

Том 64, Номер 3

ISSN 0028-2421

Май–Июнь 2024



НЕФТЕХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 3, 2024

К 80-летию профессора Алтуниной Любови Константиновны	183
Низкоуглеродные компоненты моторных топлив на основе оксидов углерода (обзор) <i>Т. А. Паланков, П. С. Кузнецов, С. П. Беденко, К. И. Дементьев</i>	185
Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга <i>И. И. Шакиров, С. В. Лысенко, С. В. Кардашев, Н. А. Синикова, С. В. Егзарьянц, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов</i>	204
Взаимодействие фенолов и тиофенолов с 2-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]деканом и антикоррозионная активность полученных соединений <i>Ю.Г. Борисова, С.А. Соков, Г.З. Раскильдина, Р.М. Султанова, С.С. Злотский, А.А. Голованов</i>	219
Исследование закономерностей газофазного некаталитического окисления смесей <i>n</i> -бутана с этиленом <i>М. Дж. Погосян, Н. М. Погосян, С. Д. Арсентьев</i>	226
Газификация лигнина, модифицированного кластерами железа, под действием микроволнового излучения <i>Г. И. Константинов, А. В. Манекина, О.В. Арапова, А. В. Чистяков, М. В. Цодиков</i>	232
Селективное гидрирование смесей циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах <i>Ж. Каирбеков, М. З. Есеналиева, Т. З. Ахметов, С. М. Суймбаева, И. М. Джелдыбаева</i>	245
Загрязнение сточных вод фенолами в процессах переработки нефти <i>А. С. Лядов, А. А. Кочубеев, Р. С. Борисов, М. Е. Зименс, Р. В. Емельханов, А. Ю. Попов</i>	255
Синтез гетерогенных катализаторов через поверхностные металлокомплексы <i>Е. Г. Чепайкин, Г. Н. Менчикова, Р. И. Джусупкалиева, О. П. Ткаченко, Л. М. Кустов, И. Д. Ковалев, С. И. Помогайло</i>	265

К 80-ЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА АЛТУНИНОЙ ЛЮБОВИ КОНСТАНТИНОВНЫ



27 ноября 2024 г. исполняется 80 лет заслуженному деятелю науки Российской Федерации, заведующей лабораторией коллоидной химии нефти Института химии нефти СО РАН, доктору технических наук, профессору АЛТУНИНОЙ Любови Константиновне.

Любовь Константиновна окончила химический факультет Ленинградского государственного университета им. А.А. Жданова (1973 г.), там же защитила кандидатскую диссертацию (1973 г.). Доктор технических наук (1994 г.), профессор (2001 г.). Л.К. Алтунина на протяжении 20 лет (1997–2017) была директором Института химии нефти СО РАН и заведующей лабораторией коллоидной химии нефти; сегодня она, по-прежнему, заведует лабораторией, продолжает активную научную деятельность. В 1997–2018 гг. Л.К. Алтунина возглавляла кафедру высокомолекулярных соединений и нефтехимии Национального исследовательского Томского государственного университета. В настоящее время — профессор кафедры, читает курсы лекций по программе

магистерской подготовки „Нефтехимия“. Под ее руководством защищены девять кандидатских диссертаций.

Л.К. Алтунина — крупный специалист в области физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Основные направления ее деятельности — фундаментальные и прикладные исследования по проблеме увеличения нефтеотдачи пластов физико-химическими методами. Ею предложен новый научный подход к созданию эффективных нефтевытесняющих композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и щелочных буферных систем. Разработана новая перспективная концепция использования энергии пласта или закачиваемого теплоносителя для генерации нефтевытесняющего флюида, гелей и зелей непосредственно в пласте. Создан комплекс оригинальных приборов и методов изучения физико-химических и реологических свойств поверхностных и объемных фаз в системе нефть–порода–раствор ПАВ и полимеров.

Работы Л.К. Алтуниной, выполненные в течение последних пяти лет, связаны с созданием научных основ комплексного паротеплового и физико-химического метода воздействия на пласт с использованием гелей и композиций ПАВ, снижающих межфазное натяжение и вязкость нефти, повышая, тем самым, коэффициент нефтевытеснения. Созданы наноструктурированные щелочные и кислотные нефтевытесняющие композиции с регулируемым физико-химическими и поверхностно-активными свойствами, применяемые в широком диапазоне климатических условий, включая северные регионы и Арктику. На принципах „зеленой химии“ разработаны новые нефтевытесняющие композиции на основе ПАВ, комплекса буферных систем и координирующего растворителя (МФК МИКА) с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью. Кроме того, предложен и обоснован новый метод „холодного“ комплексного физико-химического и микробиологического увеличения нефтеотдачи вязких нефтей с использованием ферментативного катализа без паротеплового воздействия. Получен комплекс новых данных о составе высоковязких нефтей и структурных особенностях их высокомолекулярных компонентов. Созданы 12 промышленных технологий, прошедших опытно-промышленные испытания на месторождениях России, Вьетнама, Китая, Омана и Германии. Дополнительная добыча нефти за счет применения предложенных ею методов за последние пять лет составила более 3 млн тонн.

Под руководством Л.К. Алтуниной предложены физико-химические критерии выбора и оптимизации состава гелеобразующих систем с учетом пластовых температур и минерализации пластовых вод нефтяных месторождений. Разработаны способы получения новых форм криогелей — перспективных материалов для создания противofильтрационных завес в гидротехнических сооружениях, расположенных в районах Севера, укрепления грунтов и земляного полотна железных и автомобильных дорог, эксплуатируемых в условиях низких температур, стабилизации грунтов и озеленения в северных регионах.

Профессор Л.К. Алтунина автор и соавтор более 1000 научных трудов, в том числе трех монографий, 117 патентов и авторских свидетельств (из них 9 зарубежных патентов). За последние пять лет опубликовано более 230 научных работ, в том числе 11 патентов, 1 ноу-хау и 1 товарный знак.

За высокие достижения в научно-исследовательской деятельности Л.К. Алтунина награждена Орденом Знак Почета (1995), Золотой Европейской медалью за исключительные профессиональные достижения, Почетным знаком „Золотая сигма“ СО РАН. Л.К. Алтуниной присвоено: Почетное звание „Заслуженный деятель науки Российской Федерации“ (2005, 2014), Почетное звание „Заслуженный деятель науки Сибирского отделения РАН“, Нагрудный знак „Почетный наставник“ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 502.174

НИЗКОУГЛЕРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА (ОБЗОР)

©2024 г. Т. А. Паланков¹, П. С. Кузнецов^{1, *}, С. П. Беденко¹, К. И. Дементьев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: pkuznetsov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 5 декабря 2023 г.

После доработки 21 февраля 2024 г.

Принята к публикации 29 апреля 2024 г.

Обзор обобщает актуальный прогресс в области получения полиоксоалкиленовых эфиров спиртов и эфиров шавелевой кислоты, содержит обсуждение перспектив их практического применения в качестве моторных топлив, а также способов модификации структуры этих оксигенатов для управления их эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: возобновляемое топливо, декарбонизация, полиоксометиленовые эфиры, эфиры шавелевой кислоты, формальдегид, метанол

DOI: 10.31857/S0028242124030012, EDN: LHNPGW

Перспективы развития мировой энергетики в последнее время связываются с отказом от использования ископаемых источников энергии и переходом к экономике, замкнутой по углероду. В качестве одного из ключевых источников углеродсодержащего сырья в рамках такого перехода рассматривается биомасса растений. Поскольку ее объем со временем восполняется и сопровождается поглощением диоксида углерода, переработка биомассы в перспективе позволит получить топлива с нулевым или минимальным углеродным следом [1–3], не содержащие при этом серу и азот, а следовательно, не образующие токсичные выбросы при горении [4, 5].

В настоящее время организовано промышленное производство двух типов биотоплив: биодизеля, получаемого путем переэтерификации растительных и животных жиров метанолом и этанолом [6–9], и биоспиртов – этанола [10–12], *n*-бутанола [13, 14] – получаемых из углеводных компонентов биомассы растений. В последние годы объем производства биотоплив увеличивается на 4–5% ежегодно и оценивается в настоящий момент около 105 тыс. м³ этанола и 45 тыс. м³ биодизеля. В будущем, од-

нако, ожидается замедление роста производства этих видов топлив [15], поскольку расширение их производства сопряжено с необходимостью вывода сельскохозяйственных угодий из оборота. Гораздо большей перспективой в этом смысле обладает лигноцеллюлозная биомасса, однако до сих пор не создано технологий полного цикла производства моторных топлив из такого сырья. Промышленно отработан лишь пиролиз биомассы, основным продуктом которого является синтез-газ и жидкий продукт, также называемый бионефтью [16–18]. Этот продукт представляет собой сложную смесь кислородсодержащих соединений (производных фенолов, альдегидов, кислот, эфиров, углеводов), а также содержит большое количество воды и поэтому непригоден к использованию в качестве топлив и требует дальнейшего облагораживания, технологии которого до сих пор находятся на стадии научных исследований [19].

Используемые сегодня биотоплива обладают существенными недостатками. Так, биодизель имеет неудовлетворительные низкотемпературные свойства и потому не может применяться в регионах с холодным климатом, что имеет ре-

шающее значение для России [20]. Общий недостаток, присущий всем традиционным биотопливам, — плохая смешиваемость с углеводородами, что ограничивает их применение в двигателях внутреннего сгорания в качестве добавок к традиционным топливам [21–23]. Решением данной проблемы может быть облагораживание биооксигенатов путем полного удаления кислорода, однако данный процесс является энергоемким и требующим дорогих катализаторов, что приводит к увеличению стоимости конечного продукта [24].

Перечисленные выше недостатки стимулируют новые направления исследования в области получения биотоплив. В последние годы в качестве нового типа компонентов к моторным топливам рассматриваются соединения класса сложных эфиров [25–28]. В целом многие низкомолекулярные оксигенаты, которые могут быть получены переработкой биомассы (спирты, эфиры, производные фурана и т.п.), обладают выгодно отличающимися топливными свойствами (высокий октановый индекс, энергоемкость, сниженное нагарообразование), которые, однако, нивелируются такими недостатками как — плохие низкотемпературные свойства, неудовлетворительные значения вязкости или летучести, высокое время задержки воспламенения [29]. Значительный акцент в недавних публикациях сделан на сложных эфирах леулиновой кислоты в качестве добавок к бензину [30–32], дизелю [33–36] и биодизелю [37]. Показано, впрочем, что эфиры леулиновой кислоты обладают низким цетановым индексом и плохой смешиваемостью с углеводородами при пониженной температуре, а также повышают температуру помутнения топлива.

С точки зрения цетанового числа перспективным классом соединений являются полиоксиметиленовые эфиры (ОМЭ) — олигомеры формальдегида, с концевыми метильными группами (рис. 1), и получаемые путем конденсации формальдегида и метанола [38–40]. Учитывая, что формальдегид в промышленности

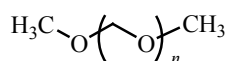


Рис. 1. Общий вид молекулы оксиметиленового эфира со звеньями (ОМЭ)_n.

производится путем парциального окисления метанола [41], применение для синтеза ОМЭ низкоуглеродного метанола, производимого из оксидов углерода техногенного или биогенного происхождения, позволяет получать компоненты дизельных топлив с околонулевым углеродным следом [42, 43].

Еще один класс оксигенатов, которые могут рассматриваться в качестве перспективных компонентов топлив, — сложные эфиры щавелевой кислоты (алкилоксалаты) [44]. Щавелевая кислота встречается в растительной массе в свободном виде и в виде солей калия и кальция; промышленный способ ее получения — окисление углеводов азотной кислотой или окислительное карбонилирование спиртов до соответствующих диэфиров. Щавелевая кислота — важный реагент органического синтеза, а ее производство с использованием монооксида углерода при карбонилировании спиртов может быть рассмотрено в качестве процесса с потенциалом в области улавливания и рециркуляции оксидов углерода [45].

Цель обзора — анализ и обобщение литературы, посвященной перспективам и основным проблемам использования в качестве топлив со сниженным углеродным следом эфиров щавелевой кислоты и оксиметиленовых эфиров, которые могут быть получены в результате цепочек превращения оксидов углерода.

СВОЙСТВА ОМЭ КАК КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ

Физико-химические и эксплуатационные свойства метиловых и этиловых полиэфиров формальдегида изучены достаточно широко (табл. 1); определяющим фактором является длина цепи и тип концевых групп. Перед подробным обсуждением свойств стоит отметить, что при анализе литературных источников обнаруживаются существенные различия в значениях показателей у различных авторов. В частности, расхождение в значениях температуры вспышки может достигать 20°C, а различия в цетановом индексе — до 30 пунктов. Так как в большинстве работ авторами осуществляется контроль чистоты испытуемых эфиров, то наблюдаемые расхождения, скорее всего, связаны с различиями в методологии исследования. В частности, для определения цетанового индекса может использоваться один из трех методов: стендовые

испытания ОМЭ в исходном виде [46], в смеси с различными дизельными фракциями (с определением цетанового индекса смешения) [47, 48], либо расчетными методами [49]. Тем не менее авторы экспериментальных работ, как правило, фокусируются на сравнении полученных характеристик с регламентами на моторные топлива, нежели на сравнении с результатами измерений других авторов.

Как метиловые, так и этиловые полиэферы формальдегида обладают цетановым индексом (ЦИ) свыше 60 пунктов при длине цепи в два звена и выше, причем увеличение количества звеньев приводит к повышению ЦИ вплоть до 100–110 п. Плотность метиловых ОМЭ_{3–5} находится в пределах 1.028–1.103 г/см³ [46, 50, 51] и возрастает с увеличением количества оксиметиленовых звеньев в цепи эфира, значительно превышая нормы, установленные стандартом для дизельного топлива [53]. Вместе с тем стоит отметить, что из-за сравнительно низкой теплоты сгорания оксигенатов повышение плотности сопровождается увеличением энергоемкости до значений, сопоставимых с традиционным углеводородным топливом [46]. Кинематическая вязкость ОМЭ при 25°C находится в пределах 1.08–2.63 сСт (мм²/с) и экспоненциально увеличивается при увеличении длины цепи, как и у *n*-алка-

нов, в то время как содержание кислорода на вязкость существенно не влияет [46, 51].

Температура вспышки эфиров также увеличивается с повышением молекулярной массы, достигая требований стандарта на дизельные топлива [53] при длине цепи больше трех звеньев. С одной стороны, применение низкомолекулярных ОМЭ в качестве добавки к дизельному топливу может быть благоприятно с точки зрения запуска двигателя в зимнее время года, но в то же время чрезмерное снижение температуры вспышки полученной смеси, которое наблюдается при высоком содержании полиэфиров (более 20–40% в зависимости от сорта топлива), является недопустимым [52]. Температуры кипения и плавления ОМЭ также зависят от длины цепи. В частности, ОМЭ₁ и ОМЭ₂ при стандартных условиях являются жидкостями с температурами кипения 42 и 105°C соответственно, в то время как смесь ОМЭ_{3–5} выкипает в пределах 156–242°C. Для ОМЭ₃ и ОМЭ₄ характерны отрицательные температуры застывания: –42 и –8°C соответственно, а ОМЭ₅ затвердевает уже при 18°C. ОМЭ с шестью и более звеньями в чистом виде при стандартных условиях представляют собой твердые вещества [50, 54].

Изменение концевых групп на этильные приводит к повышению температуры вспышки, тем-

Таблица 1. Оценочные физико-химические показатели полиэфиров формальдегида по данным [46–52]

ОМЭ_{*n*} – эфиры формальдегида с концевыми метокси-группами; (ОЭЭ)_{*n*} – эфиры формальдегида с концевыми этокси-группами, *n* – количество оксиметиленовых звеньев в цепи эфира

Образец	Плотность, г/см ³	Вязкость при 40°C, мм ² /с	Цетановый индекс	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	T _{всп} , °C
ДТ*	0.820–0.840	2.0–4.5	>51	–20 – 0	170–390	>55
ОМЭ ₁	0.860	0.36	24–29	–105	42	–32
ОЭЭ ₁	0.832	0.49	32–47	–67	88	–5
ОМЭ ₂	0.969	0.79	64–79	–70	105	12–16
ОЭЭ ₂	0.912	0.79	63–64	–45	140	28–36
ОМЭ ₃	1.028	1.08	71–97	–42	156	34–54
ОЭЭ ₃	0.969	1.22	67–80	–24	185	59–68
ОМЭ ₄	1.070	1.72	82–108	–8	202	77–84
ОЭЭ ₄	1.013	1.83	70–103	4	225	90–95
ОМЭ ₅	1.103	2.63	95–109	18	242	103–112
ОЭЭ ₅	1.037**	2.58**	116	25	259**	120

* ГОСТ 32511-2013 (EN 590). ** Экстраполяция.

ператур кипения и плавления. По совокупности свойств наиболее перспективными кандидатами на роль компонентов дизельных топлив являются метиловые эфиры с длиной цепи от 3 до 5 оксометиленовых фрагментов и этиловые эфиры длиной цепи 2–4 фрагмента. Так, для смеси трех метиловых эфиров в равных долях значение ПТФ составляет -16°C [46, 51], что соответствует требованиям стандарта для летнего и межсезонного дизельного топлива [53]. Тем не менее использование ОМЭ в качестве компонентов зимних и арктических топлив существенно ограничено.

Отдельно стоит выделить работы по исследованию топливных свойств ОМЭ с различной длиной цепи на моторных стендах. Основными характеристиками являются показатели горения в течение цикла работы цилиндра двигателя, склонность к нагарообразованию и токсичность выбросов. В работах [55, 56] были проведены моторные испытания на одноцилиндровом двигателе с рециркуляцией выхлопных газов в различных режимах для смеси ДТ и 35 об. % (соответствует замещению 23–24% теплоты сгорания) индивидуальных ОМЭ с длиной цепью от 1 до 4 и смеси эфиров с 3–5 фрагментами. Была проведена оценка способности ОМЭ подавлять нагарообразование при горении топлива: показано, что в выхлопных газах практически на порядок снижается доля твердых частиц размером от 100 до 10 нм, наблюдается уменьшение концентрации СО, метана и несгоревших углеводородов. При этом наблюдаемые эффекты сопоставимы для ОМЭ различной длины. Снижение примесей в выхлопе позволяет осуществлять более интенсивную рециркуляцию выхлопных газов, что позволяет также снизить количество выбросов оксидов азота. Наличие значительной доли кислорода в составе ОМЭ обеспечивает более активное окисление топлива в цилиндре, что приводит к повышению полноты его выгорания до начала рабочего хода поршня при расширении газа в цилиндре. В результате повышается эффективность двигателя и понижается температура отработанных газов. Дополнительно стоит отметить, что благодаря более равномерному горению топлива в присутствии ОМЭ снижается скорость роста давления и, как следствие, шум работы двигателя. Впрочем, это преимущество ОМЭ нивелируется в режиме работы двигателя под высокой нагрузкой и при низкой скорости: из-за более длительного горения максимальная температура газов

приходится на верхнюю мертвую точку цилиндра, что приводит к потерям тепла и снижению эффективности двигателя.

СВОЙСТВА АЛКИЛОКСАЛАТОВ КАК КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ

В литературе имеются сведения, что ряд алкилоксалатов (диметил-, ди-*n*-бутилоксалат) имеют октановое число смешения свыше 100 пунктов [44]. Один из путей получения диалкилоксалатов заключается в карбонилировании соответствующих спиртов; использование в синтезе биоспиртов таким образом позволит получить низкоуглеродный компонент автомобильных бензинов [57].

Простейший эфир шавелевой кислоты – диметилоксалат (ДМО) – представляет собой твердое вещество, ограниченно растворяющееся в углеводородах, что препятствует его применению в качестве компонента бензинов. Свойства более тяжелых оксалатов в литературе представлены крайне скудно; для смешанных алкилоксалатов экспериментальных данных практически нет. Известные свойства сведены в табл. 2. С увеличением длины алкильных групп температура плавления оксалатов понижается, а смешиваемость с углеводородами увеличивается [58, 59]. Расчетным путем показано [44, 60, 61], что изменение алкильных заместителей также существенно влияет на эксплуатационные свойства соответствующих соединений. Так, на примере замены CH_3 -групп в диметилоксалате на *n*- C_4H_9 -группы температура вспышки повышается с 75 до 228°C , плотность снижается с 1.148 до 0.986 г/см^3 , в то время как теплотворная способность возрастает с 13 до 26 МДж/кг, давление насыщенных паров снижается с 152 до 5 Па.

Несмотря на возможность варьирования свойств оксалатов при изменении алкильных заместителей, известные синтезированные оксалаты все еще значительно отличаются по эксплуатационным характеристикам от традиционного бензина и не могут стать его полноценной заменой даже в случае оксалатов с длинными алкильными заместителями, так как с улучшением одних свойств (температура плавления, плотность, теплотворная способность) значения других (температура кипения, давление насыщенных паров) превышают допустимые пределы. Также достаточно мало работ, посвященных оценке

ключевой характеристики топлив — октанового числа и цетанового индекса. Как было показано в работе [44], несимметричные метил-этиловые эфиры щавелевой кислоты могут быть использованы для повышения октанового числа бензина в количестве до 40 мас.% при сохранении прочих характеристик смесового топлива в границах нормы, что указывает на высокий потенциал применения таких соединений. Однако в научной литературе все еще недостает данных касательно синтеза и определения физико-химических характеристик подобных смешанных эфиров.

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ОКСИМЕТИЛЕНОВЫХ ЭФИРОВ

Традиционные методы синтеза ОМЭ предполагают взаимодействие источника оксиметиленовых фрагментов (триоксан или сам формальдегид) с источником концевых групп (метанол, диметоксиметан, диметиловый эфир) в присутствии кислотного катализатора [65], из которых наиболее часто используемым способом является реакция триоксана с метанолом в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных кислотных катализаторов. На основании работы [65] может быть предложена следующая схема роста цепи ОМЭ, представленная на рис. 2.

Данная схема включает в себя стадию разложения триоксана с образованием трех молекул формальдегида, стадию образования гемиацетала при присоединении к формальдегиду метанола,

стадию роста цепи (присоединение новых молекул формальдегида к гемиацеталу) и последующее образование эфира в результате ее обрыва. По альтернативному маршруту рост цепи происходит в результате присоединения формальдегида непосредственно к ОМЭ. В работе [66] проведен анализ наиболее вероятных маршрутов реакции с помощью расчетов методом DFT (Density functional theory). Среди возможных путей роста цепи полиэфира выделяют: 1) первоначальное образование ОМЭ₁, который затем может вступать в реакции роста цепи при присоединении новых молекул формальдегида; 2) присоединение новых молекул формальдегида к гемиацеталу, рост цепи заканчивается при присоединении метанола с образованием ОМЭ_n. Авторы заключают, что наиболее энергетически выгодным является первый путь. Энергетический барьер для образования каждого следующего полиэфира повышается на величину около 10 кДж/моль; таким образом, образование более длинных полиэфиров затруднено. Расчеты хорошо согласуются с результатами [67], в которых выход ОМЭ подчиняется распределению Шульца—Флори, описывающему полимеризационный механизм роста цепи. Таким образом, наиболее вероятным продуктом взаимодействия формальдегида и метанола в присутствии кислотных катализаторов будет диметоксиметан (ОМЭ₁).

