитные – носителем катализатора. Известно, что алюмооксидные носители являются активными в отношении удержания кремния из нефтяного сырья [18, 19].

Для исследования динамики сорбции кремния в защитном слое NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора гидроочистки (КЗС-1) дизельного топлива были проведены четыре серии экспериментов продолжительностью 48, 56, 96 и 200 ч. На вход в реактор подавали дизельную фракцию нефти, содержащую ~1.0 мас. % серы и 130 ppm азота и 200 ppm кремния. В процессе проведения экспериментов происходила дезактивация катализатора, о чем свидетельствует увеличение содержания серы и азота на выходе из реактора. На рис. 1 приведена зависимость их содержания после прохождения защитного слоя от времени для экспериментов продолжительностью 96 и 200 ч. В результате проведения испытаний в течение 200 ч содержание серы и азота на выходе из реактора увеличилось практически в два раза по сравнению со свежим катализатором – серы со 145 до 305 ppm, азота – с 27 до 48 ppm (рис. 1), что связано с дезактивацией катализатора. Известно, что примеси, сорбированные на поверхности катализатора, блокируют активные центры, что может привести к снижению скоростей реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования [20, 21].

Заметим, что основная причина дезактивации катализаторов слоя гидроочистки в промышленных установках является отложение кокса. Однако, в данной работе дезактивация катализатора защитного слоя связана, в основном, не с отложением

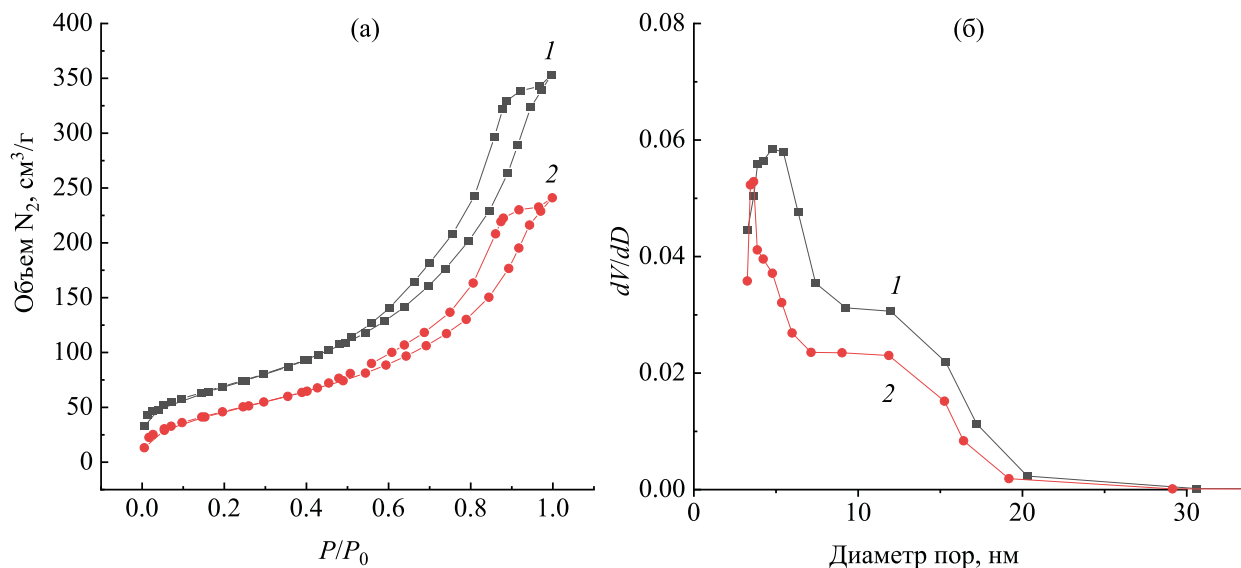


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор (б) для свежего катализатора (1) и после 200 ч испытаний (2).

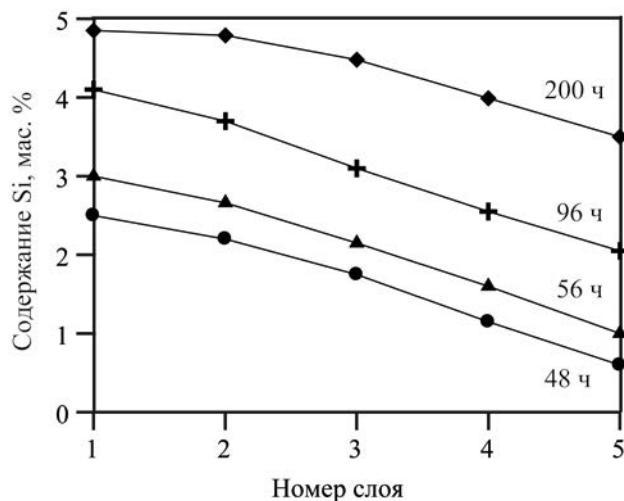
кокса, а с отложением соединений кремния, ввиду его высокой концентрации в сырье (200 ppm), невысокой продолжительностью эксперимента (200 ч) по сравнению с промышленным пробегом и умеренной температурой слоя –  $340^\circ C$ .

Свежий катализатор в оксидной форме, а также отработанные образцы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота для всех образцов имеют петлю гистерезиса типа H1, которая характерна для мезопористых материалов с узким распределением пор по размерам. Изотермы адсорбции–десорбции азота для свежего катализатора и образца, отработавшего 96 ч, приведены на рис. 2а. Из кривых распределения пор по размерам (рис. 2б) видно, что свежий катализатор характеризуется мономодальным распределением с максимумом при 5 нм, а катализатор после испытаний в течение 200 ч – при 2 нм. Удельная поверхность ВЕТ ( $S_{уд}$ ) и объем пор ( $V_{пор}$ ) свежего несulfидированного образца составляли  $250\text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.55\text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Поскольку слой катализатора по высоте был секционирован – разделен на пять равных частей проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками, то отбор отработанных образцов катализатора производили из каждой секции при выгрузке катализатора из реактора после каждого тестирования. Удельная поверхность по ВЭТ всех отработанных образцов

(20 шт.) менялась в пределах  $170\text{--}190\text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор – в пределах  $0.35\text{--}0.43\text{ см}^3/\text{г}$ . С увеличением времени проведения эксперимента наблюдалось снижение  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  для образцов в каждой секции слоя.

Одной из характеристик адсорбента, в частности катализаторов защитного слоя, является его емкость – максимальное количество адсорбата, которое он может поглотить за достаточно большое время. Другая характеристика связана со скоростью адсорбции, в данном случае, кремния. В процессе сорбции в слое образуется адсорбционный фронт, который перемещается в направлении движения сырья. Скорость (динамика) сорбции кремния из дизельной фракции на поверхность катализатора играет важнейшую роль, поскольку именно она (скорость) и определяет время защитного действия слоя катализатора, т.е. время, за которое этот фронт достигает конца слоя адсорбента и происходит «проскок» кремния через защитный слой. Количество адсорбированного за это время кремния является показателем динамической емкости катализатора.

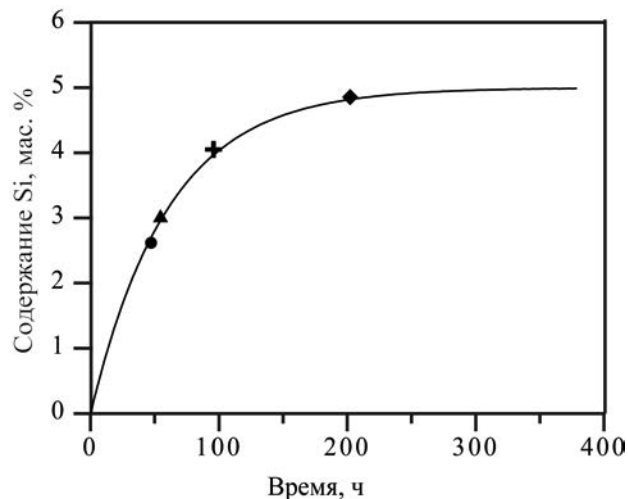
На рис. 3 приведено изменение содержания кремния в пяти различных секциях (слоях) по высоте реактора для экспериментов, различающихся длительностью их проведения – 48, 56, 96 и 200 ч. В начальный период времени сорбция кремния происходит преимущественно в первом слое по



**Рис. 3.** Изменение содержания кремния (Si) по высоте реактора в зависимости от времени проведения эксперимента (48, 56, 96 и 200 ч). Диаметр зерен катализатора 2.5 мм. Слой № 1 – вход в реактор, слой № 5 – выход из реактора.

ходу движения сырья. С увеличением времени эксперимента растет содержание кремния в каждой из секций по высоте слоя катализатора. Так, через 48 ч, в первой секции количество кремния составило ~2.6, а в пятой – 0.8 мас. %. Через 200 ч эксперимента эти значения составили 4.9 и 3.6 мас. % соответственно. Снижение разницы между содержанием кремния в первом и последнем по ходу газожидкостного потока слоях свидетельствует о достижении предельной, для данных условий проведения эксперимента, величины насыщения. Время насыщения, при постоянной скорости подачи, зависит от емкости катализатора и содержания кремния в сырье. Для уменьшения времени эксперимента содержание кремния в сырье (~200 ppm) было завышено почти на два порядка по сравнению с его типичным содержанием в прямогонных дизельных фракциях за счет добавки декаметилциклопентасилоксана.

Время достижения слоем предельного насыщения адсорбатом, как правило, превышает время защитного действия слоя и определяется наклоном кривой сорбции (поглощения). Вид кривой, в общем случае, зависит от скорости сорбции, которая определяется текстурными характеристиками носителя катализатора (размер пор и др.), влияющими на скорость диффузии адсорбата внутрь зерна.



**Рис. 4.** Изменение содержания кремния (Si) в первом слое в зависимости от времени проведения эксперимента (48, 56, 96 и 200 ч). Символы – эксперимент, линия – расчет по уравнению (1).

Чем более пологий вид имеет кривая сорбции, тем быстрее наступает «проскок» кремния через защитный слой катализатора. Пологий вид кривой сорбции свидетельствует о том, что процесс контролируется процессом внутренней диффузии. Диффузия характеризуется эффективным коэффициентом массообмена  $\beta$ , который, в общем случае, зависит от условий протекания процесса и содержания адсорбата в сырье.

Для оценки эффективного коэффициента массообмена кремния в пористом зерне катализатора воспользуемся эмпирическим уравнением Глюка-уфа [22, 23], в котором движущая сила процесса сорбции записывается как разность концентраций адсорбата в твердой фазе:

$$\frac{da}{d\tau} = \beta(a^* - a), t = 0; a = 0. \quad (1)$$

Здесь  $a^*$  – величина максимального поглощения (емкости) катализатором кремния,  $\Gamma_{Si}/\Gamma_K$ ;  $a$  – текущая величина содержания кремния,  $\Gamma_{Si}/\Gamma_K$ ;  $\beta$  – коэффициент массообмена;  $t$  – время;  $\tau$  – время контакта.

На рис. 4 приведено изменение содержания кремния (Si) в первом слое (секции) в зависимости от времени проведения эксперимента. В ос-

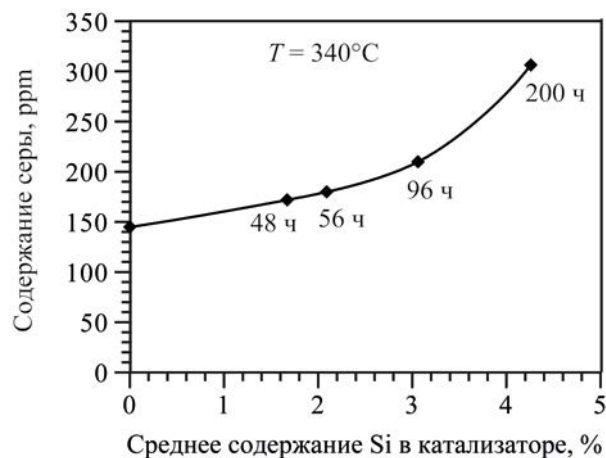


Рис. 5. Изменение содержания серы на выходе из реактора в зависимости от среднего содержания кремния в защитном катализаторе.

нову расчетов были положены экспериментальные данные динамики роста содержания кремния в первом слое катализатора, представленные на рис. 3. Из данных рисунка видим, что уравнение (1) хорошо описывает динамику изменения содержания кремния в катализаторе. Наблюдается экспоненциальная зависимость роста содержания кремния от времени – кривая асимптотически приближается к величине максимального насыщения (емкости) катализатором кремния. В данном случае эта величина составляет  $a^* \sim 5$  мас. %, эффективный коэффициент массообмена  $\beta = 0.0165 \text{ ч}^{-1}$ .

На рис. 5 приведено изменение содержания серы на выходе из реактора в зависимости от среднего содержания кремния в катализаторе (мас. %), которое получено в результате суммирования количества кремния в пяти секциях слоя катализатора с коэффициентом 0.2.

Из данных рисунка следует, что в течение 96 ч испытаний наблюдается практически линейная зависимость между содержанием серы на выходе из реактора, характеризующим активность катализатора, и количеством кремния, адсорбированного на катализаторе в ходе гидроочистки. При этом количество адсорбированного кремния составляет 0.6-ю часть от максимально возможной величины (5 мас. %). Дальнейшее накопление кремния слоем катализатора оказывает более сильное негативное влияние на его активность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование динамики сорбции кремния на  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива. Катализатор защитного слоя был приготовлен путем пропитки носителя водным раствором карбоната никеля, парамолибдата аммония и лимонной кислоты. Концентрации прекурсоров металлов в растворах были выбраны таким образом, чтобы содержание никеля в синтезированном катализаторе составляло  $2.0 \pm 0.5$  мас. %, молибдена –  $6.0 \pm 0.9$  мас. %. Зерно катализатора представляло собой экструдат с сечением в форме трилистника  $2.5 \pm 0.2$  мм.

По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность ВЕТ всех отработанных образцов (20 шт.) менялась в пределах  $170\text{--}190 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор – в пределах  $0.35\text{--}0.43 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний размер пор составил 8–9 нм. С увеличением времени проведения эксперимента наблюдалось снижение  $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\text{пор}}$  для образцов в каждой секции слоя.

Из данных по динамике изменения содержания кремния по высоте слоя следует, что его сорбция на зерне катализатора диаметром 2.5 мм происходит в условиях диффузионного торможения. Об этом свидетельствует пологий вид адсорбционной кривой. На основе уравнения, описывающего внутридиффузионный процесс сорбции, получена оценка эффективного коэффициента диффузии и адсорбционная емкость катализатора, которая в условиях проведения эксперимента равна 5 мас. % (0.05 г/г). Установлена корреляция между содержанием серы на выходе из реактора и содержанием кремния, адсорбированного катализатором защитного слоя.

Полученные данные по динамике сорбции кремния могут быть использованы при разработке катализаторов защитного слоя и моделировании процесса удаления загрязняющих веществ из нефтяных фракций защитными слоями катализатора.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубев Иван Сергеевич, н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6069-4150>

Дик Павел Петрович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/000-0002-9100-5135>

Петров Роман Владимирович, к.т.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2335-7032>

Мик Иван Александрович, к.т.н., инженер-технолог, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8336-1797>

Бессонова Наталья Вячеславовна, лаборант, ORCID: <http://orcid.org/0009-0006-6377-5702>

Решетников Сергей Иванович, д.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1616-6801>

Носков Александр Степанович, д.т.н., чл.-корр. РАН, зав. отделом, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 23-19-00214.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Носков А.С. – член редколлегии журнала «Нефтехимия»; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kressmann S., Morel F., Harlé V., Kasztelan S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading // *Catal. Today*. 1998. V. 43. № 3–4. P. 203–215. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00149-7)
2. Zeuthen P., Schmidt M.T., Rasmussen H.W., Moysé B.M. The benefits of cat feed hydrotreating and the impact of feed nitrogen on catalyst stability // *NPRA Annu. Meet. Tech. Pap.* 2010. V. 2. № August. P. 818–833.
3. Rome C., Hueston T. Silicone in the oil and gas industry // *Compos. Int.* 2002. № 53. P. 1–14.
4. Dubreuil A.C., Chainet F., de Sousa Bartolomeu R.M., Marques Mota F.M., Janvier J., Lienemann C.P. Compréhension de l'impact de composés silicés sur des catalyseurs métalliques par une méthodologie couplant expérimentation et analyses multi-techniques // *Comptes Rendus Chim.* 2017. V. 20. № 1. P. 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.020>
5. Chainet F., Le Meur L., Lienemann C.P., Ponthus J., Courtiade M., Donard O.F.X. Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 1 – Gas samples analysis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry // *Fuel*. 2013. V. 111. P. 519–527. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.046>
6. Chainet F., Lienemann C.P., Courtiade M., Ponthus J., Xavier Donard O.F. Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. № 1. P. 30–51. <https://doi.org/10.1039/c0ja00152j>
7. Sánchez R., Todolí J.L., Lienemann C.P., Mermet J.M. Universal calibration for metal determination in fuels and biofuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on segmented flow injection and a 350°C heated chamber // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. № 6. P. 937–945. <https://doi.org/10.1039/c2ja10336b>
8. Pohl P., Vorapalawut N., Bouyssiere B., Lobinski R. Trace-level determination and insight in speciation of silicon in petrochemical samples by flow-injection high resolution ICP MS and HPLC-high resolution ICP MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. № 9. P. 1461–1466. <https://doi.org/10.1039/c005010e>
9. Pérez-Romo P., Navarrete-Bolaños J., Aguilar-Barrera C., Angeles-Chavez C., Laredo G.C. Morphological and structural study of the Si deposition on the sulfided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: effect on the support // *Appl. Catal. A Gen.* 2014. V. 485. P. 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.038>
10. Kellberg L., Zeuthen P., Jakobsen H.J. Deactivation of HDT catalysts by formation of silica gels from silicone oil. Characterization of spent catalysts from HDT of Coker naphtha using <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C CP/MAS NMR // *J. Catal.* 1993. V. 143. № 1. P. 45–51. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1252>
11. Vaiss V.S., Fonseca C.G., Antunes F.P.N., Chinelatto L.S., Chiaro S.S.X., Souza W.F., Leitão A.A. Experimental and theoretical study of deactivated HDT catalysts by Si species deposited on their surfaces: models proposition, structural and thermodynamic analysis // *J. Catal.* 2020. V. 389. P. 578–591. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.007>
12. Rana M.S., Al Humaidan F.S., Bouresli R., Navvamani R. Guard-bed catalyst: impact of textural properties on catalyst stability and deactivation rate // *Mol. Catal.* 2021. V. 502. P. 111375. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111375>
13. Nadeina K.A., Kazakov M.O., Kovalskaya A.A., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Danilevich V. V., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of alumina precursor on silicon capacity of NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> guard bed catalysts for gas oil hydrotreating // *Catal. Today*. 2020. V. 353. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.028>
14. Nadeina K.A., Kazakov M.O., Kovalskaya A.A., Danilevich V.V., Klimov O.V., Danilova I.G., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Ushakov V.A., Fedotov K.V., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Noskov A.S. Guard bed catalysts for silicon removal during hydrotreating of middle distillates // *Catal.*

- Today. 2019. V. 329. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.075>
15. *Pérez-Romo P., Aguilar-Barrera C., Navarrete-Bolaños J., Rodríguez-Otal L.M., Beltrán F.H., Fripiat J.* Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. V. 449. P. 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.001>
  16. *Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Vatutina Y.V., Noskov A.S.* Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite // *Superlattices Microstruct.* 2018. V. 120. P. 148–160. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.025>
  17. *Мик И.А., Кленов О.П., Казаков М.О., Надеина К.А., Климов О.В., Решетников С.И., Носков А.С.* Защита катализаторов гидроочистки нефтяных фракций от механических примесей: экспериментальные исследования и расчет // *Катализ в промышленности.* 2023. Т. 23. С. 70–79. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-6-70-79>
  18. *Nam S., Namkoong W., Kang J.H., Park J.K., Lee N.* Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test // *Waste Manag.* 2013. V. 33. № 10. P. 2091–2098. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.024>
  19. *Cabrera-Codony A., Montes-Morán M.A., Sánchez-Polo M., Martín M.J., Gonzalez-Olmos R.* Biogas upgrading: optimal activated carbon properties for siloxane removal // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. № 12. P. 7187–7195. <https://doi.org/10.1021/es501274a>
  20. *Kam E.K.T., Al-Shamali M., Juraidan M., Qabazard H.* A hydroprocessing multicatalyst deactivation and reactor performance model-pilot-plant life test applications // *Energy and Fuels.* 2005. V. 19. № 3. P. 753–764. <https://doi.org/10.1021/ef049843s>
  21. *Rodríguez E., Félix G., Ancheyta J., Trejo F.* Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons // *Fuel.* 2018. V. 225. P. 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.085>
  22. *Reshetnikov S., Kurzina I., Livanova A., Meshcheryakov E., Isupova L.* Effect of Li, Na and K modification of alumina on its physical and chemical properties and water Adsorption Ability // *Materials (Basel).* 2019. V. 12. № 24. P. 4212. <https://doi.org/10.3390/MA12244212>
  23. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. 2-е изд., 1984. 592 с.

## СИНТЕЗ ПРОСТЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА В РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2023 г. В. О. Самойлов<sup>1</sup>, Ю. И. Порукова<sup>1,\*</sup>, А. А. Кожевников<sup>1</sup>,  
В. А. Лаврентьев<sup>1</sup>, А. А. Порсин<sup>1</sup>, М. И. Князева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: porukova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 5 декабря 2023 г.

После доработки 15 декабря 2023 г.

Принята к публикации 18 декабря 2023 г.

Работа посвящена исследованию закономерностей синтеза простых метиловых эфиров глицерина (МЭГ) в реакции прямой межмолекулярной дегидратации, протекающей между глицерином (ГЛ) и метанолом в присутствии цеолита типа ВЕА. Варьируемые условия реакции: температура (140, 160 и 180°C), давление (3.0, 5.0 и 7.0 МПа), объемная скорость подачи сырья (0.5 и 1.0 ч<sup>-1</sup>), мольное соотношение метанол : глицерин (5 : 1; 10 : 1). Описаны составы получаемых реакционных смесей, дана характеристика изомерного состава получаемых моно- и дизамещенных эфиров глицерина. Приведены материальные балансы реакции применительно для каждой комбинации рабочих параметров, показан характер изменения конверсии глицерина, выходов эфиров глицерина и побочного диметилового эфира (ДМЭ), а также селективности между моно- и дизамещенными эфирами глицерина в зависимости от условий реакции.

**Ключевые слова:** глицерин, простые эфиры, спирты, оксигенаты, метанол, дегидратация, цеолит

**DOI:** 10.31857/S0028242123060059, **EDN:** RTIEZF

Биодизельное топливо на основе сложных метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) на сегодняшний день остается одним из основных типов возобновляемых топлив, несмотря на активное развитие новых технологий (например, получения синтетических компонентов реактивных и дизельных топлив на основе растительного сырья). В качестве одного из основных направлений дальнейшего развития сегодня выступает адаптация освоенной технологии к новому типу сырья – липидам, культивируемым микроводорослями [1]. В этой связи в течение ближайшего десятилетия можно ожидать сохранения или роста выработки топлива на основе МЭЖК, а с ними – и объемов побочного глицерина, который, по всей видимости, сохранит статус широкодоступного, дешевого и возобновляемого сырья для дальнейшей химической переработки.

Один из множества путей переработки глицерина – синтез простых эфиров на его основе. Про-

стые эфиры глицерина с разным строением алкильного заместителя [2–9], например *трет*-бутиловый эфир глицерина [4, 6–8], могут иметь перспективы применения в качестве добавок к топливам. Введение эфирных добавок улучшает низкотемпературные свойства дизельных топлив, повышает детонационную стойкость бензинов, стабилизирует бензино-спиртовые смеси при пониженных температурах. Кроме того, простые эфиры глицерина описаны как потенциальные растворители [10, 11], обладающие гидротропными свойствами; на основе этих соединений могут быть созданы поликомпонентные глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents) с низкой температурой застывания [12], а также криопротекторы для задач криобиологии [13]. Комбинация физико-химических свойств этих соединений позволяет рассматривать их как потенциальных заместителей простых эфиров моно- и диэтиленгликолей (известных как целлозольвы, глиммы и карбитолы), недостатками

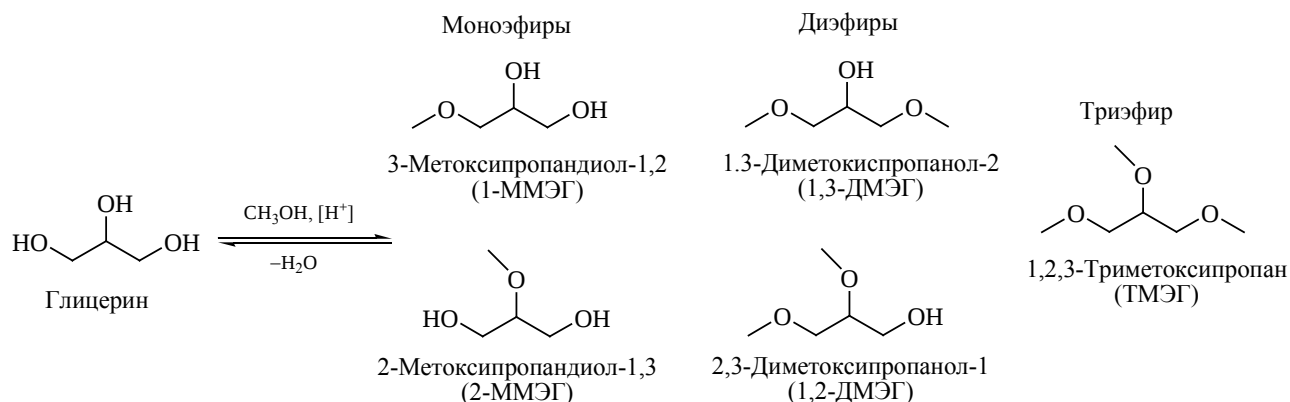


Рис. 1. Простые метиловые эфиры глицерина – продукты реакции глицерина с метиловым спиртом.

которых являются высокая токсичность и невозобновляемая природа [14–16]. Как растворители эти соединения могут быть с успехом применены для интенсификации химических реакций, скорость и селективность которых определяется свойствами среды [17–19].

Простейшие простые эфиры глицерина – метиловые эфиры, получаемые в реакции межмолекулярной дегидратации с метиловым спиртом. Эта реакция в принципе может приводить к образованию пяти различных соединений (рис. 1), среди которых два изомерных моноэфира [1-монометиловый (1-ММЭГ) и 2-монометиловый (2-ММЭГ)], два изомерных диэфира [1,3-диметиловый (1,3-ДМЭГ) и 1,2-диметиловый (1,2-ДМЭГ)] и один полностью замещенный триэфир (ТМЭГ).

Синтез метиловых эфиров из глицерина и метанола ранее описан в нескольких различных вариантах. Jia et al. [20] описали синтез в газовой фазе в присутствии катализаторов на основе нанесенной на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фосфорновольфрамовой кислоты. Некаталитический синтез МЭГ в среде сверхкритического метанола при температурах 325–400°C под высоким давлением описан в работе [2]. Реакция между глицерином и суб- или сверхкритическим метанолом при температурах 180–260°C под давлением 5.0–17.0 МПа может также протекать при катализе основанием ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), как показало исследование Bruniaux et al. [21]. Дегидратация в присутствии сульфатированного оксида циркония описана в патенте Икуга [22]; применение макропористых сульфокатионитов и некоторых цеолитов кратко упомя-

нуто в работе [23]. Кроме того, метиловые эфиры могут быть получены в реакции метилирования глицерина диметилсульфатом [13, 18, 24]. Таким образом, на сегодняшний день наряду со значительным объемом исследований о свойствах метиловых эфиров глицерина и потенциальных сферах их применения, присутствует пробел в понимании основных закономерностей и возможности реализации синтеза этих соединений из метанола и глицерина в проточном реакторе с неподвижным слоем гетерогенного катализатора.

Цель настоящего исследования – установление основных закономерностей описанного процесса синтеза в присутствии цеолитсодержащего катализатора. Для достижения сформулированной цели решению подлежат следующие задачи:

- описание компонентного состава реакционных смесей, получаемых в присутствии выбранной каталитической системы;
- определение зависимости материального баланса процесса и изомерного состава продуктов от условий реакции (температуры, давления, времени контакта);
- характеристика стабильности каталитической системы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы

Глицерин (ч.д.а., «Компонент-Реактив», Россия) и метанол ( $\geq 99\%$ , Carl Roth, Германия) были

использованы для синтеза метиловых эфиров глицерина без дополнительной очистки. В качестве катализатора был применен цеолит структурного типа ВЕА марки CP811 в  $H^+$ -форме (Zeolyst, США), подготовленный прокаливанием при  $T = 450^\circ\text{C}$  в среде воздуха в течение 6 ч. Для количественного анализа жидкой фазы использовали внутренний стандарт – 1,2-бутандиол (98%, ABCR, Германия). Пробы для количественного анализа жидкой фазы были превращены в ТМС-эфиры с помощью дериватизирующего агента TMS-HT (ABCR, Германия), состоящего из гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана в безводном пиридине.

### Проведение испытаний

Эксперименты по синтезу метиловых эфиров глицерина проводили с использованием лабораторной установки, включающей дозирующий насос высокого давления, два регулятора расхода азота, электрообогреваемый реактор с неподвижным слоем гранулированного катализатора (нержавеющая сталь, внутренний объем  $20\text{ см}^3$ ), регулятор противодавления и систему сепарации продукта. Последняя включала газожидкостной сепаратор атмосферного давления (нержавеющая сталь, внутренний объем  $120\text{ см}^3$ ) и линию отвода сепарационного газа, на которой был установлен абсорбер (стандартная склянка Дрекслея, заполненная глицерином) и сухой газосчетчик Shinagawa DC-1. Гомогенную смесь метанола и глицерина готовили предварительно и подавали в реактор одним насосом. Подача азота была реализована в двух точках ввода: 1 л/ч азота подавали на смешение с сырьем на входе в реактор в качестве газа-носителя, 3 л/ч азота подавали непосредственно в газожидкостной сепаратор для десорбции растворенного в катализате диметилового эфира (ДМЭ).

Перед началом эксперимента абсорбер заполняли глицерином, фиксируя его массу с точностью до 1 мг. Запускали подачу сырья и азота в реактор, а также нагрев электропечи. В начальный период времени газ покидал сепаратор в обход абсорбера. После достижения рабочих параметров реактора процесс вели без отбора пробы в течение 3 ч, после чего опорожняли сепаратор, записывали показания газосчетчика, переключали поток сепарационного газа на абсорбер и начинали балансировый экспери-

мент продолжительностью 5 ч. По окончании эксперимента из сепаратора отбирали интегральную пробу жидкого катализата и точечную пробу сепарационного газа, анализируемые методами газовой хроматографии. Насыщенный раствор адсорбента (глицерина) выгружали из абсорбера, взвешивали и также анализировали методом ГЖХ. Не останавливая подачи сырья и азота, отключали обогрев реактора и позволяли температуре в реакторе снизиться до  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ , после чего останавливали потоки и заглушали реактор до следующего эксперимента. Все эксперименты были проведены на одной загрузке катализатора объемом  $8\text{ см}^3$  (фракция  $0.63\text{--}1.60\text{ мм}$ ) в случайном порядке.

Отработанный цеолит был регенерирован в муфельной печи в течение 5 ч при  $600^\circ\text{C}$  (скорость нагрева –  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Для оценки повторного использования цеолита были проведены каталитические испытания с использованием исходного и регенерированного цеолита (по два параллельных каталитических теста) в реакторе периодического действия из нержавеющей стали с внутренним объемом  $50\text{ см}^3$ , оснащенном манометром, термопарой и магнитной мешалкой. В реактор загружали 5 г раствора глицерина и метанола (мольное отношение 1 : 10), 200 мг цеолита и магнитный якорь. Закрытый реактор дважды продували азотом, заполняли азотом под давлением 1.5 МПа, помещали в электрическую печь и включали перемешивание. Этот момент был принят за начало реакции. Реакцию проводили шесть часов при  $180^\circ\text{C}$ . Скорость перемешивания устанавливали на 1000 об./мин (отсутствие диффузионных ограничений при этой скорости перемешивания было доказано отдельными испытаниями). По окончании каталитического теста реактор вынимали из электрической печи, охлаждали на воздухе, взвешивали, аккуратно сбрасывали давление и снова взвешивали. По разнице масс определяли выход ДМЭ.

### Аналитические методики

Газовую фазу анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 (Россия) в двух режимах – с использованием ДТП (температура детектора –  $250^\circ\text{C}$ , расход газа-сравнения – 25 мл/мин), насадочной колонки на основе активированного угля марки СКТ-4

(1 м × 3 мм, размер частиц – 0.2–0.5 мм), а также с использованием ПИД (расход водорода – 25 мл/мин, воздуха – 250 мл/мин; температура детектора – 250°C), программируемый подъем температуры (50°C, выдержка – 4 мин; 50–100°C, скорость нагрева – 20°C/мин, выдержка 5 мин; 100–180°C, скорость нагрева – 36°C/мин, выдержка 10 мин). Колонка капиллярная – PoraPlotQ (25 м × 0.53 мм × 10 мкм). Расход газа-носителя (аргона) в обоих случаях – 25 мл/мин, давление – 0.1 МПа.

Качественный состав жидких продуктов изучали методом ГХ-МС на приборе ThermoFocus DSQ II (США) с капиллярной колонкой Varian VF-5 ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Газ-носитель – гелий. Режим программирования температуры капиллярной колонки: 40–300°C, скорость нагрева 15°C/мин, выдержка – 10 мин. Метод ионизации пробы – электронный удар. Режим работы масс-спектрометрического детектора: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–800 Да со скоростью два сканирования/с, с единичным разрешением во всем диапазоне масс. Для проведения анализа ГХ-МС 10 мкл исходной смеси разводили 1 мл метилхлорида.

Для количественного анализа компоненты жидкой фазы превращали в ТМС-эфиры: 5 мкл исходной пробы с внутренним стандартом (1,2-бутандиолом) смешивали с 350 мкл дериватизирующего агента, нагревали до 50°C и перемешивали в течение часа; дериватизированную пробу анализировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалюкс 4000М, оснащенный ПИД и капиллярной колонкой Optima-1 (25 м × 0.32 мм × 0.35 мкм). Газ-носитель – гелий. Режим программирования температуры: 70°C – выдержка 1 мин; от 70 до 100°C скорость нагрева – 3°C/мин, выдержка 1 мин; от 100 до 230°C скорость нагрева – 30°C/мин, выдержка 1 мин. Калибровку для количественного анализа проводили методом внутреннего стандарта с использованием очищенных и выделенных моно- и диметилловых эфиров глицерина (чистота была подтверждена ГЖХ-ПИД и ГХ-МС). Рабочий диапазон линейности для анализируемых компонентов составлял от 1.0 до 30.0 мас. % ( $r = 0.9996$ – $1.0000$ ).

Исследование поверхностных характеристик цеолитов проводили на приборе Belsorp mini X компании Microtrac MRB (Япония). Стадия предварительной подготовки образцов включала тер-

мовакуумирование при температуре 200°C и давлении 10 Па в течение 8 ч. Кювету помещали в аналитический порт прибора и проводили анализ адсорбционной емкости при последовательной подаче азота до достижения равновесного давления в системе при температуре 77 К в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0.000$ – $0.993$  (где  $P$  – давление в аналитической кювете, а  $P_0$  – давление насыщенных паров азота). Общую удельную поверхность образцов определяли в соответствии с методом БЭТ в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0.05$ – $0.35$ .

Термопрограммируемую десорбцию аммиака осуществляли на сорбционном анализаторе УСГА-101 фирмы «Унисит» (Россия). Перед адсорбцией аммиака образцы прокаливали *in situ* в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 1 ч, а затем охлаждали до 60°C в токе азота. Насыщение проводили в токе аммиака, разбавленного гелием (1 : 1) при 60°C в течение 30 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака осуществляли при 100°C в токе гелия в течение 1 ч. Кривые термодесорбции аммиака получали в температурном интервале 100–800°C в токе гелия при скорости подъема температуры 8°/мин.

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC3+ ettlер Toledo (Швейцария) в атмосфере воздуха с расходом 50 мл/мин в тигле из  $Al_2O_3$  объемом 150 мкл. Диапазон измерений составлял 25–1000°C, скорость сканирования – 10°/мин.

### Расчеты

В экспериментах, проведенных в проточном реакторе, определяли массу жидкого катализатора и привес абсорбента в абсорбционной склянке за счет абсорбированного метанола (взвешиванием интегральных проб) и объем выделившегося газа (по показаниям сухого газосчетчика). Отсутствие метиловых эфиров глицерина и ДМЭ в абсорбенте было подтверждено отдельно проведенными контрольными измерениями. Состав газовой пробы определяли методом ГХ на насадочных колонках, что позволяло рассчитать массу ДМЭ и метанола, покинувших установку с газовой фазой. Стабильный жидкий катализатор и абсорбент (глицерин) из

абсорбера анализировали методом капиллярной ГХ, определяя массовые доли глицерина и его метиловых эфиров и глицерина. Массы непрореагировавшего метанола и выделившейся воды определяли по стехиометрии реакции, учитывая измеренные выходы ДМЭ и метиловых эфиров глицерина.

Конверсию глицерина ( $X$ ), выходы продуктов ( $Y$ ) и селективность ( $S$ ) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$X = \frac{\text{Израсходованный субстрат, моль}}{\text{Исходный субстрат, моль}} \times 100\%,$$

$$Y = \frac{\text{Сформированный продукт, моль}}{\text{Исходный субстрат, моль}} \times 100\%,$$

$$S = \frac{\text{Сформированный продукт, моль}}{\text{Израсходованный субстрат, моль}} \times 100\%.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

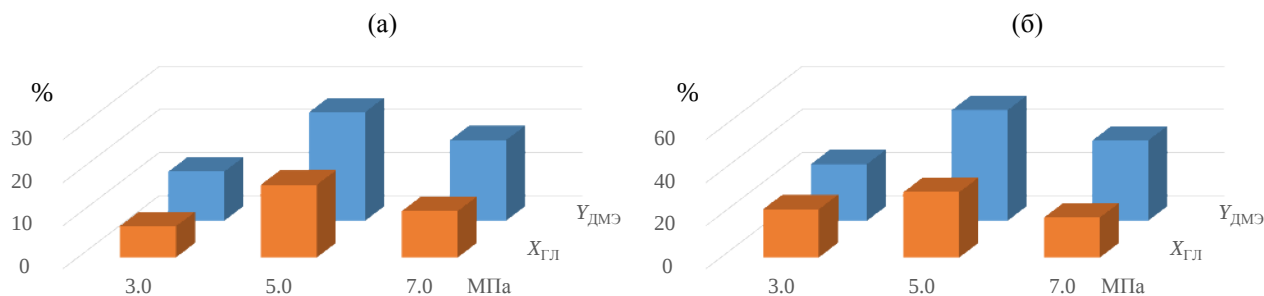
Поскольку одной из основных задач настоящей работы было установление основных закономерностей, наблюдаемых в процессе синтеза метиловых эфиров глицерина из метанола и глицерина в реакторе с неподвижным слоем цеолитного катализатора, расчеты и опыты проводили с учетом четырех главных параметров, определяющих условия синтеза: температура в реакторе; давление в реакторе; время контакта (определяемое объемной скоростью подачи сырья, ОСПС); состав исходной смеси (избыток метанола в расчете на глицерин).

В процессе синтеза метиловых эфиров из глицерина и метанола параллельно с основной реакцией (между метанолом и глицерином) протекает побочная реакция – образование диметилового эфира (ДМЭ). Поскольку целевыми продуктами процесса являлись эфиры глицерина, был интересен поиск таких режимов синтеза, при которых выход эфиров глицерина максимален при минимальном выходе ДМЭ.

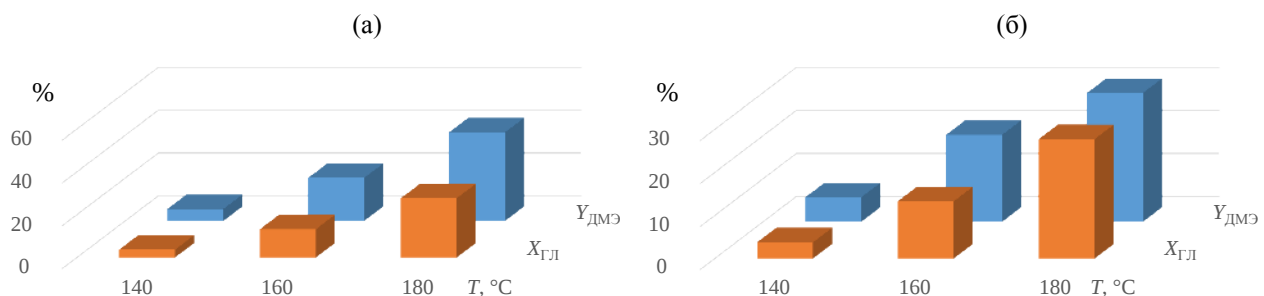
Очевидно, что равновесный выход ДМЭ в рассматриваемой системе определяется в том числе комбинацией температуры и давления в реакторе: критическая точка ДМЭ наблюдается при  $T_{кр} = 128^\circ\text{C}$  и  $P_{кр} = 5.4$  МПа. В данном исследовании мы

рассматривали синтез эфиров глицерина при температурах  $140\text{--}180^\circ\text{C}$ , что превышает критическую температуру только ДМЭ, но не метанола (критические параметры метанола:  $240^\circ\text{C}$ ,  $8.1$  МПа). Следовательно, при давлениях ниже  $5.4$  МПа выделяющийся ДМЭ должен находиться главным образом в газообразном состоянии; повышение давления до  $5.0\text{--}7.0$  МПа должно сопровождаться переходом этого соединения в составе реакционной смеси в сверхкритическое состояние. Ранее возможность использования сверхкритического ДМЭ для О-метилования спиртов была описана в работе [25]: было показано, что ДМЭ, как алкилирующий агент, не уступает метанолу по скорости реакции при проведении процесса в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Синтез метиловых эфиров глицерина из соответствующих полиола и спирта описан в работе [2]. Во всех рассмотренных нами режимах метанол находился в реакторе в докритическом состоянии, будучи распределенным между жидкой и паровой фазами.

Зависимость конверсии глицерина и выхода ДМЭ от давления в различных режимах реакции имела экстремальный характер (рис. 2а, б). При  $T = 160^\circ\text{C}$  повышение давления с  $3.0$  до  $5.0$  МПа сопровождалось повышением  $X_{ГЛ}$  и  $Y_{ДМЭ}$  с  $7.3$  и  $11.5$  до  $17.0$  и  $25.3$  мол. % соответственно. При дальнейшем увеличении давления до  $7.0$  МПа оба показателя снижались до  $10.8$  и  $18.8$  мол. %. Мольное соотношение  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$  соответствовало весовому избытку метанола в  $3.48$  г/г в расчете на глицерин. Следовательно, например, для точки  $160^\circ\text{C}$ ,  $3.0$  МПа,  $0.5$  ч<sup>-1</sup> (рис. 2а) в расчете на  $100$  г исходного глицерина было получено  $7.3$  г МЭГ и  $40.1$  г ДМЭ; соотношение этих масс ( $\alpha$ ) составило  $5.47$  г/г. Это же соотношение  $\alpha$  для давлений  $5.0$  и  $7.0$  МПа составило  $5.18$  и  $6.06$  г/г соответственно. Таким образом, в условиях проведения реакции при  $T = 160^\circ\text{C}$  и  $P = 5.0$  МПа процесс являлся оптимальным как с точки зрения производительности (при этом давлении она максимальна), так и с точки зрения селективности. При температуре  $180^\circ\text{C}$  (рис. 2б) значения коэффициента  $\alpha$  составило  $4.1$ ,  $5.9$  и  $7.0$  г/г соответственно. Следовательно, при  $T = 180^\circ\text{C}$  и  $P = 3.0$  МПа достигалась еще более высокая селективность превращения глицерина в параллельной реакции образования ДМЭ. Это соотношение – наиболее низкое из всех режимов



**Рис. 2.** Зависимость конверсии глицерина и выхода ДМЭ от давления в реакторе: а – при 160°C; б – при 180°C. Условия опыта: ОСПС = 0.5 ч<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>ОН : ГЛ = 10 : 1 (мол.).



**Рис. 3.** Зависимость конверсии глицерина и выхода ДМЭ от температуры: а – при  $P = 5.0$  МПа; б – при  $P = 7.0$  МПа. Условия опыта: ОСПС = 1.0 ч<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>ОН : ГЛ = 10 : 1 (мол.).

(при температурах 140, 160 и 180°C, давлениях 3.0, 5.0, 7.0 МПа, ОСПС = 0.5 и 1.0 ч<sup>-1</sup> и соотношении метанол : глицерин = 10 : 1). Таким образом, повышение давления выше 5.0 МПа с целью перевода ДМЭ из газообразного состояния в сверхкритическое сопровождается лишь увеличением скорости образования ДМЭ без увеличения конверсии глицерина; здесь, по-видимому, основным фактором являлось увеличение концентрации метанола в жидкой фазе, непосредственно контактирующей с катализатором в пленочном режиме синтеза.

Конверсия глицерина и выход ДМЭ закономерно возрастают с повышением температуры (рис. 3а, б). Повышение температуры при постоянном давлении реакции теоретически имеет двойной эффект: повышает концентрацию метанола и ДМЭ в паровой фазе и увеличивает скорость всех протекающих реакций. Соотношение валовых выходов МЭГ и ДМЭ ( $\alpha$ ) при 5.0 МПа практически не менялось с повышением температуры, составляя для всех трех режимов около 5.2 г/г; следовательно

в указанном режиме описанные факторы являются взаимно компенсирующими. В других режимах, например при  $P = 7.0$  МПа и CH<sub>3</sub>ОН : ГЛ = 10 : 1 мол. (рис. 3б) повышение температуры с 160 до 180°C сопровождалось снижением соотношения  $\alpha$  с 6.0 до 4.6 г/г. Аналогичное снижение  $\alpha$  (с 6.3 до 4.2 г/г) наблюдали и в режимах при  $P = 7.0$  МПа и CH<sub>3</sub>ОН : ГЛ = 5 : 1 мол. Отсюда можно заключить, что предпочтительным является ведение процесса при более высоких температурах, позволяющее помимо повышения скорости реакции сохранить на том же уровне или повысить селективность МЭГ.

О влиянии ОСПС и соотношения CH<sub>3</sub>ОН : ГЛ можно судить по данным, представленным в табл. 1. Селективность по моноэфирам (относительно диэфиров) колебалась в основном в диапазоне 80–88 мол. %, практически не меняясь в зависимости от условий. Единственной прослеживаемой взаимосвязью является снижение  $S_{\text{моно}}$  с ростом  $X_{\text{ГЛ}}$ , что типично для последовательной реакции образования диметилowych эфиров глице-

**Таблица 1.** Зависимость показателей процесса синтеза метиловых эфиров от величины давления, объемной скорости подачи и состава сырья.  $T = 180^\circ\text{C}$ 

| $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ}$ | 5    |      |      | 10   |      |      | 5    |      |      | 10   |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $P$ , МПа                          | 3.0  | 5.0  | 7.0  | 3.0  | 5.0  | 7.0  | 3.0  | 5.0  | 7.0  | 3.0  | 5.0  | 7.0  |
| ОСПС, $\text{ч}^{-1}$              | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| $Y_{\text{ДМЭ}}$                   | 11.7 | 11.2 | 29.6 | 19.5 | 41.6 | 29.0 | 19.3 | 13.9 | 24.5 | 26.5 | 51.5 | 37.5 |
| $X_{\text{ГЛ}}$                    | 8.9  | 5.7  | 6.6  | 16.3 | 27.8 | 21.7 | 10.8 | 7.4  | 10.2 | 22.5 | 30.5 | 18.7 |
| $S_{\text{моно}}$                  | 86.8 | 93.4 | 91.4 | 82.2 | 79.4 | 83.1 | 87.2 | 87.5 | 87.9 | 79.7 | 81.3 | 83.5 |
| $\alpha$ , г/г                     | 2.3  | 3.4  | 7.7  | 4.1  | 5.2  | 4.6  | 3.1  | 3.3  | 4.2  | 4.1  | 5.9  | 7.0  |

рина: так, максимальное значение  $S_{\text{моно}} = 93.4\%$  наблюдалось для  $X_{\text{ГЛ}} = 5.7\%$ , в то время как при  $X_{\text{ГЛ}} = 28\text{--}31\%$  селективность по моноэфирам составляла лишь  $79\text{--}80\%$ . В остальном же увеличение избытка метанола во всех случаях приводило к возрастанию  $X_{\text{ГЛ}}$ . При этом соотношение  $\alpha$  для режимов с равными значениями конверсии глицерина (свыше  $10\%$ ) всегда оказывалось ниже для режимов с большим избытком метанола.

Менее очевидный характер носило влияние ОСПС на материальный баланс процесса. Возрастание времени контакта должно сопровождаться ростом выходов продуктов – при условии, что не

достигнуты их равновесные концентрации. В данном случае в режимах при  $T = 180^\circ\text{C}$  и  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$  мол. снижение ОСПС вдвое с  $1.0$  до  $0.5 \text{ ч}^{-1}$  не приводило к росту  $X_{\text{ГЛ}}$ , но сопровождалось возрастанием коэффициента  $\alpha$ , что наблюдалось при всех трех давлениях процесса ( $3.0$ ,  $5.0$  и  $7.0$  МПа). Так, например при  $180^\circ\text{C}$ ,  $5.0$  МПа и  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10$  мол. практически равные конверсии глицерина ( $27.8$  и  $30.5\%$ ) достигались при ОСПС =  $1.0$  и  $0.5 \text{ ч}^{-1}$ ; при этом в последнем случае было получено на  $13\%$  больше ДМЭ на единицу массы полученных МЭГ. При этом первый из этих режимов (при ОСПС =  $1.0 \text{ ч}^{-1}$ ) характеризовался двукратной производительностью реактора относительно второго. Таким образом, максимальной производительности процесса синтеза отвечают более высокие избытки метанола, при этом после определенного значения увеличение времени контакта малоэффективно.

В качестве оптимального режима синтеза метиловых эфиров глицерина в проточном реакторе был выбран режим  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $P = 5.0$  МПа, ОСПС =  $1.0 \text{ ч}^{-1}$  и  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$  мол. В этом режиме конверсия глицерина  $X_{\text{ГЛ}}$  составила  $27.8\%$ ; выход ДМЭ на метанол ( $Y_{\text{ДМЭ}}$ ) составил  $41.6\%$ , селективность по моноэфирам ( $S_{\text{моно}}$ ) достигала  $79.4\%$ . По полученным данным был рассчитан материальный баланс процесса (табл. 2).

Как видно из представленных данных, выходы ДМЭ на метанол и МЭГ на глицерин составили порядка  $30 \text{ мас. } \%$ . Среди метиловых эфиров глицерина главным продуктом был 1-ММЭГ, на долю которого пришлось  $64.7 \text{ мол. } \%$  от всех образовавшихся МЭГ. Понятно, что описанный режим с точки зрения перспектив промышленной реализа-

**Таблица 2.** Материальный баланс процесса синтеза метиловых эфиров глицерина.  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $P = 5.0$  МПа, ОСПС =  $1.0 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$  мол.

| Показатель                                   | Масса, г | Количество вещества, ммоль |
|----------------------------------------------|----------|----------------------------|
| Взято                                        |          |                            |
| Метанол                                      | 347.8    | 10869.6                    |
| Глицерин                                     | 100.0    | 1087.0                     |
| Получено                                     |          |                            |
| Метанол                                      | 191.6    | 5987.2                     |
| Глицерин                                     | 72.2     | 784.7                      |
| ДМЭ                                          | 103.9    | 2258.9                     |
| Метиловые эфиры глицерина (МЭГ), в том числе | 32.9     | 302.3                      |
| 1-ММЭГ                                       | 20.7     | 195.7                      |
| 2-ММЭГ                                       | 4.7      | 44.4                       |
| 1,3-ДМЭГ                                     | 3.6      | 30.0                       |
| 1,2-ДМЭГ                                     | 3.9      | 32.3                       |

**Таблица 3.** Сравнительные характеристики образцов свежего и отработанного цеолитного катализатора

| Образец      | Метод БЭТ                            |                                        |                                         |                                         |                             | Количество десорбированного NH <sub>3</sub> , мкмоль/г |                |                   | ТГА                                        |
|--------------|--------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|----------------|-------------------|--------------------------------------------|
|              | $S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г | $S_{\text{микро}}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{\text{общая}}$ , см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г | $d_{\text{мезо-поры}}$ , нм | слабые центры                                          | сильные центры | общая кислотность | потеря массы в интервале 400–650°C, мас. % |
| Свежий       | 568.9                                | 507.1                                  | 0.405                                   | 0.210                                   | 28.3                        | 621                                                    | 391            | 1012              | 1.80                                       |
| Отработанный | 60.0                                 | –                                      | 0.204                                   | –                                       | 33.5                        | 311                                                    | 128            | 439               | 10.21                                      |

ции не имеет достаточной производительности по целевым МЭГ ввиду относительно низкого выхода. Кроме того, нерешенным остается вопрос получения значительных количеств ДМЭ. В случае, если ДМЭ может считаться целевым продуктом реакции, значительный выход этого соединения в синтезе МЭГ не составляет проблем. В том случае, если образование ДМЭ нежелательно, требуются решения по рециркуляции этого соединения в указанном процессе.

Для того чтобы проследить изменение физико-химических свойств катализатора с течением времени, были оценены текстурные характеристики, кислотность и удельная доля углеродных отложений для свежего и отработанного катализатора. Текстурные характеристики были исследованы низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота по методу БЭТ. Изотерма адсорбции для свежего образца цеолитного катализатора в соответствии с классификацией ИЮПАК относится к изотерме типа I в интервале низких давлений и IV типа в интервале высоких давлений, а значит образец содержит как микро-, так и мезопоры. Изотерма отработанного цеолита относится к IV типу изотермы, что говорит о мезопористой структуре образца. Из табл. 3 видно, что поверхность отработанного катализатора претерпела значительные изменения – пропала микропористая структура, площадь поверхности которой составляет 89% от общей площади образца. Однако, несмотря на уменьшение общей площади поверхности почти в 10 раз, не наблюдалось значительного падения каталитической активности катализатора, а значит можно предположить, что процессы, связанные с образованием моно-, диметилловых эфиров глицерина и ДМЭ,

протекают главным образом в мезо- и макропорах цеолитного катализатора.

Кислотность образцов цеолитных катализаторов была оценена методом температурно-программируемой десорбции аммиака. Низкотемпературная область до 250°C характерна для десорбции физически адсорбированных молекул аммиака, а также для десорбции аммиака со слабых кислотных центров. Высокотемпературная область – 350–550°C свойственна десорбции молекул аммиака с сильных кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Для отработанного катализатора, исходя из табл. 3, наблюдается общее уменьшение кислотности почти в 2.5 раза; при этом кислотность сильных центров уменьшилась в 3 раза. Падение кислотности цеолитного катализатора не привело к заметному уменьшению каталитической активности (в экспериментах в проточном реакторе), поэтому, учитывая результаты БЭТ, можно предположить, что недоступными стали слабые и сильные кислотные центры, располагающиеся в микропорах.

Сопоставляя кривые ТГА (в среде воздуха) для двух образцов катализатора – исходного и отработанного – можно прийти к выводу о том, что отработанный катализатор содержит определенное количество углеродистых отложений. Так, потеря массы свежего образца в диапазоне 400–650°C (1.8 мас. %), очевидно, связана с потерей наиболее прочно удерживаемой воды (так называемой структурно-связанной); при этом в указанном температурном диапазоне не наблюдалось явного экзо- или эндотермического эффекта на кривой ДСК. Напротив, для отработанного образца наблюдали четко выраженный экзотермический эффект с максиму-

**Таблица 4.** Контрольные эксперименты с использованием свежего и регенерированного катализатора.  $T = 180^\circ\text{C}$ , давление  $\text{N}_2 = 1.5$  МПа, время = 6 ч,  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$  мол, навеска катализатора 4 мас. %

| Образец катализатора | Контрольный эксперимент, % |                 |                   |
|----------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|
|                      | $Y_{\text{ДМЭ}}$           | $X_{\text{ГЛ}}$ | $S_{\text{моно}}$ |
| Свежий               | 16.1                       | 6.4             | 83.7              |
| Регенерированный     | 14.3                       | 6.4             | 87.8              |

мом около  $500^\circ\text{C}$ ; такая картина является характерной для окисления углеродистых отложений, количество которых может быть оценено в 8.4%. По полученным результатам ТГА была определена оптимальная температура окислительной регенерации катализатора. Отработанный катализатор, выгруженный из реактора лабораторной установки, был регенерирован прокаливанием в муфельной печи в воздушной среде.

Для оценки повторного использования цеолитного катализатора в проточной установке после 300 часов реакции были проведены контрольные эксперименты в реакторе смешения периодического действия с исходным и регенерированным образцами цеолитного катализатора (табл. 4). В каждом случае при  $180^\circ\text{C}$   $X_{\text{ГЛ}}$  для двух параллельных измерений составила 6.7%, при этом также наблюдались близкие значения  $Y_{\text{ДМЭ}}$  и  $S_{\text{моно}}$ .