В научной литературе существует большое количество работ, посвященных моделированию фазового равновесия и равновесного состава смесей триоксан—метанол и триоксан—метанол—вода [68–70] при температуре до 140°C. В данных

Таблица 2. Некоторые характеристики алкилоксалатов

ДМО — диметилоксалат; МЭО — метилэтилоксалат; ДЭО — диэтилоксалат; МБО — метил *n*-бутилоксалат; ДБО — дибутилоксалат; ДиПО — диизопентилоксалат [57, 62–64]

Образец	Плотность, г/см ³	Теплотворная способность, МДж/кг	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
Бензин*	0.725–0.780	~44.0	-	35–215
ДМО	1.148	13.0**	53	164
МЭО	1.116	16.8	н/д	н/д
ДЭО	1.084	18.9	-40	185
МБО	1.048	21.4	н/д	н/д
ДБО	0.986	26.1	-30	240
ДиПО	0.982	28.3	-9	268

* Средние показатели для товарного топлива.

** Оценочная.

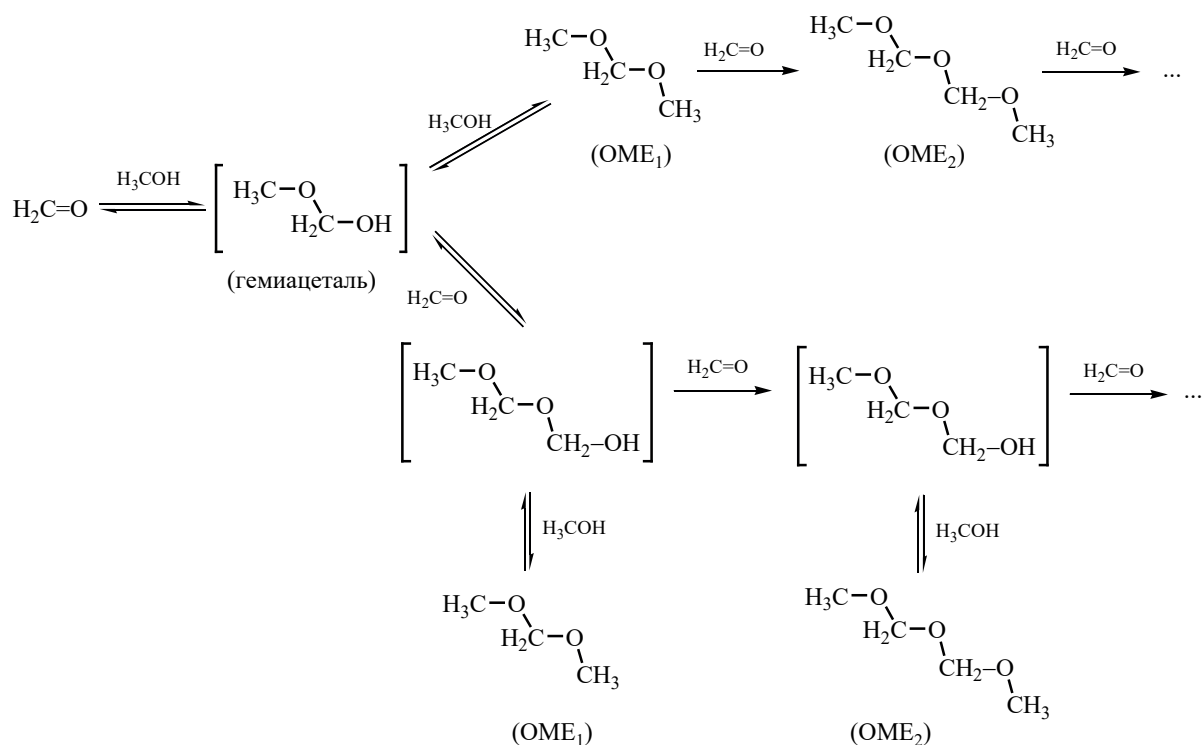


Рис. 2. Предполагаемые пути роста цепи ОМЭ.

моделях ожидается преимущественное формирование метиленгликоля и полиметиленгликолей, а также гемиформалей. Проведена оценка теплового эффекта реакции взаимодействия воды и формальдегида с образованием метиленгликоля и метанола и формальдегида, который составил -43 и -53 кДж/моль соответственно. Реакции роста цепи этих продуктов характеризуются слабым тепловым эффектом не более -7 кДж/моль. При этом стоит отметить, что в моделировании смеси метанол–ДМЭ–вода при температурах до 200°C тепловой эффект образования ДМЭ из метанола оценивается как -180 кДж/моль [71]. Построение моделей, учитывающих образование оксиметиленовых эфиров из триоксана и метанола или триоксана и ОМЭ₁, выполнен в работах [72–75]. Таким образом, исходя из опубликованных данных о равновесных смесях продуктов может быть рассчитан ожидаемый состав смеси ОМЭ и побочных продуктов для различных начальных концентраций реагентов (табл. 3). Общими выводами, сделанными в результате построения этих моделей и их верификации экспериментальными данными, являются: 1) преобладание ОМЭ_{1,2} в равновесной смеси продуктов, доля ОМЭ_n снижается непре-

рывно для каждого следующего n ; 2) из-за невысокого теплового эффекта равновесный состав смеси продуктов слабо зависит от температуры (столбцы 1–3, табл. 3); 3) все модели показывают ингибирующий эффект воды, присутствие которой, помимо гидролиза целевых продуктов до гемиацеталей (гемиформалей) и гликолей, практически в два раза снижает выход ОМЭ при концентрации выше 5 мас. % (столбцы 2, 4–6, табл. 3); 4) с точки зрения подавления нежелательных реакций гидролиза перспективна замена метанола на диметоксиметан, что согласуется с актуальным направлением в исследовании селективного синтеза ОМЭ, как будет показано далее в обзоре (см. ниже табл. 4 и 5).

В качестве катализаторов синтеза ОМЭ могут быть использованы различные кислотные катализаторы, начиная от минеральных и органических кислот, заканчивая ионными жидкостями. На примере последних показано, что активность катализатора находится в прямой зависимости от его кислотности [76]. Согласно [77], помимо материалов с брэнстедовской кислотностью, также могут быть использованы кислоты Льюиса: большим потенциалом обладают хлориды, суль-

фаты и нитраты магния, железа, алюминия, цинка и меди, а наибольший выход целевых эфиров достигается в присутствии хлоридов алюминия и магния. Стоит дополнительно подчеркнуть, что образующаяся в реакции вода сильно влияет на протекание реакции. Поскольку в услови-

ях синтеза эта реакция обратима, то присутствие воды подавляет образование целевых продуктов за счет гидролиза образующихся эфиров [78–80].

В табл. 4 приведено сравнение различных катализаторов и условий процесса для оцен-

Таблица 3. Рассчитанный состав равновесной реакционной смеси [68–75]

№	1	2	3	4	5	6	7
Температура	140	120	100	120	120	120	120
Начальные концентрации, мас. %							
Вода	0	0	0	2	5	15	0.0
Метанол	68	68	68	41	40	32	0.0
Формальдегид	0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0
Метилаль	0	0	0	0.0	0.0	0.0	46
Триоксан	32	32	32	57	55	50	54
Равновесная смесь, мас. %							
ОМЭ ₁	7.6	9.3	11.7	8.3	7.2	4.6	5.2
ОМЭ ₂	6.6	6.8	6.2	5.9	4.8	2.7	8.4
ОМЭ ₃₊	14.3	10.4	5.2	8.5	6.4	2.8	84.6
Метиленгликоль	0.9	1.0	1.0	1.2	1.7	3.1	0.0
Полиметиленгликоли	1.5	2.7	3.8	3.3	4.1	6.1	0.0
Гемиацетали	61.3	62.5	65.5	64.1	64.8	60.9	0.0
Вода	3.9	3.6	3.4	4.8	6.8	14.4	0.0
Метанол	3.8	3.4	3.0	3.7	4.2	5.2	0.0
Триоксан	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2

Таблица 4. Примеры работ, посвященных синтезу ОМЭ с использованием гомогенных катализаторов в автоклавных реакторах

ДММ – диметоксиметан; *C* – конверсия триоксана, [MIMBs] – катион 1-метил-3-(4-сульфобутил)имидазола, [PY-BS] – катион 1-(4-сульфобутил)пиридина

Катализатор	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , атм	<i>t</i> , мин	Реагенты (моль : моль)	Выход ОМЭ _n [*] , мас. %	<i>C</i> , %	Ссылка
[PY-BS]HSO ₄	170	20	600	Метанол, триоксан (2 : 1)	64.5 (2–8)	91	[76]
AlCl ₃	130	1	300	ДММ, триоксан (2 : 1)	30.0 (3–5)	89	[77]
MgCl ₂	130	1	300	ДММ, триоксан (2 : 1)	34.0 (3–5)	88	[77]
CH ₃ SO ₃ H	80	1	60	ДММ, триоксан (1 : 1)	29.0 (3–5)	100	[81]
H ₂ SO ₄	80	1	60	ДММ, триоксан (1 : 1)	32.1 (3–5)	100	[81]
H ₂ SO ₄	120	1	600	Метанол, триоксан (2 : 1)	19.3 (2–8)*	72	[82]
[MIMBs]HSO ₄	140	20	120	ДММ, триоксан (1 : 1)	20.9 (3–5)	87	[83]
[Py-PS] [CH ₃ SO ₃ ⁻]	110	20	180	Метанол, триоксан (3 : 1)	43.9 (3–5)	96	[84]

* В скобках приведены компоненты ОМЭ, для которых рассчитан суммарный выход.

** Селективность по формальдегиду 50,6 мас. %.

Таблица 5. Примеры работ, посвященных синтезу ОМЭ с использованием гетерогенных катализаторов

ДММ – диметоксиметан; ДМЭ – диметилловый эфир; С – конверсия триоксана, ПТСК – *n*-толуолсульфофосфорной кислоты, ПВП – поливинилпирролидон

Катализатор	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , атм	<i>t</i> , мин	Реагенты (моль : моль)	Выход ОМЭ _{<i>n</i>} [*] , мас. %	<i>C</i> , %	Ссылка
Ионообменные смолы							
Deloxan	80	1	60	ДММ, триоксан (1 : 1)	30.0 (3–5)	100	[81]
Deloxan	80	9	60	ДММ, триоксан (1 : 1)	34.1 (3–5)	100	[81]
Zr-SR**	90	10	180	Метанол, триоксан (2 : 1)	25.5 (3–6)	85	[87]
Amberlyst 15	140	1	240	Метанол, триоксан (2 : 1)	51.7 (2–5)	96	[88]
Amberlyst 15	90	15	30	ДММ, триоксан (3 : 1)	51.2 (3–8)	88	[89]
CT175	90	15	30	ДММ, триоксан (3 : 1)	64.2 (3–8)	64	[89]
HD-S/ПТСК	70	20	20	ДММ, триоксан (3 : 1)	37.7 (3–8)	41	[90]
Amberlyst36	25	1	60	ДММ, триоксан (3 : 1)	30.1 (3–5)	95	[91]
Цеолиты							
HZSM-5	140	1	240	Метанол, триоксан (2 : 1)	27.1 (2–5)	99	[88]
HBEA	70	1	60	ДММ, триоксан (3 : 1)	30.7 (3–5)	95	[91]
HBEA	25	1	960	ДМЭ, триоксан (4 : 1)	8.5 (3–5)	11	[92]
HBEA (модифицированный)***	50	1	30	ДММ, триоксан (2 : 1)	25.0 (3–5)	50	[93]
HZSM-5	120	1	45	ДММ, триоксан (2 : 1)	39.7 (2–8)	47	[94]
HY	120	1	600	Метанол, триоксан (2 : 1)	0.4 (3–5)	100	[95]
HZSM-5	120	1	600	Метанол, триоксан (2 : 1)	6.4 (3–5)	100	[95]
HBEA	120	1	600	Метанол, триоксан (2 : 1)	13.4 (3–5)	100	[95]
MCM-22	120	1	600	Метанол, триоксан (2 : 1)	27.2 (3–5)	100	[95]
Гетерополиокислоты							
HSiW/ПВП	140	1	240	Метанол, триоксан (2 : 1)	52.5 (2–5)	95	[88]

Таблица 5. Окончание

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$t, \text{ мин}$	Реагенты (моль : моль)	Выход OMЭ_n^* , мас. %	$C, \%$	Ссылка
HPW/ПВП	140	1	240	Метанол, триоксан (2 : 1)	52.5 (2–5)	95	[88]
$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$	140	1	240	Метанол, триоксан (2 : 1)	52.6 (2–5)	97	[88]

* В скобках приведены компоненты ОМЭ, для которых рассчитан суммарный выход.

** Сульфатированная ионообменная смола, модифицированная ионами Zr^{4+} .

*** С помощью обработки лимонной кислотой увеличен размер пор и оптимизирован состав БКЦ по силе.

ки выхода ОМЭ с различной длиной цепи. Так как в большинстве работ не приводят данных о выходе индивидуальных компонентов с различной длиной цепи, в таблице показан выход фракций ОМЭ: в скобках приведены компоненты ОМЭ, для которых рассчитан суммарный выход. В присутствии традиционных гомогенных кислот реакция протекает в диапазоне температур 80–130°C и при атмосферном давлении, в то время применение ионных жидкостей требует повышенной температуры 110–170°C и давления 20–25 атм. Выход OMЭ_{3-5} при гомогенном катализе составляет порядка 30–40% при практически количественной конверсии триоксана.

Основными сложностями использования гомогенных катализаторов являются присущие им проблемы разделения катализатора и смеси продуктов, а также регенерации отработанного катализатора [85]. Эта проблема вызывает интерес к замене гомогенных кислот гетерогенными катализаторами во множестве процессов, в том числе и в синтезе ОМЭ. В качестве основных гетерогенных катализаторов для процесса рассматривают иммобилизованные ионные жидкости, ионообменные смолы, цеолиты и гетерополи-кислоты. Практическая реализация процесса получения ОМЭ с использованием ионообменных смол и цеолитов в качестве катализатора запатентована компанией ВР [86]. В табл. 5 приведено сравнение различных типов гетерогенных катализаторов.

Сообщается, что в присутствии ионообменных смол конверсия триоксана со спиртом или диметоксиметаном составляет около 100% уже при температуре 25°C [91]. Повышение давления процесса способствует увеличению выхода высокомолекулярных эфиров. В то же время стоит отметить, что при давлении 15–20 атм возрастает выход ОМЭ с числом звеньев вплоть

до 8, которые не могут рассматриваться в качестве компонентов дизельного топлива ввиду неудовлетворительных эксплуатационных характеристик. По аналогии с гомогенным катализом справедливо ожидать, что в случае гетерогенных катализаторов реакция также может протекать на центрах обоих типов. Авторами [87] отмечен синергетический эффект от наличия центров Бренстеда и Льюиса, что с модификацией ионообменной смолы ионами циркония и возникновением центров Льюиса на поверхности привело к увеличению кислотности катализатора и увеличению конверсии, при этом селективность по OMЭ_{3-5} по-прежнему не превышает 30%.

Синтез ОМЭ при низких температурах может быть реализован и на цеолитах. Так, формирование полиоксиметиленовых эфиров происходит даже при 50°C в присутствии цеолита НВЕА, хотя скорость реакции при этом значительно ниже [92, 93]. Повышение температуры до реакции 70–120°C конверсия триоксана при атмосферном давлении достигает практически 100% спустя 60 мин [91]. Влияние структурного типа цеолитов на примере ZSM-5, Y, Beta и MCM-22 в протонных формах для синтеза ОМЭ изучено в [95]: для селективного получения ОМЭ рекомендуется использовать широкопористый MCM-22. Также стоит отметить влияние кислотных свойств образцов: слабые кислотные центры способствуют образованию первичного эфира – диметоксиметана, а рост цепи протекает на кислотных центрах средней и высокой силы. Преимуществом цеолитных катализаторов являются вариативность их кислотных и текстурных свойств: в зависимости от принадлежности к структурному типу и соотношению Si/Al цеолиты различаются по силе, количеству и природе кислотных центров, удельной поверхности, объему, диаметру и типу пор, что позволят контролировать активность и селективность катализатора [96–98].

Особый интерес вызывают принципиально новые каталитические системы, например иммобилизованные на полимерах гетерополи-кислоты [88]. Такие системы позволяют получать ОМЭ₂₋₅ с выходом около 50% при взаимодействии триоксана и метанола в течение 4 ч при 140°C. Сообщается также о применении модифицированных цирконием сульфатированных смол для катализа [99, 100]. Данный катализатор испытан авторами в лабораторных условиях в системе формальдегид–метанол при 90°C в периодическом реакторе. Однако на данном этапе исследований для такой каталитической системы характерна низкая селективность по целевым продуктам (до 20%) и активность (до 40%) [101].

Помимо оптимизации катализатора и условий синтеза ОМЭ из метанола и формальдегида (или источника молекул формальдегида), существуют и смежные подходы к получению этих эфиров, среди которых значительное количество работ посвящено синтезу через окисление метанола или гидрирование оксидов углерода. Так, авторами работы [102] предложен синтез ОМЭ из ДМЭ путем его окисления в присутствии модифицированного оксидом ванадия цеолита Бета. Авторами изучено влияние отношения кислотных центров Бренстеда и Льюиса на селективность по целевым продуктам. Показано, что в изучаемой реакции наиболее перспективны катализаторы с преимущественно кислотными центрами Бренстеда, при этом рост цепочки ОМЭ катализируется, по всей видимости, сильными кислотными центрами. На оптимизированном катализаторе, представляющем собой цеолит Бета с нанесением 10 мас. % V₂O₅ авторами достигнута конверсия ДМЭ в размере 12% и селективность по ОМЭ₁₋₃ до 70% (в том числе 50% по ОМЭ₁) в следующих условиях: проточный реактор, 230°C, O₂/ДМЭ 1 моль/моль, скорость 1800 ч⁻¹.

В работе [103] предложен способ синтеза формальдегида путем гидрирования СО. Известно, что в газовой фазе такая реакция ограничена термодинамически (изменение энергии Гиббса реакции составляет +34.6 кДж/моль), поэтому в таком варианте могут быть получены лишь следовые количества формальдегида при конверсии СО не выше 0.2%. Однако авторами работы предложен способ обойти термодинамические ограничения путем проведения реакции в водной фазе в сларри-системе. Показано, что изменение энергии Гиббса в реакции становится отрица-

тельным при температуре менее 100°C, по всей видимости, за счет сольватирования формальдегида. По сообщению авторов, при гидрировании СО в водной фазе, давлении 100 атм, температуре 20°C и в присутствии Ru–Ni/Al₂O₃ может быть достигнута конверсия 19% и мольный выход формальдегида 0.20 ммоль/(л·г катализатора). Обзор достигнутых результатов упомянутыми способами непрямого синтеза ОМЭ, которые в перспективе могут лечь в основу более простой и эффективной по энергии технологии получения топлив с низким углеродным следом, представлен в [104, 105].

Перспективным направлением является модификация синтеза полиэфиров путем замены метанола на спирты с большей длиной углеродной цепи и/или степенью ее разветвленности. Такой подход может быть перспективен с точки зрения варьирования низкотемпературных свойств получаемых полиэфиров в широких пределах. Так, авторы [106] дополняют имеющиеся сведения о свойствах полиэфиров формальдегида, синтезировав и охарактеризовав эфиры с этильными, пропильными, изопропильными, бутильными и изобутильными терминальными группами. Всего авторами приведены характеристики 16 соединений. Часть исследованных полиэфиров является коммерческими реактивами, а изопропильные и изобутильные образцы были синтезированы в присутствии ионообменной смолы из триоксана и соответствующего спирта. Аналогичная работа выполнена авторами [107], где изучены свойства эфиров с алкильными заместителями, содержащими до восьми атомов углерода. В том числе изучены свойства несимметричных эфиров, полученных из диметоксиметана с помощью переацетализации в присутствии цеолита Бета. С помощью этой же реакции из ОМЭ₁ могут быть получены симметричные этильный, пропильный и бутильный эфиры, что было осуществлено авторами [108] вместе с оценкой их топливных характеристик. Общей тенденцией, полученной в перечисленных работах, является то, что с увеличением длины алкильного заместителя могут быть нивелированы основные недостатки метиленовых эфиров: увеличена теплотворная способность (с 19–20 до 30–34 МДж/кг), значительно снижена растворимость в воде (с > 250 г/л до < 1 г/л), повышена температура вспышки (с < 20 до > 60°C), при сохранении подавляющих нагарообразование свойств.

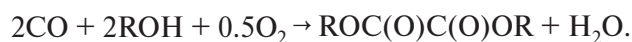
Использование других альдегидов для синтеза компонентов топлив широко известно на примере ацетализации глицерина с получением циклических кеталей, применимых в качестве снижающих нагарообразование присадок. Обсуждение способов синтеза данных соединений выходит за рамки настоящего обзора и представлено в прочих работах [109, 110]. В научной литературе имеются данные об испытании в качестве добавок к дизельному топливу аналогичного ОМЭ₁ соединения – 1,1-диэтоксигтана [111, 112]. Показан ожидаемый эффект снижения нагарообразования, однако использование данного ацетала ограничено его высокой летучестью, что приводит к снижению температуры вспышки смеси топлива. Насколько известно авторам настоящего обзора, помимо указанных работ в научной литературе практически отсутствуют исследования, посвященные ацеталам, получаемым из других альдегидов (этанала, пропанала, бутанала и т.д.). Может быть приведена работа, посвященная анализу методом ЯМР смеси этанала и метанола [113]. На спектре ¹³C авторы наблюдали сигналы, которые могут быть отнесены к структурам, аналогичным ОМЭ с числом звеньев до трех, которые образуются из этанала и метанола уже при комнатной температуре. Однако выделение этих веществ и исследование их свойств авторами осуществлено не было. Основная масса работ посвящена моторным испытаниям полиэфиров формальдегида с длинными алкильными заместителями, которые уже обсуждались выше [114].

На основании опубликованных данных по синтезу и свойствам полиэфиров формальдегида и других альдегидов можно заключить, что на сегодняшний день предложено достаточно много подходов к получению данных оксигенатов на гомогенных и гетерогенных катализаторах. Тем не менее широкий разброс условий синтеза при сопоставимых достигнутых степенях превращения реагентов и селективности по целевым продуктам указывает на необходимость дальнейшего системного исследования влияния свойств катализатора, кинетики процесса и возможности подавления побочных реакций.

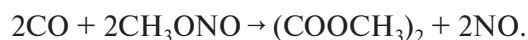
ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЭФИРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Синтез алкилоксалатов из монооксида углерода и спиртов описан в ряде патентов [115–117]. Авторами [118] предложен способ получения

симметричных эфиров щавелевой кислоты при конверсии СО и спирта по реакции:



Процесс протекает при температуре выше 50°C и давлении 50 атм в присутствии палладиевого катализатора. Основной промышленный метод получения ДМО основан на взаимодействии СО и метилнитрита [119, 120]:



Реакция протекает в газовой фазе в проточных реакторах при 50 атм и температуре 80–150°C в присутствии катализаторов на основе палладия. Основные исследования в рамках данного процесса направлены на увеличение активности катализатора за счет применения различных модифицирующих металлов: Mg, Al, Fe, Ni и Ag [121–125].

В лабораторной практике получение симметричных эфиров щавелевой кислоты и различных спиртов (метанола, этанола и т.д.) традиционно осуществляется методом этерификации в присутствии кислотного катализатора, например концентрированной H₂SO₄ [126]. При взаимодействии щавелевой кислоты и метанола и оптимизации условий выход диметилосалата доходит до 78% [127].

С точки зрения эксплуатационных свойств большой интерес представляют несимметричные эфиры щавелевой кислоты. Поскольку прямой синтез таких эфиров в результате этерификации или карбонилирования затруднителен, для их получения предложен путь поэтапного алкоголиза оксалилхлорида в присутствии одновалентной меди или алкоголята натрия [128]. В работе [129] описан метод получения смешанного метилэтилоксалата с селективностью 65.9% в результате переэтерификации диэтилоксалата метанолом в присутствии K₂CO₃ при 35°C в специально разработанном проточном микрореакторе. Как было показано, наибольшее влияние на селективность по целевому продукту оказывает время реакции (в данной работе авторами выбрано 2.3 мин в качестве оптимального) и мольное отношение компонентов (в данных условиях оптимальным является отношение, близкое к эквимолярному – 1.3 моль спирта на 1 моль оксалата). Более жесткие условия способствуют полному замещению C₂H₅-групп на CH₃-группы, в резуль-

тате чего выход целевого продукта – смешанного оксалата – снижается. Перспективными катализаторами переэтерификации могут быть также фосфаты щелочных металлов [130–132].

Авторы [58] описывают процесс получения метилэтилоксалата через моноэтилоксалат калия, который получают при кипячении диэтилоксалата с ацетатом калия, с последующим взаимодействием с диазометаном для получения смешанного эфира. Нанесенный MoO_3 может использоваться в качестве катализатора переэтерификации ДМО и ДЭО фенолом: степень превращения субстрата достигает 80% при практически количественной селективности по целевому продукту при 2–5 ч и 180°C [133, 134]. При подборе оптимальных условий и подходящего катализатора возможно также получение эфиров щавелевой кислоты с более сложными заместителями, например циклическими и ароматическими [135, 136].

Несмотря на кажущуюся простоту процесса образования сложного эфира при взаимодействии двухосновной кислоты и спирта, на сегодняшний день все еще не предложен эффективный способ получения смешанных эфиров из щавелевой кислоты или ее производных (ДМО, ДЭО), которые представляют наибольший интерес в качестве высокооктановых компонентов и биобензина. Недостатками промышленного метода получения ДМО являются необходимость проведения реакции при повышенном давлении и использования палладиевых катализаторов, что обуславливает высокую стоимость производства. В связи с этим актуальной задачей остается поиск подхода к синтезу ДМО, ДЭО и прочих эфиров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полиэфиры, полученные взаимодействием формальдегида и спиртов, а также эфиры щавелевой кислоты являются перспективными компонентами возобновляемых топлив, которые могут быть получены в процессе переработки оксидов углерода. На сегодняшний день опубликовано большое количество работ, предлагающих различные подходы к синтезу указанных соединений, тем не менее в данной области еще остается ряд актуальных нерешенных задач.

Широкий разброс условий синтеза оксиметиленовых эфиров при сопоставимых достигнутых

степенях превращения реагентов и селективности по целевым продуктам указывает на необходимость системного исследования влияния свойств катализатора, кинетики процесса и возможности подавления побочных реакций. Так, основной побочной реакцией является гидролиз продуктов образующейся в реакции водой, что обуславливает необходимость дальнейшего изучения способов получения этих оксиметанов по пути „безводного“ синтеза, например, заменой спиртов на соответствующие простые эфиры или диметоксиметан. Также в научной литературе практически отсутствуют исследования, посвященные замене формальдегида на его гомологи и метанола на спирты с большей длиной углеродной цепи и/или степенью ее разветвленности. На основании существующих данных о влиянии структуры и длины цепочки оксиметиленовых эфиров на их физические свойства справедливо предполагать возможность получения возобновляемых топлив с улучшенными эксплуатационными (в частности, низкотемпературными) свойствами и хорошей совместимостью с традиционными топливами.

В области получения эфиров щавелевой кислоты, на сегодняшний день все еще не предложен эффективный способ получения ее несимметричных (метилэтиловых, этилпропиловых и т.п.) эфиров, которые представляют наибольший интерес в качестве высокооктановых компонентов и биобензина на основании имеющихся в литературе данных о влиянии алкильных заместителей на температуру застывания и кипения, плотность и теплотворную способность получаемого соединения. Практически отсутствуют химотологические свойства этих компонентов: октановое число, цетановый индекс, температура помутнения и застывания, в связи с чем синтез и очистка различных оксалатов, определение их эксплуатационных характеристик является перспективным направлением исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Дементьев К.И., соавтор, является заместителем главного редактора журнала „Нефтехимия“. Другие соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в этой статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Паланкоев Тимур Ахметович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9880-6755>.

Кузнецов Петр Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3140-3035>.

Беденко Станислав Павлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8926-0818>.

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rodionova M.V., Poudyal R.S., Tiwari I., Voloshin R.A., Zharmukhamedov S.K., Nam H.G., Zayadan B.K., Bruce B.D., Hou H.J., Allakhverdiev S.I.* Biofuel production: challenges and opportunities // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 12. P. 8450–8461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.125>
2. *Калинина М.А., Куликов Л.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Е.А.* Влияние сульфогрупп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 5. С. 692–703. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050129> [*Калинина М.А., Kulikov L.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* The effect of sulfonate groups in the structure of porous aromatic frameworks on the activity of platinum catalysts towards hydrodeoxygenation of biofuel components // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 9. P. 1061–1070. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090115>]
3. *Mardiana S., Azhari N.J., Ilmi T., Kadja G.T.* Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: a review // *Fuel*. 2021. V. 309. ID 122119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122119>
4. *Luque R., Clark J.H.* Biodiesel-like biofuels from simultaneous transesterification/esterification of waste oils with a biomass-derived solid acid catalyst // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. № 3. P. 594–597. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000280>
5. *Li X., Luo X., Jin Y., Li J., Zhang H., Zhang A., Xie J.* Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 82. P. 3762–3797. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.091>
6. *Ma F., Hanna M.A.* Biodiesel production: a review // *Bioresour. Technol.* 1999. V. 70. № 1. P. 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
7. *Pinto A.C., Guarieiro L.L., Rezende M.J., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes W.A., Pereira P.A.D.P., Andrade J.B.D.* Biodiesel: an overview // *J. Braz. Chem. Soc.* 2005. V. 16. № 6. P. 1313–1330. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>
8. *Balat M., Balat H.* Progress in biodiesel processing // *Appl. Energy*. 2010. V. 87. № 6. P. 1815–1835. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
9. *De Oliveira F.C., Coelho S.T.* History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: a review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017. V. 75. P. 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>
10. *McMillan J.D.* Bioethanol production: status and prospects // *Renewable Energy*. 1997. V. 10. № 2–3. P. 295–302. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(96\)00081-x](https://doi.org/10.1016/0960-1481(96)00081-x)
11. *Aditya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T., Nur H., Sebayang A.H.* Second generation bioethanol production: a critical review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 66. P. 631–653. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>
12. *Sarkar N., Ghosh S.K., Bannerjee S., Aikat K.* Bioethanol production from agricultural wastes: an overview // *Renewable Energy*. 2012. V. 37. № 1. P. 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.045>
13. *Kumar M., Gayen K.* Developments in biobutanol production: new insights // *Appl. Energy*. 2011. V. 88. № 6. P. 1999–2012. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.055>
14. *Kushwaha D., Srivastava N., Mishra I., Upadhyay S.N., Mishra P.K.* Recent trends in biobutanol production // *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 35. № 4. P. 475–504. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0041>
15. IEA Renewables 2021. URL: <https://www.iea.org/reports/renewables-2021> (accessed December 25, 2023).
16. *Bulushev D.A., Ross J.R.H.* Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review // *Catal. Today*. 2011. V. 171. № 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>
17. *Xiu S., Shahbazi A.* Bio-oil production and upgrading research: a review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2012. V. 16. № 7. P. 4406–4414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>
18. *Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Hin T.Y.Y.* A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2012. V. 16. № 8. P. 5910–5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
19. *Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.* Перспективные процессы производства био-

- топлив типа “drop in“ и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья (Обзор) // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 315–324. <https://doi.org/10.1134/s0028242119030110> [Palankoev T.A., Dementiev K.I., Khadzhiev S.N. Promising processes for producing drop-in biofuels and petrochemicals from renewable feedstock // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 438–446. <https://doi.org/10.1134/S096554411904011X>]
20. Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // Renewable Sustainable Energy Rev. 2012. V. 16. № 1. P. 143–169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
 21. Lan T., Wang Y., Ali R., Liu H., Liu X., He M. Prediction and measurement of critical properties of gasoline surrogate fuels and biofuels // Fuel Process. Technol. 2022. V. 228. P. 107156. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107156>
 22. Obergruber M., Hönig V., Procházka P., Kučerová V., Kotek M., Bouček J., Mařík J. Physicochemical properties of biobutanol as an advanced biofuel // Materials. 2021. V. 14. № 4. P. 1–21. <https://doi.org/10.3390/ma14040914>
 23. Cornejo A., Barrio I., Campoy M., Lázaro J., Navarrete B. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: a critical review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2017. V. 79. P. 1400–1413. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>
 24. Ong H.C., Chen W.H., Farooq A., Gan Y.Y., Lee K.T., Ashokkumar V. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a comprehensive review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 113. P. 109266. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109266>
 25. Geller D.P., Goodrum J.W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity // Fuel. 2004. V. 83. № 17–18. P. 2351–2356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.004>
 26. Doll K.M., Moser B.R., Erhan S.Z. Surface tension studies of alkyl esters and epoxidized alkyl esters relevant to oleochemically based fuel additives // Energy and Fuels. 2007. V. 21. № 5. P. 3044–3048. <https://doi.org/10.1021/ef700213z>
 27. Musyoka S.K., Khalil A.S.G., Ookawara S.A., Elwardany A.E. Effect of C₄ alcohol and ester as fuel additives on diesel engine operating characteristics // Fuel. 2023. V. 341. P. 127656. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127656>
 28. Szori M., Giri B.R., Wang Z., Dawood A.E., Viskolcz B., Farooq A. Glycerol carbonate as a fuel additive for a sustainable future // Sustain. Energy Fuels. 2018. V. 2. № 10. P. 2171–2178. <https://doi.org/10.1039/c8se00207j>
 29. Dahmen M., Marquardt W. Model-based design of tailor-made biofuels // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 2. P. 1109–1134. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.5B02674>
 30. Fagan P.J., Korovessi E., Manzer L.E., Mehta R., Thomas S.M. Preparation of levulinic acid esters and formic acid esters from biomass and olefins / Patent JP № 2003080571A1. Appl. atd. 20.05.2014.
 31. Manzer L. Preparation of levulinic acid esters from alpha-angelica lactone and olefins // Patent US № 2005075405A1.2005. Appl. atd. 28.01.2005.
 32. Jungbluth H., Gottlieb K., Wessendorf R. Flüssige kraftstoffe. Liquid fuels.
 33. Christensen E., Williams A., Paul S., Burton S., McCormick R.L. Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 11. P. 5422–5428. <https://doi.org/10.1021/EF201229J>
 34. Rae A., Hodgson W. Fuel composition // Patent GB № 2003002696A1. 2001. Appl. atd. 08.03.2001.
 35. Groves A.P., Morley C., Smith J., Stevenson P.A. Fuel compositions comprising a C₄–C₈ alkyl levulinate // Patent WO № 2005044960 A1. 2004. Appl. atd. 08.11.2004.
 36. Haan J.P., Louis J.J. J., Stevenson P.A. Fuel compositions // Patent WO № 2007012585 A1. 2007. Appl. atd. 19.07.2006.
 37. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T. Ethyl levulinate: a potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties // Biomass Bioenergy. 2011. V. 35. № 7. P. 3262–3266. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.020>
 38. Peters R. Identification and thermodynamic analysis of reaction pathways of methylal and OME-formation // Energy. 2017. V. 138. P. 1221–1246. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.050>
 39. Xia C., Song H., Chen J., Li. Z. Method for preparing polyoxymethylene dimethyl ethers by acetalation reaction of formaldehyde with methanol // Patent US № 20110313202 A1. 2011. Appl. atd. 01.09.2011.
 40. Xia C., Song H., Chen J., Li. Z., Jin F., Kang M. System and method for continuously producing polyoxumethylene dimethyl ethers // Patent US № 9169186 B2. 2012. Appl. atd. 18.10.2012.
 41. Qian M., Liauw M.A., Emig G. Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts // Appl. Catal., A. 2003. V. 238. № 2. P. 211–222. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00340-X)
 42. Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S., Thomas D., De Weireld G. Alternative production of methanol from

- industrial CO₂ // *Renewable Energy*. 2020. V. 146. P. 1192–1203.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>
43. *Simon Araya S., Liso V., Cui X., Li N., Zhu J., Sahlin S.L., Jensen S.H., Nielsen M.P., Kær S.K.* A review of the methanol economy: the fuel cell route // *Energies*. 2020. V. 13. № 3. P. 596.
<https://doi.org/10.3390/EN13030596>
44. *Guo W., Yin Y., Pi N., Liu F., Tu S., Ye L.* Investigation on a novel mixed dialkyl oxalate system as an oxygenated fuel additive // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 4. P. 4213–4220.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04536>
45. *Riemenschneider W., Tanifuji M.* Oxalic acid // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 1–14.
https://doi.org/10.1002/14356007.a18_247
46. *Lautenschütz L., Oestreich D., Seidenspinner P., Arnold U., Dinjus E., Sauer J.* Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers // *Fuel*. 2016. V. 173. P. 129–137.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.060>
47. *Qi J., Hu Y., Niu J., Ma W., Jiang S., Wang Y., Zhang X., Jiang Y.* Evaluation of polyoxymethylene dimethyl ethers as a new type of diesel additives // *Fuel*. 2018. V. 234. P. 135–141.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.07.007>
48. *Han D.Y., Cao Z.B., Shi W.W., Deng X.D., Yang T.Y.* Influence of polyoxymethylene dimethyl ethers on diesel fuel properties // *Energy Sources, Part A*. 2016. V. 38. № 18. P. 2687–2692.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1110646>
49. *Bartholet D.L., Arellano-Treviño M.A., Chan F.L., Lucas S., Zhu J., John P.C.S., Allemann T.L., McEnally C.S., Pfefferle L.D., Ruddy D.A., Windom B.* Property predictions demonstrate that structural diversity can improve the performance of polyoxymethylene ethers as potential bio-based diesel fuels // *Fuel*. 2021. V. 295.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120509>
50. *Kang M.R., Song H.Y., Jin F. X., Chen J.* Synthesis and physicochemical characterization of polyoxymethylene dimethyl ethers // *J. Fuel Chem. Technol.* 2017. V. 45. № 7. P. 837–845.
[https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(17\)30040-3](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(17)30040-3)
51. *Liu Q., Zhang X., Ma B., Lin Y.* Densities and viscosities for binary mixtures of polyoxymethylene dimethyl ethers with different CH₂O chain length $n = 2, 3, 4$ at different temperatures // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 113. P. 151–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.06.002>
52. *Liu J., Wang L., Wang P., Sun P., Liu H., Meng Z., Zhang L., Ma H.* An overview of polyoxymethylene dimethyl ethers as alternative fuel for compression ignition engines // *Fuel*. 2022. V. 318. P. 123582.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123582>
53. ГОСТ 32511-2013 „Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия“. URL: https://kron.ru/assets/manager/lab/GOST_32511-2013_Topливо_dizelnoe_tu.pdf (accessed December 25, 2023).
54. *Deutsch D., Oestreich D., Lautenschütz L., Haltenort P., Arnold U., Sauer J.* High purity oligomeric oxymethylene ethers as diesel fuels // *Chem. Ing. Tech.* 2017. V. 89. № 4. P. 486–489.
<https://doi.org/10.1002/cite.201600158>
55. *Omari A., Heuser B., Pischinger S., Rüdinger C.* Potential of long-chain oxymethylene ether and oxymethylene ether-diesel blends for ultra-low emission engines // *Appl. Energy*. 2019. V. 239. P. 1242–1249.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.02.035>
56. *Omari A., Heuser B., Pischinger S.* Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines // *Fuel*. 2017. V. 209. P. 232–237.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.107>
57. *Badia J.H., Ramírez E., Bringué R., Cunill F., Delgado J.* New octane booster molecules for modern gasoline composition // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 14. P. 10949–10997.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00912>
58. *Joseph S., Sathishkumar R., Mahapatra S., Desiraju G.R.* Crystal packing and melting temperatures of small oxalate esters: The role of C–H₂O hydrogen bonding // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* V. 67. № 6. P. 525–534.
<https://doi.org/10.1107/S0108768111037487>
59. Xiamen University. The new oxygenated fuel of oxalic acid ester or fuel oil additive and its application // Patent CN № 107118814A. Appl. atd. 06.06.2017.
60. *Serdari A., Lois E., Stournas S.* Impact of esters of mono- and dicarboxylic acids on diesel fuel quality // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. № 9. P. 3543–3548.
<https://doi.org/10.1021/ie9900115>
61. *Bu L., Ciesielski P.N., Robichaud D.J., Kim S., McCormick R.L., Foust T.D., Nimlos M.R.* Understanding trends in autoignition of biofuels: homologous series of oxygenated C₅ molecules // *J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 121. № 29. P. 5475–5486.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b04000>
62. NIST Chemistry WebBook. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed December 25, 2023).
63. PubChem. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (дата обращения: 5.12.2023).
64. CompTox Chemicals Dashboard. URL: <https://comptox.epa.gov/dashboard/> (дата обращения: 5.12.2023).

65. *Baranowski C.J., Bahmanpour A.M., Kröcher O.* Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): a review // *Appl. Catal.*, B. 2017. V. 217. P. 407–420. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.007>
66. *Li G., Ning J., Xu C., Qiu Q., Ma H., Chen L.* Identification of reaction path for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and paraformaldehyde catalyzed by Al-MCM-41 zeolite // *Comput. Theor. Chem.* 2021. V. 1200. P. 113248. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113248>
67. *Zhao Y., Xu Z., Chen H., Fu Y., Shen J.* Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers // *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. № 6. P. 833–836. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60261-8](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60261-8)
68. *Liu H., Bai Z., Liu Y., Guo X., Fu Y.* Prediction of the vapor–liquid equilibrium of formaldehyde–water–trioxane ternary system by the conductor-like screening model for real solvents // *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 2017. V. 8. № 2. P. 82–86. <https://doi.org/10.18178/ijcea.2017.8.2.634>
69. *Detcheberry M., Destrac P., Meyer X.M., Condoret J.S.* Phase equilibria of aqueous solutions of formaldehyde and methanol: improved approach using UNIQUAC coupled to chemical equilibria // *Fluid Phase Equilib.* 2015. V. 392. P. 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.02.011>
70. *Albert M., Coto García B., Kuhnert C., Peschla R., Maurer G.* Vapor–liquid equilibrium of aqueous solutions of formaldehyde and methanol // *AIChE J.* 2000. V. 46. № 8. P. 1676–1687. <https://doi.org/10.1002/aic.690460818>
71. *Diep B.T., Wainwright M.S.* Thermodynamic equilibrium constants for the methanol–dimethyl ether–water system // *J. Chem. Eng. Data.* 1987. V. 32. № 3. P. 330–333. <https://doi.org/10.1021/je00049a015>
72. *Burger J., Ströfer E., Hasse H.* Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 39. P. 12751–12761. <https://doi.org/10.1021/ie301490q>
73. *Drunsel J.O., Renner M., Hasse H.* Experimental study and model of reaction kinetics of heterogeneously catalyzed methylal synthesis // *Chem. Eng. Res. Des.* 2012. V. 90. № 5. P. 696–703. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.09.014>
74. *Oestreich D., Lautenschütz L., Arnold U., Sauer J.* Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 163. P. 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.037>
75. *Schmitz N., Burger J., Hasse H.* Reaction Kinetics of the formation of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from formaldehyde and methanol in aqueous solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 50. P. 12553–12560. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04046>
76. *Wu Q., Wang M., Hao Y., Li H., Zhao Y., Jiao Q.* Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by Bronsted acid ionic liquids with alkanesulfonic acid groups // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 16254–16260. <https://doi.org/10.1021/ie502409t>
77. *Qi J., Hu Y., Jiang S., Ma W., Yang Z., Wang Y.* Lewis acids promote the catalytic selectivity to polyoxymethylene dimethyl ethers PODE_{3,4} // *Fuel.* 2019. V. 245. P. 521–527. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.093>
78. *Cao C., Liu G., Xin F., Lei Q., Qin X., Yin Y., Chen H., Ullah A.* Analyses and rates of reactions influenced by water in synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from trioxane and methylal // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 248. P. 117136. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117136>
79. *Maiwald M., Fischer H.H., Ott M., Peschla R., Kuhnert C., Kreiter C.G., Maurer G., Hasse H.* Quantitative NMR spectroscopy of complex liquid mixtures: methods and results for chemical equilibria in formaldehyde–water–methanol at temperatures up to 383 K // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 2. P. 259–266. <https://doi.org/10.1021/IE0203072>
80. *Voggenreiter J., Burger J.* Side products in the water-tolerant synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers: formation kinetics and implications for process design // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 6. P. 2418–2429. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.0C05780>
81. *Klokic S., Hochegger M., Schober S., Mittelbach M.* Investigations on an efficient and environmentally benign poly(oxymethylene) dimethyl ether (OME_{3–5}) fuel synthesis // *Renewable Energy.* 2020. V. 147. P. 2151–2159. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.10.004>
82. *Wang R., Wu Z., Qin Z., Chen C., Zhu H., Wu J., Chen G., Fan W., Wang J.* Graphene oxide: an effective acid catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 4. P. 993–997. <https://doi.org/10.1039/c5cy01854d>
83. *Song H., Kang M., Jin F., Wang G., Li Z., Chen J.* Brønsted-acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of polyoxymethylene dialkyl ethers // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38. № 5. P. 853–861. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62816-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62816-X)