Полученные результаты позволяют заключить, что активность цеолитного катализатора, используемого в синтезе метиловых эфиров глицерина из метанола и глицерина, может быть в полной мере восстановлена путем окислительной регенерации.

## ВЫВОДЫ

Рассмотрен синтез метиловых эфиров глицерина (МЭГ) из глицерина и метанола в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора на основе цеолита BEA. Описаны закономерности изменения выходов продуктов и селективности процесса в зависимости от температуры ( $140\text{--}180^\circ\text{C}$ ), давления (3.0–7.0 МПа), объемной скорости подачи сырья ( $0.5\text{--}1.0\text{ ч}^{-1}$ ) и соотношения  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ}$  (5–10 мол.). Сформулированы основные принципы подбора оптимизированного режима процесса. Для режима, характеризующегося

максимальной конверсией глицерина ( $X_{\text{ГЛ}} = 27.8\%$ ) составлен материальный баланс процесса. Охарактеризованы свежий и отработанный катализаторы процесса; установлено, что в процессе реакции происходит образование углеродистых отложений на поверхности катализатора (около 8% отложений после 300 ч работы), которые снижают удельный объем пор (в первую очередь микропор). Показана возможность полного восстановления активности отработанного цеолитного катализатора окислительной регенерацией при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХС РАН: с.н.с. К.Б. Голубеву за анализ газовой фазы методом ГХ-ДТП/ПВД, в.н.с. Р.С. Борисову за проведение анализа жидкой фазы методом ГХ-МС, с.н.с. Г.А. Шандрюку за проведение термogravиметрического анализа образцов цеолитных катализаторов, ст. лаб. В.В. Малявину за проведение низкотемпературной адсорбции–десорбции методом БЭТ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00252, <https://rscf.ru/project/22-13-00252/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Порукова Юлияна Ивановна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3452-8009>

Кожевников Андрей Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7777-5267>

Лаврентьев Владимир Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

Порсин Александр Андреевич, к.х.н., м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6393-1134>

Князева Мария Игоревна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demirbaş A. Production of biodiesel from algae oils // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2008. V. 31. P. 163–168. <https://doi.org/10.1080/15567030701521775>
2. Sakdasri W., Ngamprasertsith S., Saengsuk P., Sawangkeaw R. Supercritical reaction between methanol and glycerol: the effects of reaction products on biodiesel properties // Energy Conversion and Management: X. 2021. V. 12. 100145. <https://doi.org/10.1016/J.ECMX.2021.100145>
3. Pinto B.P., De Lyra J.T., Nascimento J.A.C., Mota C.J.A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel // Fuel. 2016. V. 168. P. 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>
4. Samoilov V.O., Borisov R.S., Stolonogova T.I., Zarezin D.P., Maximov A.L., Bermeshev M.V., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> alkyl(idene) substituents // Fuel. 2020. V. 280. 118585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
5. Saengarun C., Petsom A., Tungasmita D.N. Etherification of glycerol with propylene or 1-butene for fuel additives // Scientific World J.. 2017. V. 2017. ID 4089036. <https://doi.org/10.1155/2017/4089036>
6. Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: influence on EN 14214 quality parameters // Fuel. 2010. V. 89. P. 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>
7. Bozkurt Ö.D., Yilmaz F., Bağlar N., Çelebi S., Uzun A. Compatibility of di- and tri-tert-butyl glycerol ethers with gasoline // Fuel. 2019. V. 255. ID 115767. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115767>
8. Самойлов В.О., Столоногова Т.И., Рамазанов Д.Н., Тюрина Е.В., Лаврентьев В.А., Порукова Ю.И., Чернышева Е.А., Капустин В.М., Трет-бутиловые эфиры возобновляемых диолов как оксигенатные добавки к автомобильным бензинам // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 2. С. 220–230. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020065>. Samoilov V.O., Stolonogova T.I., Ramazanov D.N., Tyurina E.V., Lavrent'ev V.A., Porukova Y.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. tert-Butyl ethers of renewable diols as oxygenated additives for motor gasoline. Part I: Glycerol and propylene glycol ethers // Petrol. Chemistry. 2023. P. 428–436. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010061>
9. Ikizer B., Oktar N., Dogu T. Etherification of glycerol with C<sub>4</sub> and C<sub>5</sub> reactive olefins // Fuel Processing Technology. 2015. V. 138. P. 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.039>
10. Garcia J.I., Garcia-Marín H., Pires E. Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications // Green Chemistry. 2014. V. 16. P. 1007–1033. <https://doi.org/10.1039/c3gc41857j>
11. Leal-Duaso A., Pérez P., Mayoral J.A., García J.I., Pires E. Glycerol-derived solvents: synthesis and properties of symmetric glyceryl diethers // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 13004–13014. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02105>
12. Leal-Duaso A., Pérez P., Mayoral J.A., Pires E., García J.I. Glycerol as a source of designer solvents: physicochemical properties of low melting mixtures containing glycerol ethers and ammonium salts // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V. 19. P. 28302–28312. <https://doi.org/10.1039/c7cp04987k>
13. Koshchii S.V. Optimization of synthesis of mono-O-methylglycerol isomers // Russian J. of Applied Chemistry. 2002. V. 75. P. 1434–1437. <https://doi.org/10.1023/A:1022224828164>
14. Garcia J.I., Pires E., Aldea L., Lomba L., Perales E., Giner B. Ecotoxicity studies of glycerol ethers in *Vibrio fischeri*: checking the environmental impact of glycerol-derived solvents // Green Chemistry. 2015. V. 17. P. 4326–4333. <https://doi.org/10.1039/C5GC00857C>
15. Moity L., Molinier V., Benazzouz A., Joossen B., Gerbaud V., Aubry J.M. A “top-down” *in silico* approach for designing ad hoc bio-based solvents: application to glycerol-derived solvents of nitrocellulose // Green Chemistry. 2016. V. 18. P. 3239–3249. <https://doi.org/10.1039/c6gc00112b>
16. Moity L., Shi Y., Molinier V., Dayoub W., Lemaire M., Aubry J.M. Hydrotropic properties of alkyl and aryl glycerol monoethers // J. of Physical Chemistry B. 2013. V. 117. P. 9262–9272. <https://doi.org/10.1021/jp403347u>
17. Leal-Duaso A., Mayoral J.A., Pires E. Steps forward toward the substitution of conventional solvents in the Heck–Mizoroki coupling reaction: glycerol-derived ethers and deep eutectic solvents as reaction media // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 13076–13084. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04862>
18. Sutter M., Dayoub W., Metay E., Raoul Y., Lemaire M. 1,2,3-Trimethoxypropane and glycerol ethers as bio-sourced solvents from glycerol: synthesis by solvent-free phase-transfer catalysis and utilization as an alternative solvent in chemical transformations // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 2893–2904. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300458>
19. Qian S., Liu X., Emel'yanenko V.N., Sikorski P., Kammakam I., Flowers B.S., Jones T.A., Turner C.H., Verevkin S.P., Bara J.E. Synthesis and properties of 1,2,3-triethoxypropane: a glycerol-derived green solvent candidate // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 20190–20200. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0C03789>

20. *Jia G., Zhang Y., Liu L., Li Y., Lv B.* Gas-phase catalytic dehydration of glycerol with methanol to methyl glyceryl ethers over phosphotungstic acid supported on alumina // *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 29370–29379. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1C02891>
21. *Bruniaux S., Varma R.S., Len C.* A novel strategy for selective O-methylation of glycerol in subcritical methanol // *Front. Chem.* 2019. V. 7. P. 357. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00357>
22. *Ikura M.* Conversion of glycerol to naphtha-range oxygenates // Patent US № 2010/0016641. 2010.
23. *Samoilov V.O., Maximov A.L., Stolonogova T.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Karpunina A.O.* Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether // *Fuel*. 2019. V. 249. P. 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.098>
24. *Chang J.S., Da Lee Y., Chou L.C.S., Ling T.R., Chou T.C.* Methylation of glycerol with dimethyl sulfate to produce a new oxygenate additive for diesels // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 655–661. <https://doi.org/10.1021/ie201612t>
25. *Gooden P.N., Bourne R.A., Parrott A.J., Bevinakatti H.S., Irvine D.J., Poliakoff M.* Continuous acid-catalyzed methylations in supercritical carbon dioxide: comparison of methanol dimethyl ether and dimethyl carbonate as methylating agents // *Org. Process. Res. Dev.* 2010. V. 14. P. 411–416. <https://doi.org/10.1021/op900307w>

## СИНТЕЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ CO<sub>2</sub> В ОДНУ СТАДИЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИБРИДНЫХ СОКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ СТРУКТУР

© 2023 г. М. В. Магомедова<sup>1</sup>, А. В. Старожицкая<sup>1,\*</sup>, Е. Г. Галанова<sup>1</sup>, Д. В. Матевосян<sup>1</sup>,  
С. В. Егазьянц<sup>2</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: av-star@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16 октября 2023 г.

После доработки 23 ноября 2023 г.

Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

Проведено исследование реакции конверсии CO<sub>2</sub> в жидкие углеводороды (Emission to Liquid) в одну стадию при температуре 340°C и давлении 10.0 МПа. Катализатор представлял собой послойно загруженный оксидный медь-цинковый компонент tandemного катализатора, отвечающий за синтез метанола из CO<sub>2</sub>, и цеолитный компонент катализатора, отвечающий за конверсию метанола в жидкие углеводороды. Изучено влияние структуры гибридного сокристаллизованного цеолита в составе цеолитного компонента на выход и углеводородный состав жидких продуктов. Показано, что именно текстурные свойства цеолитного компонента определяют состав получаемых жидких углеводородов. Использование гибридных сокристаллических структур MFI/MEL и MFI/MCM-41 с большим количеством мезопор существенно увеличивают содержание ароматических соединений в составе жидких углеводородов не только за счет снижения диффузионных ограничений отвода продукта из пор цеолита, но и за счет активации вторичных реакций ароматизации в мезопорах катализатора.

**Ключевые слова:** жидкие углеводороды из CO<sub>2</sub>, Emission to Liquid, сокристаллизованные цеолиты, гибридные цеолиты, MEL, MCM-41, MFI

**DOI:** 10.31857/S0028242123060060, **EDN:** RTLOTA

Один из активно развивающихся подходов решения проблемы переработки углекислого газа – конверсия CO<sub>2</sub> на гетерогенных катализаторах в ценные нефтехимические продукты, такие как оксигенаты, олефины и жидкие углеводороды (УВ) [1–5]. Несмотря на весьма активные исследования в данной области, прямое гидрирование углекислого газа все еще является сложной задачей ввиду термодинамической стабильности и химической инертности молекулы CO<sub>2</sub> [6]. На сегодняшний день в промышленном масштабе реализовано только получение метанола в качестве товарного продукта, в то время как разработка технологии синтеза жидких УВ находятся на уровне лабораторных и расчетных исследований поиска оптимальных со-

става катализатора и условий протекания реакции [7–9].

Синтез углеводородов из CO<sub>2</sub> может протекать по двум принципиально разным механизмам.

Первый путь, так называемый модифицированный синтез Фишера–Тропша, включает в себя на первой стадии конверсию CO<sub>2</sub> в CO по обратной реакции водяного газа (RWSGR – reverse water shift gas reaction), который на второй стадии вовлекается в реакции синтеза УВ по методу Фишера–Тропша [10–14]. Таким образом, монооксид углерода, согласно данному механизму, является промежуточным продуктом. Для синтеза УВ по этому пути используют tandemные катализаторы на основе оксидов переходных металлов Fe, Co, Mn, содержа-

щих в качестве промотеров щелочные металлы Na, K. Поскольку селективность образующихся продуктов на оксидных системах ограничена распределением Андерсона–Шульца–Флори, то для получения ароматических соединений в tandemный катализатор дополнительно вводят цеолитный компонент для инициации реакций переноса водорода и ароматизации [15–17]. Недостатки такого подхода – быстрая дезактивация катализатора и высокая селективность образования метана [16].

Второй путь, так называемый метанольный, включает протекание последовательных реакций получения метанола на оксидной составляющей и конверсию метанола в УВ МТН-реакции (Methanol-to-Hydrocarbons-реакции) на цеолитной составляющей tandemного катализатора [18–26]. В качестве метанольного компонента, как правило, используют медь–цинковые катализаторы  $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , которые наряду с синтезом метанола участвуют в обратной реакции водяного газа с образованием СО. В отличие от модифицированной реакции Фишера–Тропша, монооксид углерода является не промежуточным, а побочным продуктом. В связи с этим, исследовательские работы в этой области направлены на поиск оптимального состава оксидного (метанольного) компонента, при котором селективность образования СО минимальна. Для этого медь–цинковый катализатор промотируют металлами – Zr, Ga, Ge, In [18–20, 22, 25, 26]. При этом в литературе исследования влияния структуры цеолитного компонента tandemного катализатора на состав и выход жидких УВ встречаются редко [18, 24, 27]. Как правило, в качестве кислотного компонента используют промышленные образцы катализаторов на основе структур типа MFI или CHA, а также их аналоги, синтезированные в лаборатории [15, 19, 20, 28, 29]. Однако, именно молекулярно-ситовые свойства катализатора МТН-реакции определяют селективность образующихся продуктов. Так, при использовании силикоалюмофосфатов с топологией CHA возможно только образование низших олефинов и алканов; при этом высокомолекулярные продукты не образуются – диффузионные затруднения внутри пор катализатора ограничивают их выход из поры и они подвергаются реакциям крекинга с образованием низших алканов и олефинов и/или реакциям ароматизации с образованием насыщенных углеродных молекул (кокса) [30].

Ранее [31] нами было исследовано влияние гибридной структуры цеолитов MFI-MEL, MFI-MCM-41 на селективность образования продуктов при синтезе олефинов в условиях атмосферного давления. Цеолиты гибридной структуры характеризуются наличием дополнительных микро- и мезопор, которые представляют собой полости, находящиеся на пересечениях каналов и межчастичных групп цеолитов разной структуры [32–35]. Было показано, что использование катализатора на основе MFI-MEL с большим по сравнению MFI объемом микропор приводит к росту селективности образования этилена, что, вероятнее всего, связано со стабилизацией ароматических интермедиатов в микропорах катализатора [31, 36].

Использование катализатора на основе MFI-MCM-41, характеризующегося наличием кислотных центров средней силы, приводит к увеличению вклада реакций переноса водорода и росту селективностей образования ароматических соединений и алканов. Таким образом, было показано, что использование цеолитов гибридной структуры в МТН-реакции снижает влияние диффузионных ограничений внутри пор цеолитов, поэтому образующиеся низшие олефины активно вступают во вторичные реакции димеризации, ароматизации, метилирования с образованием ароматических соединений и углеводородов бензинового ряда [37].

Цель настоящей работы – изучение влияния структуры цеолитного компонента tandemного катализатора синтеза жидких УВ из  $\text{CO}_2$  в одну стадию на распределение продуктов и выход жидких УВ. Для этого в условиях проточно-циркуляционной работы установки при давлении 10.0 МПа были исследованы гибридные цеолиты MFI-MEL и MFI-MCM-41. Полученные результаты сопоставлены с показателями, достигаемыми на традиционном цеолитном компоненте на основе MFI.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Катализаторы

*Оксидный медь–цинковый компонент tandemного катализатора.* В качестве оксидного компонента использовали промышленный медь–цинковый катализатор синтеза метанола марки MegaMax507 (Clariant, Швейцария). Катализатор представляет

**Таблица 1.** Текстуальные свойства цеолитного компонента tandemного катализатора [31]

| № | Цеолитный компонент                       | S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г(кат) | V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г(кат.) |               |               |
|---|-------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------|---------------|
|   |                                           |                                           | общий                                       | микро-        | мезо-         |
| 1 | MFI-MEL/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 361                                       | 0.286                                       | 0.088 (30.8%) | 0.198 (69.2%) |
| 2 | MFI-MCM-41/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 250                                       | 0.340                                       | 0.040 (11.8%) | 0.300 (88.2%) |
| 3 | MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 293                                       | 0.198                                       | 0.057 (28.7%) | 0.142 (71.3%) |

**Таблица 2.** Кислотные свойства цеолитного компонента tandemного катализатора [31]

| № | Катализатор                               | Кислотность свежих образцов, мкмоль NH <sub>3</sub> /г(кат.) |                                                          |                        |                            |                        |
|---|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
|   |                                           | Общая кислотность                                            | слабые КЦ                                                | средние КЦ             | сильные КЦ                 |                        |
|   |                                           |                                                              | T <sub>1</sub> = 170–180°C<br>T <sub>2</sub> = 215–230°C | T <sub>3</sub> = 290°C | T <sub>4</sub> = 350–380°C | T <sub>5</sub> = 570°C |
| 1 | MFI-MEL/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 339                                                          | 200 (59.0%)                                              | –                      | 139 (41.0%)                | –                      |
| 2 | MFI-MCM-41/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 550                                                          | 223 (40.5%)                                              | 79 (14.4%)             | 219 (39.8%)                | 29 (5.3%)              |
| 3 | MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 885                                                          | 495 (55.9%)                                              | –                      | 377 (42.6%)                | 12.8 (1.4%)            |

собой таблетки размером 5 × 5 мм и содержит (по паспортным данным) оксиды меди, цинка и алюминия в расчете на прокаленное при 540°C вещество, мас. %: CuO – 59–63; ZnO – 30–33, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6–8. При загрузке в реактор использовали фракцию 2 × 3 мм.

*Цеолитный компонент tandemного катализатора.* Цеолитный компонент tandemного катализатора представляет собой цеолит выбранной структуры, который был пептизирован в смеси с бёмитом в соотношении 70/30% по массе (цеолит/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Смесь формовали методом экструзии через фильеры диаметром 1 мм. Полученные экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем – в муфельной печи в токе воздуха при 60, 80, 140 и 160°C по 2 ч, после чего прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Цеолит структуры MFI и гибридные сокристаллизованные цеолиты MFI-MEL, MFI-MCM-41 были синтезированы в МГУ имени М.В. Ломоносова [31, 38, 39]. Соотношение Si/Al для MFI, MFI-MEL и MFI-MCM-41 составляет 48, 53 и 55 моль/моль соответственно. Подтверждение наличия указанных цеолитных структур в синтезированных образцах методом РФА, а также подтверждение гибридной природы полученных образцов с помощью ПЭМ приведены в работе [31] и патенте [38].

Исследования и описание физико-химических свойств цеолитного компонента катализаторов

представлено в нашей работе [31]. Кислотные свойства и текстуальные характеристики приведены в табл. 1 и 2.

*Tandemный катализатор.* Tandemный катализатор представляет собой смесь двух компонентов, которая была загружена в реактор послойно: нижний слой – цеолитный компонент (K2), верхний слой – оксидный медь-цинковый компонент (K1) (табл. 3). Соотношение компонентов K1/K2 во всех экспериментах было одинаковым и составляло 75/25 мас. %, общая загрузка катализатора составляла 12 г.

### Проведение эксперимента

Схема установки синтеза жидких УВ из CO<sub>2</sub> представлена в работе [40]. Для поддержания стабильной работы катализатора и достижения выхода целевых продуктов выше термодинамически

**Таблица 3.** Условные обозначения tandemных катализаторов с различным цеолитным компонентом

| Обозначение | Состав tandemного катализатора                                                     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| K1          | CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MFI-MEL/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    |
| K2          | CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MFI-MCM-41/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| K3          | CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        |

равновесного (7.6 мас. %) эксперимент проводили в проточно-циркуляционном режиме по газу. Исходную газовую смесь подавали на установку из буферной емкости высокого давления через регулятор расхода газа при давлении 10.0 МПа. На установку подавали смесь состава, об. %:  $\text{CO}_2$  – 23.0;  $\text{H}_2$  – 75.8;  $\text{N}_2$  – 1.1;  $\text{CO}$  – 0.1. Объемный расход свежего газа составлял 17.9–22.9 л/ч; объемный расход циркулирующего газа – 180–185 л/ч. Отбор пробы жидких продуктов осуществляли каждые 2 ч, измеряли ее количество и определяли состав. Объемный расход газа сдувки измеряли с помощью газовых часов. Состав жидкой фазы и газа сдувки определяли хроматографически. При проведении опытных пробегов в течение 100–120 ч дезактивации каталитических систем не наблюдали.

Для каждого эксперимента на основе состава и количества образующихся продуктов рассчитывали материальный баланс. Методика проведения эксперимента позволила свести материальный баланс с погрешностью в пределах 15%. Небаланс вызван в первую очередь неполным учетом УВ  $\text{C}_1$ – $\text{C}_5$ , диметилового эфира (ДМЭ) и метанола, которые не удавалось собрать при дегазации жидкой фазы.

Состав компонентов синтез-газа и жидкой фазы определяли с использованием хроматографа «Кристалл-2000М», в конструкции которого предусмотрены две набивные колонки с адсорбентами: активированный уголь (СТК) (5 м × 2 мм) для определения концентраций  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ; Porapak Q (3 м × 3 мм) для определения концентрации метанола, ДМЭ и воды. Детектор – катарометр, газ-носитель – водород, режим работы – изотермический при 90°C.

Анализ жидкой органической фазы проводили также с использованием хроматографа «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с неполярной фазой Petrocol (100 м × 0.325 × 0.5 мкм) в режиме термoprogrammирования (35–250°C, скорость нагрева 2°C/мин), газ-носитель – гелий (скорость – 2 мл/мин).

Анализ газовой фазы  $\text{C}_1$ – $\text{C}_5$  осуществляли с применением газового хроматографа «Chrom5», в котором предусмотрена комбинированная набивная колонка с сорбентом Полисорб1, модифицированным Carbowax3000; детектор – пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий, режим программированного подъема температуры колонки от 50 до 180°C.

### Обработка результатов эксперимента

Основные показатели для характеристики процесса – общая конверсия  $\text{CO}_2$ , конверсия метанола на цеолитном компоненте и выход продуктов в расчете на углерод.

Конверсию  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ , %) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{вх}}(\text{CO}_2) - m_{\text{вых}}(\text{CO}_2)}{m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)} \times 100, \quad (1)$$

где  $m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)$  и  $m_{\text{вых}}(\text{CO}_2)$  – масса входящего и выходящего  $\text{CO}_2$ , г/ч.

Массу углерода в метаноле, образующемся на оксидном медь-цинковом катализаторе, ( $m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})$ , г/ч) рассчитывали по формуле:

$$m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH}) = m(\text{C})_{\text{вх}}(\text{CO}_2) + m(\text{C})_{\text{вх}}(\text{CO}) - m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{CO}_2) - m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{CO}), \quad (2)$$

где  $m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)$  и  $m_{\text{вых}}(\text{CO}_2)$  – масса углерода входящего и выходящего  $\text{CO}_2$ , г/ч;  $m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{CO})$  и  $m(\text{C})_{\text{вх}}(\text{CO})$  – масса углерода входящего и выходящего  $\text{CO}$ , г/ч.

Выход метанола на оксидном компоненте катализатора ( $Y_{\text{MeOH}}^*$ , мас. % с %) рассчитывали по формуле:

$$Y_{\text{MeOH}}^* = \frac{m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})}{m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)} \times 100, \quad (3)$$

где  $m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})$  – масса углерода в метаноле после слоя оксидного медь-цинкового катализатора, г/ч;  $m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)$  – масса входящего  $\text{CO}_2$ , г/ч.

Конверсию метанола ( $X_{\text{MeOH}}^*$ , %) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{MeOH}}^* = \frac{m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH}) - m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{MeOH})}{m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})} \times 100, \quad (4)$$

где  $m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})$  – масса углерода в метаноле после слоя оксидного медь-цинкового катализатора, г/ч;  $m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{MeOH})$  – масса метанола, выходящего из реактора, г/ч.

**Таблица 4.** Конверсия реагентов и выход промежуточных продуктов.  $T=340^{\circ}\text{C}$ ,  $P=10.0$  МПа

| Образец | $X_{\text{CO}_2}$ , % | $Y_{\text{CO}}$ , мас. С % | $Y_{\text{MeOH}}$ , мас. С % | $X_{\text{MeOH}}$ , % | $Y_{\text{ДМЭ}}$ , мас. С % |
|---------|-----------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| K1      | 84.0                  | 9.2                        | 74.8                         | 71.8                  | 1.0                         |
| K2      | 84.4                  | 11.1                       | 73.3                         | 26.9                  | 3.0                         |
| K3      | 86.8                  | 13.2                       | 73.6                         | 78.6                  | 1.0                         |

Выход углеродсодержащих продуктов в расчете на углерод ( $Y_i$ , мас. С %) рассчитывали по формуле:

$$Y_i = \frac{m(C)_{i \text{ вых}}}{m(C)_{\text{вх}(\text{CO}_2)}} \times 100, \quad (5)$$

где  $m(C)_{i \text{ вых}}$  – масса углерода  $i$ -го продукта на выходе из реактора, г/ч;  $m(C)_{\text{вх}(\text{CO}_2)}$  – масса входящего и выходящего CO<sub>2</sub>, г/ч.

Суммарный выход жидких углеводородов ( $Y_{\text{ЖУВ}}$ , мас. С %) рассчитывался как сумма выходов углеводородов с длиной цепи 5 и более:

$$Y_{\text{ЖУВ}} = \sum_{k=5}^{11} Y_k, \quad (6)$$

где  $Y_k$  – выход углеводорода с длиной цепи 5 и более.

Массовую долю углеродсодержащего компонента в составе жидких углеводородов ( $\omega_i$ , мас. С %) рассчитывали по формуле:

$$\omega_i = \frac{m(C)_i}{\sum_i m(C)_i} \times 100, \quad (7)$$

где  $m(C)_i$  – масса углерода  $i$ -го продукта, г/ч;  $\sum_i m(C)_i$  – суммарная масса жидких углеводородов, г/ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Конверсия реагентов и влияние кислотности цеолитного компонента

Конверсию CO<sub>2</sub> в жидкие УВ на tandemном катализаторе, где компоненты загружены в реак-

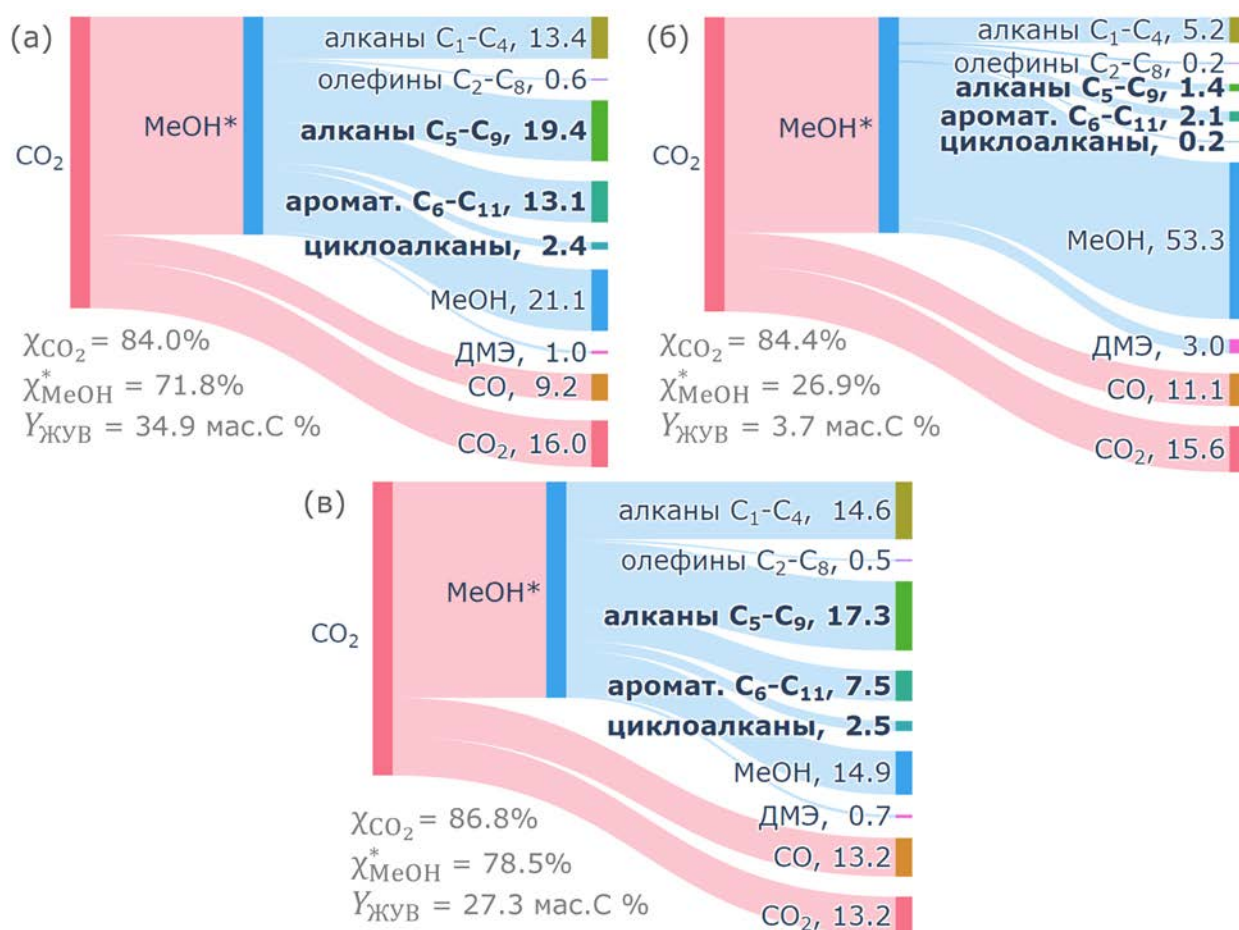
тор послойно и разделены в пространстве, можно рассматривать как два независимых процесса: конверсию CO<sub>2</sub> в метанол и конверсию метанола в диметилловый эфир и жидкие УВ. При этом реакции с вовлечением и образованием СО и CO<sub>2</sub> протекают только на оксидном компоненте tandemного катализатора. Поэтому при заданном неизменном количестве оксидного компонента для разных каталитических систем наблюдаются близкие значения конверсий CO<sub>2</sub> – 84–87% и выхода СО – 9–13 мас. С % (табл. 4).