84. Zhang C., Zhang T., Zhang J., Zhang J., Li R. Controllable synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers by ionic liquids encapsulated in mesoporous SBA-16 // *Chin. J. Chem. Eng.* 2021. V. 32. P. 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.016>
85. Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U. *Green Chemistry and Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2007. P. 434.
86. Wang L., Wu W., Chen T., Chen Q. Ion-exchange resin-catalyzed synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers: a practical and environmentally friendly way to diesel additive // *Chem. Eng. Commun.* 2013. V. 201. № 5. P. 37–41. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.778835>
87. Li X., Cao J., Nawaz M.A., Liu D. Synergy of Lewis and Brønsted acid sites for polyoxymethylene dimethyl ether synthesis from methanol and formaldehyde solution over Zr^{4+} modified sulfonated resin // *Fuel*. 2021. V. 289. P. 119867. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119867>
88. Fang X., Chen J., Ye L., Lin H., Yuan Y. Efficient synthesis of poly (oxymethylene) dimethyl ethers over PVP-stabilized heteropolyacids through self-assembly // *Sci. China: Chem.* 2015. V. 58. № 1. P. 131–138. <https://doi.org/10.1007/s11426-014-5257-x>
89. Wang L., Wu W.-T., Chen T., Chen Q., He M.-Y. Ion-exchange resin-catalyzed synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers: a predictal and environmentally friendly way to diesel additive // *Chem. Eng. Commun.* 2014. V. 201. № 5. P. 709–717. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.778835>
90. Zhang J., Tang B., Fang D., Liu D. Polyoxymethylene dimethyl ethers from methylal and trioxane over modified cation-exchange resin // *Asian J. Chem.* 2014. V. 26. № 19. P. 6469–6473. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.16457>
91. Lautenschütz L., Oestreich D., Haltenort P., Arnold U., Dinjus E., Sauer J. Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 165. P. 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.05.005>
92. Haltenort P., Hackbarth K., Oestreich D., Lautenschütz L., Arnold U., Sauer J. Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane // *Catal. Commun.* 2018. V. 109. № 2017. P. 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.013>
93. Wang B., Yan X., Zhang X., Zhang H., Li F. Citric acid-modified beta zeolite for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: the textural and acidic properties regulation // *Appl. Catal., B*. 2020. V. 266. P. 118645. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118645>
94. Wu J., Zhu H., Wu Z., Qin Z., Yan L., Du B., Fan W., Wang J. High Si/Al ratio HZSM-5 zeolite: an efficient catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene // *Green Chem.* 2015. V. 17. № 4. P. 2353–2357. <https://doi.org/10.1039/c4gc02510e>
95. Qi Z.H.A.O., Hui W.A.N.G., Qin Z.F., Wu Z.W., Wu J.B., Fan W.B., Wang J.G. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene with molecular sieves as catalysts // *J. Fuel Chem. Technol. (Beijing)*. 2011. V. 39. № 12. P. 918–923. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(12\)60003-6](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(12)60003-6)
96. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция Принса на гетерогенных катализаторах (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 4. С. 433–441. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040024> [Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F., Maksimov A.L. The Prins reaction over heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 7. P. 723–730. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070026>]
97. Bedenko S.P., Kozhevnikov A.A., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F., Maksimov A.L. The Prins condensation between *i*-butene and formaldehyde over modified BEA and MFI zeolites in liquid phase // *Catal. Commun.* 2020. V. 138. P. 105965. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105965>
98. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Deactivation of zeolite catalysts in the prins reaction between propene and formaldehyde in the liquid phase // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 10. P. 1181. <https://doi.org/10.3390/catal11101181>
99. Labidi S., Ben Amar M., Passarello J.P., Le Neindre B., Kanaev A. Design of novel sulfated nanozirconia catalyst for biofuel synthesis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 6. P. 1394–1403. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03448>
100. Li X., Cao J., Nawaz M.A., Liu D. Synergy of Lewis and Brønsted acid sites for polyoxymethylene dimethyl ether synthesis from methanol and formaldehyde solution over Zr^{4+} modified sulfonated resin // *Fuel*. 2021. V. 289. P. 119867. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119867>
101. Li X., Li S., Wang X., Nawaz M.A., Liu D. Polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis from methanol and formaldehyde solution over one-pot synthesized spherical mesoporous sulfated zirconia // *Chin. J. Chem. Eng.* 2022. V. 46. P. 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.04.022>
102. Wang W., Gao X., Yang Q., Wang X., Song F., Zhang Q., Han Y., Tan Y. Vanadium oxide modified H-beta zeolite for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethyl ether direct oxidation // *Fuel*. 2018. V. 238. P. 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.098>

103. *Bahmanpour A.M., Hoadley A., Tanksale A.* Formaldehyde production via hydrogenation of carbon monoxide in the aqueous phase // *Green Chem.* 2015. V. 17. № 6. P. 3500–3507. <https://doi.org/10.1039/c5gc00599j>
104. *Sun R., Delidovich I., Palkovits R.* Dimethoxymethane as a cleaner synthetic fuel: synthetic methods, catalysts, and reaction mechanism // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 2. P. 1298–1318. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04441>
105. *Gierlich C.H., Beydoun K., Klankermayer J., Palkovits R.* Challenges and opportunities in the production of oxymethylene dimethylether // *Chem. Ing. Tech.* 2020. V. 92. № 1–2. P. 116–124. <https://doi.org/10.1002/cite.201900187>
106. *Lucas S.P., Chan F.L., Fioroni G.M., Foust T.D., Gilbert A., Luecke J., McEnally C.S., Serdoncillo J.J.A., Zdanowicz A.J., Zhu J., Windom B.* Fuel properties of oxymethylene ethers with terminating groups from methyl to butyl // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. № 17. P. 10213–10225. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01414>
107. *Drexler M., Haltenort P., Zevaco T.A., Arnold U., Sauer J.* Synthesis of tailored oxymethylene ether (OME) fuels: via transacetalization reactions // *Sustainable Energy Fuels.* 2021. V. 5. P. 4311–4326. <https://doi.org/10.1039/d1se00631b>
108. *Arellano-Trevino M.A., Bartholet D., To A.T., Bartling A.W., Baddour F.G., Alleman T.L., Christensen E.D., Fioroni G.M., Hays C., Luecke J., Zhu J.* Synthesis of butyl-exchanged polyoxymethylene ethers as renewable diesel blendstocks with improved fuel properties // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 18. P. 6266–6273. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09216>
109. *Olson A.L., Tunér M., Verhelst S.* A concise review of glycerol derivatives for use as fuel additives // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 1. P. e13041. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2023.E13041>
110. *Trifoi A.R., Agachi P.S., Pap T.* Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 62. P. 804–814. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.013>
111. *Nord K.E., Haupt D.* Reducing the emission of particles from a diesel engine by adding an oxygenate to the fuel // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 16. P. 6260–6265. <https://doi.org/10.1021/es048085h>
112. *Хуснутдинов И.Ш., Ахметзянов А.М., Гаврилов В.И., Заббаров Р.Р., Ханова А.Г.* Исследование 1,1-диэтоксигтана как компонента дизельного топлива // *Химия и химическая технология.* 2009. Т. 52. № 11. С. 119–122. EDN: KXWDZV
113. *Jaubert S., Maurer G.* Quantitative NMR spectroscopy of binary liquid mixtures (aldehyde + alcohol). Part I: Acetaldehyde+ (methanol or ethanol or 1-propanol) // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 68. P. 332–342. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.03.022>
114. *Song J., Cheenkachorn K., Wang J., Perez J., Boehman A.L., Young P.J., Waller F.J.* Effect of oxygenated fuel on combustion and emissions in a light-duty turbo diesel engine // *Energy Fuels.* 2002. V. 16. № 2. P. 294–301. <https://doi.org/10.1021/EF010167T>
115. *Ян В., Лю Ц., Ван В., Лу Л.* Способ получения оксалата монооксидауглеродным газофазным способом // Патент РФ № 2532348 С2. 2011. Заявка 06.09.2011.
116. *Луи Ж., Сунь Ф., Куай Ц.* Способ получения оксалата газофазным способом с участием оксида углерода // Патент РФ № 2554887 С2. 2011. Заявка 13.04.2011.
117. *Fenton D.M., Steinwand P.J.* Preparation of oxalates // Patent US № 3393136A. 1965. Appl. atd. 28.09.1965
118. *Swenson K.E., Zemach D., Nanjundiah C., Kariv-Miller E.* Birch reductions of methoxyaromatics in aqueous solution // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. № 10. P. 1779–1780. <https://doi.org/10.1021/jo00158a042>
119. *Gao X., Zhu Y.P., Luo Z.H.* CFD modeling of gas flow in porous medium and catalytic coupling reaction from carbon monoxide to diethyl oxalate in fixed-bed reactors // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. № 23. P. 6028–6038. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.031>
120. *Ji Y., Liu G., Li W., Xiao W.* The mechanism of CO coupling reaction to form dimethyl oxalate over Pd/ α -Al₂O₃ // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009. V. 314. № 1–2. P. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.08.018>
121. *Yu Q., Sun H., Sun H., Li L., Zhu X., Ren S., Guo Q., Shen B.* Highly mesoporous IM-5 zeolite prepared by alkaline treatment and its catalytic cracking performance // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 273. P. 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.016>
122. *Wang S., Zhang X., Zhao Y., Ge Y., Lv J., Wang B., Ma X.* Pd-Fe/ α -Al₂O₃/cordierite monolithic catalysts for the synthesis of dimethyl oxalate: effects of calcination and structure // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2012. V. 6. № 3. P. 259–269. <https://doi.org/10.1007/S11705-012-1212-6>
123. *Zhao T.J., Chen D., Dai Y.C., Yuan W.K., Holmen A.* Synthesis of dimethyl oxalate from CO and CH₃ONO

- on carbon nanofiber supported palladium catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 16. P. 4595–4601.
<https://doi.org/10.1021/ie030728z>
124. *Yang L., Pan Z., Wang D., Wang S., Wang X., Ma H., Liu H., Wang C., Qu W., Tian Z.* Highly effective Pd/MgO/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO oxidative coupling to dimethyl oxalate: the Effect of MgO coating on γ -Al₂O₃ // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 24. P. 28064–28071.
<https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C04051>
125. *Feng X., Ling L., Cao Y., Zhang R., Fan M., Wang B.* A DFT study on the catalytic CO oxidative coupling to dimethyl oxalate on Al-doped core-shell Pd clusters // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 2. P. 1169–1179.
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPC.7B09272>
126. *Bowden E.* Methyl oxalate // *Org. Synth.* 1930. V. 10. P. 78.
<https://doi.org/10.15227/ORGSYN.010.0078>
127. *Лядов В.А., Денисламова Е.С.* Оптимизация метода синтеза диметилосалата // *Химия. Экология. Урбанистика.* 2019. Т. 2. С. 335–337. EDN: SVPJXH
128. *Суярембитова Д.З., Калистратова А.В., Ощепков М.С., Коваленко Л.В.* Получение эфиров шавелевой кислоты // *Успехи в химии и химической технологии.* 2016. Т. 30. № 11. С. 85–87. EDN: XE-VHDB
129. *Ji G., Ding J., Zhong Q.* Microreactor technology for synthesis of ethyl methyl oxalate from diethyl oxalate with methanol and its kinetics // *Can. J. Chem. Eng.* 2020. V. 98. № 11. P. 2321–2329.
<https://doi.org/10.1002/cjce.23775>
130. *Malins K.* The potential of K₃PO₄, K₂CO₃, Na₃PO₄ and Na₂CO₃ as reusable alkaline catalysts for practical application in biodiesel production // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 179. P. 302–312.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.07.017>
131. *Sun C., Qiu F., Yang D., Ye B.* Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al–Ca hydrotalcite loaded with K₂CO₃ as heterogeneous solid base catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 126. P. 383–391.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2014.05.021>
132. *Platonov A.Y., Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Maiyoro-va H.D.* Solubility of potassium carbonate and potassium hydrocarbonate in methanol // *J. Chem. Eng. Data.* 2002. V. 47. № 5. P. 1175–1176.
<https://doi.org/10.1021/JE020012V>
133. *Ma X., Gong J., Wang S., Gao N., Wang D., Yang X., He F.* Reactivity and surface properties of silica supported molybdenum oxide catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol // *Catal. Commun.* 2004. V. 5. № 3. P. 101–106.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.12.001>
134. *Biradar A.V., Umbarkar S.B., Dongare M.K.* Transesterification of diethyl oxalate with phenol using MoO₃/SiO₂ catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* 2005. V. 285. № 1–2. P. 190–195.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.028>
135. *Мамедов М.К., Пиралиев А.Г.* Синтез бициклических и аллиловых диэфиров шавелевой кислоты // *Журнал общей химии.* 2007. Т. 77. № 9. С. 1517–1520. EDN: IIRWAT [Mamedov M.K., Piraliyev A.G. Synthesis of bicyclic and allyl diesters of oxalic acid // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 9. P. 1589–1592.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207090149>
136. *Shi Y., Wang S., Ma X.* Microwave preparation of Ti-containing mesoporous materials. Application as catalysts for transesterification // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 166. № 2. P. 744–750.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.081>

УДК 544.478.6:544.478

ПАССИВАЦИЯ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ВАНАДИЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА

© 2024 г. И. И. Шакиров^{1,*}, С. В. Лысенко¹, С. В. Кардашев¹, Н. А. Синикова¹,
С. В. Егазьянц¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, 119991 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: sammy-power96@yandex.ru

Поступила в редакцию 19 сентября 2024 г.

После доработки 25 сентября 2024 г.

Принята к публикации 26 сентября 2024 г.

Проведены эксперименты по совместной пассивации никеля и ванадия борсодержащей добавкой на катализаторе крекинга. Исследовано влияние пассивации металлов маслорастворимой добавкой на основе бора на характеристики катализатора и его активность в крекинге углеводородного нефтяного сырья. Оценена активность борсодержащего пассиватора в дезактивации ванадия. Установлено, что применение пассиватора не увеличивает устойчивость катализатора к основному отравляющему действию ванадия, разрушению цеолитной структуры, однако снижает дегидрирующую активность ванадия, значительно улучшая характеристики процесса крекинга углеводородного сырья.

Ключевые слова: пассивация, бор, никель, ванадий, каталитический крекинг, вакуумный газойль

DOI: 10.31857/S0028242124030027, **EDN:** LHJZWN

В современных условиях возрастающего спроса на моторные топлива и нефтехимические продукты эффективная переработка остаточного нефтяного сырья, такого как мазуты, углубленные вакуумные газойли и гудроны, приобретает особую значимость. Ключевой процесс превращения такого низкосортного нефтяного сырья в ценные продукты, прежде всего в компоненты моторных топлив и сырье нефтехимической промышленности, — каталитический крекинг (КК). При вовлечении остаточного сырья в процесс КК происходит снижение выходов продуктов крекинга и ухудшение их качества, вызванное постепенным накоплением металлов на катализаторе. Тяжелые нефтяные фракции, такие как мазуты, углубленные вакуумные газойли и гудроны, содержат значительное количество металлов, в частности никеля и ванадия. Никель, будучи катализатором дегидрирования, существенно усиливает коксообразование, увеличивает выходы

водорода, сухого газа, снижает выходы светлых фракций. Дезактивация ванадием происходит за счет разрушения цеолитной структуры катализатора крекинга ванадиевой кислотой и пертаксидом ванадия. Для снижения отравляющей активности этих металлов используют ловушки/пассиваторы ванадия [1, 2] и никеля [3, 4].

Среди множества пассиваторов никеля можно выделить соединения на основе бора, которые демонстрируют высокую эффективность в снижении дегидрирующей активности никеля и уже широко применяются в нефтеперерабатывающей промышленности последние 10–15 лет [5]. В данной работе исследуется пассивация никеля в присутствии ванадия борсодержащими соединениями. В немногочисленных работах [6–9] по пассивации никеля борсодержащими соединениями не рассматривается влияние взаимодействия никеля и ванадия на пассивацию

никеля, дезактивация катализаторов крекинга или его компонентов никелем проводится без присутствия ванадия. При исследовании пассивации никеля, несомненно, такой подход наиболее нагляден и позволяет лучше изучить пассивацию никеля борсодержащими соединениями, однако гораздо хуже описывает реальные промышленные условия дезактивации катализаторов, поскольку в большинстве случаев никель присутствует в тяжелом углеводородном сырье совместно с ванадием, и при этом содержание ванадия в остаточном сырье, как правило, превышает содержание никеля [10]. Кроме того, в работах продемонстрированы значительные изменения отравляющей активности никеля и ванадия при совместном присутствии на катализаторе в сравнении с отдельным [11, 12]. В связи с этим изучение влияния ванадия на катализаторе крекинга на пассивацию никеля является актуальной задачей.

Цель работы – исследование пассивации никеля в присутствии ванадия борсодержащими соединениями на промышленных цеолитсодержащих катализаторах крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: нафтенат никеля (5–12%, кат. номер 61788-71-4, Alfa Aesar); изопропанол (х. ч., ООО „Реахим“); ацетон (х. ч., ООО „Реахим“), синтетические жирные кислоты (СЖК) С7–С9 (ГОСТ 23239-89). В качестве катализатора использовали коммерческий промышленный цеолитсодержащий катализатор крекинга с характеристиками, указанными в табл. 1. В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный газойль со следующими характеристиками: $T_{н.к.} = 300^\circ\text{C}$, $T_{к.к.} = 530^\circ\text{C}$, $\omega_s = 0.18\%$, $\omega_N = 0.54\%$, $\rho = 0.887 \text{ г/см}^3$. Для дезактивации катализаторов крекинга ванадием использовали соли ванадия синтетических жирных кислот С7–С9, полученные в условиях кипячения СЖК и пентаоксида ванадия при 150°C в течение 6 ч. В качестве пассиватора использовали масло-растворимые борсодержащие соединения, синтезированные по разработанной нами методике, описанной в патенте [13].

Изотермы адсорбции/десорбции азота были получены при $T = 77 \text{ К}$ с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061

(Micromeritics) при температуре 300°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда. Площадь, характеризующую микропорами, и объем микропор определяли t-методом де Бура и Липпенса. Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku, Япония). Дифрактограмму регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ\text{--}50^\circ$ с использованием K_α -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) медного анода. Расчет относительной кристалличности проводили по интенсивности рефлекса с индексами (533) по методике ASTM 3906-03. В качестве образца со 100%-ной кристалличностью был принят свежий катализатор крекинга. Содержание азота на закоксованных катализаторах определяли методом CHNS-анализа на приборе CHNS-анализатор Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific). Исследование морфологии поверхности катализаторов после дезактивации металлами и пассивации, изучение распределения никеля и ванадия на микросфере катализатора проводили методом СЭМ-ЭДС на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490-LV (JEOL Ltd., Япония) с приставкой INCA x-Sight для энергодисперсионного микроанализа. ИК-спектры катализаторов регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet „IR-200“ (Thermo Scientific) с использованием прессованных таблеток образцов в КВг в соотношении 1 : 100. Спектры ЯМР на ядрах $^{11}\text{В}$ регистрировали

Таблица 1. Свойства свежего цеолитсодержащего промышленного катализатора крекинга

Характеристика	Показатель
Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	235
Средний размер частиц, мкм	85
Уплотненная насыпная плотность, г/см^3	0.80
Массовая доля оксидов P3Э, %	1.6
Массовая доля Na_2O , %	0.3
Массовая доля Fe_2O_3 , %	0.6
Массовая доля Al_2O_3 , %	36.0

на спектрометре Bruker AVANCE II 400WB в магнитном поле 9.4 Тл с использованием двухканального датчика Н/Х ВМУ фирмы Bruker с системой вращения под „магическим“ углом (ВМУ) в роторах с внешним диаметром 4 мм и скоростью вращения 12 кГц. Спектр на ядрах ^{11}B в простой одноимпульсной последовательности с прямой поляризацией был зарегистрирован с помощью импульсов $\pi/8$ длиной 0.8 μs и задержкой между сканами 10 с. Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ) катализаторов проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 с детектором по теплопроводности производства компании ООО „УНИСИТ“. Перед анализом катализатор прокаливали при 400°C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Термопрограммированное восстановление водородом проводили в атмосфере газа 5% H_2 + 95% Ar со скоростью подачи 30 мл/мин при нагревании со скоростью 10°C/мин. Морфология поверхности микросфер катализатора после дезактивации металлами и после их пассивации была изучена методом сканирующей электронной спектроскопии.

Термопаровую стабилизацию катализаторов проводили в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 ч в соответствии со стандартом ASTM D4463. Дезактивацию катализаторов крекинга металлами осуществляли поэтапно: 1) нанесение солей ванадия синтетических жирных кислот C_7 – C_9 и нафтената никеля, предварительно растворенных в толуоле, на катализатор методом пропитки по влагоемкости в количестве от 4000 до 10000 ppm в пересчете на металл с последующей сушкой при 120°C до постоянной массы образцов; 2) прокаливание при 620°C в токе воздуха и термопаровая обработка в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 ч. Нанесение борсодержащего пассиватора, предварительно растворенного в изопропанол, проводили пропиткой по влагоемкости в количествах 2000, 3000, 4000 и 5000 ppm (в пересчете на бор) на пропитанный прекурсорами никеля и ванадия и высушенный катализатор с последующими прокаливанием в токе воздуха при 620°C и термопаровой обработкой в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 ч.

Каталитические эксперименты осуществляли на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в соответствии со стандартом ASTM D5154-10. Условия экспериментов: температура крекинга 525°C, соотношение ка-

тализатор/сырье 4 г/г. Выходы бензина и легкого каталитического газойля в жидких продуктах крекинга определяли методом „имитированной дистилляции“ по ASTM D2887-16 на хроматографе Хромос GX1000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Petrocol-2887 (5 м × 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм), газ-носитель – гелий, объемная скорость 30 мл/мин. Условия анализа: температура испарителя и детектора 370°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 370°C со скоростью 20°C/мин. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows. Газообразные продукты крекинга анализировали на хроматографе Хромос GX1000, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Содержание водорода в газах крекинга определяли на насадочной колонке (4 м × 2 мм) с твердой фазой CaA 5A (3.5 м) + NaX 13X (0.5 м) (газ-носитель: аргон, объемная скорость 10 мл/мин, температура колонки 40°C, температура детектора по теплопроводности 160°C). Анализ углеводородных компонентов газа определяли на капиллярной колонке GSGASPRO (60 м × 0.32 мм) (газ-носитель гелий, объемная скорость 5 мл/мин, температура детектора (ПВД) 160°C). Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 210°C со скоростью 25°C/мин. Для определения выхода кокса закоксованный катализатор прокаливали при 620°C в токе аргона в течение 30 мин с целью удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений с поверхности катализатора. Далее катализатор прокаливали в кварцевом реакторе при 620°C в токе воздуха, подаваемого со скоростью 20 см³/мин, в течение 2 ч для отжига кокса. Выход кокса определяли по формуле: $\phi = 100\% (m_1 - m_2) / M_{\text{сырья}}$, где m_1 – масса закоксованного катализатора после прокаливания в атмосфере аргона, m_2 – масса катализатора, $M_{\text{сырья}}$ – масса поданного сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы после дезактивации металлами и их пассивации были исследованы низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота и методом рентгенофазового анализа. Образцы вне зависимости от степени дезактивации и содержания пассиватора характеризовались изотермой адсорбции промежуточной формы между типом IV,

характерным для мезопористых материалов, и типом I, свойственным микропористым материалам. Между изотермами адсорбции и десорбции образцов наблюдается воспроизводимая петля гистерезиса при $P/P^0 \approx 0.45$, присущая материалам комбинированной мезо- и микропористости (рис. 1, а). Для оценки влияния дезактивации металлами и их пассивации на катализаторе крекинга были рассчитаны относительные кристалличности цеолитных компонентов образцов.

Как было показано в работах [14, 15], дезактивация катализаторов крекинга никелем не приводит к потере кристалличности – разрушения цеолитного компонента катализатора нет. При дезактивации ванадием относительная кристалличность и объем микропор катализаторов значительно уменьшаются с увели-

чением содержания металла на образце. Так, при общем содержании металлов 1 мас.% потеря кристалличности составила 49%. Кроме того, образец, содержащий 6000 ppm V, имел меньшие объем микропор и относительную кристалличность в сравнении с катализатором, дезактивированным 6000 ppm V и 4000 ppm Ni (табл. 2). Такая разница в характеристиках образцов 4Ni6V-FCC-cat и 6V-FCC-cat может объясняться взаимодействием никеля с ванадием, в том числе связыванием мобильной ванадиевой кислоты, обладающей высокой активностью в процессах деструкции цеолитной структуры Y, никелем с образованием ванадатов [15]. С потерей кристалличности наблюдается увеличение общего объема пор, что связано с образованием мезопористых структур и дефектов в катализаторе в процессе dealюминирования (рис. 1, б) [16, 17].

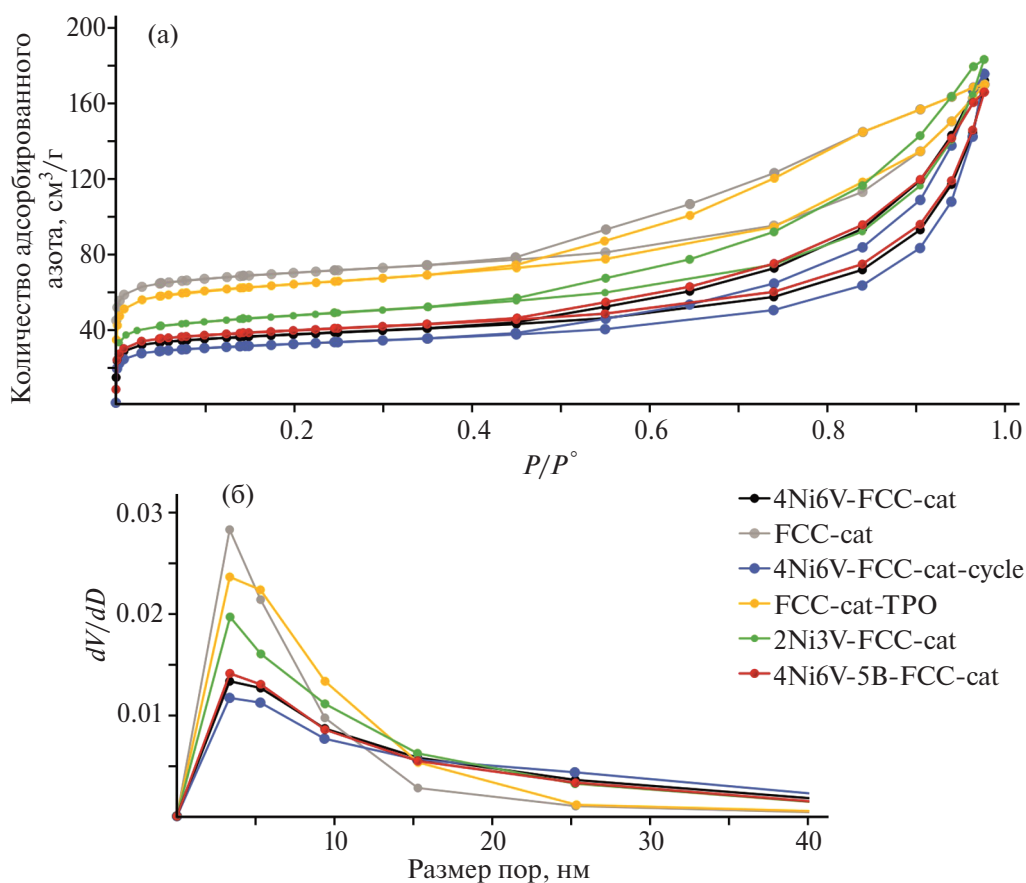


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) катализаторов: FCC-cat – свежий, FCC-cat-ТРО – после термопаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat-cycle – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерации.

Таблица 2. Результаты низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и относительные кристалличности промышленных катализаторов крекинга после термopаровой обработки, после дезактивации металлами и после пассивации металлов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Относительная кристалличность, %	Размер элементарной ячейки, Å
FCC-cat	234	0.22	0.075	161	100	24.65
FCC-cat-TPO	214	0.27	0.062	132	90	24.59
2Ni3V-FCC-cat	158	0.25	0.041	88	78	24.53
4Ni6V-FCC-cat	129	0.26	0.034	72	52	24.42
6V-FCC-cat	131	0.29	0.031	66	46	24.40
4Ni6V-5B-FCC-cat	124	0.25	0.034	71	51	24.43
6V-3B-FCC-cat	135	0.26	0.032	67	45	24.40
4Ni6V-FCC-cat-cycle	108	0.25	0.028	59	37	24.35
4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle	115	0.26	0.030	63	39	24.36

Примечание: FCC-cat – свежий катализатор, далее катализаторы: FCC-cat-TPO – после термopаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 6V-FCC-cat – после дезактивации 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 6V-3B-FCC-cat – после пассивации 6000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat-cycle – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг–регенерации; 4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг–регенерации.

Пассивация металлов борсодержащими соединениями существенно не влияла на степень разрушения цеолитного компонента катализатора ванадием. Образцы, содержащие приблизительно равное количество ванадия, обладали сопоставимыми относительными кристалличностями и объемами микропор до и после пассивации. Для изучения влияния пассивации никеля и ванадия на текстурные характеристики катализатора после крекинга углеводородного сырья, были дополнительно исследованы образцы 4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle и 4Ni6V-FCC-cat-cycle после пяти циклов крекинг–регенерации. Вне зависимости от наличия пассиватора на катализаторе после пяти циклов крекинг–регенерации отмечается потеря относительной кристалличности на 10–15% и объема микропор на 13–17 отн.%. Таким образом, борсодержащий пассиватор не снижает основного отравляющего действия ванадия – необратимую дезактивацию в катализаторе Y-цеолита типа FAU.

Согласно данным РФА (табл. 2 и рис. 2), при дезактивации катализаторов металлами, прежде всего ванадием, происходит уменьшение размера элементарной ячейки Y-цеолита. Это объясняется следующим образом: в процессе dealюминирования в цеолитном каркасе возникают структурные дефекты, которые заполняются

кремнием с образованием связи Si–O с меньшим размером 1.62 Å в сравнении со связью Al–O размера 1.69 Å, что приводит к уменьшению размера элементарной ячейки цеолита [18]. Размеры элементарной ячейки Y-цеолита в образцах согласуются с данными, полученными низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

На СЭМ-микрофотографиях после дезактивации катализатора 6000 ppm ванадия и 4000 ppm никеля на поверхности отравленного образца не были обнаружены выраженные металлические отложения (рис. 3 д, е). Морфология частиц и распределение Al, Si отравленного образца 4Ni6V-FCC-cat (рис. 3 д, е, ж, з) и термостабилизированного катализатора FCC-cat-TPO (рис. 3 а, б, в, г) совпадают. Согласно результатам элементного картирования образца 4Ni6V-FCC-cat никель и ванадий равномерно распределены по микросфере катализатора (рис. 3 и, к). После пассивации металлов борсодержащими соединениями равномерные распределения Al, Si, Ni и V на микросфере и морфология поверхности катализатора сохраняются (рис. 3 о, п, р, с). На ЭДС-спектрах образцов 4Ni6V-FCC-cat и 4Ni6V-5B-FCC-cat присутствовали сигналы никеля и ванадия (рис. 3 л, т), отсутствие сигнала бора после пассивации объясняется низкими молекулярной массой и содержанием элемента.

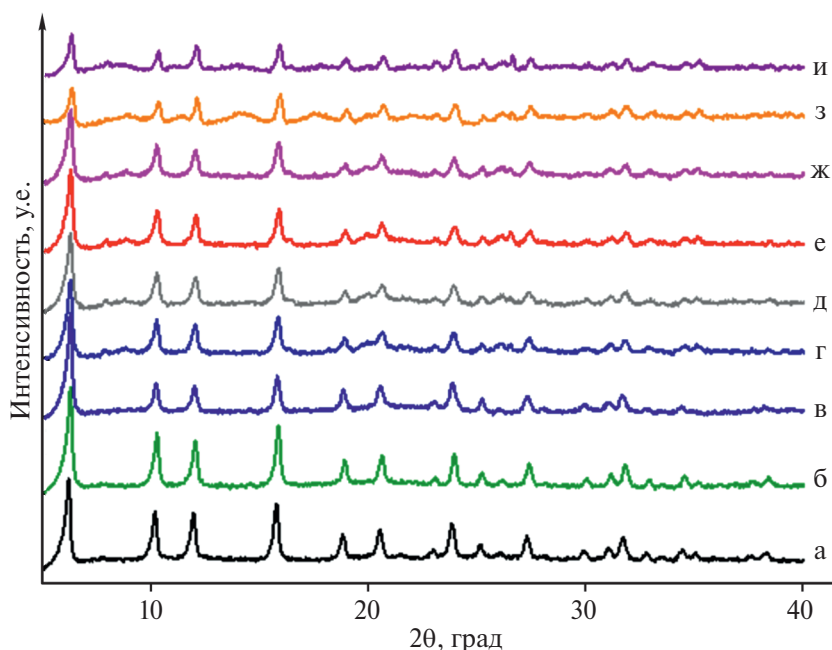


Рис. 2. Дифрактограммы промышленных катализаторов крекинга: а) свежий; б) после термopаровой обработки; в) после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; г) после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; д) после дезактивации 6000 ppm V; е) после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; ж) после пассивации 6000 ppm V; з) после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерации; и) после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и пяти циклов крекинг-регенерации.

Катализаторы после дезактивации никелем и ванадием и после их пассивации были исследованы методом температурно-программируемым восстановлением водородом (рис. 4). Также для исследуемых образцов было рассчитано количество поглощенного водорода (табл. 3). На ТВП-кривой образца, содержащего 6000 ppm ванадия, можно выделить характерные сигналы при 589°С и плечо при 790°С (рис 4 а). Сигнал при 589°С относится к восстановлению $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$, плечо при 790°С к восстановлению $V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$. После нанесения борсодержащего пассиватора на образец 6V-FCC-cat наблюдается снижение количества поглощенного водорода на 42 мкмоль. Схожие результаты получали авторы [19, 20] при допировании бором катализатора VO_x/Al_2O_3 , уменьшение поглощения водорода происходило за счет образования более стабильной и трудновосстанавливаемой связи В–О–В в сравнении со связью В–О–V. Исходя из количества поглощенного водорода образца после пассивации 6000 ppm ванадия можно заключить о связывании 30–40 мас.% V от исходного количества в неактивной форме в реакциях гидрирования–дегидрирования. При пассивации 4000 ppm никеля снижения (рис. 4 б

и табл. 3) количества поглощенного водорода не происходило, наблюдалось уменьшение доли легковосстановимого никеля и сдвиг высокотемпературного сигнала шпинелеподобных структур $Ni_xAl_2O_{3+x}$ и силиката никеля. На ТПВ-кривой дезактивированного 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия образца детектировался уширенный пик в температурной области 400–900°С, который, вероятно, представляет собой суперпозицию сигналов образцов 6V-FCC-cat и 4Ni-FCC-cat (рис. 4 в). После нанесения борсодержащего пассиватора в количестве 5000 ppm на катализатор 4Ni6V-FCC-cat количество поглощенного водорода уменьшалось на 44 мкмоль. Аналогичное снижение в поглощении водорода было зафиксировано после пассивации образца 6V-FCC-cat.

Катализаторы крекинга после термopаровой обработки, дезактивации металлами, пассивации никеля и ванадия были исследованы ИК-спектроскопией (рис. 5). На общих ИК-спектрах (400–4000 cm^{-1}) катализаторов наблюдаются характерные для алюмосиликатов сигналы: широкие полосы 1300–950 и 700–800 cm^{-1} , относящиеся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям Si(Al)–O соответствен-

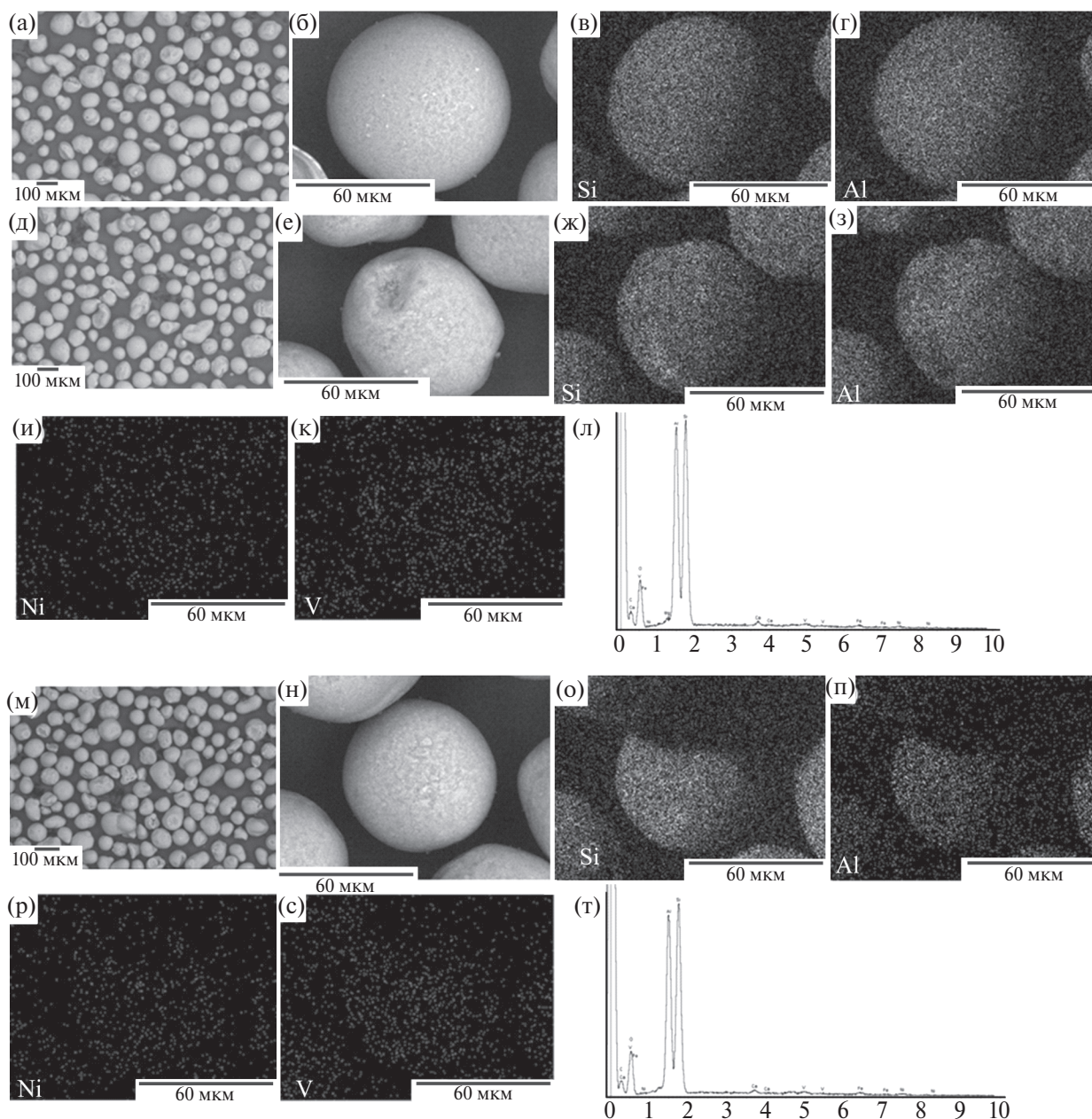


Рис. 3. СЭМ-изображения, элементное картирование и ЭДС-спектры катализаторов после термопаровой обработки (а, б) и (в, г), после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V (д, е), (ж, з, и, к) и (л), после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V (м, н), (о, п, р, с) и (т) соответственно.

но, сигнал $460\text{--}490\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания (Т—О в TO_4). Кроме того, на спектре присутствует полоса $550\text{--}570\text{ см}^{-1}$ колебаний двойных шестичленных колец цеолитной структуры типа FAU (D6R) [21]. На ИК-спектре свежего катализатора, по-видимому, присутствуют сигналы $3750\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний (SiO)—Н глины (бентонитовой, каолино-

вой и др.), в процессе прокаливания такие группы дегидроксидируют, что приводило к снижению интенсивности данных сигналов катализаторов. Подобную особенность при исследовании свежих катализаторов крекинга после прокаливания ИК-спектроскопии наблюдали в работах [22, 23]. После дезактивации катализаторов крекинга металлами наблюдалось уширение сиг-

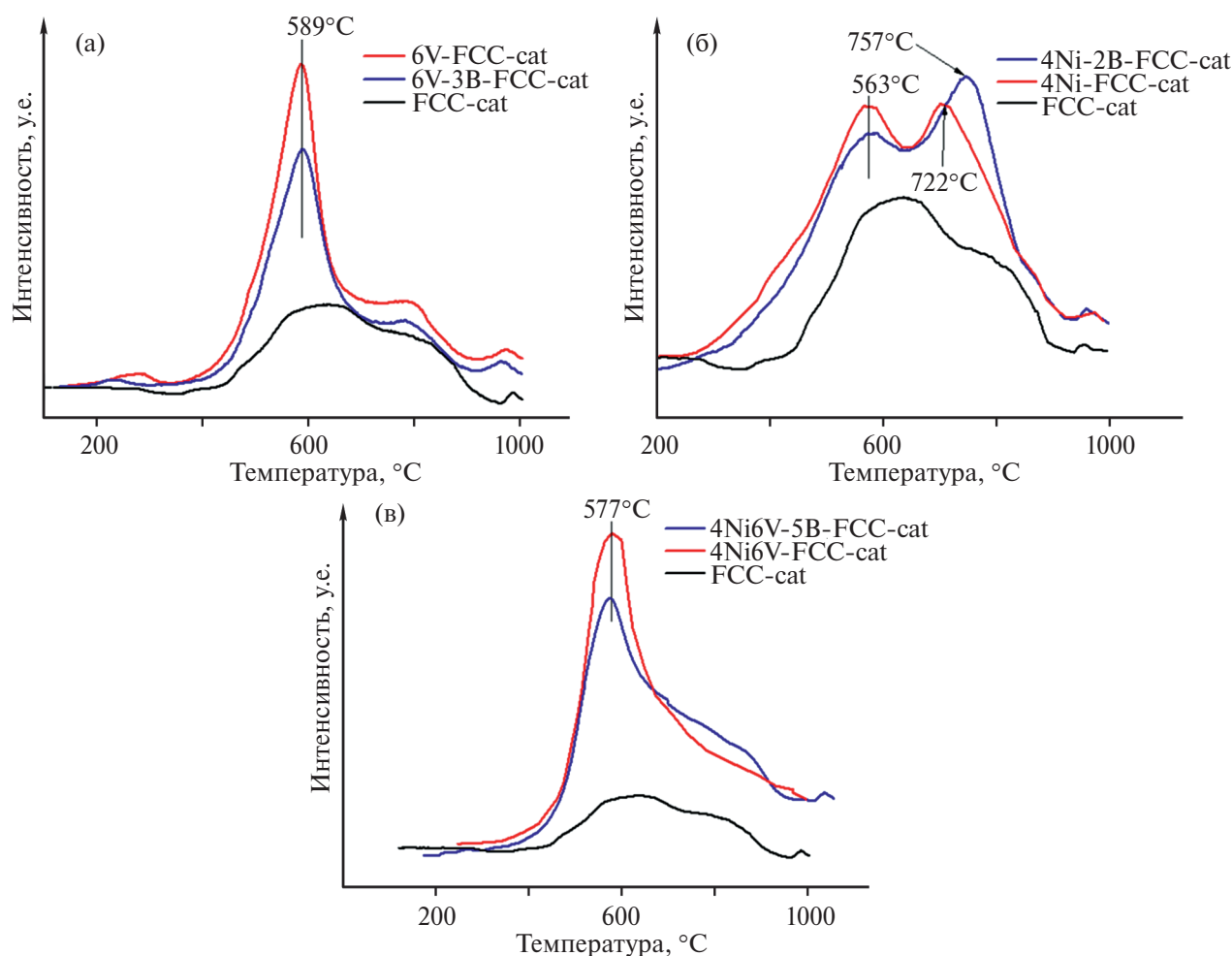


Рис. 4. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом промышленных катализаторов крекинга: (а) после дезактивации и пассивации 6000 ppm V; (б) после дезактивации и пассивации 4000 ppm Ni; (в) после дезактивации и пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

налов образцов, затухание колебаний D6R и увеличение интенсивности полосы 460–490 см⁻¹.

Таблица 3. Количество поглощенного водорода катализаторами в ТПВ

Образец	Количество поглощенного водорода, мкмоль
FCC-cat-TPO	71
6V-FCC-cat	195
6V-3B-FCC-cat	153
4Ni-FCC-cat	151
4Ni-2B-FCC-cat	146
4Ni6V-FCC-cat	275
4Ni6V-5B-FCC-cat	231

Снижение интенсивности колебаний двойных шестичленных колец цеолитной структуры FAU при увеличении интенсивности и уширении сигналов колебаний строительной единицы цеолита свидетельствует о возникновении структурных дефектов в упорядоченном материале и разрушении Y-цеолита. После пассивации металлов борсодержащими соединениями на ИК-спектре катализатора дополнительные сигналы колебаний связей пассиватора не детектировались по причине низкого содержания бора и перекрывания полос компонентами катализатора.

Для исследования состояния бора на катализаторе образец 4Ni6V-5B-FCC-cat, содержащий борный пассиватор, был исследован ЯМР-спектроскопией твердого тела на ядрах ¹¹B (рис. 6). На спектре наблюдаются сигналы 15 м.д.

и 0 м.д., соответствующие тетраэдрическому VO_4 и тригональному VO_3 соответственно. Исходя из значений химических сдвигов характерных для боратных структур [24, 25] и интегральных интенсивностей сигналов отношение VO_4/VO_3 было оценено $\approx 70\%/30\%$.