Важным показателем стабильной работы оксидной компоненты является выход метанола на границе метанольного и цеолитного компонентов tandemного катализатора, который был определен расчетным методом и также остается постоянным для исследованных каталитических систем – 73–75 мас. С %.

На основе расчетного значения выхода метанола как промежуточного продукта на оксидном компоненте, и массы полученных УВ на выходе из реактора рассчитана конверсия метанола на цеолитном компоненте, которая характеризует активность каталитических систем в МТН-реакции.

Самая высокая конверсия метанола 78.6% наблюдается на образце К3, для которого цеолитный компонент включает в себя традиционный цеолит MFI. Близкая по значению конверсия метанола 71.8% наблюдается на образце К1, на основе гибридной структуры MFI-MEL. Самая низкая конверсия метанола 26.9% – на образце К2, на основе алюмосиликата MFI-MCM-41.

Активность цеолитного компонента в реакции образования жидких УВ из CO<sub>2</sub> коррелирует с результатами, полученными нами ранее для реакции синтеза олефинов из ДМЭ при атмосферном давлении, где катализаторы MFI-MEL/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали близкую активность: конверсия ДМЭ составляла 80 и 75% при условном



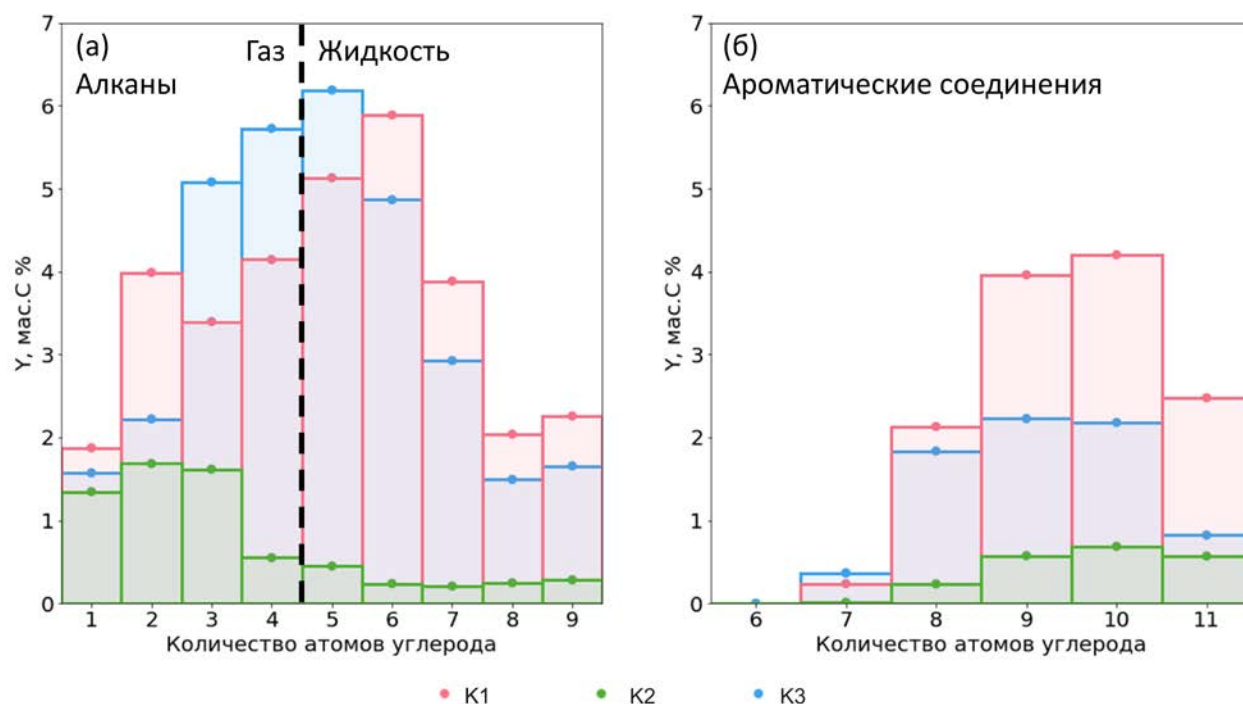
**Рис. 1.** Выходы продуктов синтеза жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> в одну стадию, мас. С %.  $T = 340^\circ\text{C}$ ,  $P = 10.0 \text{ МПа}$ . (а) K1, (б) K2, (в) K3.

времени контакта  $0.8 \text{ ч} \cdot \Gamma_{\text{кат}}/\Gamma_{\text{С}}$ , а катализатор MFI-MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризовался значительно меньшей активностью – конверсия ДМЭ 60% при таком же значении времени контакта [31]. Если бы структура цеолита MEL не принимала участие в реакции конверсии ДМЭ в УВ, то на цеолитном компоненте MFI-MEL при заданной загрузке катализатора наблюдалось бы снижение активности в два раза. А поскольку этого не происходит, то очевидно, что кислотные центры MEL не просто принимают участие в реакции, а их количество сопоставимо с количеством активных центров MFI. Мало того, для двух цеолитов распределение по силе кислотных центров, участвующих в реакции, сопоставимо.

#### Влияние топологии цеолита на выход продуктов

Выход углеродсодержащих продуктов на изученных катализаторах представлен на рис. 1. Суммарный выход компонентов меньше 100%, что связано с наличием небаланса в системе. Но можно достоверно сказать, что реально достигаемые выходы каждого компонента на тандемных катализаторах не ниже выходов, указанных на рис. 1.

Использование в качестве цеолитного компонента катализатора гибридной структуры MFI-MEL вместо стандартного MFI позволяет увеличить выход жидких УВ с 27.3 до 34.9 мас. С % в основном за счет дополнительного образования ароматических соединений, выход которых увеличился



**Рис. 2.** Выход углеводородов с различной длиной углеродной цепи.  $T = 340^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 10.0$  МПа. (а) – алканы, (б) – ароматические соединения.

более чем в 1.5 раза – с 7.5 до 13.1 мас. С %. Выход жидких УВ на tandemном катализаторе на основе MFI-MCM-41 составляет всего 3.7 мас. С %, что связано с низкой активностью цеолитного компонента (табл. 4).

Интересной особенностью катализатора на основе MFI-MCM-41 является относительно высокий выход алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, при котором соотношение выходов алканы C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>/алканы C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> составляет 3.7 (рис. 1). Следует отметить, что при испытании этого катализатора в условиях атмосферного давления и подаче ДМЭ он также характеризовался наибольшим выходом алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> среди исследованных образцов, из чего можно заключить, что гибридная структура MFIMCM-41 способствует активации переноса водорода первичных реакций. Кроме того, на катализаторе на основе MFI-MCM-41 наблюдается наибольший выход ДМЭ – 3.0 мас. С %, что связано с высокой активностью кислотных центров средней силы атомов алюминия, интегрированных в структуру MCM-41 (табл. 4).

На рис. 2 представлены абсолютные выходы алканов и ароматических соединений, как основных продуктов синтеза, в расчете на поданный углерод

CO<sub>2</sub> в соответствии с рис. 1. На рис. 2 полупрозрачные гистограммы наложены друг на друга в одной координатной плоскости, и график не является аддитивным. Пунктирной линией отмечено разделение на газообразные и жидкие углеводороды в стандартных условиях ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа).

Полученные распределения продуктов не могут быть описаны распределением Пуассона. Это свидетельствует о том, что в системе нет приоритетного маршрута образования одного единственного УВ.

Распределение алканов C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub> для исследованных образцов значительно отличается, в то время как распределение выходов ароматических соединений (%-ное соотношение компонентов) для разных катализаторов сохраняется – наибольший выход наблюдается для веществ с 9–11 атомами углерода, в меньшем количестве образуются соединения с 7–8 атомами углерода.

Закономерности между длиной углеродной цепи алканов C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub> и объемом микро- и мезопор не наблюдается, и длина углеродной цепи образующихся алканов не определяется диффузионными

**Таблица 5.** Массовые доли компонентов в составе жидкого продукта на катализаторах K1, K2 и K3

| Групповой состав                                         | K1   | K2   | K3   |
|----------------------------------------------------------|------|------|------|
| Алканы C <sub>5</sub> –C <sub>9</sub> :                  |      |      |      |
| <i>изо</i> -                                             | 53.1 | 36.4 | 59.6 |
| <i>н</i> -                                               | 2.0  | 4.1  | 3.6  |
| <i>цикло</i> -                                           | 6.3  | 3.9  | 8.9  |
| Σ                                                        | 61.4 | 44.4 | 72.2 |
| Олефины C <sub>5</sub> –C <sub>8</sub>                   | 0.6  | 0.8  | 0.6  |
| Ароматические соединения C <sub>6</sub> –C <sub>11</sub> | 38.0 | 54.8 | 27.2 |
| Расчетное ОЧИ                                            | 83.1 | 85.5 | 82.2 |

ограничениями, а зависит от скорости реакции. Так, например, для K2 на основе MFI-MCM-41 с наибольшим объемом мезопор 0.300 см<sup>3</sup>/г(кат.) с максимальным выходом образуются алканы C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>, хотя для него следовало бы ожидать высокого выхода алканов C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>. Для катализаторов K1 и K3 наблюдается обратная закономерность: несмотря на низкий объем мезопор для них характерно образование длинноцепочечных алканов.

Ранее нами было показано, что микропоры определяют скорость образования первичных продуктов [31]. Поскольку MFI-MCM-41 характеризуется наименьшим содержанием микропор, можно предположить, что на данном гибридном цеолите скорость реакций метилирования и димеризации олефинов существенно ниже скорости реакции ароматизации. В результате чего в реакцию ароматизации вступают олефины с меньшей длиной цепи, и в ходе переноса водорода преимущественно образуются легкие алканы.

#### Влияние топологии цеолита на состав жидких углеводородов

Состав образующегося в ходе конверсии CO<sub>2</sub> жидкого продукта и расчетное октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ) представлены в табл. 5. Для всех исследованных катализаторов расчетные значения ОЧИ жидкого продукта составляют 82.2–85.5. При этом, состав жидкого продукта существенно отличается: для катализаторов K1 и K3 продукт характеризуется высоким содержанием *изо*-алканов 53.1–59.6 мас. С %, для K2 – высоким содержанием ароматических соединений 54.8 мас. С %.

Массовая доля ароматических соединений в составе жидкого продукта коррелирует с объемом мезопор цеолитного компонента tandemного катализатора (табл. 1, 5). Содержание ароматических соединений в составе жидких углеводородов увеличивается в ряду K3 < K1 < K2 и составляет 27.2 < 38.0 < 54.8 мас. С %, соответственно; при этом объем мезопор в данном ряду увеличивается 0.142 < 0.198 < 0.300 см<sup>3</sup>/г(кат.).

Наблюдаемая нами линейная закономерность «объем мезопор»–«содержание ароматических соединений» не может быть объяснена только с позиции наличия диффузионных ограничений. Действительно, чем меньше объем мезопор и, соответственно, больше объем микропор, тем сложнее «объемным» ароматическим молекулам покинуть поры катализатора, и тем ниже должно быть их содержание в жидком продукте. В таком случае, внутри пор цеолита должны были бы активно протекать вторичные реакции деалкилирования и образования конденсированных структур (кокса), что отражалось бы на скорости дезактивации катализатора и распределении ароматических соединений. Но при проведении опытного пробега в течение 100–120 ч снижение активности каталитических систем не наблюдалось. Кроме того, во всех экспериментах наибольшее количество ароматических соединений образуется с числом атомов углерода 9–10 и даже для образцов K1 и K3 с малым объемом мезопор не наблюдается перераспределения продуктов в пользу более легких ароматических соединений. Таким образом, при высоком давлении для вторичных реакций образования жидких углеводородов, важную роль играет объем мезопор цеолитного катализатора.

#### ВЫВОДЫ

Проведено исследование синтеза жидких углеводородов из углекислого газа в одну стадию на tandemных катализаторах в проточно-циркуляционном режиме при давлении 10.0 МПа и температуре 340°C. Катализаторы на основе цеолита структуры MFI и гибридных сокристаллизованных структур MFI-MEL и MFI-MCM-41 были использованы в качестве цеолитного компонента tandemного катализатора.

Показано, что в условиях послойной загрузки компонентов tandemного катализатора, цеолитный

компонент не участвует в реакциях гидрирования CO и CO<sub>2</sub>.

Активность цеолитного компонента катализатора в условиях синтеза жидких УВ из CO<sub>2</sub> через метанол при высоком давлении коррелирует с активностью цеолитного компонента такого же состава в реакции синтеза низших олефинов из диметилового эфира при атмосферном давлении. Наибольшую активность в МТН-реакции проявляет цеолитный компонент на основе структуры MFI, наименьшую активность – на основе структуры MFI-MCM-41.

При высоком давлении кислотные свойства не играют роли в распределении продуктов, поскольку в условиях высокого давления скорости вторичных реакций играют более важную роль, чем скорость образования первичных этилена и пропилена. Поэтому при высоком давлении все определяют текстурные свойства, а именно – объем мезопор.

Применение гибридных сокристаллических структур цеолита MFI-MCM-41 и MFI-MEL за счет увеличения объема мезопор позволяет увеличить содержание ароматических соединений в составе жидких углеводородов.

Полученные результаты о влиянии текстурных свойств гибридных цеолитных структур на распределение продуктов одностадийного синтеза жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> являются важными для общего понимания механизма МТН-реакции. Кроме того, полученные закономерности могут быть использованы для разработки селективных катализаторов синтеза жидких углеводородов по метанольному пути.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 17-73-30046.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Магомедова Мария Владимировна, к.т.н., зав. сектором, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1008-1580>

Старожицкая Анастасия Васильевна, к.х.н., н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1322-9037>

Галанова Екатерина Геннадьевна, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4570-0548>

Матевосян Давид Варданович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-5146-3695>

Егазьянц Сергей Владимирович, д.х.н., проф., в.н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, директор института, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hua Z., Yang Y., Liu J. Direct hydrogenation of carbon dioxide to value-added aromatics // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 478. P. 214982. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214982>
2. Alli Y.A., Oladoye P.O., Ejeromedoghene O., Bankole O.M., Alimi O.A., Omotola E.O., Olanrewaju C.A., Philippot K., Adeleye A.S., Ogunlaja A.S. Nanomaterials as catalysts for CO<sub>2</sub> transformation into value-added products: a review // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 868. P. 161547. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161547>
3. Sholeha N.A., Holilah H., Bahruji H., Ayub A., Widias-tuti N., Ediat R., Jalil A.A., Ulfa M., Masruchin N., Nugraha R.E., Prasetyoko D. Recent trend of metal promoter role for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>1</sub> and C<sub>2+</sub> products // *South African J. Chem. Eng.* 2023. V. 44. P. 14–30. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.01.002>
4. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030017> [Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. № 5. P. 445–474. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>].
5. Магомедова М.В., Старожицкая А.В., Афокин М.И., Перов И.В., Кипнис М.А., Лин Г.И. Математическое моделирование и расчет процесса получения метанола по реакции гидрирования CO<sub>2</sub> // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 6. С. 786–792. <https://doi.org/10.31857/S0028242120060143> [Magomedova M.V., Starozhitskaya A.V., Afokin M.I., Perov I., Kipnis M.A., Lin G.I.

- Mathematical modeling and calculation of the methanol production process via carbon dioxide hydrogenation // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 11. P. 1244–1250. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110146>].
6. Kamkeng A.D.N., Wang M., Hu J., Du W., Qian F., Wang M., Hu J., Du W., Qian F. Transformation technologies for CO<sub>2</sub> utilisation: current status, challenges and future prospects // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 409. P. 128138.
  7. CRI signs agreement with Jiangsu Sailboat for a 100 000 tons per year CO<sub>2</sub> to methanol plant [Electronic resource]. <https://www.carbonrecycling.is/news-media/cri-chemical-plant-project-in-china-will-recycle-150000-tons-of-co2-per-year-to-make-materials-for-solar-panels>.
  8. George olah renewable methanol plant: first production of fuel from CO<sub>2</sub> at industrial scale [Electronic resource]. URL: <https://www.carbonrecycling.is/project-goplant>.
  9. Pérez-Fortes M., Tzimas E. Techno-economic and environmental evaluation of CO<sub>2</sub> utilisation for fuel production. Synthesis of methanol and formic acid // *Scientific and Technical Research Series*. 2016. 85 p. <https://doi.org/10.2790/89238>
  10. Li Y., Zeng L., Pang G., Wei X., Wang M., Cheng K., Kang J., Serra J.M., Zhang Q., Wang Y. Direct conversion of carbon dioxide into liquid fuels and chemicals by coupling green hydrogen at high temperature // *Appl. Catal. B Environ.* 2023. V. 324. 122299. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122299>
  11. Wen C., Jin K., Lu L., Jiang Q., Wu J., Zhuang X., Zhang X., Chen L., Wang C., Ma L. Insight into the direct conversion of syngas toward aromatics over the Cu promoter Fe-zeolite tandem catalyst // *Fuel*. 2023. V. 331. Part 2. P. 125855. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125855>
  12. Song G., Zhai Y., Jiang Q., Liu D. Unraveling the Mn-promoted coke elimination mechanism by CO<sub>2</sub> over NaFeMn/ZSM-5 catalyst during CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Fuel*. 2023. V. 338. P. 127185. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127185>
  13. Jiang Y., Wang K., Wang Y., Liu Z., Gao X., Zhang J., Ma Q., Fan S., Zhao T.-S., Yao M. Recent advances in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to light olefins and liquid fuels via modified Fischer–Tropsch pathway // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2023. V. 67. P. 102321. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102321>
  14. Wang W., Toshcheva E., Ramirez A., Shterk G., Ahmad R., Caglayan M., Cerrillo L., Dokania A., Clancy G., Shoinchorova T.B., Hijazi N., Cavallo L., Gascon J. Catalysis Science & technology bimetallic Fe–Co catalysts for the one step selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to liquid hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*. 2023. V. 13. P. 1527–1540. <https://doi.org/10.1039/d2cy01880b>
  15. Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H., Sun J. Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 15174. <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>
  16. Nezam I., Zhou W., Gusmão G.S., Realff M.J., Wang Y., Medford A.J., Jones C.W. Direct aromatization of CO<sub>2</sub> via combined CO<sub>2</sub> hydrogenation and zeolite-based acid catalysis // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2021. V. 45. P. 101405. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101405>
  17. Sibi M.G., Khan M.K., Verma D., Yoon W., Kim J. High-yield synthesis of BTEX over Na–FeAlO<sub>x</sub>/Zn–HZSM-5@SiO<sub>2</sub> by direct CO<sub>2</sub> conversion and identification of surface intermediates // *Appl. Catal. B Environ.* 2022. V. 301. P. 120813. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120813>
  18. Nezam I., Zhou W., Shah D.R., Bukhovko M.P., Ball M.R., Gusmão G.S., Medford A.J., Jones C.W. Role of catalyst domain size in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to aromatics over ZnZrO<sub>x</sub>/ZSM-5 catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2023. V. 127. № 13. P. 6356–6370. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01306>
  19. Parra O., Portillo A., Ereña J., Aguayo A.T., Bilbao J., Ateka A. Boosting the activity in the direct conversion of CO<sub>2</sub>/CO mixtures into gasoline using ZnO–ZrO<sub>2</sub> catalyst in tandem with HZSM-5 zeolite // *Fuel Process. Technol.* 2023. V. 245. 107745. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107745>
  20. Xie T., Ding J., Shang X., Zhang X., Zhong Q. Effective synergies in indium oxide loaded with zirconia mixed with silicoaluminophosphate molecular sieve number 34 catalysts for carbon dioxide hydrogenation to lower olefins // *J. Colloid Interface Sci.* 2023. V. 635. P. 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.086>
  21. To A.T., Arellano-Treviño M.A., Nash C.P., Ruddy D.A. Direct synthesis of branched hydrocarbons from CO<sub>2</sub> over composite catalysts in a single reactor // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2022. V. 66. 102261. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102261>
  22. Tian H., Jiao J., Zha F., Guo X., Tang X., Chang Y., Chen H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into aromatics over ZnZrO–Zn/HZSM-5 composite catalysts derived from ZIF-8 // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. № 3. P. 799–811. <https://doi.org/10.1039/d1cy01570b>
  23. Li Y., Wang M., Liu S., Wu F., Zhang Q., Zhang S., Cheng K., Wang Y. Distance for communication between metal and acid sites for syngas conversion // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 15. P. 8793–8801. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02125>
  24. Tian H., He H., Jiao J., Zha F., Guo X., Tang X., Chang Y. Tandem catalysts composed of different morphology HZSM-5 and metal oxides for CO<sub>2</sub> hydrogenation to aromatics // *Fuel. Elsevier Ltd.*

2022. V. 314. P. 123119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123119>
25. Wang T., Yang C., Gao P., Zhou S., Li S., Wang H., Sun Y. ZnZrO<sub>x</sub> integrated with chain-like nanocrystal HZSM-5 as efficient catalysts for aromatics synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Appl. Catal. B Environ.* 2021. V. 286. P. 119929. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119929>
26. Zhang X., Zhang A., Jiang X., Zhu J., Liu J., Li J., Zhang G., Song C., Guo X. Utilization of CO<sub>2</sub> for aromatics production over ZnO/ZrO<sub>2</sub>-ZSM-5 tandem catalyst // *J. CO<sub>2</sub> Util. Elsevier*. 2019. V. 29. P. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.002>
27. Ramirez A., Dutta Chowdhury A., Dokania A., Cnudde P., Caglayan M., Yarulina I., Abou-Hamad E., Gevers L., Ould-Chikh S., De Wispelaere K., Van Speybroeck V., Gascon J. Effect of zeolite topology and reactor configuration on the direct conversion of CO<sub>2</sub> to light olefins and aromatics // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 7. P. 6320–6334. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01466>
28. Zhou C., Shi J., Zhou W., Cheng K., Zhang Q., Kang J., Wang Y. Highly active ZnO–ZrO<sub>2</sub> aerogels integrated with H-ZSM-5 for aromatics synthesis from carbon dioxide // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 1. P. 302–310. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04309>
29. Ni Y., Chen Z., Fu Y., Liu Y., Zhu W., Liu Z. Selective conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into aromatics // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. 3457. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05880-4>
30. Yarulina I., Chowdhury A.D., Meirer F., Weckhuyzen B.M., Gascon J. Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process // *Nat. Catal.* 2018. V. 1. № 6. P. 398–411. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0078-5>
31. Magomedova M. V., Starozhitskaya A. V., Davidov I.A., Tsaplin D.E., Maximov A.L. Dimethyl ether to olefins on hybrid intergrowth structure zeolites // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 3. P. 570. <https://doi.org/10.3390/catal13030570>
32. Miao C., Shang K., Liang L., Chen S., Ouyang J. Efficient and stable Ni/ZSM-5@MCM-41 catalyst for CO<sub>2</sub> methanation // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 38. P. 12771–12782. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03693>
33. Millward G.R., Ramdas S., Thomas J.M., Barlow M.T. Evidence for semi-regularly ordered sequences of mirror and inversion symmetry planes in ZSM-5/ZSM-11 shape-selective zeolitic catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 7. P. 1075–1082. <https://doi.org/10.1039/F29837901075>
34. Li P., Zhang W., Han X., Bao X. Conversion of methanol to hydrocarbons over phosphorus-modified ZSM-5/ZSM-11 intergrowth zeolites // *Catal. Letters*. 2010. V. 134. № 1–2. P. 124–130. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0214-6>
35. Kim J.J., Jeong D.J., Jung H.S., Hur Y.G., Choung J.W., Baik J.H., Park M.J., Chung C.H., Bae J.W. Dimethyl ether conversion to hydrocarbons on the closely interconnected FER@ZSM-5 nanostructures // *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 340. P. 112034. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112034>
36. Magomedova M., Starozhitskaya A., Davidov I., Maximov A., Kravtsov M. Dual-cycle mechanism based kinetic model for dme-to-olefin synthesis on HZSM-5-type catalysts // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 12. <https://doi.org/10.3390/catal11121459>
37. Olsbye U., Svelle S., Bjrgen M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012. V. 51. № 24. P. 5810–5831. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201103657>
38. Tsaplin D.E., Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Method for obtaining a composite material with a hierarchical structure // *Patent RU № 2773945C1*. 2022. [https://yandex.ru/patents/doc/RU2773945C1\\_20220614](https://yandex.ru/patents/doc/RU2773945C1_20220614)
39. Maksimov A.L., Magomedova M.V., Afokin M.I., Tsaplin D.E., Kulikov L.A., Ionin D.A. Method for producing an HZSM-type zeolite (variants) and method for producing aromatic hydrocarbons of the C<sub>6</sub>–C<sub>11</sub> fraction // *Patent RU № 2753263C1*. 2021.
40. Maximov A.L., Magomedova M. V., Galanova E.G., Afokin M.I., Ionin D.A. Primary and secondary reactions in the synthesis of hydrocarbons from dimethyl ether over a Pd–Zn–HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 199. P. 106281. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106281>

# МЕЗОПОРИСТЫЕ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© 2023 г. Д. П. Мельников<sup>1,\*</sup>, Е. М. Смирнова<sup>1</sup>, М. В. Решетина<sup>1</sup>, А. П. Глозов<sup>1</sup>,  
А. А. Новиков<sup>1</sup>, П. А. Гуцин<sup>1</sup>, Н. Q. Wang<sup>2</sup>, В. А. Винокуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия  
<sup>2</sup> State Key Laboratory of Solidification Processing, Center for Nano Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University and Shaanxi Joint Laboratory of Graphene (NPU), Xi'an, 710072 China

\*E-mail: melnikov.dp@mail.ru

Поступила в редакцию 5 сентября 2023 г.

После доработки 4 ноября 2023 г.

Принята к печати 5 декабря 2023 г.

В работе исследованы галлийсодержащие катализаторы на основе природных и композитных мезопористых алюмосиликатных носителей для окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO<sub>2</sub>. Катализаторы, сформованные с бёмитом, были приготовлены на основе функциональных материалов, полученных на основе природных нанотрубок галлуазита (ГНТ). В качестве носителей использованы индивидуальные ГНТ, а также ГНТ с синтезированной снаружи или внутри них фазы MCM-41. Каталитические испытания процесса окислительного дегидрирования пропана в присутствии углекислого газа проводили в диапазоне температур 550–700°C при соотношении CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, равном 2.0. Все катализаторы показали сопоставимые значения конверсии пропана (от 10–13 до 70–80%) и селективности по пропилену (от 80–84 до 30–32%). Наибольшая производительность по пропилену, равная 6.5 моль · кг<sub>кат</sub><sup>–1</sup> · ч<sup>–1</sup>, наблюдалась на катализаторе Ga/HNT при 650°C.

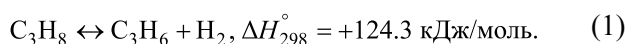
**Ключевые слова:** галлийсодержащие катализаторы, окислительное дегидрирование, галлуазит, углекислый газ, пропан, пропилен

**DOI:** 10.31857/S0028242123060072, **EDN:** RTLPIJZ

Пропилен – второй по объему производства номер после этилена. Основные методы его получения – пиролиз углеводородных фракций, каталитический крекинг, а также дегидрирование пропана [1–3]. При этом только последний метод позволяет получить пропилен в качестве основного продукта. Поскольку рост спроса на пропилен в последние годы опережает рост спроса на этилен, различные технологии дегидрирования пропана находят все более широкое применение.

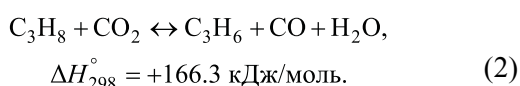
В промышленности распространение получил процесс термокаталитического дегидрирования пропана на платиновых или хромоксидных катализаторах [4]. Реакция термокаталитического дегидрирования пропана является сильно эндотермической (уравнение 1):

дрирования пропана является сильно эндотермической (уравнение 1):



Для осуществления процесса требуются высокие температуры (>600°C), при которых также активно протекают побочные реакции крекинга и коксообразования. Коксообразование приводит к быстрой дезактивации катализаторов, поэтому в самых распространенных промышленных технологиях – Oleflex и Catofin – регенерация осуществляется непрерывно или периодически с короткими циклами (15–30 мин) [4, 5].

Наряду с термокаталитическим дегидрированием интерес представляет и так называемое окислительное дегидрирование. В качестве окислителей могут выступать  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$  [4, 6]. Вовлечение последнего в химическую переработку – актуальная задача, позволяющая частично решить проблему его утилизации. Брутто-реакцию дегидрирования пропана в присутствии  $CO_2$  можно представить в виде:



В качестве активных компонентов катализаторов окислительного дегидрирования чаще всего исследуют различные оксиды, так как процесс протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса–ван Кревелена [7, 8]. Наиболее перспективны активные компоненты – оксиды хрома, ванадия и галлия [9–11]. При этом оксиды галлия позволяют достичь не только высокой селективности по пропилену (~90%), но и достаточной стабильности катализатора (до 30 ч) [12].

В качестве носителей катализаторов дегидрирования алканов чаще всего исследуют оксиды алюминия, кремния и титана [13–17]. Главное требование к носителям катализаторов окислительного дегидрирования – высокая термическая стабильность. В связи с этим интересным компонентом носителей таких катализаторов могут быть алюмосиликатные нанотрубки галлуазита (ГНТ), отличающиеся высокой термической и механической стабильностью [18, 19]. В настоящей работе изучены галлиевые катализаторы, нанесенные на носители на основе алюмосиликатных нанотрубок, сформованные со связующим (бёмитом). В качестве носителей использованы индивидуальные ГНТ, а также ГНТ с синтезированной снаружи или внутри них фазы MCM-41. Ранее аналогичные носители были исследованы в качестве носителей  $CrO_x$ -катализаторов дегидрирования пропана в присутствии  $CO_2$  [20].

Цель настоящей работы – изучение галлийсодержащих катализаторов дегидрирования пропана в присутствии  $CO_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Носители для катализаторов синтезировали из ГНТ и функциональных материалов на их основе по методикам, описанным ранее [20]. Функциональные материалы представляли собой мезопористый  $SiO_2$  типа MCM-41, синтезированный снаружи и внутри трубки. ГНТ и функциональные материалы формовали с бёмитом (20 мас. %) и водным пептизирующим раствором (1 М  $HNO_3$ , 5 мас. % полиэтиленгликоля), сушили и прокаливали в токе воздуха (550°C, 4 ч).

Галлий наносили пропиткой по влагеомкости сформованного носителя водным раствором  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ . Номинальное содержание Ga во всех трех образцах составляло 5 мас. %. После пропитки катализаторы сушили ступенчато при температурах 60 и 90°C (по 1 ч), а затем прокаливали при 650°C (3 ч) для разложения нитрата галлия. Далее в статье использованы следующие обозначения катализаторов: Ga/HNT – галлий на галлуазите; Ga/MCM-41/HNT – галлий на носителе MCM-41, нанесенный на внешней поверхности ГНТ; Ga/MCM-41@HNT – галлий на носителе MCM-41, синтезированный внутри ГНТ.

### Физико-химические методы исследования

Элементный состав катализаторов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием программного обеспечения UniQuant ED 6.30.

Текстурные характеристики катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции  $N_2$  на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics, США). Образцы катализаторов предварительно дегазировали под вакуумом при температуре 300°C в течение 3 ч. Удельную поверхность определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.30$ . Размер пор определяли по методу Баррета–Джойнера–Халенды на основе десорбционных ветвей изотерм.

Морфологию катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с

**Таблица 1.** Текстуальные характеристики катализаторов

| Катализатор   | $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_n, \text{ см}^3/\text{г}$ | $D_n, \text{ нм}$ | Содержание Ga, мас. % |
|---------------|----------------------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Ga/HNT        | 87                                     | 0.29                         | 11                | 4.7                   |
| Ga/MCM-41/HNT | 649                                    | 0.33                         | 3 и 11*           | 4.9                   |
| Ga/MCM-41@HNT | 266                                    | 0.31                         | 5 и 10*           | 4.8                   |

\* Бимодальное распределение пор по размерам.

помощью микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Состояние оксидов галлия оценивали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-Н<sub>2</sub>) на приборе Autochem 2950HP (Micromeritics, США). Восстановление проводили в токе 7% Н<sub>2</sub> + Ar (30 см<sup>3</sup>/мин) при скорости нагрева 10°С/мин.

### Каталитические испытания

Дегидрирование пропана в присутствии СО<sub>2</sub> проводили в лабораторной проточной каталитической установке с кварцевым реактором, регуляторами расхода газов, системой коммутации газовых потоков и контроллерами температуры. Катализатор дробили, отбирали фракцию 0.3–0.5 мм (1 г) и разбавляли кварцевыми шарами (2 г) того же размера. Расход пропана составлял 10 см<sup>3</sup>/мин, мольное соотношение СО<sub>2</sub>/С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> = 2.0.

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ГХ-1000 (Хромос, Россия), снабженном капиллярной колонкой Valco PLOT VP-Alumina Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 м × 0.53 мм × 10 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Каталитические свойства образцов катализаторов оценивали через 60 мин с момента его контакта с сырьем.

Расчет конверсии пропана ( $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ) проводили по формуле:

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВХ}} - C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВЫХ}}}{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВХ}}},$$

а конверсию по СО<sub>2</sub> ( $X_{\text{CO}_2}$ ):

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}} - C_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}}}{C_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}}},$$

где  $C$  – концентрации компонентов. Селективность по пропилену ( $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ) определяли как:

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{C_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{ВЫХ}} - C_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{ВХ}}}{C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВХ}} - C_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ВЫХ}}}.$$

Производительность катализатора по пропилену ( $\Pi$ , моль С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> · г<sub>кат</sub><sup>−1</sup> · ч<sup>−1</sup>) рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \frac{F_{\text{C}_3\text{H}_8} X_{\text{C}_3\text{H}_8} Y_{\text{C}_3\text{H}_6}}{m_{\text{кат}}},$$

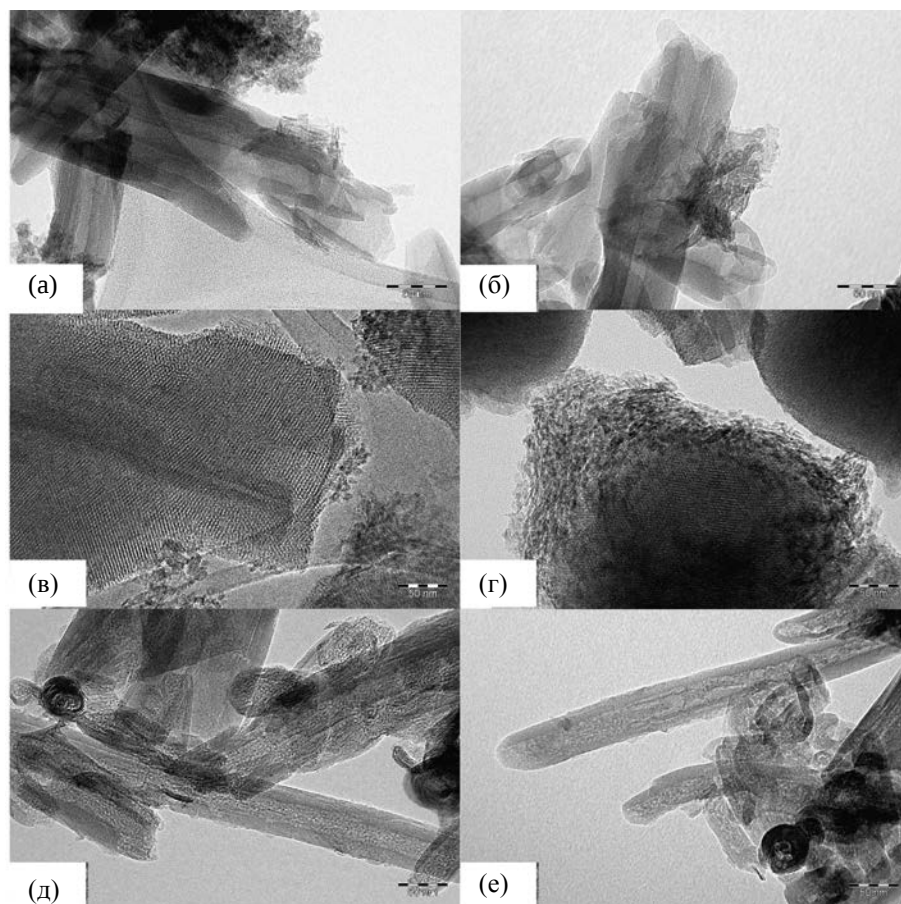
где  $F_{\text{C}_3\text{H}_8}$  – мольный расход пропана, моль · ч<sup>−1</sup>,  $m_{\text{кат}}$  – навеска катализатора, г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены текстурные характеристики приготовленных катализаторов, а также содержание в них галлия.

Катализатор Ga/HNT по своим текстурным характеристикам близок к природным гаулузитным нанотрубкам ( $S_{\text{БЭТ}} \sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_n \sim 0.3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D_n \sim 10–15 \text{ нм}$ ) [20]. Несколько большая площадь поверхности катализатора по сравнению с природными ГНТ объясняется формирующейся при прокалке фазой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (содержание бёмита в исходном носителе 20 мас. %).

Катализатор Ga/MCM-41/HNT отличается существенно большей удельной поверхностью и существенно меньшим размером пор, сопоставимыми с текстурными характеристиками MCM-41. Указанное явление связано с тем, что MCM-41 формируется на внешней поверхности гаулузитных нанотрубок, при этом рост фазы MCM-41 лимитируется количеством исходного субстрата и не имеет стерических ограничений для роста.



**Рис. 1.** Микрофотографии ПЭМ носителей и катализаторов: (а) HNT; (б) Ga/HNT; (в) MCM-41/HNT; (г) Ga/MCM-41/HNT; (д) MCM-41@HNT; (е) Ga/MCM-41@HNT.

Катализатор Ga/MCM-41@HNT отличается существенно меньшей удельной поверхностью и большим средним размером пор, чем Ga/MCM-41/HNT, так как фаза MCM-41 лимитирована объемом пор ГНТ [20]. Для всех трех образцов фактическое содержание галлия близко к номинальному.

Микрофотографии ПЭМ носителей и катализаторов на их основе представлены на рис. 1. Функциональный материал на основе ГНТ (рис. 1а) и катализатор Ga/HNT (рис. 1б) имеют типичную трубчатую структуру, характерную для ГНТ. Функциональный материал MCM-41/HNT и катализатор Ga/MCM-41/HNT (рис. 1в и 1г соответственно) обладают структурой MCM-41, «надстроенной» на внешней поверхности ГНТ. Структура MCM-41, встроенная во внутренних полостях ГНТ, отчетливо видна у носителя MCM-41@HNT и катализатора Ga/MCM-41@HNT на его основе

(рис. 1д, 1е); при этом полностью отсутствует мезопористый  $\text{SiO}_2$  на внешней поверхности ГНТ. Небольшие вкрапления оксида алюминия на всех микрофотографиях являются продуктом разложения связующего – бёмита.

На рис. 2 представлены кривые ТПВ- $\text{H}_2$ . На кривой восстановления катализатора Ga/HNT имеется пик с максимумом при  $590^\circ\text{C}$ , который может быть отнесен к восстановлению высокодисперсных оксидных фаз галлия –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  или  $\text{GaO}^+$  [12]. Для катализатора Ga/MCM-41/HNT пик смещается в сторону более низких температур – к  $475^\circ\text{C}$ . Это может быть обусловлено более высокой дисперсностью фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , формирующейся в существенно меньших порах носителя, обусловленных структурой MCM-41. Для образца Ga/MCM-41@HNT наблюдается максимум при  $570^\circ\text{C}$  (аналогично Ga/HNT), что может быть свя-

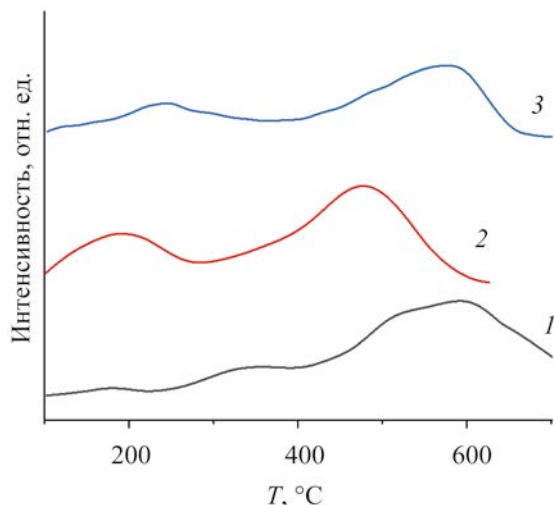


Рис. 2. Кривые ТПВ- $H_2$  для Ga-катализаторов: (1) Ga/HNT; (2) Ga/MCM-41/HNT; (3) Ga/MCM-41@HNT.

зано с тем, что фаза  $Ga_2O_3$  образуется на внешней поверхности ГНТ и обладает меньшей дисперсностью по сравнению с аналогичной фазой в мезопорах MCM-41.

Зависимости конверсии  $C_3H_8$  и  $CO_2$  от температуры представлены на рис. 3а. Каталитические свойства всех образцов достаточно близки. При температуре  $550^\circ C$  конверсия пропана для всех трех катализаторов находилась на уровне

10–13%, а при температуре  $700^\circ C$  увеличивалась до 70–80%. Как было показано ранее, равновесная конверсия пропана при мольном соотношении  $CO_2/C_3H_8$ , равном двум, и температурах  $650$ – $700^\circ C$  составляет 92–95% [6]. Таким образом, даже при максимальной температуре испытаний наблюдаемая конверсия пропана меньше равновесной. Конверсия  $CO_2$  для всех катализаторов во всем температурном диапазоне была меньше конверсии пропана и составляла от 7 до 33%. При этом в указанном диапазоне конверсий для всех трех катализаторов селективность по пропилену снижалась практически линейно с 80–84 до 30–32% (рис. 3б).

Селективность катализаторов по углеводородным продуктам представлена в табл. 2. Основные побочные продукты – метан и этилен.

С практической точки зрения важной характеристикой является удельная производительность катализатора по пропилену. Соответствующие данные для исследованных катализаторов представлены на рис. 4. Для всех трех катализаторов удельная производительность достигала максимума при  $650^\circ C$ , после чего рост производительности прекращался за счет падения селективности по пропилену. Наиболее высокую производительность проявил катализатор Ga/HNT –  $6.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ; несущественно более низкую – Ga/MCM-41/HNT и Ga/MCM-41@HNT – 6.3 и 6.0  $\text{моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  соответственно.

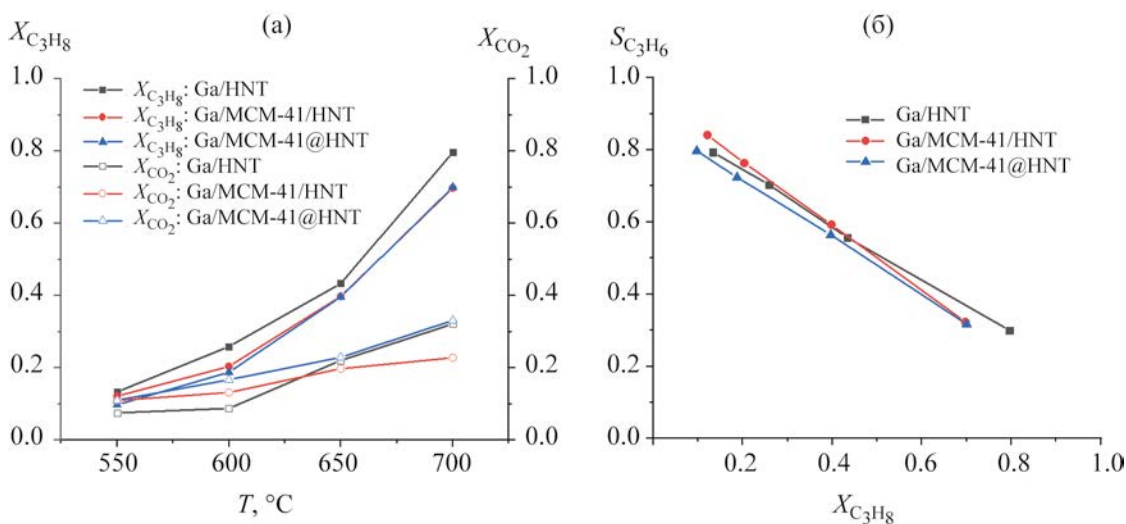


Рис. 3. Зависимость для Ga-катализаторов: (а) величины конверсии пропана и  $CO_2$  от температуры реакции; (б) величины селективности по пропилену от конверсии  $C_3H_8$ .

**Таблица 2.** Селективность катализаторов по углеводородным продуктам на галлиевых катализаторах

| Катализатор   | Температура, °C | Селективность по углеводородным продуктам, % |                               |                               |                               |                      |
|---------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
|               |                 | CH <sub>4</sub>                              | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | сумма C <sub>4</sub> |
| Ga/HNT        | 550             | 10.2                                         | 0.8                           | 10.9                          | 76.8                          | 1.3                  |
|               | 600             | 25.9                                         | 2.1                           | 26                            | 45.4                          | 0.6                  |
|               | 650             | 19.3                                         | 3.6                           | 21.9                          | 54                            | 1.2                  |
|               | 700             | 32.4                                         | 7.3                           | 32.2                          | 27                            | 1.1                  |
| Ga/MCM-41/HNT | 550             | 6.3                                          | 0.7                           | 7.9                           | 84.1                          | 1                    |
|               | 600             | 9.3                                          | 1.3                           | 11.9                          | 76.3                          | 1.2                  |
|               | 650             | 16                                           | 3                             | 20.5                          | 59.3                          | 1.2                  |
|               | 700             | 26.3                                         | 5.6                           | 34                            | 32.3                          | 1.8                  |
| Ga/MCM-41@HNT | 550             | 8.9                                          | 0.7                           | 9.2                           | 79.7                          | 1.5                  |
|               | 600             | 12.2                                         | 1.3                           | 12.7                          | 72.4                          | 1.4                  |
|               | 650             | 19.2                                         | 3.1                           | 20.1                          | 56.4                          | 1.2                  |
|               | 700             | 29.6                                         | 6.5                           | 30.8                          | 31.7                          | 1.4                  |

Следует отметить, что сравнимую производительность (около  $6.9 \text{ моль} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) в аналогичных условиях (атмосферное давление, соотношение  $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$ , температура  $650^\circ\text{C}$ ) показали хромовые катализаторы [20].

Таким образом, галлийсодержащие катализаторы дегидрирования пропана могут быть экологически более безопасной альтернативой для хромовых катализаторов, чье использование все более жестко регламентируется экологическими норматива-

ми из-за высокой токсичности шестивалентного хрома [21].

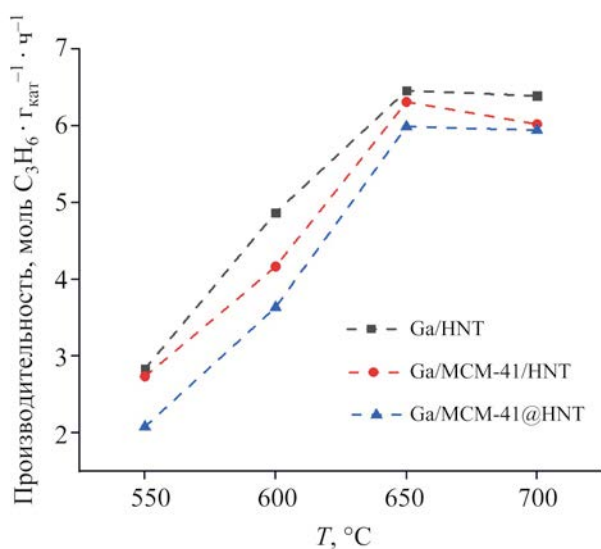
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что Ga-содержащие катализаторы обладают достаточно высокой удельной производительностью по пропилену (сопоставимой с производительностью хромовых катализаторов) при окислительном дегидрировании пропана в присутствии  $\text{CO}_2$ . Наибольшую производительность по пропилену проявил катализатор на основе нанотрубок галлуазита без мезопористого оксида кремния, хотя влияние природы носителя на производительность невелико. Это обуславливает малые различия в функциональных характеристиках исследованных галлиевых катализаторов и ранее изученных хромовых катализаторов, несмотря на существенные различия в удельной поверхности носителя и природы активных частиц.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке РФ в лице Минобрнауки России (Название «Метастабильные катализаторы, полученные лазерной обработкой в жидкости, для эффективного дегидрирования алканов». Соглашение № 075-15-2021-1386, Шифр 13.2251.21.0100).

Данное исследование в Северо-западном политехническом университете поддержано NSFC (проект SQ2020YFE010397).



**Рис. 4.** Производительность галлиевых катализаторов в реакции дегидрирования пропана.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мельников Дмитрий Петрович, к.х.н., н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5947-0416>

Смирнова Екатерина Максимовна, м.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-9105>

Решетина Мария Викторовна, инж. ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-8060-9400>

Глотов Алексей Павлович, к.х.н., в.н.с. ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Новиков Андрей Александрович, к.х.н., в.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0887-6678>

Гущин Павел Александрович, к.т.н., в.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4788-9137>

Hongqiang Wang, Ph.D., проф. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1262-1958>

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., зав. каф. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li G., Liu C., Cui X., Yang Y., Shi F. Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide // *Green Chemistry*. 2021. V. 23. № 2. P. 689–707. <https://doi.org/10.1039/d0gc03705b>
2. Calamur N., Carrera M. Propylene // In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, 2000. P. 1–25. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1618151603011201.a01>
3. Zimmermann H. Propene // In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013. P. 1–18. [https://doi.org/10.1002/14356007.a22\\_211.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a22_211.pub3)
4. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chem. Reviews*. 2014. V. 114. № 20. P. 10613–10653. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
5. Caspary K.J., Gehrke H., Heinritz-Adrian M., Schwefer M. Dehydrogenation of Alkanes // In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008. P. 3206–3229.
6. Мельников Д.П., Новиков А.А., Глотов А.П., Решетина М.В., Смирнова Е.М., Wang H.Q., Винокуров В.А. Дегидрирование легких алканов (обзор) // *Нефте-*

- химия. 2022. Т. 62. № 6. С. 773–796. [Melnikov D.P., Novikov A.A., Glotov A.P., Reshetina M.V., Smirnova E.M., Wang H.Q., Vinokurov V.A. Dehydrogenation of light alkanes (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 9. P. 1027–1046. <https://doi.org/10.1134/S096554412209006>].
7. Mukherjee D., Park S.-E.E., Reddy B.M. CO<sub>2</sub> as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: an eco benign process for industry // *J. of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2016. V. 16. P. 301–312. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.08.005>
8. Routray K., Reddy K.R.S., Deo G. Oxidative dehydrogenation of propane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: understanding the effect of support by parameter estimation // *Appl. Catalysis A: General*. 2004. V. 265. № 1. P. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.006>
9. Chernyak S.A., Kustov A.L., Stolbov D.N., Tedeeva M.A., Isaikina O.Y., Maslakov K.I., Usoltseva N.V., Savilov S. V. Chromium catalysts supported on carbon nanotubes and graphene nanoflakes for CO<sub>2</sub>-assisted oxidative dehydrogenation of propane // *Appl. Surface Science*. 2022. V. 578. № 0169–4332. P. 152099. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152099>
10. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Evdokimenko N.D., Sarkar B., Kustov L.M. Dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> on Cr(3%)/SiO<sub>2</sub> catalyst under supercritical conditions // *Mendelev Commun.* 2020. V. 30. № 2. P. 195–197. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.022>
11. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P. V., Kapustin G.I., Leonov A. V., Tkachenko O.P., Tursunov O.B., Evdokimenko N.D., Kustov L.M. Dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> on GaO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst: influence of the texture characteristics of the support // *Fuel*. 2022. V. 313. № September 2021. P. 122698. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122698>
12. Shao C.T., Lang W.Z., Yan X., Guo Y.J. Catalytic performance of gallium oxide based-catalysts for the propane dehydrogenation reaction: effects of support and loading amount // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 8. P. 4710–4723. <https://doi.org/10.1039/c6ra27204e>
13. Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr-, and Pt-based catalysts: time on-stream behavior and origins of deactivation // *J. of Catalysis*. 2012. V. 293. P. 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.005>
14. Takahara I., Chang W.-C., Mimura N., Saito M. Promoting effects of CO<sub>2</sub> on dehydrogenation of propane over a SiO<sub>2</sub>-supported Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Catalysis Today*. 1998. V. 45. № 1–4. P. 55–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00245-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00245-4)

15. *Al-Ghamdi S.A., de Lasa H.I.* Propylene production via propane oxidative dehydrogenation over  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst // *Fuel*. 2014. V. 128. P. 120–140. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.033>
16. *Nazimov D.A., Klimov O.V., Saiko A.V., Trukhan S.N., Glazneva T.S., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Noskov A.S.* Effect of the K loading on effective activation energy of isobutane dehydrogenation over chromia/alumina catalysts // *Catalysis Today*. 2021. V. 375. № November 2019. P. 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.005>
17. *Nazimov D.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Trukhan S.N., Saiko A.V., Cherepanova S.V., Chesalov Y.A., Martynov O.N., Noskov A.S.* Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts // *J. of Catalysis*. 2020. V. 391. P. 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.006>
18. *Vinokurov V.A., Stavitskaya A. V., Glotov A.P., Novikov A.A., Zolotukhina A. V., Kotelev M.S., Gushchin P.A., Ivanov E. V., Darrat Y., Lvov Y.M.* Nanoparticles formed onto/into halloysite clay tubules: architectural synthesis and applications // *Chem. Record*. 2018. V. 18. № 7–8. P. 858–867. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700089>
19. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y.* Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // *Chem. Soc. Reviews*. 2021. V. 50. № 16. P. 9240–9277. <https://doi.org/10.1039/d1cs00502b>
20. *Melnikov D., Smirnova E., Reshetina M., Novikov A., Wang H., Ivanov E., Vinokurov V., Glotov A.* Mesoporous chromium catalysts templated on halloysite nanotubes and aluminosilicate core/shell composites for oxidative dehydrogenation of propane with  $\text{CO}_2$  // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 5. P. 882. <https://doi.org/10.3390/catal13050882>
21. *Saha R., Nandi R., Saha B.* Sources and toxicity of hexavalent chromium // *J. of Coordination Chemistry*. 2011. V. 64. № 10. P. 1782–1806. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646>

## ГИДРИРОВАНИЕ CO<sub>2</sub> В УГЛЕВОДОРОДЫ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. А. А. Панин<sup>1</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>1</sup>, Ю. М. Снатенкова<sup>1,\*</sup>,  
З. М. Матиева<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: snatenkova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 1 июня 2023 г.

После доработки 21 ноября 2023 г.

Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

Исследован прямой синтез жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на комбинированном бифункциональном катализаторе, состоящем из ZnAlO<sub>x</sub> или ZnCrO<sub>x</sub> – оксидных катализаторов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub>, и цеолитов типа HZSM-5 с различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследованы физико-химические характеристики цеолитов: термопрограммированная десорбция аммиака, пористость, удельная поверхность. Активность данных катализаторов изучена на микропилотной установке при температуре 340°C, давлении 10 МПа, в проточно-циркуляционном режиме. Показано, что наибольшую селективность по углеводородам C<sub>5+</sub> проявляет катализатор ZnAlO<sub>x</sub>/ZnZSM-5(40), что связано с наличием сильных бренстедовских кислотных центров на его поверхности.