Катализаторы после термопаровой обработки, после дезактивации никелем и ванадием, после пассивации никеля и ванадия были испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Для оценки влияния пассивации ванадия на характеристики каталитического крекинга

гидроочищенного вакуумного газойля борсодержащий пассиватор в количестве 2000–5000 ppm был нанесен на цеолитсодержащий катализатор, дезактивированный 6000 ppm ванадия (табл. 4). Нанесение пассиватора на дезактивированный катализатор ванадием в количестве до 3000 ppm приводило к увеличению выходов бензина на 2.8 мас.%. Выход газов $\text{C}_3\text{--C}_4$ при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии катализаторов, содержащих пассиватор в количестве до 4000 ppm бора сохранялся на уровне 14.2–14.4 мас.%, однако доля олефинов $\text{C}_3\text{--C}_4$ /насыщенные $\text{C}_3\text{--C}_4$ в крекинг-газе

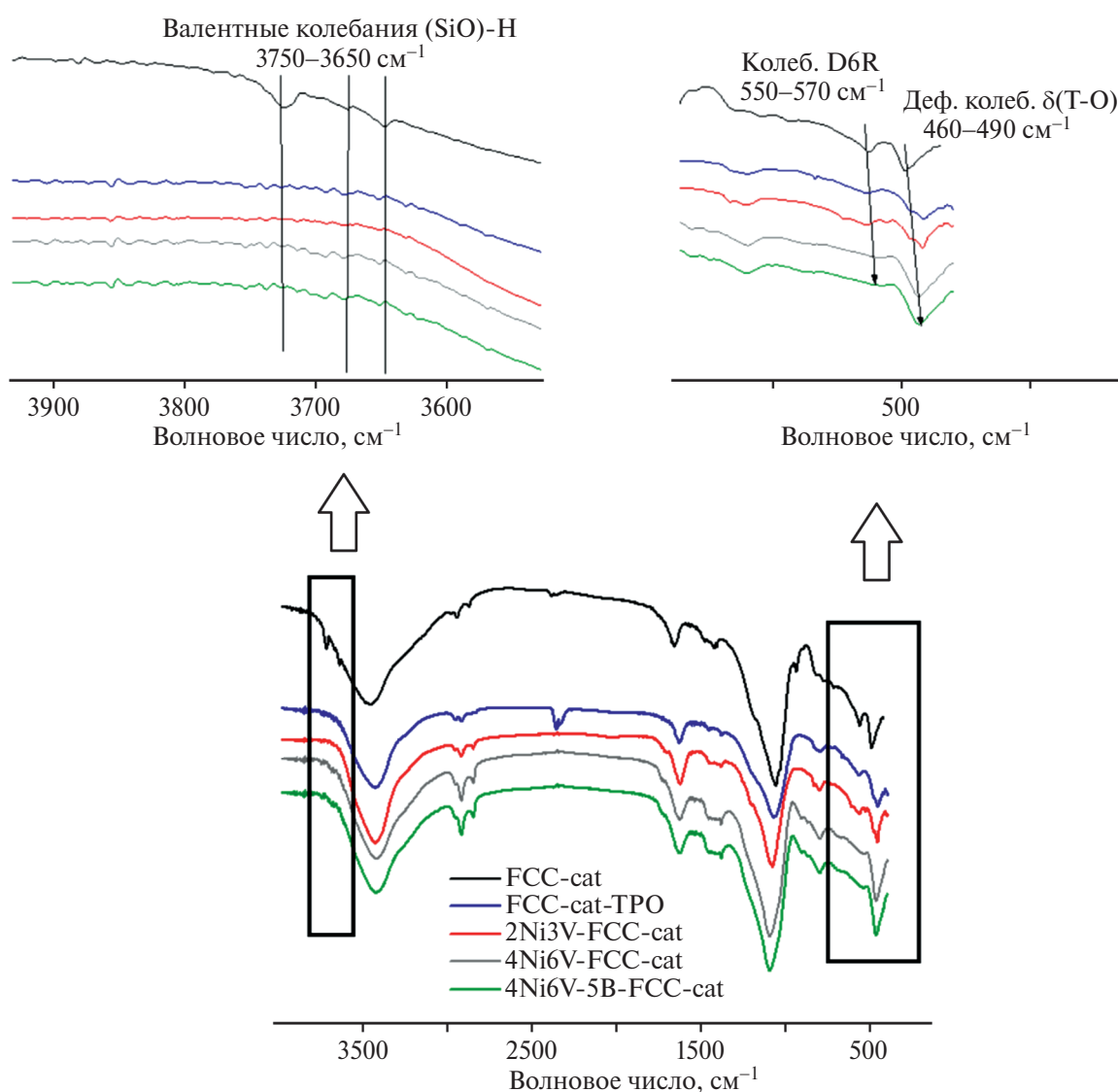


Рис. 5. ИК-спектры катализаторов крекинга: FCC-cat – свежий; FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки; 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

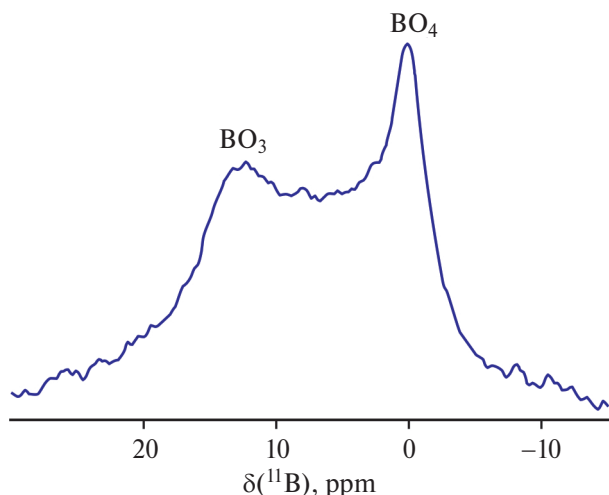


Рис. 6. Спектр ⁵¹V ЯМР катализатора после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

снижалась с 1.74 до 1.62 при пассивации ванадия 3000 ppm бора. Выходы кокса и водорода снижались на 9 и 35 отн.% при пассивации 6000 ppm ванадия 3000 ppm бора. Нанесение пассиватора в количестве от 4000 ppm и выше в пересчете на бор на катализатор преимущественно ухудшало характеристики крекинга гидроочищенного вакуумного газойля, в сравнении с пассивацией ванадия 3000 ppm бора наблюдалось уменьшение выходов бензина и газов C₃–C₄ на 3.2 мас.% и 0.4 мас.%, увеличение выходов кокса и сухого газа на 2.1 и 0.8 мас.% соответственно.

Учитывая изменения выходов бензина, кокса, водорода и олефинов C₃–C₄ при нанесении борсодержащего пассиватора в количестве 2000–

4000 ppm и относительные кристалличности образцов 6V-3B-FCC-cat и 6V-FCC-cat, можно заключить, что частичная реактивация катализатора при пассивации 6000 ppm V происходит за счет снижения дегидрирующей активности ванадия, что также подтверждается результатами исследования образцов 6V-3B-FCC-cat и 6V-FCC-cat методом ТПВ H₂.

Как показано выше, увеличение количества борсодержащего пассиватора на катализаторе, содержащем 6000 ppm ванадия, от 4000 ppm и выше приводит к потере его активности в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Снижение активности при избытке пассиватора на катализаторе может быть объяснено увеличением концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга, что было показано нами в работе [26]. В связи с этим при пассивации 6000 ppm ванадия оптимальное соотношение бор/ванадий составило ≈ 1 : 2 г/г.

Исходя из оптимальных для наибольшей степени реактивации катализаторов соотношений никель/бор, определенных в работе [26], и ванадий/бор-пассиватор был нанесен на катализаторы, дезактивированные никелем и ванадием, 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat. При увеличении содержания никеля с 2000 до 4000 ppm и ванадия с 3000 до 6000 ppm происходит снижение выходов бензина и газов C₃–C₄ с 47.0 до 40.2 мас.% и с 14.1 до 13.4 мас.%, соответственно. Также при таком увеличении количества дезактивирующих металлов наблюдается увеличение выхо-

Таблица 4. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля на МАТ-установке в присутствии термостабилизированного образца*, дезактивированного 6000 ppm V катализатора** и катализатора после пассивации 6000 ppm V борсодержащими соединениями в количестве 2000–5000 ppm в пересчете на бор

Содержание бора на катализаторе, ppm	0*	0**	2000	3000	4000	5000
Выходы продуктов крекинга, мас. %:						
Бензин (н.к. – 216°C)	51.8	44.9	46.1	47.7	46.8	44.5
Легкий каталитический газойль (216–350°C)	17.1	18.6	18.3	18.3	18.6	19.1
Кокс	4.2	8.1	7.7	7.4	8.2	9.5
Водород	0.06	0.34	0.3	0.22	0.26	0.3
Сухой газ	2.2	3.9	3.8	3.6	3.9	4.4
Газы C ₃ –C ₄	15.8	14.2	14.2	14.4	14.2	14.0
Конверсия, %	91.5	89.7	90.1	91.4	91.7	91.5
Олефины C ₃ –C ₄ / насыщенные C ₃ –C ₄	1.55	1.74	1.71	1.62	1.66	1.75

дов кокса и водорода на 34 и 51 отн.%. Пассивация никеля и ванадия на катализаторах крекинга способствовала частичному восстановлению каталитических свойств: для образцов 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat отмечались прирост выходов бензина на 5.1 и 1.9 мас.%, газов C_3-C_4 на 1.1 и 0.5 мас.%, снижение выходов кокса на 1.9 и 0.8 мас.%, водорода на 0.36 и 0.13 мас.%, соответственно (рис. 7). Эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и уменьшении выходов водорода и кокса, для образца 4Ni6V-FCC-cat значительно выше, чем у образца 6V-FCC-cat, содержащего приблизительно равное количество ванадия 6000 ppm без никеля, что косвенно подтверждает совместную пассивацию никеля и ванадия борсодержащей добавкой на катализаторе.

Для исследования стабильности эффекта пассивации металлов, выраженного в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и уменьшении выходов водорода и кокса, дезактивированный образец 4Ni6V-FCC-cat и катализатор после пассиваций 4Ni6V-5B-FCC-cat были испытаны в пяти циклах крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией (рис. 8). Вне зависимости от наличия борсодержащего пассиватора на катализаторе с увеличением количества циклов крекинг-регенерации наблюдается уменьшение выходов бензина и газов C_3-C_4 , увеличение выходов кокса и водорода, что свидетельствует о постепенной дезактивации катализатора, кроме того, скорости снижения активности катализаторов 4Ni6V-FCC-cat и 4Ni6V-5B-FCC-cat, выраженные в изменении

выходов продуктов крекинга к количеству циклов крекинг-регенерации, приблизительно равны. Такое ухудшение каталитических свойств образцов объясняется разрушением цеолитного компонента катализатора ванадием в процессе циклов крекинг-регенерации, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и РФА. Несмотря на постепенную дезактивацию обоих катализаторов ванадием образец 4Ni6V-5B-FCC-cat после нанесения борсодержащего пассиватора обладал большей активностью на протяжении пяти циклов крекинг-регенерации, что может свидетельствовать о стабильном связывании никеля в пассивированном состоянии.

Сообщается, что примерно половина оксидов азота, вырабатываемых на нефтеперерабатывающем предприятии, приходится на установку каталитического крекинга [27]. Образование оксидов азота на установке КК преимущественно происходит при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора [28]. Традиционное сырье КК, гидроочищенный вакуумный газойль, содержит, как правило, до 5000 ppm азота, при крекинге газойля азот накапливается на катализаторе вместе с коксом. При отжиге кокса в регенераторе образование оксидов азота происходит двумя путями: непосредственно сгоранием азотсодержащих соединений до NO_x и через образование синильной кислоты и аммиака с последующим окислением [29]. Кроме того, необходимо отметить, что тяжелое остаточное сырье характеризуется высоким со-

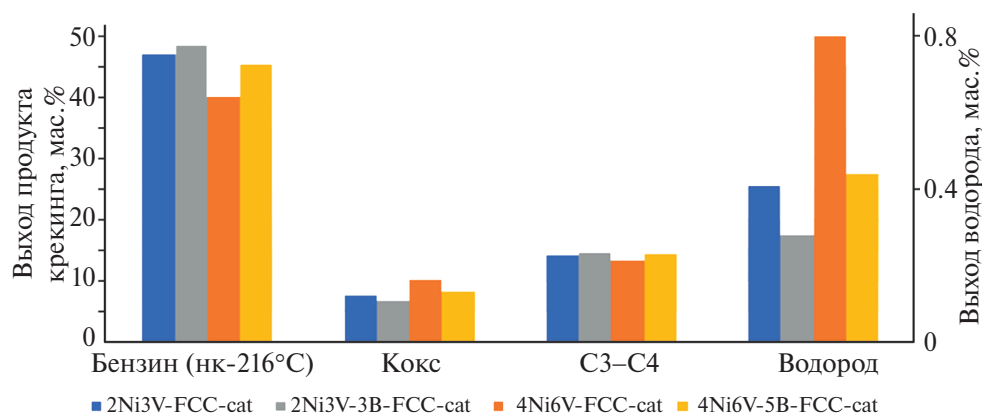


Рис. 7. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля на МАТ-установке в присутствии дезактивированных 2000 ppm ванадия и 3000 ppm никеля (2Ni3V-FCC-cat) и 4000 ppm ванадия и 6000 ppm никеля (4Ni6V-FCC-cat) катализаторов и катализаторов после пассивации борсодержащими добавками в количестве 3000 (2Ni3V-3B-FCC-cat) и 5000 (4Ni6V-5B-FCC-cat) ppm в пересчете на бор.

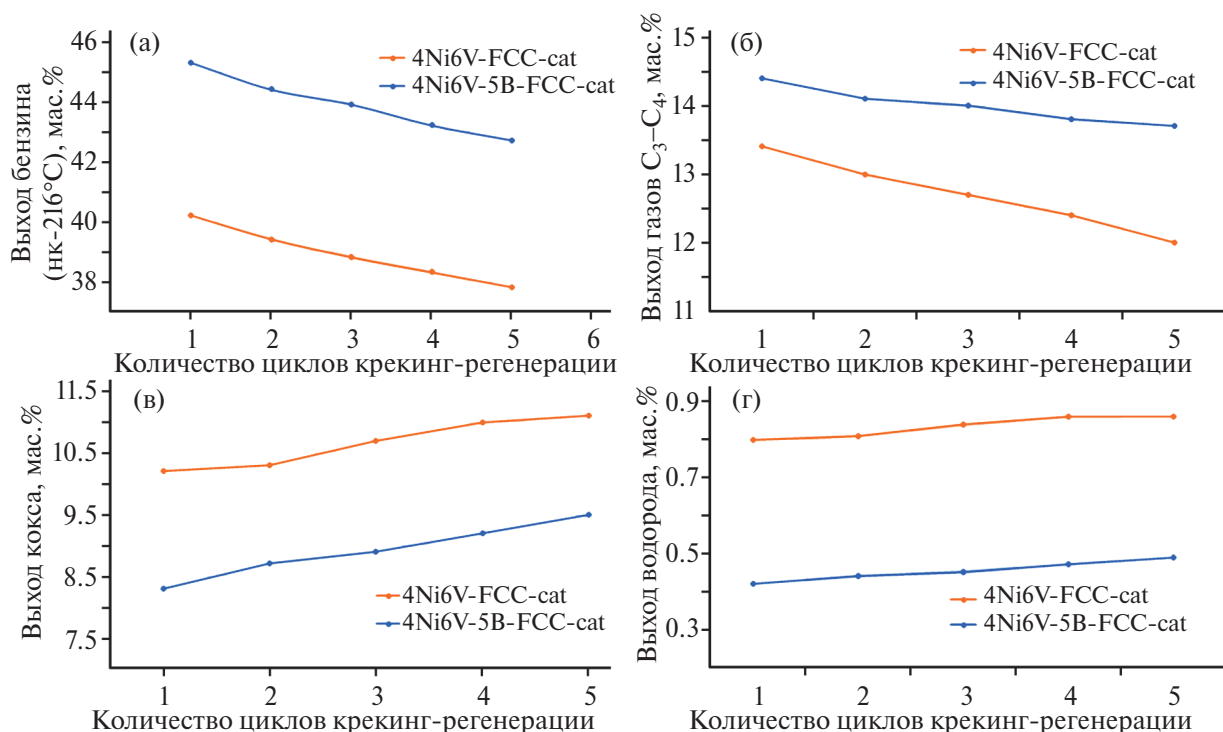


Рис. 8. Выходы продуктов крекинга гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии катализаторов после дезактивации 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия (4Ni6V-FCC-cat), после пассивации 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия (4Ni6V-5B-FCC-cat) в зависимости от количества циклов крекинг-регенерации.

держанием азота (может достигать 8000 ppm и выше [30, 31]), поэтому при вовлечении такого сырья в КК еще более важно, чтобы применение ловушек/пассиваторов металлов не усиливало образование оксидов азота при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора, что наблюдалось для сурьмяных пассиваторов [32,

33]. Для оценки влияния пассивации металлов борсодержащими соединениями на образование NO_x в процессе регенерации катализаторов FCC-cat, 2Ni3V-FCC-cat, 2Ni3V-3B-FCC-cat, 2Ni3V-1,5Sb-FCC-cat и 2Ni3V-3Sb-FCC-cat были определены концентрации оксидов азота в регенераторных газах (табл. 5).

Таблица 5. Результаты исследования образования оксидов азота в регенераторных газах при отжиге закоксованных катализаторов

Катализаторы	Содержание кокса на катализаторе, мас. %	Содержание азота в коксе, мас. %	Концентрация оксидов азота в регенераторном газе, ppm	Доля превращенного азота, $m(N_{NO_x}) / m(N_{кокс}), \%$
FCC-cat-TPO	1.0	4.6	25	15
2Ni3V-FCC-cat	1.9	3.2	49	24
2Ni3V-3B-FCC-cat	1.6	3.5	43	23
2Ni3V-1,5Sb-FCC-cat	1.7	3.5	70	36
2Ni3V-3Sb-FCC-cat	1.7	3.4	113	57

Примечание: катализаторы: FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки; 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 2Ni3V-3B-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V борсодержащими соединениями в количестве 3000 ppm в пересчете на бор; 2Ni3V-1,5Sb-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопророксидом сурьмы в количестве 1500 ppm в пересчете на сурьму; 2Ni3V-3Sb-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопророксидом сурьмы в количестве 3000 ppm в пересчете на сурьму.

Как показано в работе [34], содержание азота в коксе зависит от количества основного азота в исходном сырье, азотсодержащие соединения с основными свойствами преимущественно сорбируются на кислотных центрах катализатора и превращаются в кокс в процессе крекинга. Поскольку концентрация основного азота в сырье постоянна, то для образца FCC-cat с меньшим содержанием кокса наблюдается повышенное содержание азота. При дезактивации катализатора металлами доля превращенного азота в оксиды увеличивается на 9%. После пассивации 4000 ppm никеля в присутствии 6000 ppm ванадия борсодержащими соединениями концентрация оксидов азотов при отжиге меньшего количества кокса на катализаторе не изменяется, в то время как при регенерации катализаторов, содержащих сурьмяный пассиватор, доля превращенного азота в оксиды увеличивается в 1.5–2 раза. Таким образом, применение борсодержащего пассиватора в количестве до 5000 ppm не увеличивало концентрацию оксидов азота в регенераторных газах при отжиге кокса в присутствии воздуха.

ВЫВОДЫ

Таким образом, присутствие борсодержащего пассиватора на отравленных металлами катализаторах снижает дегидрирующую активность ванадия в условиях крекинга, значительно улучшая характеристики процесса КК. Никель при нанесении борсодержащей добавки на катализатор, дезактивированный никелем и ванадием, стабилизируется в пассивированном состоянии, по меньшей мере, на протяжении пяти циклов крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией. Кроме того, применение добавки на основе бора в сравнении с сурьмяным пассиватором не усиливало образование оксидов азота при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания „Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья“ № 121031300092-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Соавтор А.Л. Максимов является главным редактором журнала „Нефтехимия“. Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шакиров Искандер Ильгизович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Лысенко Сергей Васильевич, д.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7826-2811>

Синикова Наталья Александровна, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

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

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

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salahshour P., Yavari M., Güleç F., Karaca H., Tarighi S., Habibzadeh S.* Development of heavy metal passivators in residue fluid catalytic cracking process // *Journal of Composites and Compounds*. 2022. V. 4. № 13. P. 186–194. <https://doi.org/10.52547/jcc.4.4.3>
2. *Jeon H.J., Park S.K., Woo S.I.* Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 306. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.048>
3. *Караханов Э.А., Ковалева Н.Ф., Лысенко С.В.* Влияние пассивации никеля цитратами сурьмы, олова и висмута на состав продуктов крекинга углеводородов различных классов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1999. Т. 40. № 1. С. 60–63.
4. *Караханов Э.А., Братков А.А., Лысенко С.В.* Реактивация отравленного никелем катализатора крекинга маслорастворимыми пассиваторами // *Нефтехимия*. 1995. Т. 35. № 5. С. 421–424. [Karakhanov E.A., Bratkov A.A., Lysenko S.V. Reactivation of a nickel-poisoned cracking catalyst with oil-soluble passivators // *Petroleum Chemistry*. 1995. V. 35. № 5. P. 402–405.]
5. *Keeley C.V., Shackelford A., Clough M., Srikantharajah S., O'Berry B., Yilmaz B.* Catalytic technologies for improved FCC yields // *Petroleum technology quarterly*. 2017. V. 22. № 5. P. 31–35.