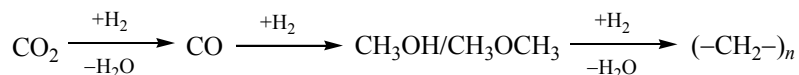
**Ключевые слова:** гидрирование CO<sub>2</sub>, цеолит HZSM-5, бифункциональный катализатор, углеводороды

**DOI:** 10.31857/S0028242123060084, **EDN:** RSOGIR

Диоксид углерода – потенциально дешевое, доступное и возобновляемое химическое сырье для синтеза органических соединений. В настоящее время широкое использование CO<sub>2</sub> в качестве химического сырья ограничивается синтезом карбонатов, салициловой кислоты, мочевины и производных на их основе [1]. Это связано с термодинамической и химической стабильностью молекулы диоксида углерода ( $\Delta G_0 = -396$  кДж/моль). Тем не менее реакции с участием CO<sub>2</sub> оказываются термодинамически разрешенными при использовании восстановителей, например, H<sub>2</sub> в качестве сореагента, поэтому гидрирование CO<sub>2</sub> является наиболее простым методом прямого превращения диоксида углерода в такие ценные материалы, как метанол (MeOH) [2], диметилвый эфир (ДМЭ) [3] и углеводороды (УВ) [4]. Следует также отметить, что получение оксигенатов и УВ C<sub>2+</sub> является более трудной задачей, чем образование моноуглеродных продуктов из-за необходимости преодолеть высокий кинетический барьер димеризации

C–C-связи [5]. Перспективны также новые подходы к утилизации оксидов углерода с целью улучшения существующих каталитических процессов переработки углеродсодержащего сырья (в частности, получение жидких УВ бензинового ряда). Одним из подходов является технология one-pot, при которой в одном реакторе протекают сопряженные реакции синтеза жидких УВ с вовлечением дополнительных компонентов (CO, H<sub>2</sub> и легкие алканы). Это дает возможность повысить эффективность процесса получения жидких УВ, разработанного в ИНХС РАН.

По этой технологии синтез жидких УВ осуществляется в проточно-циркуляционном режиме работы двухреакторной установки, которая включает реактор получения оксигенатов (MeOH и ДМЭ) из синтез-газа и реактор синтеза УВ, которые объединены общим циркуляционным контуром. Процесс осуществляется под давлением 9–10 МПа при температуре 320–380°C на катализаторе на основе цеолита ZSM-5, модифицированного цинком и палла-



**Схема.** Предполагаемый маршрут гидрирования CO<sub>2</sub> в жидкие УВ, с промежуточным образованием оксигенатов.

дием [6]. Существует необходимость повышения эффективности указанного процесса, обусловленная тем, что его основным недостатком является низкая глубина переработки углеродсодержащего сырья за один проход катализатора (в отходящем газе содержание непрореагировавших монооксида углерода достигает 19–20 об. %, диоксида углерода – 5.0–6.5 об. %, алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> – 2–5 об. %). Оптимальной могла бы стать новая технология, реализуемая в рамках данного процесса (one-pot), с вовлечением оксидов углерода и легких алканов в синтез жидких УВ C<sub>5+</sub>.

Для осуществления этой реакции необходимо создать бифункциональную каталитическую систему, одновременно активную, как в превращении CO<sub>2</sub> в более реакционноспособный СО и синтезе оксигенатов из него и H<sub>2</sub> в сравнительно мягких условиях, так и в превращении оксигенатов в УВ C<sub>2+</sub>.

В литературе имеются работы по гидрированию CO<sub>2</sub> в УВ, в которых используют комбинации катализаторов, активных в образовании метанола и процессе МТН (methanol-to-hydrocarbons). Так, гидрирование CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) проводят на катализаторе ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5 при 320°C, 3 МПа, где в качестве первого компонента используется шпинель ZnAlO<sub>x</sub>, а в качестве второго – цеолит типа ZSM-5, активный в образовании УВ из оксигенатов. Основные продукты этого процесса – жидкие УВ с селективностью 44 мас. % (C<sub>5+</sub>-УВ составляют 70% от общего количества УВ) при конверсии CO<sub>2</sub> 5% [7]. На бифункциональном катализаторе Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80) при температуре 350°C, давлении 3 МПа и GHSV = 6000 ч<sup>–1</sup> гидрирование CO<sub>2</sub> протекает с конверсией 40% и селективностью по СО 58%. Селективность по углеводородам C<sub>5+</sub> не превышает 10 мол. % от общего количества УВ [8]. На катализаторе ZnCrO<sub>x</sub>/ZnZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 140) уже при температуре 350°C и 5.0 МПа конверсия CO<sub>2</sub> составляет 31% с селективностью по углеводородам 39 мас. % (доля C<sub>5+</sub> углеводородов составляет 58%) [9]. На бифункциональном ката-

лизаторе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO/HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 48) при 400°C и 4 МПа наблюдалась более высокая конверсия CO<sub>2</sub> (45%) с селективностью по СО и C<sub>5+</sub>-углеводородам 58 и 36 мас. % соответственно (доля УВ C<sub>5+</sub> составляет 54 %) [10]. В этих работах большее внимание уделено зависимости выхода основных продуктов реакции (СО, MeOH и УВ) от природы оксидного компонента. Так, если на катализаторе ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5 получена высокая селективность по УВ при низкой конверсии CO<sub>2</sub>, то на ZnCrO<sub>x</sub>/ZnZSM-5 при более высокой конверсии CO<sub>2</sub> наблюдается значительно меньшая селективность по УВ. Таким образом, на эффективность бифункционального катализатора оказывает большое влияние природа оксидного компонента, активного в реакции обратного сдвига водяного газа (RWGS) и образовании метанола. Однако в работах [6, 11] показано, что в конверсии метанола в УВ кислотные свойства (сила и соотношение бренстедовских и льюисовских кислотных центров) промышленного цеолита ZSM-5 оказывает существенное влияние на активность каталитической системы.

К настоящему времени все современные исследования в области механизма гидрирования CO<sub>2</sub> в УВ сводятся к двум основным вариантам, проходящим через промежуточное образование СО: первый вариант основан на модифицированном синтезе Фишера–Тропша, второй – на процессе МТН (с промежуточным образованием метанола и ДМЭ) [12].

Маршрут реакций, протекающих по второму варианту, можно проиллюстрировать с помощью следующей схемы, представленной ниже.

В данной работе исследован прямой синтез жидких УВ из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на комбинированном бифункциональном катализаторе в условиях конверсии оксигенатов в жидкие УВ, состоящем из ZnAlO<sub>x</sub> или ZnCrO<sub>x</sub> (оксидных катализаторов синтеза углеводородов из СО и H<sub>2</sub>) и цеолитов типа HZSM-5 различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 1.** Элементный и химический состав оксидных компонентов

| Образец            | Содержание элемента, мас. % |      |      | Содержание MeO, мас. % |                                |                                |
|--------------------|-----------------------------|------|------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                    | Zn                          | Cr   | Al   | ZnO                    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| ZnAlO <sub>x</sub> | 48.2                        | –    | 10.6 | 60                     | –                              | 40                             |
| ZnCrO <sub>x</sub> | 51.4                        | 12.3 | –    | 64                     | 36                             | –                              |

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Методика приготовления катализаторов.*

Алюмоцинковый оксид ZnAlO (Zn : Al = 1 : 1) готовили методом соосаждения [7]. Нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и нитрат алюминия Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O растворяли в дистиллированной воде, затем к вышеуказанному солевому раствору при тщательном перемешивании добавляли раствор карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (*T* = 70°C) до тех пор, пока значение pH не достигало 7.0 с последующим непрерывным перемешиванием в течение 3 ч. После перемешивания, полученную суспензию отфильтровывали и промывали большим количеством воды, оставшийся на фильтре осадок сушили и прокаливали при 400°C.

Хромоцинковый оксид ZnCrO<sub>x</sub> (Zn : Cr = 1 : 1) также готовили с использованием соосаждения [9]. Нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и хрома Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O растворяли в дистиллированной воде, затем к вышеуказанному солевому раствору добавляли раствор карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при тщательном перемешивании (*T* = 70°C) до тех пор, пока значение pH достигало 9.0, с последующим непрерывным перемешиванием в течение 3 ч. После перемешивания, полученную суспензию фильтровали, промывали большим количеством воды, полученный осадок сушили и прокаливали при 400°C. В табл. 1 приведен элементный и химический состав оксидных компонентов.

В качестве второй составляющей были использованы цеолиты типа ZSM-5 разных производителей с различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ИК-17-1 (ZSM-5(40), SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40, ОАО «НЗХК», Россия); CBV (ZSM-5(80), SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80, «Zeolyst», США). CBV (ZSM-5(300), SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 300, «Zeolyst», США). Цеолиты ZSM-5 предварительно прокаливали при температуре 550°C в течение 4 ч для получе-

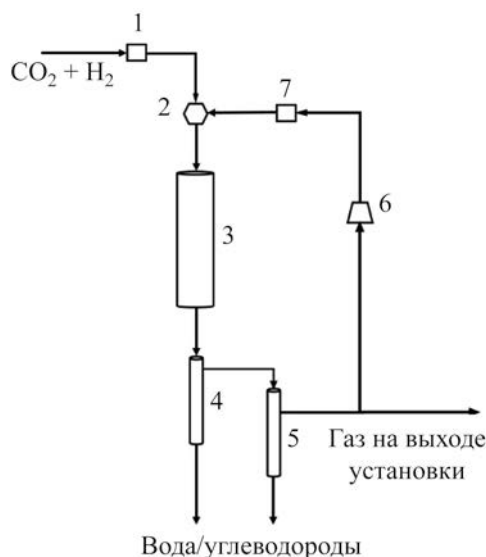
ния H<sup>+</sup>-формы. Катализаторы ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5 и ZnCrO<sub>x</sub>/ZSM-5 были получены при помощи механического смешения в соотношении 1 : 1 по массе.

Катализатор M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnZSM-5(40) приготовлен на основе катализатора синтеза ДМЭ путем механического смешения M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с катализатором ZnZSM-5(40) [13]. Катализатор синтеза ДМЭ M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой гранулы таблетированной смеси Megamax 507 («Clariant», Великобритания) и оксида алюминия (ЗАО «Промкатализ», Россия) в соотношении 1 : 2 по массе [14].

*Характеристика катализаторов.* Элементный анализ был выполнен на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'x «Thermo Fisher Scientific» (США).

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP-2000 «Micromeritics» (США). Расчет удельной поверхности проводили методом BET (метод Брунауэра–Эммета–Теллера). Предварительно все образцы были вакуумированы до 4 × 10<sup>-1</sup> Па при температуре 350°C в течение 6 ч. Адсорбцию N<sub>2</sub> проводили при 77 К. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении *P/P*<sub>0</sub> = 0.2. Распределение размера пор по десорбционной кривой определяли методом ВЈН (Баррета–Джойнера–Халенды); общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении *P/P*<sub>0</sub> = 0.95.

Кислотные свойства цеолитов были изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) на приборе УСГА-101 производства компании «УНИСИТ» (Россия). Предварительно прокаленный на воздухе образец в количестве 100 мг помещали в кварцевый реактор. Образец прогревали в токе гелия при температуре 500°C в течение 1 ч. После охлаждения образца



**Рис. 1.** Лабораторная установка конверсии CO<sub>2</sub> в углеводороды в проточно-циркуляционном режиме. 1, 7 – регуляторы расхода газа, 2 – насос, 3 – реактор, 4, 5 – приемники-сепараторы, 6 – циркуляционный насос.

до температуры 60°C проводили его насыщение в токе аммиака в смеси с азотом, в течение 15 мин. Удаление слабосвязанного аммиака проводили при 70°C в токе сухого гелия в течение 1 ч, после чего образец быстро охлаждали до комнатной температуры, и, пропуская через образец ток гелия (30 мл/мин), регистрировали кривые ТПД аммиака в режиме линейного подъема температуры до 800°C со скоростью 8°C/мин. В качестве детектора использовался катарометр.

Содержание бренstedовских и льюисовских кислотных центров определяли методом ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина с использованием спектрометра Nicolet iS-10 FTIR (Thermo Fischer Scientific). Для выполнения анализа предварительно подготовленные образцы подвергали вакуумной обработке ( $1.33 \times 10^{-3}$  Па) *in situ* в ячейке из бромида калия при 450°C в течение 2 ч. После этого температуру снижали до 60°C и насыщали образцы в потоке пиридин/гелий (30 мл/мин) в течение 20 мин. Избыток физически адсорбированного пиридина откачивали при 200°C в течение 0.5 ч и регистрировали спектр (350°C, 10°C/мин). Количество бренstedовских и льюисовских кислотных центров оценивали путем определения площади пиков колебательных полос при 1545

и 1455 см<sup>-1</sup>, соответственно, и вычисляли по уравнению (1):

$$C = \frac{AS}{\varepsilon m}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация кислотных центров (ммоль/г),  $A$  – площадь пика полосы поглощения при 1545 и 1455 см<sup>-1</sup> соответственно;  $S$  – площадь поверхности пластины образца (см<sup>2</sup>),  $m$  – масса пластины образца (г),  $\varepsilon$  – коэффициенты молярной экстинкции (1.67 и 2.22 см/мкмоль) бренstedовских и льюисовских кислотных центров соответственно.

**Методика проведения испытаний.** Гидрирование CO<sub>2</sub> проводили на микропилотной установке (рис. 1) при температуре 340°C, давлении 10 МПа в проточном режиме (GHSV = 2500 ч<sup>-1</sup>) и проточно-циркуляционном режиме (GHSV = 20000 ч<sup>-1</sup>) с рециркуляцией отходящих газов в течение 72 ч.

Перед началом реакции в реакторе проводили восстановительную активацию катализаторов водородом (загрузка катализатора 3 г, фракция катализатора 3–4 мм) со скоростью нагрева 40°C/ч до 100°C; далее со скоростью нагрева 20°C/ч до 380°C, с выдержкой 4 ч при температуре 300, 320, 340, 360°C и выдержкой 2 ч при температуре 380°C. После восстановительной активации в реактор подавали газ с отношением H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 (в об. %: 1.0 N<sub>2</sub>; 0.1 CO; 23.5 CO<sub>2</sub>; 75.4 H<sub>2</sub>) при давлении 10 МПа и рабочего значения температуры (340°C).

В ходе экспериментов непосредственно измеряли следующие технологические параметры: расход входящего и выходящего из реактора синтеза газа (в л/ч), температуру в реакторе (°C), давление в реакторе (МПа). Каждые 4 ч из приемников-сепараторов отбирали жидкие продукты реакции, измеряли объем и массу водного и органического слоев жидкого продукта синтеза. Принятая методика испытаний активности позволяет контролировать стабильность работы катализатора в течение всего периода испытаний. Для предотвращения накопления легких УВ часть газового потока после сепаратора постоянно выводили из циркуляционного контура, а основной газовый поток смешивали с исходным газом и подавали в реактор гидрирования CO<sub>2</sub>.

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики цеолитов ZSM-5\*

| Образец цеолита | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | S <sub>БЭТ</sub> , <sup>1</sup> м <sup>2</sup> /г | S <sub>микро</sub> , <sup>2</sup> м <sup>2</sup> /г | S <sub>мезо + внеш</sub> , <sup>3</sup> м <sup>2</sup> /г | V <sub>пор</sub> , <sup>4</sup> см <sup>3</sup> /г | V <sub>микро</sub> , <sup>5</sup> см <sup>3</sup> /г | V <sub>мезо</sub> , <sup>6</sup> см <sup>3</sup> /г |
|-----------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| ZSM-5(40)       | 40                                               | 304                                               | 170                                                 | 134                                                       | 0.16                                               | 0.10                                                 | 0.06                                                |
| ZSM-5(80)       | 80                                               | 400                                               | 286                                                 | 144                                                       | 0.22                                               | 0.12                                                 | 0.10                                                |
| ZSM-5(300)      | 300                                              | 360                                               | 90                                                  | 270                                                       | 0.20                                               | 0.10                                                 | 0.10                                                |

<sup>1</sup> Общая удельная поверхность, измеренная по методу БЭТ; <sup>2</sup> площадь поверхности микропор; <sup>3</sup> площадь поверхности мезопор + внешняя площадь поверхности; <sup>4</sup> общий объем пор при  $P/P_0 = 0.99$ ; <sup>5</sup> объем микропор; <sup>6</sup> объем мезопор;  $V_{\text{мезопор}} = V_{\text{пор}} - V_{\text{микропор}}$ .

**Анализ продуктов реакции.** Набор продуктов реакции включает газообразную и жидкую (бензиновую) фракцию, реакционную воду. Отходящие из реактора газы, помимо входящих и непрореагировавших компонентов синтез-газа, содержат легкие УВ C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, а также небольшое количество углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>.

Для анализа состава газовой смеси и конденсата используют хроматограф «Кристаллюкс 4000М». Содержание N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в исходном и отходящем газах определяли на колонке (5 м × 2 мм) с активированным углем марки СТК. Содержание метанола и ДМЭ в газе и водной фазе конденсата определяли на колонке Рогарас Q (3 м × 3 мм). Газообразные УВ анализировали на колонке, заполненной Полисорбом-1, модифицированным Carbowax-3000. Смесь жидких УВ анализировали на капиллярной колонке Petrocol DH (100 м × 0.325 мм × 0.5 мкм) в режиме программирования температуры (35–250°C, 2°C/мин). Точность определения – не ниже 5 отн. %.

Конверсию CO<sub>2</sub> (в %) по углероду за проход рассчитывали по уравнению (2):

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1 - M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вых}})} + M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{рецикл}})}}{M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вх}})} + M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{рецикл}})}}, \quad (1)$$

где  $M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вх}})}$  – масса углерода в составе CO<sub>2</sub> во входящем в реактор газе (свежий синтез-газ), г/ч;  $M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вых}})}$  – масса углерода в составе CO<sub>2</sub> в выходящем из реактора газе (отходящий газ);  $M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{рецикл}})}$  – масса углерода в составе CO<sub>2</sub> в газе рецикла.

Выход компонентов  $Y_i$  (в мас. %), где  $i = \text{CO}$ , MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub> рассчитывали по уравнению (3):

$$Y_i = \frac{M_{\text{C}(i)}}{M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вых}})}}, \quad (2)$$

где  $M_{\text{C}(i)}$  — масса (г) углерода в составе CO, MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub>.

Селективность  $S_i$  (мас. %), где  $i = \text{CO}$ , MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub> рассчитывали по уравнению (4):

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i} \times 100, \quad (3)$$

где  $Y_i$  – выходы CO, MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub>.

Селективность по жидким УВ  $S(\text{C}_{5+})$  (мас. %) относительно общего количества УВ рассчитывали по уравнению (5):

$$S(\text{C}_{5+}) = \frac{M_{\text{C}}(\text{C}_{5+})}{M_{\text{C}}(\text{C}_{5+}) + M_{\text{C}}(\text{C}_1\text{--C}_4)} \times 100, \quad (4)$$

где  $M_{\text{C}}(\text{C}_{5+})$  – масса (г) углерода в составе жидких УВ (органическая фаза в конденсате);  $M_{\text{C}}(\text{C}_1\text{--C}_4)$  – масса (г) углерода в составе легких углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>.

Каталитическую активность рассчитывают по результатам трех параллельных измерений с относительной погрешностью не более 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстуальные характеристики цеолитов ZSM-5 определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. В табл. 2 приведены данные по адсорбции азота образцов цеолитов.

Как видно из табл. 2, исходные цеолиты отличаются по текстурным характеристикам. Цео-

**Таблица 3.** Кислотные характеристики цеолитов ZSM-5 с различным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Образец<br>цеолита | Количество десорбированного NH <sub>3</sub> , мкмоль/г |                               |       |                 | Состав КЦ, мкмоль/г |     |         |
|--------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|---------------------|-----|---------|
|                    | средние КЦ (при<br>150–300°C)                          | сильные КЦ<br>(при 320–550°C) | всего | сильные/средние | БКЦ                 | ЛКЦ | БКЦ/ЛКЦ |
| ZSM-5(40)          | 670                                                    | 457                           | 1127  | 0.7             | 190                 | 50  | 4       |
| ZSM-5(80)          | 309                                                    | 322                           | 631   | 1.0             | 160                 | 20  | 8       |
| ZSM-5(300)         | 151                                                    | 75                            | 226   | 0.5             | 90                  | 6   | 15      |

лит ZSM-5(80) обладает наибольшей площадью поверхности по БЭТ (360 м<sup>2</sup>/г) и объемом пор (0.22 см<sup>3</sup>/г), а цеолит ZSM-5(40) – наименьшей площадью поверхности по БЭТ (304 м<sup>2</sup>/г) и объемом пор (0.16 см<sup>3</sup>/г).

Кислотные свойства цеолитов с различным молярным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака (рис. 2) и (табл. 3).

В профилях термопрограммированной десорбции аммиака всех образцов (рис. 2) фиксируются два пика: в низкотемпературном (150–300°C) и в высокотемпературном диапазоне (320–550°C). Эти области термопрограммированной десорбции аммиака ответственны за десорбцию аммиака с кислотных центров различной силы: со средних (I)

кислотных центров (КЦ) аммиак удаляется при низких температурах, а с сильных (II) – при высоких температурах [15].

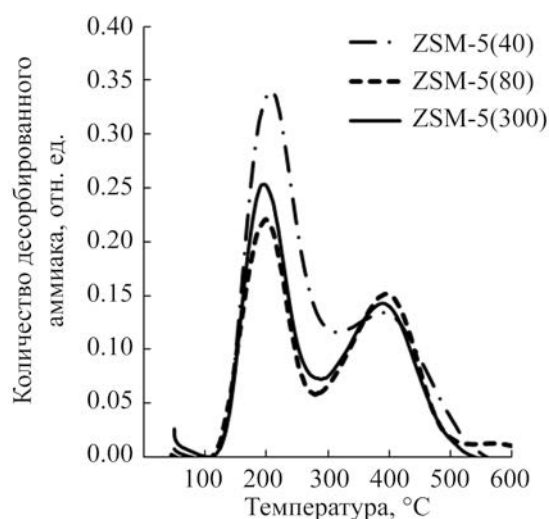
С увеличением молярного отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 40 до 300 общая кислотность катализатора значительно снижается, при этом также уменьшается соотношение сильных и средних кислотных центров (II/I). Наибольшим количеством кислотных центров характеризуется цеолит ZSM-5(40) (1127 мкмоль/г), а наименьшим – цеолит ZSM-5(300) (226 мкмоль/г).

Методом ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина было определено содержание бренstedовских (БКЦ) и люисовских (ЛКЦ) кислотных центров в образцах цеолитов. С увеличением молярного отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит уменьшение количества как БКЦ, так и ЛКЦ.

Таким образом, образец цеолита ZSM-5(40) обладает наибольшей как общей кислотностью, так и концентрацией бренstedовских кислотных центров из образцов, представленных в табл. 3. Кроме того, цеолит ZSM-5(40) в отличие от цеолитов ZSM-5(80, 300) содержит в своем составе сильно-кислотный центр H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, активный в превращении метанола в ДМЭ, и более реакционноспособный в синтезе УВ [6].

Исследование гибридных катализаторов на основе алюмоцинковых и хром-цинковых оксидов и цеолитов ZSM-5 разных производителей в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> в проточных условиях показывает, что молярное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цеолита влияет как на конверсию CO<sub>2</sub>, так и на состав продуктов реакции (табл. 4).

Каталитическая система на основе алюмоцинкового оксида ZnAlO<sub>x</sub> при температуре и давлении, близких к стандартным условиям получения

**Рис. 2.** Профили ТПД-NH<sub>3</sub> цеолитов ZSM-5 с разным молярным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 4.** Гидрирование  $\text{CO}_2$  на комбинированных катализаторах в проточном режиме ( $\text{GHSV} = 2500 \text{ ч}^{-1}$ ). Условия:  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$ ,  $P = 10 \text{ МПа}$ ,  $T = 340^\circ\text{C}$

| Катализатор                        | $X_{\text{CO}_2}, \%$ | Селективность (по C), мас. % |      |              |                          |                 | Групповой углеводородный состав, мас. % |          |         |        |       |
|------------------------------------|-----------------------|------------------------------|------|--------------|--------------------------|-----------------|-----------------------------------------|----------|---------|--------|-------|
|                                    |                       | CO                           | MeOH | $\text{C}_1$ | $\text{C}_2\text{--C}_4$ | $\text{C}_{5+}$ | изоалканы                               | n-алканы | нафтены | алкены | арены |
| $\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(40)}$  | 17                    | 71                           | 15   | 2            | 7                        | 5               | 66                                      | 8        | 2       | 10     | 14    |
| $\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(80)}$  | 32                    | 91                           | 2    | 2            | 3                        | 2               | 73                                      | 8        | 1       | 8      | 10    |
| $\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(300)}$ | 21                    | 84                           | 4    | 3            | 6                        | 3               | 77                                      | 7        | 2       | 9      | 5     |
| $\text{ZnCrO}_x/\text{ZSM-5(40)}$  | 14                    | 70                           | 16   | 4            | 7                        | 3               | 69                                      | 7        | 3       | 9      | 12    |

$\text{C}_{5+}$  углеводородов, в проточном режиме проявляет весьма невысокую активность в гидрировании  $\text{CO}_2$ , основным продуктом является CO (селективность 71–91 мас. %), а на долю целевых  $\text{C}_{5+}$  УВ приходится лишь 2–5 мас. % в зависимости от мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолита. Среди испытанных бифункциональных систем наилучшие результаты по селективности  $\text{C}_{5+}$  УВ показывает система на основе ZSM-5(40), обладающий наибольшей кислотностью и БКЦ. Можно предположить, что образованию  $\text{C}_{5+}$  УВ способствует наличие сильных кислотных БКЦ. Данный цеолит был выбран для дальнейшего исследования.

В случае хромоцинкового оксида  $\text{ZnCrO}_x$  система показывает несколько большую селективность по оксигенатам при меньшей конверсии по  $\text{CO}_2$ . Высокая селективность по метанолу, по-видимому, связана с тем, что оптимальная температура работы хром-цинкового катализатора  $\text{ZnCrO}_x$  находится в области более высоких значений, чем  $\text{ZnAlO}_x$ . Во всех случаях основным продуктом гидрирования  $\text{CO}_2$  является CO, который образуется в результате обратной реакции сдвига водяного газа.

Далее каталитические системы  $\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(40)}$  и  $\text{ZnCrO}_x/\text{ZSM-5(40)}$  исследованы в проточно-циркуляционном режиме, который позволяет улучшить процессы тепло- и массообмена, а небольшое время контакта газовой смеси снижает долю нежелательных вторичных реакций [16].

Как видно из рис. 3, для обеих каталитических систем при проведении реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  в режиме циркуляции повышается конверсия  $\text{CO}_2$ , заметно снижается содержание CO в газовой фазе

и повышается содержание метанола. Рост конверсии  $\text{CO}_2$ , по-видимому, связан с тем, что в результате рециркуляции образующийся CO поступает на вход реактора, смещая химическое равновесие в сторону образования оксигенатов, что приводит к интенсификации процесса гидрирования  $\text{CO}_2$ . Кроме того, проведение реакции в режиме циркуляции приводит к существенному росту содержания  $\text{C}_{5+}$  углеводородов.

В данных условиях метанол не полностью превращается в УВ, поэтому с целью повышения глубины конверсии в каталитическую систему был введен оксид алюминия, в присутствии которого метанол превращается в более реакционноспособный ДМЭ, а для повышения активности катализатора конверсии оксигенатов введен цинк. Для этой цели использован катализатор  $\text{ZnZSM-5(40)}$ , в составе которого помимо цеолита ZSM-5(40) присутствует оксид алюминия (30 мас. %) и цинк (2.5–3.0 мас. %).

Смешение оксида алюминия с цеолитом способствует значительному снижению содержания CO (табл. 5). В случае метанола его содержание повышается на хромоцинковом катализаторе и практически не меняется на алюмоцинковом. В присутствии оксида алюминия в составе катализаторов происходит увеличение доли ДМЭ и  $\text{C}_{5+}$ -углеводородов и перераспределение в групповом составе (в сторону увеличения изо-алканов и, соответственно, снижению доли ароматических УВ).

Таким образом, присутствие оксида алюминия в каталитической системе способствует образованию ДМЭ из метанола [17], тем самым смещая

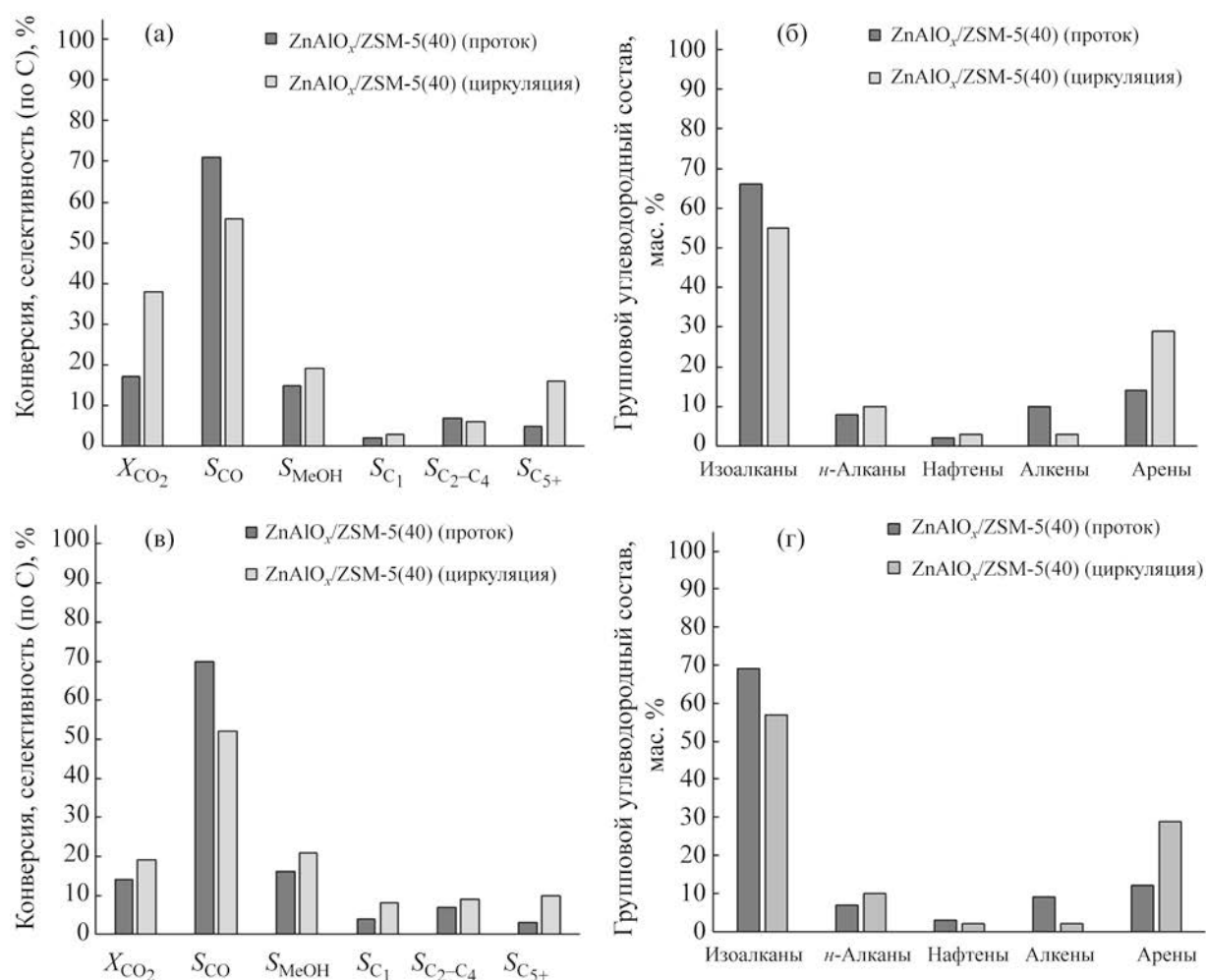


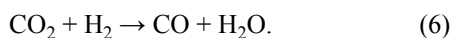
Рис. 3. Гидрирование CO<sub>2</sub> в жидкие углеводороды на ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5(40) (а, б) и ZnCrO<sub>x</sub>/ZSM-5(40) (в, г) катализаторах в проточном и циркуляционном режиме. Условия: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1, P = 10 МПа, T = 340°C.

Таблица 5. Синтез углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на комбинированных бифункциональных катализаторах в проточно-циркуляционном режиме (GHSV = 20 000 ч<sup>-1</sup>). Условия: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1, P = 10 МПа, T = 340°C

| Катализатор                                      | X <sub>CO<sub>2</sub></sub> , % | Селективность (по C), мас. % |            |                |                                |                  | Групповой углеводородный состав, мас. % |          |        |        |       |
|--------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------|----------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------------------|----------|--------|--------|-------|
|                                                  |                                 | CO                           | MeOH (ДМЭ) | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> + | изоалканы                               | n-алканы | нафены | алкены | арены |
| ZnCrO <sub>x</sub> /ZSM-5(40)                    | 19                              | 52                           | 21 (0.3)   | 8              | 9                              | 10               | 57                                      | 10       | 2      | 2      | 29    |
| ZnCrO <sub>x</sub> /ZnZSM-5(40)                  | 17                              | 35                           | 26 (0.7)   | 6              | 10                             | 23               | 51                                      | 6        | 13     | 2      | 28    |
| ZnAlO <sub>x</sub> /ZSM-5(40)                    | 38                              | 56                           | 19 (0.2)   | 3              | 6                              | 16               | 55                                      | 10       | 3      | 3      | 29    |
| ZnAlO <sub>x</sub> /ZnZSM-5(40)                  | 41                              | 48                           | 18 (0.6)   | 4              | 8                              | 22               | 45                                      | 6        | 18     | 2      | 29    |
| M507/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnZSM-5(40) | 86                              | 38                           | 19 (0.5)   | 7              | 8                              | 28               | 49                                      | 7        | 13     | 1      | 30    |

термодинамическое равновесие в сторону синтеза метанола из CO и H<sub>2</sub>. Для подтверждения роли оксида алюминия в повышении селективности по C<sub>5+</sub> углеводородам, проведен эксперимент, в котором в качестве оксидной составляющей используется катализатор синтеза ДМЭ M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В присутствии данной каталитической системы конверсия CO<sub>2</sub> протекает значительно глубже (более чем в два раза) с одновременным ростом селективности по C<sub>5+</sub> углеводородам по сравнению со всеми испытанными образцами, а также снижением селективности по CO по сравнению с алюмоцинковой системой. Снижения доли оксигенатов при этом не происходит, что, по-видимому, связано с присутствием оксида меди и возросшей активностью оксидной составляющей.

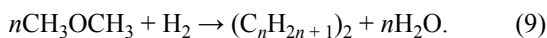
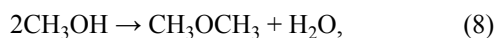
В реакционной зоне из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> протекает обратная реакция сдвига водяного газа (RWGS), в ходе которой образуются CO и вода (уравнение (6)):



Далее CO взаимодействует с водородом, образуя метанол (уравнение (7)):



Метанол превращается в углеводороды через ДМЭ (уравнения (8) и (9)).



В присутствии оксида алюминия ДМЭ может образовываться напрямую из CO и H<sub>2</sub> (уравнение (10)):



### ВЫВОДЫ

Показано, что присутствие сильных БКЦ, особенно сильнокислотного центра H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, способствует образованию жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.

Переход от проточного режима к рециркуляции повышает эффективность конверсии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Возврат непрореагировавшего CO<sub>2</sub> в зону реакции в условиях циркуляционного режима повышает конверсию CO<sub>2</sub> с 17 до 38%, селективность комбинированного катализатора по УВ C<sub>5+</sub> с 5 до 16 мас. %.

Наличие оксида алюминия, способствующего превращению метанола в ДМЭ, и цинка, активно-

го в конверсии оксигенатов в УВ в составе цеолита ZSM-5(40) приводит к увеличению селективности по УВ C<sub>5+</sub> 16 до 22 мас. %.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

### БЛАГОДАРНОСТИ.

Работа выполнена в ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблемой глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Панин Александр Алексеевич, к.х.н., с.н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3445>

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Снатенкова Юлия Михайловна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6221-4034>

З.М. Матиева, к.х.н. в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8076-5844>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, директор института, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garba D.M., Usman M., Khan S., Shehzad F., Galadima A., Ehsan M.F., Ghanem A.S., Humayun M. CO<sub>2</sub> towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 104756. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104756>
2. Jiang X., Nie X., Guo X., Song C., Chen J.G. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis // Chem. Rev. 2020.

- V. 120. P. 7984–8034. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>
3. *Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F.* Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation processes // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 9804–9838. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
  4. *Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В.* Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия.* 2022. Т. 92. № 3. С. 289–327. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030017> [*Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V.* Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. P. 445–474. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>].
  5. *Gao P., Li S., Bu X., Dang S., Liu Z., Wang H., Zhong L., Qiu M., Yang C., Cai J., Wei W., Sun W.* Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst // *Nature Chem.* 2017. V. 9. P. 1019–1024. <https://doi.org/10.1038/nchem.2794>
  6. *Kolesnichenko N.V., Bondarenko G.N., Matieva Z.M., Snatenkova Y.M., Arapova O.V., Maksimov A.L.* Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons on zeolite catalysts: Influence of a base admixture in the zeolite // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. P. 106210. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106210>
  7. *Ni Y., Chen Z., Fu Y., Liu Y., Zhu W., Liu Z.* Selective conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into aromatics // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 3457. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05880-4>
  8. *Ahouari H., Soualah A., Le Valant L.A., Pinard L., Pouilloux Y.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons over bifunctional system Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HZSM-5: Effect of proximity between the acidic and methanol synthesis sites // *C. R. Chim.* 2015. V. 18. № 12. P. 1264–1269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.07.005>
  9. *Zhang J., Zhang M., Chen S., Wang X., Zhou Z., Wu Y., Zhang T., Yang G., Han Y., Tan Y.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into aromatics over a ZnCrO<sub>x</sub>-zeolite composite catalyst // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 973–976. <https://doi.org/10.1039/C8CC09019J>
  10. *Ereña J., Arandes J.M., Garoña R., Gayubo A.G., Bilbao J.* Study of the preparation and composition of the metallic function for the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to gasoline over bifunctional catalysts // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 2003. V. 78. P. 161–166. <https://doi.org/10.1002/jctb.720>
  11. *Колесниченко Н.В., Букина З.М., Кутаев Л.Е., Курумов С.А., Пересыпкина Е.Г., Хаджиев С.Н.* Влияние спектральных и текстурных характеристик, кислотности цеолита MFI на активность катализаторов превращения диметилового эфира в углеводороды // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 6. С. 590–597. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060101> [*Kolesnichenko N.V., Bukina Z.M., Kurumov S.A., Peresyapkina E.G., Khadzhiev S.N., Kitaev L.E.* Influence of spectral and textural characteristics and acidity of MFI zeolite on activity of catalysts for dimethyl ether conversion to hydrocarbons // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 59. № 9. P. 812–818. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090103>].
  12. *To A., Arellano-Trevino M., Nash C., Ruddy D.* Direct synthesis of branched hydrocarbons from CO<sub>2</sub> over composite catalysts in a single reactor // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2022. V. 66. P. 102261. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102261>
  13. *Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M., Panin A.A., Maximov A.L.* Direct synthesis of liquid hydrocarbons from CO<sub>2</sub> over CuZnAl/Zn-HZSM-5 combined catalyst in a single reactor // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2023. V. 147. P. 104929. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104929>
  14. *Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В.* Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе Мегамакс 507/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Катализ в промышленности.* 2017. Т. 17 № 6. С. 442–449. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-442-449> [*Kipnis M.A., Samokhin P.V., Belostotskii I.A., Turkova T.V.* Synthesis of dimethyl ether from synthesis gas in the presence of a Megamax 507/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Catalysis in Industry.* 2018. V. 10. № 2. P. 97–104. <https://doi.org/10.1134/S2070050418020095>].
  15. *Lónyi F., Valyon J.* On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite // *Microporous Mesoporous Mater.* 2001. V. 47. P. 293–301. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00389-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00389-4)
  16. *Lebarbier V.M., Dagle R.A., Kovarik L., Lizarazo-Adarme J.A., King D.L., Palo D.R.* Synthesis of methanol and dimethyl ether from syngas over Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. P. 2116–2127. <https://doi.org/10.1039/C2CY20315D>
  17. *Catizzzone E., Bonura G., Migliori M., Frusteri F., Giordano G.* CO<sub>2</sub> recycling to dimethyl ether: State-of-the-art and perspectives // *Molecules.* 2018. V. 23. № 1. P. 31–58. <https://doi.org/10.3390/molecules23010031>

## КОМПЛЕКСЫ Ti(+4) С ДИОЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ OSSO-ТИПА – КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. В. А. Тускаев<sup>1,2,\*</sup>, С. Ч. Гагиева<sup>1,2,\*</sup>, К. Ф. Магомедов<sup>1</sup>, М. Д. Евсеева<sup>1</sup>,  
Е. Г. Кононова<sup>2</sup>, Д. А. Давыдов<sup>1</sup>, И. В. Каранди<sup>2</sup>, В. С. Богданов<sup>2</sup>, Б. М. Булычев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119334 Россия

<sup>3</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, Россия

<sup>4</sup> ФИЦ Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991, Россия

\*E-mail: sgagieva@yandex.ru

Поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

После доработки 5 декабря 2023 г.

Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

Синтезированы новые комплексы титана(+4) с лигандами OSSO-типа. Показано, что все синтезированные соединения в присутствии Al/Mg-активаторов  $\{Et_2AlCl/Bu_2Mg\}$  и  $\{Et_3Al_2Cl_3/Bu_2Mg\}$  катализируют реакцию полимеризации этилена ( $2554 \text{ кг}_{PE}/(\text{моль}[M] \cdot \text{ч} \cdot \text{атм.})$ ) с образованием сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с молекулярной массой до  $7.6 \times 10^6$  Да. Полученные образцы СВМПЭ характеризуются высокими значениями температуры плавления (до  $143^\circ\text{C}$ ) и степени кристалличности (до 84%). Показано, что полимеры можно перерабатывать безрастворным методом в высокопрочные и высокомодульные ориентированные пленочные нити (разрывное напряжение до 2.2 ГПа, модуль упругости – до 127.7 ГПа). Показано, что синтезированные соединения являются эффективными пре-катализаторами синтеза этилен-пропиленовых сополимеров (значение каталитической активности – до  $408 \text{ кг}_{\text{сополимер}}/(\text{моль}[M] \cdot \text{ч} \cdot \text{атм.})$  с высоким внедрением пропилена в состав сополимера (до 37%).

**Ключевые слова:** комплексы титана(+4), органические лиганды, катализ, полимеризация, олефины, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, сополимеры

**DOI:** 10.31857/S0028242123060096, **EDN:** RTRYXQ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и этилен-пропиленовые сополимеры – перспективные материалы, которые благодаря своим уникальным свойствам находят применение в различных отраслях промышленности [1–4]. К сожалению, имеется ряд причин, сдерживающих их производство и более широкое применение. Основная из них заключается в сложности переработки СВМПЭ в конкретное изделие. Большая молекулярная масса полимера и наличие трехмерной сетки зацеплений макромолекул приводит к очень высокой вязкости его расплава, что существенно затрудняет возможность использования традиционных для технологии полимеров методов переработки – экструзии, горячего прессования и т.п.

В настоящее время усилия специалистов, занимающихся синтезом полиолефинов, направлены на разработку методов получения непереплетенного СВМПЭ, который можно перерабатывать безрастворным методом в высокопрочные высокомодульные материалы. Экономические преимущества такого метода, по сравнению с известным методом гель-формования, очевидны. Поставленная задача может быть решена либо изменением технологических параметров проведения процесса полимеризации (снижение концентрации катализатора, температуры процесса и давления мономера), либо разработкой специфических для этого процесса каталитических систем [5–7]. Например, на основе пост-металлоценовых пре-катализаторов, от-

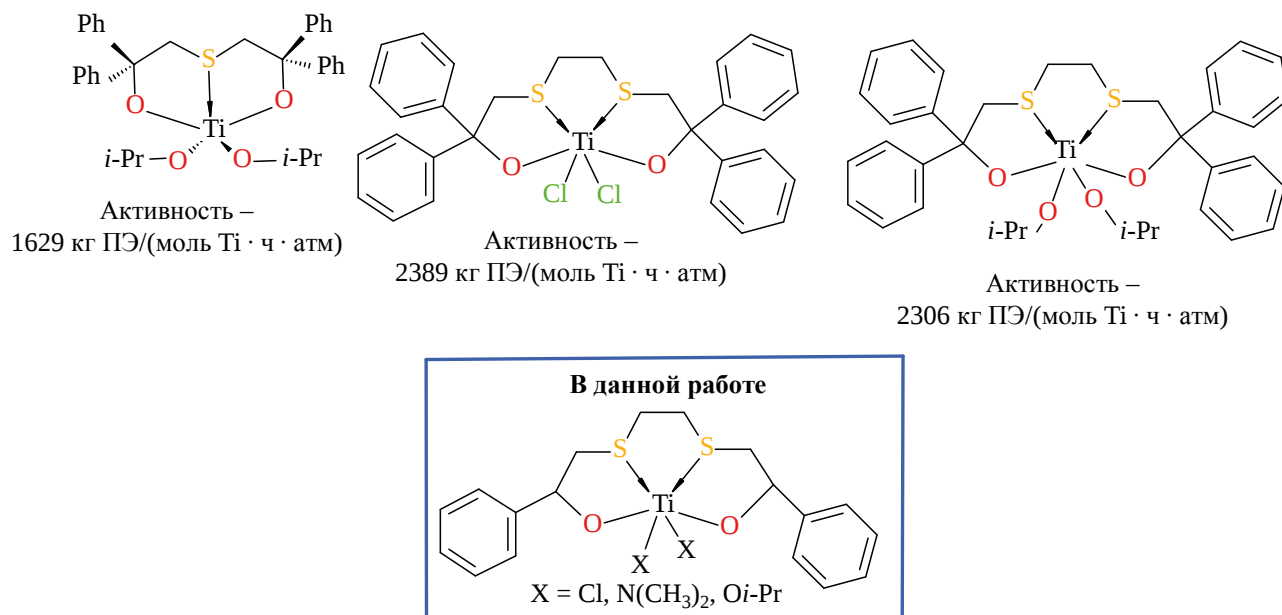


Рис. 1. Примеры комплексов титана(+4) с лигандами OSSO-типа, активных в полимеризации олефинов.

личающихся от металлоценовых и классических пре-катализаторов Циглера–Натты бесконечной вариабельностью их каталитических свойств в реакциях со-, олиго- и полимеризации олефиновых углеводородов.

Анализируя данные по современному состоянию исследований таких пре-катализаторов, приведенных в обзорах [8–11], можно отметить, что наиболее часто для реализации этой задачи используют комплексы металлов четвертой группы с хелатирующими лигандами ON-типа. Однако, наличие у этого лиганда реакционноспособного иминного фрагмента  $-C=N-$ , легко вступающего во взаимодействие с большими избытками алюминийорганических активаторов, существенно влияет на кинетику процесса полимеризации, что указывает на изменение состава и структуры активного центра вплоть до его быстрой и полной дезактивации. Очевидный путь устранения этого недостатка – использование лигандов, более устойчивых к вторичным реакциям, например лигандов диольного типа.

Ранее [12, 13] нами было показано, что координационные соединения титана(+4) с лигандами OSO- и OSSO-типов (рис. 1) (в присутствии двухкомпонентного сокатализатора  $\{Et_2AlCl + Bu_2Mg\}$ ) проявляют каталитическую активность до 1630 кг ПЭ/моль Ti/ч с образованием СВМПЭ,

молекулярная масса (ММ) которых достигает 10–11 млн Да. Эти же системы в сополимеризации этилена с пропиленом приводят к образованию сополимеров, содержащих до 43 мол. % пропиленовых звеньев.

Регулирование стерической нагрузки атома кислорода в бензильном положении может отразиться на свойствах сополимера, поскольку более объемный сомономер (в данном случае пропилен) будет испытывать трудности доступа к каталитическому центру.

Цель данной работы – получение комплексов титана(+4) с более простым и более доступным лигандом OSSO-типа, исследование их каталитической активности в составе систем с бинарными магний-алюминиевыми активаторами и изучение физико-механических свойств получаемых полимеров. Изучена возможность полученных нами комплексов титана(+4) синтезировать СВМПЭ и показана возможность его переработки в высокопрочные высокомодульные ориентированные пленочные нити.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с соединениями, неустойчивыми на воздухе, проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка. Аргон

дополнительно очищали с использованием колонок Super Clean™. Использовали: 1,2-этандитиол; боргидрид натрия;  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  (в виде 1 М раствора в смеси гексанов);  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  (в виде 1 М раствора в гептане);  $\text{Bu}_2\text{Mg}$  – 1 М раствор в гексане (все вещества фирмы «Sigma-Aldrich», США).

В качестве растворителей использовали толуол и *n*-гептан (ос.ч., фирма Компонент реактив, Россия), которые дополнительно очищали перегонкой над Na/бензофенонкетилем.

Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Bruker Avance-300» и «Bruker Avance-400» (Германия). Химические сдвиги приведены в м.д. и даны относительно сдвига ТМС, принимаемого за ноль, с использованием сигнала от растворителя  $\text{CDCl}_3$ .

Элементный анализ проводили на приборах «Carlo Erba-1106» и «Carlo Erba-1108» в микроаналитической лаборатории в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

Масс-спектры регистрировали на квадрупольном масс-спектрометре FINNIGAN MAT INCOS 50 (США); условия – прямой ввод, электронный удар, энергия ионизации 70 эВ.

Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-ол) (**1**) был осуществлен по методике [14].

#### Синтез комплексов титана

*Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-олят)титан(+4)дихлорид (2).* В пробирку Шленка поместили 0.23 г (0.10 ммоль)  $\text{TiCl}_2(\text{O}-i\text{Pr})_2$  и 5 мл толуола. К раствору по каплям добавили раствор 0.33 г (0.10 ммоль) соединения **1** в 10 мл толуола. Полученный раствор бежевого цвета перемешивали 12 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме, растворили в 5 мл гептана и 5 мл толуола, охладили до  $-25^\circ\text{C}$  и оставили на 48 ч до выпадения осадка. Образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0.32 г (71%). Найдено (%): С 47.88; Н 4.44; S 14.17; Cl 15.67; Ti 10.58. Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$  (449.98) вычислено (%): С 47.91; Н 4.47; S 14.21; Cl 15.71; Ti 10.61. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.56–7.34 (м, 10H, Ph); 4.98–4.85 (м, 2H, CH); 3.22–3.18 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.99–2.87 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 140.98; 129.25; 129.15; 128.93; 128.87; 128.77; 75.89; 33.99; 27.60; 25.58.

*Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-олят)титан(+4)бис(диметиламина) (3).* В пробирку Шленка поместили 0.22 г (0.10 ммоль)  $\text{Ti}(\text{NCH}_3)_2$  и 5 мл толуола и охладили раствор до  $-15^\circ\text{C}$ . К раствору по каплям добавили раствор 0.33 г (0.10 ммоль) соединения **1** в 5 мл толуола. Полученный раствор желтого цвета перемешивали 6 ч и оставили при  $-15^\circ\text{C}$  на 24 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме, растворили в 5 мл гептана и 2 мл толуола, охладили смесь до  $-25^\circ\text{C}$ ; выпавший мелкодисперсный осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0.32 г (71%). Найдено (%): С 56.38; Н 6.85; N 5.96; S 13.64; Ti 10.17. Для  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$  (468.50) вычислено (%): С, 56.40; Н, 6.88; N, 5.98; S, 13.69; Ti, 10.22.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.31–7.18 (м, 10H, Ph); 4.73–4.68 (м, 2H, CH); 2.95–2.85 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.70–2.62 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.56 (с, 12H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 138.54; 128.07; 127.95; 127.18; 70.01; 43.66; 36.83; 29.74.

*Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-олят)титан(+4)диизопропоксида (4).* В пробирку Шленка добавили 0.28 г  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$  (0.10 ммоль) добавили 2 мл толуола. К полученному раствору небольшими порциями добавили раствор 0.33 г (0.10 ммоль) соединения **1** в 10 мл толуола. Полученный раствор перемешивали 12 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме, растворили в 5 мл гептана и 5 мл толуола, охладили смесь до  $-25^\circ\text{C}$  и оставили на 48 ч до выпадения осадка. Образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0.32 г (71%). Найдено (%): С 57.78; Н 6.85; S 12.84; Ti 9.55. Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$  (498.14) вычислено (%): С 57.82; Н 6.87; S 12.86; Ti 9.60.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.56–7.34 (м, 10H, Ph); 4.98–4.85 (м, 2H, CH); 4.25 (м, 2H, CH); 3.44–3.38 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.90–2.82 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.25 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.20 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 140.22; 135.55; 134.98; 134.91; 134.80; 133.95; 77.25; 70.38; 40.09; 32.74; 22.97.

#### Полимеризация этилена

Процесс проводили в реакторе объемом 450 мл (Parr Instrument Co.), оборудованном магнитной мешалкой и входами для загрузки компонентов

каталитических систем и этилена при общем давлении паров этилена и толуола 1.7 атм. В реактор загружали 100 мл толуола и необходимое количество сокатализатора и реакционную смесь насыщали этиленом. Полимеризацию начинали введением раствора пре-катализатора в толуоле. Во время полимеризации давление этилена поддерживали постоянным. Полимеризацию останавливали добавлением в реактор 20 мл изопропанола. Полимер отфильтровывали, промывали смесью изопропанола и 10% HCl и сушили в вакууме при 70° С до достижения постоянного веса.

Средневязкостные молекулярные массы образцов СВМПЭ определяли вискозиметрическим методом по формуле  $M_w = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.37}$ ; методика приведена в монографии [15]. ДСК-измерения проводили на калориметре DSC-822e (Mettler-Toledo, Швейцария) при втором плавлении образцов; скорость нагрева составляла 10°С/мин. Степень кристалличности ( $\chi$ ) определяли по данным ДСК по формуле  $\chi = \Delta H_m / 288 \times 100\%$ , где  $\Delta H_m$  – энтальпия плавления образца, 288 Дж/г – значение  $\Delta H_{100\%}$  – энтальпии плавления полностью кристаллического полиэтилена.

Анализ сополимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при 135°С на хроматографе Waters GPCV-2000 (США), оснащенный двумя колонками (PLgel, 5 мкм и Mixed-C, 3007.5 мм) и рефрактометром. В качестве растворителя использовали 1,2,4-трихлорбензол; скорость элюирования составляла 1 мл/мин.

Высокопрочные и высокомодульные пленочные нити получены и исследованы в соответствии с работами [16–19].

### Сополимеризация этилена и пропилена

Процесс проводили в реакторе из нержавеющей стали емкостью 300 мл, оборудованном механической мешалкой и стальной капельной воронкой с выравнивателем давления. Перед началом полимеризации реактор нагревали до 110°С в вакууме в течение 1 ч и снова заполняли аргоном. Необходимое количество раствора ди-*n*-бутилмагния вводили в реактор с помощью шприца. В предварительно охлажденный до 0°С реактор конденсировали необходимое количество пропилена с использованием расходомера. Затем в реактор подавали этилен

до общего давления 7 атм состав смеси  $C_2/C_3 = 60 : 40$ . Реакцию начинали введением раствора катализатора и алюминийорганического активатора в толуоле из капельной воронки. Во время процесса полимеризации этилен непрерывно подавали в реактор для поддержания постоянного давления. По прошествии заданного времени подача этилена прекращалась и давление газа сбрасывалось. В реактор вводили смесь изопропанола и 10% соляной кислоты; осажденные полимеры фильтровали, многократно промывали водой и спиртом и сушили на воздухе в течение 6–24 ч, а затем в вакуумном сушильном шкафу при температуре ниже 70°С в течение 6 ч до постоянной массы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе в синтезах комплексов Ti(+4) в качестве стабилизирующего лиганда использован слабо экранированный диольный лиганд OSSO-типа – соединение **1**. Комплексы титана **2–4** синтезированы прямым взаимодействием лиганда с  $TiCl_2(OiPr)_2$ ,  $Ti(N(CH_3)_2)_4$  и  $Ti(OiPr)_4$  в толуоле (рис. 2). Состав и строение комплексов установлено методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. В  $^1H$  ЯМР спектре комплексов **2–4**, помимо сигналов протонов лиганда, наблюдаются сигналы, отнесенные к двум диметиламино- (для соединения **2**) или *изо*-пропоксидным группам (для соединения **3**).

В ИК-спектрах синтезированных координационных соединений комплексов наблюдаются полосы поглощения при 674  $cm^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связи сера–титан, а также при 750  $cm^{-1}$ , относящиеся к связи кислород–титан.

Каталитические свойства всех синтезированных комплексов в составе систем с алюминий- и магнийорганическими соединениями были изучены в реакциях полимеризации этилена в СВМПЭ (табл. 1) и сополимеризации этилена с пропиленом.