6. Yuan C., Ju G., Chen Q., Yan T., Li Z. Preparation of B₂O₃/SBA-15 and application as matrix component in nickel-tolerant fluid catalytic cracking catalyst // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2023. V. 25. № 1. P. 144–150.
7. Zhang C.C., Shi J., Hartlaub S., Palamara J.P., Petrovic I., Yilmaz B. In-situ diffuse reflective infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) study on Ni passivation in FCC catalysts from boron-based technology // Catalysis Communications. 2021. V. 150. 106273. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106273>
8. Yuan C., Zhou L., Chen Q., Su C., Li Z., Ju G. The research on anti-nickel contamination mechanism and performance for boron-modified FCC catalyst // Materials. 2022. V. 15. № 20. ID 7220. <https://doi.org/10.3390/ma15207220>
9. Charisteidis I.D., Trikalitis P.N., Triantafyllidis K.S., Komvokis V., Yilmaz B. Characterization of Ni-phases and their transformations in fluid catalytic cracking (FCC) catalysts: comparison of conventional versus boron-based Ni-passivation // Catalysts. 2023. V. 13. N 1. ID 3. <https://doi.org/10.3390/catal13010003>
10. Reynolds J.G. Nickel in petroleum refining // Petroleum Science and Technology. 2001. V. 19. № 7–8. P. 979–1007. <https://doi.org/10.1081/LFT-100106915>
11. Escobar A.S., Pereira M.M., Pimenta R.D.M., Lau L.Y., Cerqueira H.S. Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 286. № 2. P. 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.002>
12. Yang S.-J., Chen Y.-W., Chiuping L. The interaction of vanadium and nickel in USY zeolite // Zeolites. 1995. V. 15. № 1. P. 77–82. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00010-P](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00010-P)
13. Шакиров И.И., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Карahanов Э.А. Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями // Патент РФ № 2794336 С1. Заявка 17.04.2023.
14. Etim U.J., Bai P., Liu X., Subhan F., Ullah R., Yan Z. Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 273. P. 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.011>
15. Etim U.J., Xu B., Bai P., Ullah R., Subhan F., Yan Z. Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physicochemical properties // J. of Energy Chemistry. 2016. V. 25. № 4. P. 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2016.04.001>
16. Qin Z., Shen B., Yu Z., Deng F., Zhao L., Zhou S., Yuan D., Gao X., Wang B., Zhao H., Liu H. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking // J. of Catalysis. 2013. V. 298. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.023>
17. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // Chemical Reviews. 1997. V. 97. № 6. P. 2373–2420. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>
18. Moreno S., Poncelet G. Dealumination of small- and large-pore mordenites: A comparative study // Microporous Materials. 1997. V. 12. № 4. P. 197–222. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00067-9)
19. Bai P., Yang M., Chen X., Liu Y., Yang W., Zhao L., Wu P., Wang C., Mintova S., Yan Z. Modulation of surface chemistry by boron modification to achieve a superior VO_x/Al₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation // Catalysis Today. 2022. V. 402. P. 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.04.015>
20. Gambo Y., Adamu S., Lucky R.A., Ba-Shammakh M.S., Hossain M.M. Decoupling reaction network and designing robust VO_x/Al₂O₃ catalyst with suitable site diversity for promoting CO₂-mediated oxidative dehydrogenation of propane // Chemical Engineering Journal. 2024. V. 479. ID 147458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147458>
21. Król M., Mozgawa W., Jastrzębski W., Barczyk K. Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 156. P. 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.040>
22. Buurmans I.L.C., Soulimani F., Ruiz-Martínez J., van der Bij H.E., Weckhuysen B.M. Structure and acidity of individual Fluid Catalytic Cracking catalyst particles studied by synchrotron-based infrared micro-spectroscopy // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 166. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.007>
23. Busca G. Infrared (IR) Spectroscopy. Springer Handbook of Advanced Catalyst. Cham: Springer International Publishing, 2023. P. 3–32. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_1
24. Dumeignil F., Guelton M., Rigole M., Amoureux J.P., Fernandez C., Grimblot J. Synthesis of high surface area boria–alumina mixed oxides characterization by ¹¹B- and ²⁷Al-NMR // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 158. № 1–2. P. 75–81. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00133-8)
25. Sen S., Xu Z., Stebbins J.F. Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ¹¹B, ²⁹Si and ²⁷Al NMR

- studies // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 226. № 1. P. 29–40.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00491-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00491-2)
26. Шакиров И.И., Лысенко С.В., Бороньев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // *Журнал прикладной химии*. 2023. Т. 96. № 6. С. 632–640.
<https://doi.org/10.31857/S0044461823060105>
[Shakirov I.I., Kardashev S.V., Lysenko S.V., Boronov M.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Nickel passivation on cracking catalysts // *Russ. J. Appl Chem*. 2023. V. 96. P. 702–709.
<https://doi.org/10.1134/S1070427223060101>].
27. Jun Li, Guohua Luo, Fei Wei. A multistage NO_x reduction process for a FCC regenerator // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 173. № 2. P. 296–302.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.070>
28. Shi J., Guan J., Guo D., Zhang J., France L.J., Wang L., Li X. Nitrogen chemistry and coke transformation of FCC Coked Catalyst during the Regeneration Process // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 1. ID 27309.
<https://doi.org/10.1038/srep27309>
29. Babich I.V., Seshan K., Lefferts L. Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. V. 59. № 3–4. P. 205–211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.008>
30. Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 1. P. 14–36.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
31. Adanenche D.E., Aliyu A., Atta A.Y., El-Yakubu B. J. Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps // *Fuel*. 2023. V. 343. ID 127894.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127894>
32. Mehlberg R., Rosser F., Fei Z., Stevens C. Low NO_x FCC catalyst regeneration process / Patent US № 7914666 B1. Appl. atd. 29.09.2006.
33. Pan S., Shackelford A., McGuire Jr R., Smith G., Yilmaz B. Creative catalysis // *Hydrocarb. Eng.* 2015. V. 20. P. 46–52.
34. Dishman K.L., Doolin P.K., Tullock L.D. NO_x emissions in fluid catalytic cracking catalyst regeneration // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1998. V. 37. № 12. P. 4631–4636.
<https://doi.org/10.1021/ie980208h>

УДК 547.562+547.057

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛОВ И ТИОФЕНОЛОВ С 2-МЕТИЛЕН-1,4-ДИОКСАСПИРО[4.5]ДЕКАНОМ И АНТИКОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2024 г. Ю. Г. Борисова¹,*, С. А. Соков¹, Г. З. Раскильдина¹, Р. М. Султанова¹,
С. С. Злотский¹, А. А. Голованов¹

¹ФГБОУ ВО „Уфимский государственный нефтяной технический университет“,
Уфа, 450064 Россия

*E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Поступила в редакцию 3 апреля 2024 г.

После доработки 29 августа 2024 г.

Принята к публикации 1 сентября 2024 г.

Катализируемое трифторуксусной кислотой в тетрагидрофуране присоединение фенола, *m*- и *n*-замещенных фенолов к 2-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]декану протекает хемо- и региоселективно по третичному атому углерода экзоциклической двойной связи. *o*-Замещенные изомеры фенолов и тиофенол в тех же самых условиях присоединяются к данному субстрату аналогично, но с меньшей скоростью и с меньшими выходами соответствующих аддуктов. При этом 4-нитрофенол практически не вступает в реакцию с 2-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]деканом. Методом конкурирующих реакций установлено, что гидроксильные группы фенольного типа обладают приблизительно в десять раз меньшей активностью, чем гидроксильные группы бензильного типа. Методом спектроскопии ЯМР ¹H показано, что салициловый спирт присоединяется к указанному субстрату с участием бензильной гидроксильной группы. На основании полученных результатов разработан атом-экономичный метод получения полифункциональных фенольных эфиров, содержащих спироциклический ацетальный фрагмент. Целевые продукты выделены с выходами 37–85%. Разработанный метод получения фенольных аддуктов характеризуется мягкостью условий (комнатная температура), простотой аппаратного оформления, а продукты реакций не требуют специальных методов очистки.

Ключевые слова: электрофильное присоединение, циклические ацетали, кислотный катализ, фенолы, реакционная способность

DOI: 10.31857/S0028242124030034, **EDN:** LHJRSA

В современном органическом синтезе широко используются замещенные 1,3-диоксациклоалканы [1–4], на основе которых описано получение экологически чистых растворителей [5], биологически-активных веществ [6], а также присадок к топливам и маслам [7, 8]. В работе А.Л. Максимова с соавт. показаны различные области применения ацеталей в нефтехимии [9]. Так, алкокси-1,3-диоксацикланы хорошо диспергируются в смазочных композициях, водно-органических средах и могут генерировать

соответствующие гидроксиарены или их аналоги [10], которые, как известно, обладают антиокислительным действием и тормозят кислотную коррозию металлов [11, 12]. Также циклические ацетали могут выступать в качестве активных компонентов противоизносных присадок в дизельном топливе и способны снижать скорректированный диаметр пятна износа [13].

В связи с этим в последние годы синтезу и исследованию полифункциональных циклических

и линейных ацеталей уделяется повышенное внимание [14–18].

Одним из методов их получения является реакция электрофильного присоединения спиртов и диолов к простым виниловым эфирам [19], протекающая в условиях кислотного катализа. Однако данная реакция практически не изучена для метиленовых производных 1,3-диоксоланов, хотя может послужить удобным атом-экономичным методом синтеза производных циклических ацеталей. В предыдущей работе [10] мы сообщили о присоединении спиртов различного строения к 2-метилен-1,3-диоксациклоалканам с получением соответствующих алкоксипроизводных. Продолжая изучение этой реакции мы поставили целью разработать хемо- и региоселективный метод присоединения фенолов и тиофенола к промышленно доступному 2-метилен-1,4-диоксаспиро [4.5]декану **1** (см. схему 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы коммерчески-доступные фенолы и трифторуксусная кислота (Sigma-Aldrich). Соединение **1** получено согласно методике [20]. Салигенин **2g** получили восстановлением салицилового альдегида NaBH_4 в 1%-ном водном растворе NaOH ; перед использованием соединение **2g** перекристаллизовано из бензола [21]. ТГФ перед использованием кипятили с обратным холодильником над KOH (6 ч) и перегоняли.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance-III 500 (рабочие частоты 500.30 для протонов и 125.75 МГц для ядер ^{13}C) в CDCl_3 при 25°C. В качестве внутреннего эталона использовали остаточные сигналы растворителя (δ_{H} 7.66, δ_{C} 77.0 м.д. для спектров ^1H и ^{13}C соответственно). Анализ методом ГЖХ выполняли на хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (длина 25 м, внутренний диаметр 0.33 мм, неподвижная фаза – полидиметилсилоксан, пленка толщиной 0.5 μm); температуры: инжектора 200°C, детектора 300°C, колонки 120°C (4 мин), затем подъем со скоростью 15°/мин до 195°C; газ-носитель – гелий. Анализ методом ТСХ выполняли на пластинах Sorbfil, элюентом служила смесь петролейный эфир – EtOAc (10 : 1). Количественный элементный микроанализ на углерод и водород выполнен ме-

тодом экспресс-гравиметрии; хлор и серу определяли методом Шенигера. Запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000М (ЗАО СКБ „Хроматэк“, Россия) с базой NIST 2012 (National Institute of Standards and Technology, США). Условия анализа: порт ввода – 295°C, капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, термостат колонок – 80–290°C, длительность анализа – 20 мин, температура источника ионов – 260°C, температура переходной линии – 295°C, диапазон сканирования – 30–300 Да, давление – 37–43 мТорр, газ-носитель – гелий, скорость нагрева – 20 град/мин. Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом.

Общая методика получения соединений 3 и 5. Раствор 0.05 моль соответствующего фенола **2** и 340–350 мг (~3 ммоль, 6 мол.%) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 25 мл сухого ТГФ охлаждали льдом и в течение 7–10 мин добавляли при перемешивании по каплям 7.71 г (0.05 моль) соединения **1**. Реакционную смесь выдерживали 2.5 ч при комнатной температуре, затем, в случае синтеза соединений **3**, добавляли при перемешивании 10 мл 10%-ного раствора NaOH и 30 мл Et_2O . Эфирный слой отделяли, а водный экстрагировали еще 30 мл Et_2O . Объединенные эфирные вытяжки промывали 20 мл 10%-ного раствора NaOH , а затем дважды водой и сушили над K_2CO_3 .

В случае синтеза соединения **5** после трехчасовой выдержки при комнатной температуре к реакционной смеси добавляли 1 мл Et_3N , 30 мл воды и извлекали продукт эфиром, как описано выше, опуская процедуру промывки щелочью. Эфир отгоняли из экстракта на роторном испарителе, а остаток перегоняли в вакууме.

2-Метил-2-фенокси-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (3a). Бесцветная жидкость. Выход (80%). $T_{\text{кип}}$ 106–107°C (0.3 мм рт. ст.). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.41–1.50 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.57 (с, 3H, MeC), 1.61–1.71 (м, 6H, CH_2CH_2), 1.81–1.87 (м, 2H, CH_2CH_2), 3.96 (д, 1H, CH_aO , $J = 8.7$), 4.34 (д, 1H, CH_bO , $J = 8.7$), 7.06 (д, 1H, C_6H_4 , $J = 7.0$), 7.20–7.32 (м, 4H, C_6H_4). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 21.9, 23.8, 23.9, 25.1, 35.9 (CH_2), 36.3 (CH_2), 75.9, 106.7, 112.6, 115.4, 120.9 (C_{Ph}), 122.6 (C_{Ph}), 129.1 (C_{Ph}). Масс-спектр ИЭ, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %): 205 (11), 155 (100), 137 (36), 111 (15), 94 (16), 81 (38). Найдено, %: C 72.20; H 8.10. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72.55; H 8.12.

2-Метил-2-(орто-толилокси)-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (3b). Бесцветная жидкость. Выход (70%). $T_{\text{кип.}}$ 128–129°C (0.6 мм рт. ст.). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.40–1.51 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.55 (с, 3H, MeC), 1.59–1.78 (м, 6H, CH_2CH_2), 1.78–1.94 (м, 2H, CH_2CH_2), 2.22 (с, 3H), 3.99 (д, 1H, CH_aO , $J = 8.6$), 4.38 (д, 1H, CH_bO , $J = 8.6$), 6.97 (т, 1H, C_6H_4 , $J = 7.4$), 7.05–7.20 (м, 2H, C_6H_4), 7.49 (д, 1H, C_6H_4 , $J = 8.1$). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 16.7 (Me), 21.9, 23.8, 23.9, 25.1, 36.0 (CH_2), 36.1 (CH_2), 36.2 (CH_2), 76.0, 106.8, 112.5, 119.9 (C_{Ph}), 122.40 (C_{Ph}), 126.4 (C_{Ph}), 129.9 (C_{Ph}), 130.7 (C_{Ph}). Масс-спектр ИЭ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 219 (6), 155 (100), 147 (8), 137 (35), 111 (30), 97 (18), 81 (45). Найдено, %: C 73.22; H 8.67. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73.25; H 8.45.

2-Метил-2-(мета-толилокси)-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (3c). Бесцветная жидкость. Выход (78%). $T_{\text{кип.}}$ 130–131°C (0.7 мм рт. ст.). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.40–1.51 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.58 (с, 3H, MeC), 1.62–1.73 (м, 6H, CH_2CH_2), 1.79–1.88 (м, 2H, CH_2CH_2), 2.36 (с, 3H), 3.96 (д, 1H, CH_aO , $J = 8.6$), 4.33 (д, 1H, CH_bO , $J = 8.6$), 6.88 (д, 1H, C_6H_4 , $J = 7.4$), 6.97–7.09 (м, 2H, C_6H_4), 7.17 (т, 1H, C_6H_4 , $J = 8.1$). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 21.5 (Me), 21.9, 23.8 (CH_2), 23.9 (CH_2), 25.1 (CH_2), 35.9 (CH_2), 36.3, 75.9, 106.6, 112.6, 117.8, 121.6 (C_{Ph}), 123.4 (C_{Ph}), 128.8 (C_{Ph}), 139.0 (C_{Ph}). Масс-спектр ИЭ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 219 (8), 155 (100), 147 (8), 137 (28), 111 (20), 97 (15), 81 (38). Найдено, %: C 73.21; H 8.71. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73.25; H 8.45.

2-(4-(трет-Бутил)фенокси)-2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (3d). Бесцветная жидкость. Выход (85%). $T_{\text{кип.}}$ 143–144°C (0.6 мм рт. ст.). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.35 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42–1.51 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.56 (с, 3H, MeC), 1.63–1.77 (м, 6H, CH_2CH_2), 1.84–1.90 (м, 2H, CH_2CH_2), 3.96 (д, 1H, CH_aO , $J = 8.6$), 4.34 (д, 1H, CH_bO , $J = 8.6$), 7.15 (д, 2H, C_6H_4 , $J = 8.7$), 7.31 (д, 2H, C_6H_4 , $J = 8.7$). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 16.7 (Me), 21.9, 22.4, 23.8, 23.9, 25.1, 25.7, 34.2 (CH_2), 36.0 (CH_2), 36.3 (CH_2), 75.9, 106.6, 112.5, 120.5 (C_{Ph}), 125.8 (C_{Ph}), 145.3 (C_{Ph}). Масс-спектр ИЭ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 247 (3), 155 (100), 147 (10), 137 (25), 111 (21), 97 (10), 81 (25). Найдено, %: C 75.16; H 9.43. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.96; H 9.27.

2-(4-Хлорофенокси)-2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (3e). Бесцветная жидкость. Выход (83%). $T_{\text{кип.}}$ 121–122°C (0.40 мм рт. ст.). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.41–1.49 (м, 2H, CH_2CH_2),

1.55 (с, 3H, MeC), 1.61–1.71 (м, 6H, CH_2CH_2), 1.82–1.89 (м, 2H, CH_2CH_2), 3.95 (д, 1H, CH_aO , $J = 8.7$), 4.32 (д, 1H, CH_bO , $J = 8.7$), 7.07–7.13 (м, 4H, C_6H_4). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 20.7, 21.9, 23.9, 23.9, 25.1, 35.9 (CH_2), 36.3 (CH_2), 75.8 (CH_2), 106.6, 112.5, 120.9 (C_{Ph}), 129.6 (C_{Ph}), 132.0 (C_{Ph}). Масс-спектр ИЭ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 239/241 (3/5), 155 (100), 147 (8), 137 (22), 111 (18), 97 (13), 81 (21). Найдено, %: C 63.63; H 6.91; Cl 12.22. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClO}_3$. Вычислено, %: C 63.71; H 6.77; Cl 12.54.

2-Метил-2-(фенилсульфанил)-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (3f). Бесцветная жидкость. Выход (66%). $T_{\text{кип.}}$ 141–144°C (0.4 мм рт. ст.). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.37–1.45 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.49 (с, 3H, MeC), 1.61–1.75 (м, 6H, CH_2CH_2), 1.86–1.95 (м, 2H, CH_2CH_2), 3.97 (д, 1H, CH_aO , $J = 9.0$), 4.51 (д, 1H, CH_bO , $J = 9.0$), 7.19–7.27 (м, 1H, C_6H_5), 7.52–7.58 (м, 4H, C_6H_5). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 23.8, 24.0, 25.1, 35.1, 35.6 (CH_2), 36.7 (CH_2), 37.4 (CH_2), 37.8, 68.4 (CH_2), 74.5, 110.8, 112.5, 129.0 (C_{Ph}), 129.8 (C_{Ph}), 131.7 (C_{Ph}). Масс-спектр ИЭ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 264 (78), 235 (32), 221 (96), 165 (15), 141 (87), 110 (148), 81 (36), 55 (100). Найдено, %: C 68.18; H 7.70; S 11.32. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 68.14; H 7.62; S 12.13.

2-(((2-Метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)окси)метил)фенол (5). Бесцветная жидкость. Выход (37%). $T_{\text{кип.}}$ 142–143°C (0.6 мм рт. ст.). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.37–1.45 (м, 2H, CH_2CH_2), 1.51 (с, 3H, MeC), 1.55–1.73 (м, 6H, CH_2CH_2), 1.76–1.85 (м, 2H, CH_2CH_2), 3.87 (д, 1H, CH_aO , $J = 8.8$), 4.21 (м, 1H, CH_bO), 4.51 (уш. с, 1H, OH), 4.77–4.81 (м, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 6.78–6.91 (м, 2H, C_6H_4), 7.01–7.13 (м, 2H, C_6H_4). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.4, 23.6, 23.9, 25.0, 30.9, 35.0, 35.6 (CH_2), 36.1 (CH_2), 68.1 (CH_2), 74.4 (CH_2), 112.0, 115.4, 120.0 (C_{Ph}), 128.0 (C_{Ph}), 128.5 (C_{Ph}), 155.9 (C_{Ph}). Масс-спектр ИЭ, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 188 (7), 160 (25), 144 (8), 91 (100), 69 (8). Найдено, %: C 69.26; H 7.78. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 69.04; H 7.97.

Методика определения относительной активности фенола и бензилового спирта. К охлажденному до 0°C раствору 5.41 г (0.05 моль) бензилового спирта **4**, 4.71 г (0.05 моль) фенола и 340 мг (2.98 ммоль, 6 мол. %) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 10 мл ТГФ при перемешивании добавляли 1.54 г (0.1 моль) соединения **1**. Через 1 ч к реакционной смеси добавляли 10 мл 10%-ного раствора NaOH и далее извлекали продукт так, как это описано выше.

Экстракт (0.2 мкл) вводили в инжектор газового хроматографа. За меру относительной активности спиртов принимали отношение площадей хроматографических пиков продуктов присоединения.

Методика определения антикоррозионной активности веществ в сероводородсодержащей среде

Для исследования антикоррозионной активности веществ был использован электрохимический метод. Электрохимический анализ проводился на анализаторе скорости коррозии „Монитор-2М“ (Россия). Прибор включает в себя два электрода, выполненных из стали марки Ст3. Перед началом проведения испытаний поверхность стальных электродов шлифовалась шлифовальной бумагой № 180, затем № 240 в направлении длины электродов. Подготовленные образцы электродов обезжиривались с помощью ацетона непосредственно перед проведением испытания. Далее проводилась активация данных электродов посредством трехэтапной промывки. Исследуемое вещество (объем 0.25 мл) растворяли в 25 мл этилового спирта. Ячейки цилиндрические лабораторные заполняли рассчитанным количеством 3% раствора хлорида натрия и продували в течение 30 мин азотом. После продувки в среду вливали рассчитанное количество сероводородной воды и 1.25 мл растворенного вещества в спирте. Далее погружали электроды в электрохимическую ячейку, предварительно заполненную испытуемой средой, и проводили определение скорости коррозии в течение 60 мин. Для получения достоверных данных проводили параллельные испытания 2 ячеек с одинаковой средой и вычисляли средние арифметические значения скоростей коррозии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что одним из наиболее активных и селективных катализаторов реакции присоединения спиртов к простым виниловым эфирам является трифторуксусная кислота [10, 19].

В присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ при 0°C с количественным выходом происходит присоединение бензильного спирта к соединению **1** [10]. С учетом этих результатов мы осуществили присоединение фенола **2a** к соединению **1** в ТГФ в качестве растворителя. Оказалось, что в условиях, подобранных ранее для реакции присоединения бензильного спирта [10], фенол обладает существенно меньшей активностью. При увеличении температуры до 20°C скорость присоединения повышается и полная конверсия исходных соединений, изначально взятых в соотношении 1 : 1 (мол.), достигается за 2.5 ч (данные ТСХ).

Аналогично были введены в реакцию с соединением **1** замещенные фенолы **2b–e**, в результате с выходами 70–85% получены соответствующие аддукты **3b–e** (схема 1).

Выход соединения **3b**–производного *o*-крезола **2b**, оказался несколько ниже, чем для остальных фенолов, что, очевидно, связано со стерическими затруднениями, создаваемыми соседней с гидроксильной метильной группой. Наибольший выход (аддукт **3d**, 85%) был достигнут в случае использования *n*-трет-бутилфенола **2d**. И напротив, 4-нитрофенол, содержащий акцепторную группу, практически не присоединяется к субстрату **1**. В тех же условиях происходит присоединение тиофенола **2f**, однако выход соответствующего аддукта **3f** ниже, чем в остальных примерах (66%).

Для сопоставления активности фенола **2a** и бензильного спирта **4** мы использовали метод конкурирующих реакций (схема 2).

Судя по соотношению образующихся продуктов **3a** и **4a**, спирт **4** на порядок активнее фенола **2a**.

Это согласуется с тем, что присоединение олефина **1** к салициловому спирту **2g** протекает по оксиметильной группе (схема 3).