Эти исследования показали, что все комплексы успешно активируются бинарными смесями  $3Et_2AlCl + Bu_2Mg$  и  $Et_3Al_2Cl_3 + Bu_2Mg$  и практически все системы проявляют достаточно высокую активность в реакции полимеризации этилена, причем более высокую, чем было найдено для пре-катализаторов с OSO- и OSSO-типа с четырьмя фенильными группами [12, 13]. Наиболее значимые

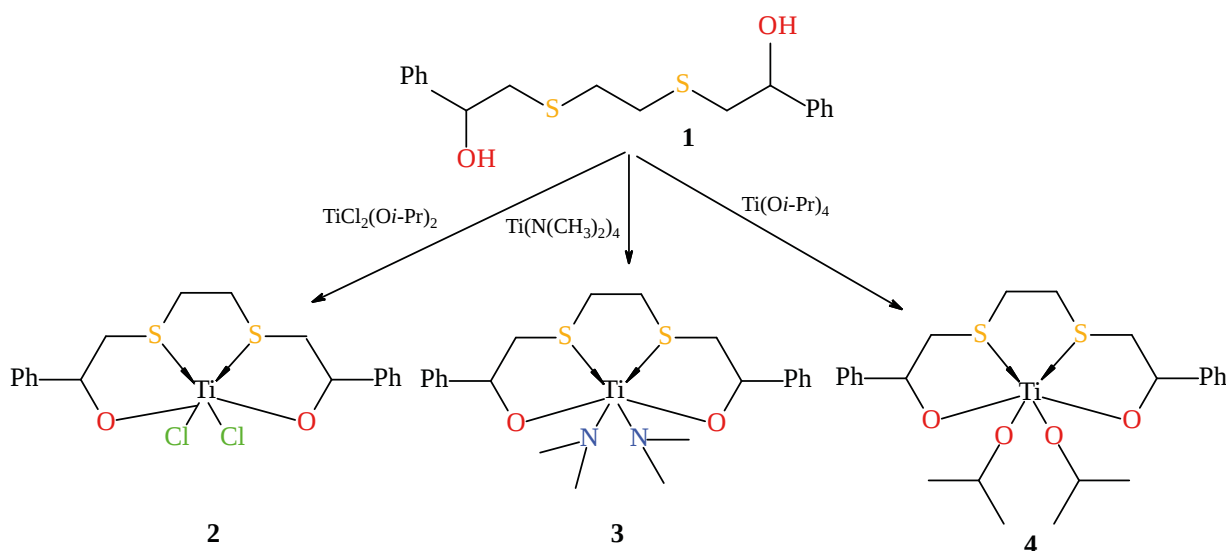


Рис. 2. Схема синтеза комплексов титана 2–4.

результаты, полученные при этом исследовании, приведены в табл. 1 и графически на рис. 3.

Из табл. 1 и рис. 3 видно, что в зависимости от природы уходящей при алкилировании металла группы (Cl, OiPr, NR<sub>2</sub>) значения каталитической активности значительно изменяются. Так, лучшие результаты по активности были получены для титанового комплекса 4 при его активации смесью Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/Bu<sub>2</sub>Mg – 2554 кг ПЭ · моль(Ti)<sup>-1</sup> · ч<sup>-1</sup>. Близкие к ним значения получены и для каталитических систем на основе комплекса 2. В то же

время для комплекса 3 с диметилиминными уходящими лигандами наблюдаются более низкие значения каталитической активности – 686 кг ПЭ · моль(Ti)<sup>-1</sup> · ч<sup>-1</sup> (активация Et<sub>2</sub>AlCl/Bu<sub>2</sub>Mg) и 1977 кг ПЭ · моль(Ti)<sup>-1</sup> · ч<sup>-1</sup> (Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/Bu<sub>2</sub>Mg).

Следует также отметить, что значения ММ полученных полимеров стабильно более высоки при полимеризации на системах, активированных смесями Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/Bu<sub>2</sub>Mg.

Природа алюминийорганической компоненты активатора оказывает существенное влияние на ве-

Таблица 1. Каталитическая активность систем на основе комплексов 2–4 в реакции синтеза СВМПЭ<sup>а</sup>

| № опыта | Комплекс | Активатор и соотношение компонентов, моль/моль <sup>б</sup>         | Активность, кг ПЭ/моль Ti · ч · атм | T <sub>пл</sub> , °C | χ, % <sup>в,г</sup> | M <sub>v</sub> × 10 <sup>6</sup> , Да <sup>д</sup> |
|---------|----------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------------------------------|
| 1       | 2        | Et <sub>2</sub> AlCl/Bu <sub>2</sub> Mg                             | 2377                                | 139/135              | 78/66               | 3.7                                                |
| 2       | 2        | Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /Bu <sub>2</sub> Mg | 2211                                | 141/138              | 82/75               | 6.9                                                |
| 3       | 3        | Et <sub>2</sub> AlCl/Bu <sub>2</sub> Mg                             | 686                                 | 140/137              | 71/56               | 2.8                                                |
| 4       | 3        | Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /Bu <sub>2</sub> Mg | 1977                                | 141/136              | 84/70               | 4.5                                                |
| 5       | 4        | Et <sub>2</sub> AlCl/Bu <sub>2</sub> Mg                             | 2223                                | 141/135              | 74/67               | 4.2                                                |
| 6       | 4        | Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /Bu <sub>2</sub> Mg | 2554                                | 143/139              | 82/75               | 7.6                                                |

<sup>а</sup> Полимеризацию проводили в 100 мл толуола; количество катализатора 5 × 10<sup>-6</sup> моль, давление этилена – 0.7 изб. атм., время – 30 мин.

<sup>б</sup> Молярное отношение [Al]/[Mg]/[Ti] = 300 : 100 : 1.

<sup>в</sup> Определено по данным ДСК; первое/второе плавление.

<sup>г</sup> Степень кристалличности определяли по данным ДСК: χ = ΔH<sub>м</sub>/288 × 100%, где ΔH<sub>м</sub> – энтальпия плавления образцов; 288 Дж/г – энтальпия плавления полностью кристаллического полиэтилена.

<sup>д</sup> Средневязкостное значение молекулярной массы.

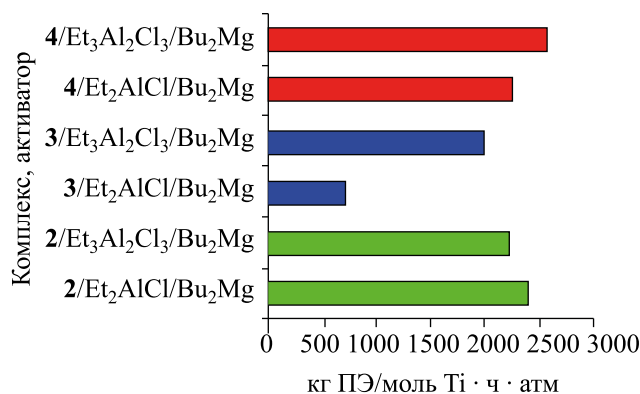
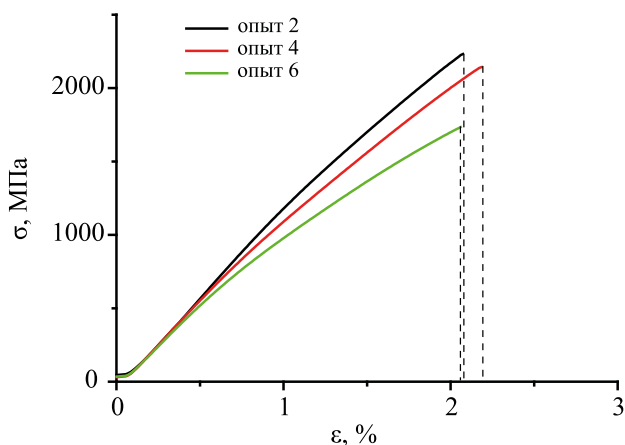


Рис. 3. Каталитическая активность комплексов 2–4.

Рис. 4. Кривые деформации пленочных нитей СВМПЭ. Полимеры получены в опытах 2, 4, 6 (табл. 1) с  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$ ;  $\varepsilon$  — относительное удлинение;  $\sigma$  — напряжение.

личины ММ образующегося полиэтилена (табл. 1). Этилалюминий сесквихлорид ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ), обладающий большей льюисовой кислотностью по сравнению диэтилалюминийхлоридом ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), способствует образованию высокомолекулярных полимеров. В большинстве случаев при повышении ММ происходит, как и в нашем случае, повышение температуры плавления (сравните опыты 1, 3, 5 с опытами 2, 4, 6; табл. 1). Похожая закономерность наблюдалась нами и ранее, при изучении комплексов титана с диольными и фенолоспиртовыми лигандами [20–23].

#### Получение высокопрочных высокомодульных пленочных нитей безрастворным способом

Переработку реакторных порошков СВМПЭ в

высокомодульные ориентированные пленочные нити осуществляли путем изготовления монолитных образцов под давлением и сдвиговой деформацией при температуре ниже температуры плавления полимера с последующей одноосной вытяжкой [24]. Критериями качества полученных ориентированных пленочных нитей были: однородность по ширине и однородность массы образцов в пределах одной кратности и одинаковой длины пленочные нити. К сожалению, не все спрессованные образцы оказались пригодными для ориентационного волочения. В табл. 2 приведены данные по механическим свойствам пленочных нитей, которые определяли согласно стандарта, приведенного в [25], полученных из порошков СВМПЭ, синтезированных на каталитических системах на основе

**Таблица 2.** Механические свойства пленочных нитей, полученных из порошков СВМПЭ, синтезированных на каталитических системах с комплексами 2–4 (опыты 2, 4 и 6 табл. 1)

| № опыта <sup>а</sup> | Прекаatalизатор | $M_v$ ( $10^6$ Да) | $E^b$ , ГПа     | $\sigma_b^b$ , ГПа | $\varepsilon_b^r$ , % |
|----------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|
| 2                    | 2               | 6.9                | $119.6 \pm 0.3$ | $2.1 \pm 0.2$      | $2.19 \pm 0.2$        |
| 4                    | 3               | 4.5                | $112.9 \pm 0.2$ | $1.7 \pm 0.2$      | $2.06 \pm 0.1$        |
| 6                    | 4               | 7.6                | $127.7 \pm 0.8$ | $2.2 \pm 0.1$      | $2.07 \pm 0.2$        |

<sup>а</sup> Нумерация опытов соответствует нумерации, приведенной в табл. 1.

<sup>б</sup>  $E$  — модуль упругости;

<sup>в</sup>  $\sigma_b$  — разрывное напряжение;

<sup>г</sup>  $\varepsilon_b$  — разрывное удлинение.

**Таблица 3.** Каталитическая активность комплексов **2–4** в реакции сополимеризации этилена с пропиленом. Условия опыта: температура – 0°C, количество катализатора  $1 \times 10^{-5}$  моль; состав смеси  $C_2 : C_3 = 60 : 40$  при 7 атм, время проведения реакции – 30 мин

| № опыта | Комплекс | Активатор и соотношение компонентов, моль/моль                               | $A, \text{кг сополимер} / [\text{Ti}] \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ | Содержание пропилена, % | $M_w/M_n^a$                   | $T_{пл}^b, ^\circ\text{C}$ | $\chi, \%^c$ |
|---------|----------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------|
| 1       | 2        | Et <sub>2</sub> AlCl/Bu <sub>2</sub> Mg; 300/100                             | 579                                                                    | 28                      | $2.3 \times 10^{-5}$ ,<br>4.6 | 128/118                    | 14.3/17.5    |
| 2       | 2        | Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /Bu <sub>2</sub> Mg; 300/100 | 547                                                                    | 19                      | $3.8 \times 10^{-5}$ ,<br>6.4 | 132/126                    | 31.8/25.1    |
| 3       | 3        | Et <sub>2</sub> AlCl/Bu <sub>2</sub> Mg; 300/100                             | 350                                                                    | 25                      | $1.9 \times 10^{-5}$ ,<br>3.8 | 120/103                    | 1.0/3.6      |
| 4       | 3        | Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /Bu <sub>2</sub> Mg; 300/100 | 298                                                                    | 20                      | $2.7 \times 10^{-5}$ ,<br>8.9 | 123/119                    | 5.9/7.4      |
| 5       | 4        | Et <sub>2</sub> AlCl/Bu <sub>2</sub> Mg; 300/100                             | 426                                                                    | 37                      | $4.5 \times 10^{-5}$ ,<br>3.2 | 122/118                    | 14.6/19.7    |
| 6       | 4        | Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> /Bu <sub>2</sub> Mg; 300/100 | 408                                                                    | 28                      | $5.6 \times 10^{-5}$ ,<br>6.9 | 125/117                    | 25.1/31.8    |

<sup>a</sup> Определено методом ГПХ;  $M_w/M_n$  – молекулярное-массовое распределение (ММР) сополимеров;

<sup>b</sup> Приведены температуры плавления, определены методом ДСК, первое/второе плавление;

<sup>c</sup> Степень кристалличности, определенная по данным ДСК,  $\chi = (\Delta H_m/298) \times 100$ , где  $\Delta H_m = 293.0$  Дж/г – значение энтальпии плавления для сополимера этилена с пропиленом.

комплексов **2–4**.

Как видно из рис. 4, для пленочных нитей, полученных в опытах 2, 4, 6, характерен одноступенчатый разрыв, свидетельствующий об однородности образцов, а близкие значения разрывных удлинений и модуля упругости с одной и той же кратностью ориентационной вытяжки подтверждают высокое качество насцентного реакторного порошка СВМПЭ.

Как видно из рис. 4, для нитей, полученных в опытах 2, 4, 6, характерен одноступенчатый разрыв, свидетельствующий об однородности образцов, а близкие значения разрывных удлинений и модуля упругости с одной и той же кратностью ориентационной вытяжки подтверждают высокое качество насцентного реакторного порошка СВМПЭ. При этом для образца, полученного на системе с участием комплекса 2, достигается зна-

чение модуля упругости 125 ГПа при разрывной прочности 2.30 ГПа (табл. 2). Механические характеристики полученных ориентированных пленочных нитей в данной работе с использованием синтезированных комплексов титана(+4) не уступают полученным с помощью известных в литературе каталитических систем [26] (эксперименты проводились в тех же условиях). Для сравнения, значение модуля для коммерчески доступного ориентированного СВМПЭ волокно, полученное методом гелепрядения, составляет 113 ГПа [27].

### Сополимеризация этилена с пропиленом

Реакция сополимеризации этилена с пропиленом была проведена в массе пропилена, при 0°C в присутствии бинарных активаторов Et<sub>2</sub>AlCl/Bu<sub>2</sub>Mg или Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/Bu<sub>2</sub>Mg. Результаты исследования приведены в табл. 3.

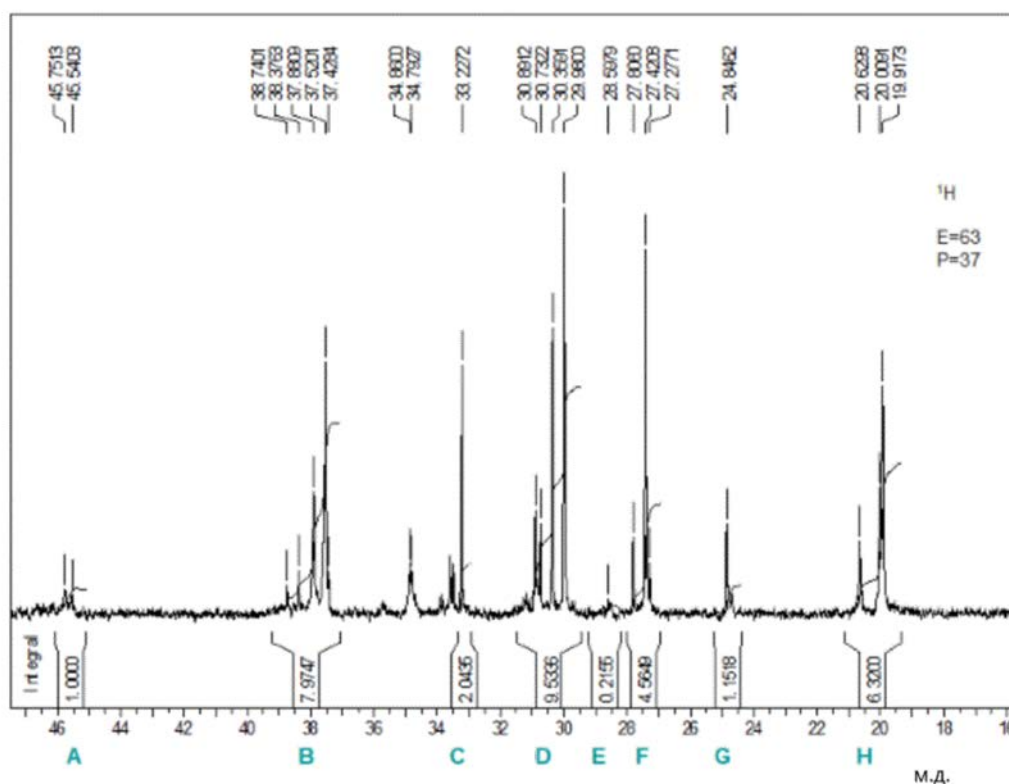


Рис. 5.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр сополимера этилена с пропиленом, опыт 5, табл. 3). Расчет степени включения пропилена в образцах рассчитывался путем соотношения площадей сигналов из спектров ЯМР.

В зависимости от типа активатора  $\{\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$  или  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}\}$  и природы уходящей группы в исходном комплексе ( $\text{Cl}$ ,  $\text{OiPr}$ ,  $\text{NR}_2$ ) происходит образование сополимера с содержанием пропилена от 19 до 37%. При этом степень включения пропилена, также как и активность системы, на всех комплексах выше при использовании в качестве сокатализатора  $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$  (табл. 3). Природа алюминийорганической компоненты активатора оказывает гораздо более выраженное влияние на величины молекулярных масс образующихся сополимеров. Этилалюминий сесквихлорид ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ), обладающий большей льюисовской кислотностью по сравнению с диэтилалюминийхлоридом ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ), способствует образованию высокомолекулярных полимеров. В большинстве случаев при повышении молекулярных масс сополимеров происходит, как и в нашем случае, повышение температуры плавления (сравните опыты 1, 3, 5 с опытами 2, 4, 6, табл. 3). Похожая законо-

мерность наблюдалась нами и ранее, при изучении комплексов титана с диольными и фенолоспиртовыми лигандами [23].

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР одного из образцов полученного в работе сополимера этилена с пропиленом приведен на рис. 5.

Таким образом, простейшие пост-металлоценовые системы – комплексы титана(+4) с лигандами OSSO-типа при правильном подборе активатора способны формировать эффективные каталитические системы для синтеза СВМПЭ и полиолефиновых эластомеров. Показано, что в зависимости от природы уходящей при алкилировании металла группы ( $\text{Cl}$ ,  $\text{OiPr}$ ,  $\text{NR}_2$ ) значения каталитической активности значительно изменяются. При активации комплекса с изопропильными группами смесью  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$  каталитическая активность составляет  $2554 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . В то же время для комплекса с диметилиминными-

ми уходящими лигандами наблюдаются более низкие значения каталитической активности –  $686 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (активация  $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$ ) и  $1977 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  ( $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$ ).

Для пленочных нитей, полученных из насцентного порошка, синтезированного на данных каталитических системах, характерен одноступенчатый разрыв, свидетельствующий об однородности образцов, а близкие значения разрывных удлинений и модуля упругости с одной и той же кратностью ориентационной вытяжки подтверждают высокое качество насцентного реакторного порошка СВМПЭ (значение модуля упругости достигает 125 ГПа при разрывной прочности 2.2 ГПа). Механические характеристики полученных ориентированных волокон в данной работе с использованием синтезированных комплексов титана(+4) не уступают полученным с помощью известных в литературе каталитических систем [21].

Показано, что наиболее высокая производительность в реакции синтеза СВМПЭ и этилен-пропиленовых сополимеров и большая степень внедрения пропилена (до 37%) в них наблюдается у пре-катализатора, содержащего у атома титана, наряду с молекулой лиганда, изопропильные группы и в существенной степени определяются составами магний-алюминиевых активаторов. Так, замена  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  на  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  в составе Al/Mg активатора при сохранении мольного соотношения Al : Mg является эффективным способом регулирования ММ получаемого СВМПЭ.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тускаев Владислав Алиханович, к.фарм.н., в.н.с., IResearcherID (IRID): 1589220, Scopus Author ID: 6507196137, ORCID: 0000-0001-7182-462X

Гагиева Светлана Черменовна, к.х.н., в.н.с., ORCID: 0000-0003-4654-9974, Scopus Author ID: 6603037214, ResearcherID: V-5306-2019

Магомедов Касим Франкельевич, инженер, Scopus Author ID: 57204183045, ResearcherID: AAS-8607-2020, ORCID: 0000-0002-9847-4268

Евсеева Мария Дмитриевна, инженер, ORCID: 0000-0001-6478-704X

Кононова Елена Германовна, к.х.н., с.н.с., ResearcherID (IRID): 49924363, Scopus Author ID: 7003420563

Давыдов Дмитрий Андреевич, студент

Каранди Ирина Васильевна, к.х.н., н.с., ResearcherID (IRID): 50461478, Scopus Author ID: 7801459912

Богданов Вячеслав Сергеевич, к.х.н., н.с., ResearcherID (IRID): 48810157, Scopus Author ID: 26634813100

Булычев Борис Михайлович, д.х.н., проф., г.н.с., ResearcherID (IRID): 1425161, ORCID: 0000-0003-3999-3137

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00308). Исследования сополимеров методом ЯМР-спектроскопии выполнены в рамках государственного задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности» № АААА-А21-121011590086-0. Исследования методом ДСК и РСА проведены на оборудовании ЦИСМ ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 075-00697-22-00). Исследование каталитической активности алкоксидов титана на модельной реакции полимеризации этилена и изучение свойств получаемых образцов полиэтилена выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baier M.C., Martin A., Zuideveld S. Mecking post-metallocenes in the industrial production of polyolefins *angew // Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 9722–9744.
2. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis *// Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 283–316.
3. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization *// Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1169–1204.

4. Polyolefins Planning Service: Executive Report, Global Commercial Analysis 2009; ChemSystems, April 2010.
5. Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н., Аулов В.А., Иванчева Н.И., Бакеев Н.Ф. Свойства ориентированных пленочных нитей, полученных методом прямого безрастворного формирования nascentного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированного с использованием постметаллоценового катализатора // Высокомол. соед. Сер. А. 2012. Т. 54. С. 1731–1736 [Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F. Properties of oriented film tapes prepared via solid-state processing of a nascent ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powder synthesized with a postmetallocene catalyst // Polym. Sci., Ser. A. 2012. V. 54. P. 950–954. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12100033>].
6. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. High strength/high modulus polyethylene: synthesis and processing of ultra-high molecular weight virgin powders // Polymer. 1989. V. 30. P. 1814–1819. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90350-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90350-9)
7. Ronca S., Forte G., Tjaden H., Rastogi S. Solvent-free solid-state-processed tapes of ultrahigh-molecular-weight polyethylene: influence of molar mass and molar mass distribution on the tensile properties // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 7373–7381. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01469>
8. Wu S.-L., Qiao J., Guan J., Chen H.-M., Wang T., Wang C., Wang Y. Nascent disentangled UHMWPE: Origin, synthesis, processing, performances and applications // Eur. Polym. J. 2023. V. 184. P. 111799. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111799>
9. Antonov A.A., Bryliakov K.P. Post-metallocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: Recent advances // Eur. Polym. J. 2021. V. 142. P. 110162. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110162>
10. Bird P.H., Fraser A.R., Lau C.F. Crystal structures of bis(2,4-pentanedionato)bis(2,6-diisopropylphenoxy) titanium(IV), bis(8-quinolinolato)bis(2,6-diisopropylphenoxy)-titanium(IV), and bis(2-methyl-8-quinolinolato)bis(2,6-diisopropylphenoxy)titanium(IV) // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 1322–1328. <https://doi.org/10.1021/ic50124a021>
11. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. Advances in non-metallocene olefin polymerization // Catalysis Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 283–315.
12. Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Евсеева М.Д., Курмаев Д.А., Примаков П.В., Голубев Е.К., Бузин М.И., Богданов В.С., Магомедов К.Ф., Булычев Б.М. Комплексы TiIV с диольным лигандом OSSO-типа в катализе полимеризации олефинов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 4. С. 1093–1098. [Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Evseeva M.D., Kurmaev D.A., Primakov P.V., Golubev E.K., Buzin M.I., Bogdanov V.S., Magomedov K.F., Bulychev B.M. Ti IV complexes with an OSSO-type diol ligand in the catalysis of olefine polymerization // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. № 4. P. 1093–1098. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3876-4>].
13. Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Лядов А.С., Курмаев Д.А., Шатохин С.С., Зубкевич С.В., Симикин В.Е., Михайлик Е.С., Голубев Е.К., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Булычев Б.М. Комплексы титана(IV) с лигандом OSSO-типа как катализатор синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 362–367. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030226> [Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Lyadov A.S., Kurmaev D.A., Zubkevich S.V., Shatokhin S.S., Simikin V.E., Mikhailik E.S., Golubev E.K., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Bulychev B.M. A titanium(IV) complex with an OSSO-type ligand as a catalyst for the synthesis of ultrahigh-molecular-weight polyethylene // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60, № 3. P. 329–333. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030226>].
14. Seyedi S.M., Sadeghian H., Rezai M. The green method for regiospecific ring opening of epoxide with dimercaptoethane // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2007. V. 182, № 8. P. 1709–1716. <https://doi.org/10.1080/10426500701313888>
15. Kurtz S.M. UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. Elsevier Academic Press, 2004.
16. Голубев Е.К., Куркин Т.С., Озерин А.Н. Высокопрочные пленочные нити, полученные твердофазной переработкой nascentных реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 3. P. 749–763.
17. Озерин А.Н., Голубев Е.К., Иванчев С.С., Аулов В.А., Кечекьян А.С., Куркин Т.С., Иванькова Е.М., Адонин Н.Ю. Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного полиэтилена для твердофазной переработки в высокопрочные материалы и изделия // Высокомол. соед. Серия А. 2022. Т. 64. № 2. С. 89–93.
18. Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Tuskaev V.A., Zubkevich S.V., Borissova A.O., Fedyanin I.V., Bulychev B.M. Preparation of linear low-density polyethylene from ethylene by tandem catalysis of titanium(IV) and nickel(II) non-metallocene catalysts // Polyhedron. 2015. V. 98. P. 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.06.024>

19. Gagieva S.Ch., Magomedov K.F., Tuskaev V.A., Bogdanov V.S., Kurmaev D.A., Golubev E.K., Denisov G.L., Nikiforova G.G., Evseeva M.D., Saracheno D., Buzin M.I., Dzhevakov P.B., Privalov V.I., Bulychev B.M. Effect of activator and outgoing ligand nature on the catalytic behavior of bis(phenoxy-imine) Ti(IV) complexes in the polymerization of ethylene and its copolymerization with higher olefins // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4397. <https://doi.org/10.3390/polym14204397>
20. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Melnikova E.K., Zubkevich S.V., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Saracheno D., Bogdanov V.S., Privalov V.I., Bulychev B.M. Olefin polymerization behavior of titanium(IV) alkoxo complexes with fluorinated diolate ligands: The impact of the chelate ring size and the nature of organoaluminum compounds // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. e5933. <https://doi.org/10.1002/aoc.5933>
21. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Bogdanov V.S., Magomedov K.F., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Dzhevakov P.B., Bulychev B.M. Novel titanium(IV) diolate complexes with additional O-donor as precatalyst for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene with reduced entanglement density: Influence of polymerization conditions and its implications on mechanical properties // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. P. e6256. <https://doi.org/10.1002/aoc.6256>
22. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Fedyanin I.V., Zubkevich S.V., Bulychev B.M. New titanium(IV) coordination compounds with 2-hydroxybenzyl alcohol derivatives used in the preparation of ultra-high molecular weight polyethylene // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2018. V. 67. P. 377–381.
23. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Zubkevich S.V., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Zvukova T.M., Bulychev B.M. Novel alkoxo-titanium(IV) complexes with fluorinated 2-hydroxymethylphenol derivatives as catalysts for the formation of ultra-high molecular weight polyethylene nascent reactor powders // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 498. P. 119159. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119159>
24. Rastogi S, Yao Y, Ronca S., Bos J., van der Eem J. Unprecedented high-modulus high-strength tapes and films of ultrahigh molecular weight polyethylene via solvent-free route // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 5558–5568. <https://doi.org/10.1021/ma200667m>
25. ASTM Standards: Standard specification for ultra-high-molecular-weight polyethylene molding and extrusion materials (C1444 test method for measuring the angle of repose of free-flowing mold powders (withdrawn 2005) 5; d256 test methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics; D635 Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position; D638 Test Method for Tensile Properties of Plastics; D648 Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position; D790 Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials; D792 Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement)
26. Gagieva S.Ch., Magomedov K.F., Tuskaev V.A., Bogdanov V.S., Kurmaev D.A., Golubev E.K., Denisov G.L., Nikiforova G.G., Evseeva M.D., Saracheno D., Buzin M.I., Dzhevakov P.B., Privalov V.I., Bulychev B.M. Effect of activator and outgoing ligand nature on the catalytic behavior of bis(phenoxy-imine) Ti(IV) complexes in the polymerization of ethylene and its copolymerization with higher olefins // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4397. [https://www.teijinaramid.com/wp-content/uploads/2018/12/18033TEI-Prod broch-Endumax\\_LR.pdf](https://www.teijinaramid.com/wp-content/uploads/2018/12/18033TEI-Prod broch-Endumax_LR.pdf) (28 августа 2023 г.).