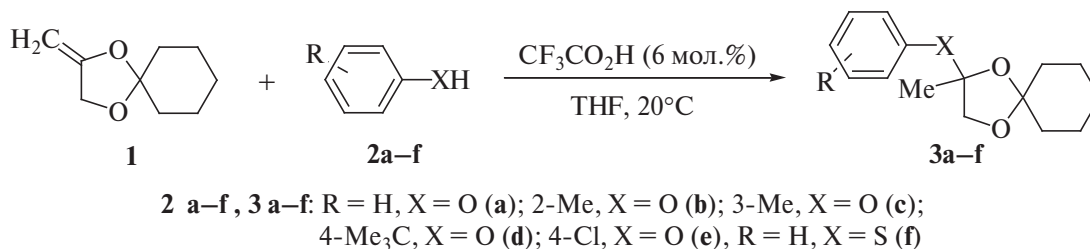


Схема 1

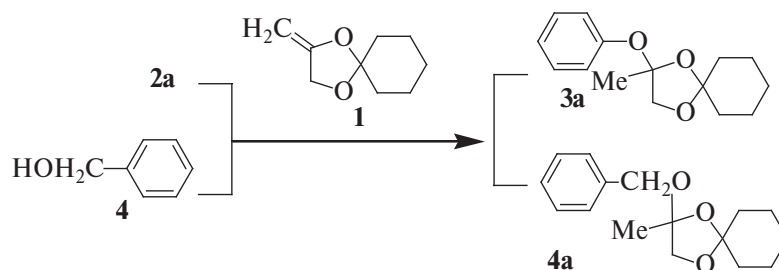


Схема 2

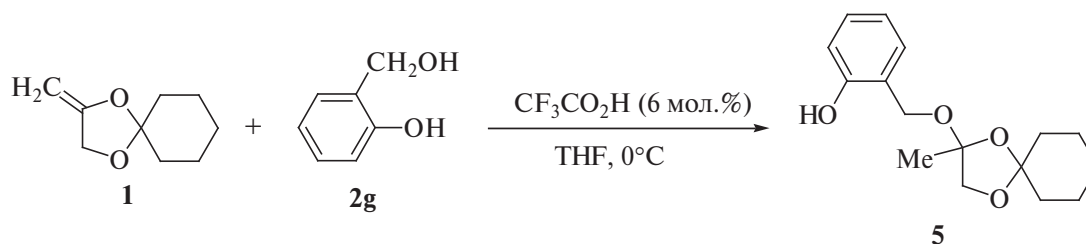


Схема 3

Ввиду наличия стерического эффекта в *o*-замещенном реагенте, как и в примерах с *o*-крезолом **2b** выход соединения **5** ожидаемо оказался низким (37%). В спектре ЯМР ¹H продукта сигнал протона гидроксильной группы находится при δ_H 4.51 м.д. — области, характерной для резонанса групп OH фенолов, что указывает на присоединение реагента по бензильному, а не фенольному гидроксилу.

Ранее было показано, что циклические ацетали и их аналоги проявляют антикоррозионные свойства в кислотных и сероводородсодержащих средах и могут быть эффективными ингибиторами коррозии низкоуглеродистых и низколегиро-

ванных сталей [1, 4, 12]. В продолжение работ в этой области нами была исследована антикоррозионная активность полученных веществ **3a–e** и **5** в сероводородсодержащей среде (табл. 1).

Наибольшую антикоррозионную активность проявило соединение **3c**, степень защиты которого составила 77% (коэффициент торможения 4.5). Производные фенола **3a**, *o*-крезола **3b**, *n*-трет-бутилфенола **3d**, *n*-хлорфенола **3e**, тиофенола **3f** и салицилового спирта **5** показали эффективность защиты в интервале от 13 до 60% (коэффициент торможения 1.2–2.5). Отметим, что антикоррозионная активность соединений зависит от способности веществ к хемосорбции

Таблица 1. Значения степени защиты и коэффициент торможения веществ **3a–e** и **5** в сероводородсодержащей среде

Номер соединения	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %	Коэффициент торможения
3a	0.84	17	1.2
3b	0.67	35	1.5
3c	0.23	77	4.5
3d	0.40	60	2.5
3e	0.77	25	1.3
3f	0.79	22	1.3
5	0.86	13	1.2

на поверхности металла. Так, наличие алкильных заместителей в молекулах **3a–e** способствует увеличению гидрофильности и растворимости в коррозионной среде, что, в свою очередь, согласно [22], повышает ингибирующий эффект органических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика хемо- и стереоселективного присоединения фенолов и тиофенола к 2-метилен-1,4-диоксапиро[4.5]декану с использованием в качестве катализа трифторуксусной кислоты в ТГФ при комнатной температуре. Показано, что активность фенолов существенно зависит от природы заместителей в ароматическом кольце и резко уменьшается в случае электронно-акцепторной *n*-нитрогруппы. Установлено, что фенольный гидроксил на порядок менее активен, чем бензильный. Определено, что 2-метил-2-(*m*-толил-окси)-1,4-диоксапиро[4.5]декан проявляет антикоррозионные свойства в сероводородной среде и проявляет степень защиты, равную 77%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 „Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики“.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Борисова Юлианна Геннадьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Соков Сергей Александрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0639-0455>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Султанова Римма Марсельевна, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

Голованов Александр Александрович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7133-3070>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. gem-Dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry // Rev. and Adv. in Chem. 2023. V. 13. P. 15–27. <https://doi.org/10.1134/s2634827623700150>*
2. *Küçük H.B., Yusufoglu A., Mataraci E., Döşler S. Synthesis and biological activity of new 1,3-dioxolanes as potential antibacterial and antifungal compounds // Molecules. 2011. V. 16. № 8. P. 6806–6815. <https://doi.org/10.3390/molecules16086806>*
3. *Mustafayev N., Novotorzhina N., Ramazanov Y., Musayeva B., Safarova M., Gakhramanova G., Ismayilov I., Sujayev A. Synthesis and study of novel derivatives of 1,3-dioxolane as anti-seizing additives to lubricating oils // Chem. Africa. 2022. V. 5. P. 821–826. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00399-0>*
4. *Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Химия циклических ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 8. С. 3–21.*
5. *Moity L., Benazzouz A., Molinier V., Nardello-Rataj V., Elmekdem M.K., de Caro P., Thiébaud-Roux S., Gerbaud V., Marione P., Aubry J.-M. Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation // Green. Chem. 2015. V. 17. № 3. P. 1779–1792. <https://doi.org/10.1039/C4GC02377C>*
6. *Кузьмина У.Ш., Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В., Сахабутдинова Г.Н., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. Цитотоксическая активность гетероциклических, содержащих gem-дихлорциклопропановый и/или 1,3-диокса-циклоалкановый фрагменты, в отношении клеток линии CH-SY5Y // Хим.-фарм. журн. 2021. Т. 55. № 12. С. 27–32. [Kuz'mina U.Sh., Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sakhabutdinova G.N., Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Vakhitova Yu.V., Zlotskii S.S. Cytotoxic activity of heterocyclic compounds containing gem-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalcanane fragments against CH-SY5Y neuroblastoma cells // Pharm. Chem. J. 2021. V. 55. № 2. P. 1–6. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02574-6>]*
7. *Sudarsanam P., Malleshram B., Prasad A.N., Reddy P.S., Reddy B.M. Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts // Fuel Process. Technol. 2013. V. 106. P. 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.025>*

8. Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. 1,3-Диоксацикланы: синтез на основе продуктов нефтехимии, химические превращения и применение // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 10. С. 2297–2318. [Sultanova R.M., Borisova Yu.G., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. 1,3-Dioxacyclanes: synthesis based on petrochemicals, chemical transformations, and applications // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. № 10. P. 2297–2318. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-4027-3>].
9. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 1–21. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010107>
10. Соков С.А., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Голованов А.А. Присоединение спиртов к 4-метилен-1,3-диоксоланам // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 10. С. 1557–1562. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23100025> [Sokov S.S., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S., Golovanov A.A. Addition of alcohols to 4-methylene-1,3-dioxolanes // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 10. P. 2493–2497. <https://doi.org/10.1134/S107036322310002X>].
11. Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 134–139. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010107>
12. Mamlieva A.V., Mikhailova N.N., Shavshukova S.Yu. Corrosion inhibitors based on cyclic acetals and their derivatives // Oil & Gas Chemistry. 2020. № 1. P. 30–33. <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2020-10103>
13. Джумаев Ш.Ш., Сахабутдинова Г.Н., Станкевич К.Е. Синтез некоторых гетероциклических соединений на основе спиртов и исследование их влияния на смазывающую способность дизельного топлива // Башкирский химический журнал. 2023. Т. 30. № 2. С. 85–88.
14. Li H., Wu C., Zhang Q., Li X., Gao X. Synthesis of 1,3-dioxolane from aqueous formaldehyde solution and ethylene glycol: kinetics and reactive distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 17. P. 7025–7036. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00331>
15. Злотский С.С., Раскильдина Г.З., Голованов А.А., Бормотин А.А., Бекин В.В. Синтез 1,3-диоксациклан-2-ил замещенных 1,2,3-триазолов // ДАН. 2017. Т. 472. № 1. С. 43–46. <https://doi.org/7868/S0869565217010121> [Zlotskii S.S., Raskil'dina G.Z., Golovanov A.A., Borlotin A.A., Bekin V.V. Synthesis of 1,3-dioxacyclan-2-yl-substituted 1,2,3-triazoles // Doklady Chem. 2017. V. 472. № 1. P. 3–6].
16. Лукичева С.А., Голованов А.А., Начкебия А.Я., Бекин В.В., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и некоторые превращения циклических ацеталей пропаргилового альдегида // ЖОХ. 2018. V. 88. № 2. С. 333–337 [Lukicheva S.A., Golovanov A.A., Nachkebia Y.A., Bekin V.V., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and some transformations of cyclic acetals of propargyl aldehyde // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 2. P. 330–333. <https://doi.org/10.1134/S1070363218020226>].
17. Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В., Соков С.А., Голованов А.А. Цитотоксическая и антиоксидантная активность ряда ацеталей 4-метилен-1,3-диоксоланов // Хим.-фарм. журн. 2024. Т. 58. № 4. С. 32–34 [Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sokov S.S., Golovanov A.A. Cytotoxic and antioxidant activity of a number of acetals of 4-methylene-1,3-dioxolanes // Pharm. Chem. J. 2024. V. 58. № 4. P. 32–34. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2024-58-4-32-34>].
18. Karmakar G., Dey K., Ghosh P., Sharma B.K., Erhan S.Z. A short review on polymeric biomaterials as additives for lubricants // Polymers. 2021. V. 13. № 8. P. 1333. <https://doi.org/10.3390/polym13081333>
19. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Степанов А.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Хемо- и региоселективная реакция винилфурфуроловых эфиров со спиртами // ЖОХ. 2012. Т. 48. № 9. С. 1166–1171. [Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Chemo- and regioselective reaction of vinyl furfuryl ethers with alcohols // Russ. J. Org. Chem. 2012. V. 48. № 9. P. 1162–1167. <https://doi.org/10.1134/S1070428012090023>].
20. Orth H. Zur Polymerisation ungesättigter dioxolane // Angew. Chem. 1952. V. 64. № 19–20. P. 544–553. <https://doi.org/10.1002/ange.19520641908>
21. Chaikin S.W., Brown W.G. Reduction of aldehydes, ketones and acid chlorides by sodium borohydride // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 1. P. 122–125. <https://doi.org/10.1021/ja01169a033>
22. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Hussain C.M. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications // Materials Advances. 2021. V. 2. № 12. P. 3806–3850. <https://doi.org/10.1039/d0ma00681e>

УДК 544.431.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГАЗОФАЗНОГО НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ *n*-БУТАНА С ЭТИЛЕНОМ

© 2024 г. М. Дж. Погосян¹, Н. М. Погосян¹, С. Д. Арсентьев¹

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, 0014 Республика Армения
E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2024 г.
После доработки 6 августа 2024 г.
Принята к публикации 8 ноября 2024 г.

Исследовано термическое газофазное окисление смесей этилена с *n*-бутаном. Установлено, что при относительно низкой температуре 280°C, когда этилен сам по себе не окисляется, введение в исходную смесь добавок *n*-бутана активно вовлекает этилен в процесс окисления. С увеличением концентрации *n*-бутана в исходной смеси возрастают максимальные концентрации основных продуктов реакции: формальдегида, ацетальдегида, метанола, оксида этилена, оксида углерода, диоксида углерода, метана и водорода. С другой стороны, увеличение концентрации этилена в исходной смеси приводит к замедлению окисления *n*-бутана. При этом максимальные концентрации альдегидов, оксида углерода и особенно оксида этилена увеличиваются, а метанола, диоксида углерода, метана и водорода уменьшаются.

Ключевые слова: этилен, бутан, окисление углеводородов, оксигенаты, газохимия

DOI: 10.31857/S0028242124030049, **EDN:** LHCDDDB

Окислительная конверсия легких углеводородов, являющихся основными компонентами природного и сопутствующих газов, стала основой одного из важнейших направлений современной нефтехимии и полноценной новой отрасли промышленности – газохимии. Окислительная конверсия простейших углеводородов позволяет получать самые разнообразные промышленно важные продукты, такие как водород, синтез-газ, олефины, оксигенаты (спирты, альдегиды, оксиды олефинов и их производные).

Наиболее исследованы процессы окислительной конверсии метана, рассматриваемые в [1–4]. В то же время работ, посвященных более тяжелым углеводородам очень мало. Можно отметить следующие: [5–7]. В частности, в [5] представлены результаты экспериментального и кинетического исследования процесса окис-

ления пропана; в [6] методом синхротронной вакуумной УФ-фотоионизационной масс-спектрометрии обнаружены активные гидропероксиды и высокоокисигенированные молекулы и предложена подробная кинетическая модель окисления циклогексана. Исследование [7] посвящено сравнению процессов окисления толуола и изомеров ксилола, а также их реакционной способности в зависимости от строения молекулы.

Следует отметить, что в последние годы весьма интенсивно исследуются процессы окислительной конверсии смесей углеводородов [8–12], а также углеводородов с промотирующими добавками [13–14]. Подобные исследования способствуют поиску наиболее оптимальных смесей при разработке методов управления процессами и получения таких важных продуктов, как метанол, формальдегид, оксид этилена и др.

Ранее уже проводились исследования, посвященные окислению смесей этилена с этаном [15], пропаном [16, 17], пропиленом [18]. Изучение окисления этилен-этановых смесей [15] подтвердило, что развитие цепных реакций при их раздельном окислении происходит с участием одних и тех же алкилпероксидных радикалов. Исследования процессов окисления этилен-пропановых смесей [16, 17] позволили повысить эффективность получения промышленно важного продукта – пропилена из пропана; при этом этилен формально являлся псевдокатализатором и в процессе не расходовался. Совместное окисление этилена с пропиленом [18] позволило впервые экспериментально измерить константы эпоксидирования олефинов пероксидными радикалами.

Работ по сопряженному окислению бутана с этиленом в условиях, когда один из реагентов сам по себе не окисляется, до сих пор не было. Для исследования были выбраны такие условия, при которых этилен не способен окисляться, а бутан окисляется достаточно активно, т.е. имеет место классический пример сопряжения, что и являлось предметом исследования.

Цель настоящей работы – исследование сопряженного окисления этилена и *n*-бутана в условиях, когда этилен сам по себе не окисляется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в статических условиях в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d = 6$ см, $l = 22$ см, $V = 640$ см³). Предварительно реактор в течение 20 мин обрабатывали концентрированной азотной кислотой, затем промывали дистиллированной водой, продували азотом при 80–100°C, устанавливали в печь и откачивали вакуумным насосом. В дальнейшем в ходе всех экспериментов исключали попадание воздуха в реактор. Электрический обогрев печи позволял поддерживать температуру с точностью ± 0.2 °C. Для измерения температуры в реакторе через специальный штуцер вводили хромель-алюмелевую термопару, помещенную в тонкий кварцевый чехол; спай термопары размещали у стенки реактора на середине его длины. Максимальные значения измерения разогревов, в зависимости от состава исходной смеси, составляли 3–7°C.

Исследовали окисление смесей *n*-бутана с этиленом состава $C_2H_4 : O_2 : (N_2 + n-C_4H_{10}) =$

$= 1 : 3 : 1$ при суммарном исходном давлении 250 торр и температуре 280°C. Концентрации этилена и кислорода во всех опытах составляли 50 и 150 торр соответственно. При изменении концентрации *n*-бутана в исходной смеси общее давление поддерживали постоянным за счет добавления в исходную смесь азота.

Реакционные смеси заранее напускали в нужном соотношении в вакуумированные стеклянные баллоны и оставляли для перемешивания не менее чем на три дня. Общий объем баллонов составлял приблизительно 60 л. Предварительно перемешанную смесь быстрым поворотом трехходового крана впускали в вакуумированный статический реактор. По истечении заранее заданного времени смесь поворотом трехходового крана выпускали в вакуумированную ловушку, из которой производили отбор пробы для анализа продуктов реакции.

Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии. Разделение H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO проводили на приборе Agilent G3581 490 Micro GC с колонкой, заполненной молекулярными ситами ($l = 10$ м, $T = 50$ °C, $P = 150$ кПа). На хроматографе ЛХМ-8МД на колонке, заполненной полимерным сорбентом Porapak N ($l = 3$ м, $T = 118$ °C, $q = 60$ см³/мин) в газовой фазе анализировали диоксид углерода, метанол, этанол, формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, оксид этилена, ацетон, муравьиную и уксусную кислоты. Углеводороды C_1 – C_4 разделяли на колонке, заполненной силипор-600 ($l = 3$ м, $d = 3$ мм, $T_{кол} = 90$ °C, $q = 24$ см³/мин, газ-носитель: гелий). Пробу отбирали стеклянным шприцем, нагретым до 80°C (во избежание конденсации продуктов). Отнесение пиков к определенному веществу проводили по методу внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При окислении бутан-этиленовых смесей было установлено, что основными продуктами процесса являются формальдегид, ацетальдегид, метанол, оксид этилена, оксид углерода, диоксид углерода, метан, водород. В незначительных количествах обнаруживаются также ацетон, муравьиная и уксусная кислоты, пропионовый альдегид, этан, пропан.

Холостые опыты показали, что при отсутствии в исходной смеси *n*-бутана время достижения за-

метной конверсии исходных этилена и кислорода превышает 4 ч. При введении *n*-бутана и повышении его концентрации в исходной смеси процесс окисления этилена существенно ускоряется и при полной замене азота на *n*-бутан завершается за 10 мин; при этом концентрации исходных реагентов практически уже не изменяются.

В случае отсутствия в исходной смеси этилена ($N_2 : O_2 : C_4H_{10} = 1 : 3 : 1$) *n*-бутан активно окисляется. На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые расхода *n*-бутана и этилена.

Расходы исходных реагентов, измеренные на десятой минуте опыта, когда концентрации исходных реагентов практически уже не изменились, показаны на рис. 2.

Эксперименты показали, что с ростом концентрации *n*-бутана наиболее сильно изменяется расход кислорода — от 1.51×10^{-6} до 4.16×10^{-6} моль/см³. Расход этилена растет от 0.59×10^{-6} до 0.81×10^{-6} , а затем уменьшается до 0.74×10^{-6} моль/см³. Расход *n*-бутана непрерывно растет от 0.22×10^{-6} до 1.44×10^{-6} моль/см³. Из рис. 2 видно также, что расход *n*-бутана имеет линейную зависимость от его концентрации в исходной смеси.

Кинетические кривые накопления основных кислородсодержащих продуктов реакции приведены на рис. 3.

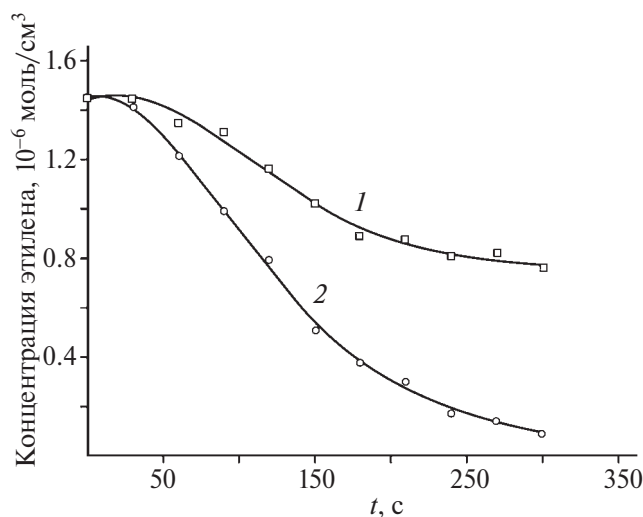


Рис. 1. Кинетические кривые расхода этилена (1) и *n*-бутана (2) в смеси $C_2H_4 : O_2 : n-C_4H_{10} = 1 : 3 : 1$ при $P = 250$ торр и $T = 280^\circ C$.

Как видно из рис. 3, концентрации формальдегида и ацетальдегида достигают своего максимума практически одновременно, а затем снижаются. Концентрации метанола и оксида этилена увеличиваются до самого завершения процесса. Причем максимальные скорости накопления метанола и оксида этилена примерно соответствуют достижению максимальной концентрации альдегидов.

На основании полученных данных в табл. 1 приводятся зависимости максимальных концентраций основных продуктов реакции от концентрации *n*-бутана в исходной смеси.

Полученные результаты показывают, что увеличение концентрации *n*-бутана в исходной смеси не только ускоряет процесс окисления, но и приводит к росту максимальных концентраций всех кислородсодержащих продуктов.

Как показали эксперименты, изменение концентрации этилена в исходной смеси, как и изменение концентрации *n*-бутана, также приводит к изменению скорости процесса окисления. На рис. 4 приводятся кинетические кривые расхода *n*-бутана в смесях состава $(N_2 + C_2H_4) : O_2 : n-C_4H_{10} = 1 : 3 : 1$ с разной исходной концентрацией этилена. При этом суммарная концентрация азота с этиленом $(N_2 + C_2H_4)$ остается постоянной.

Приведенные на рис. 4 данные показывают, что увеличение концентрации этилена в исход-

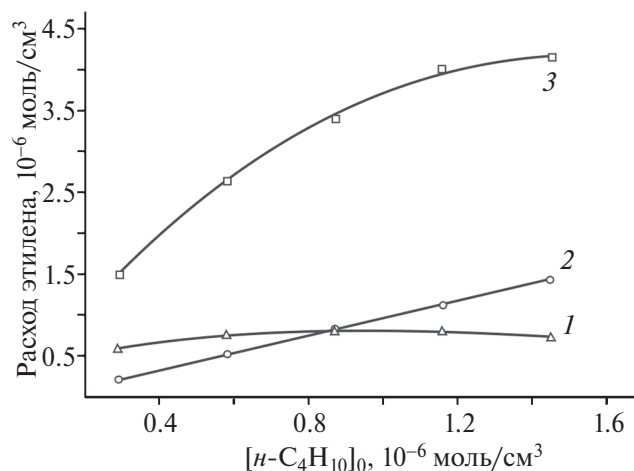


Рис. 2. Зависимость расхода этилена (1), *n*-бутана (2) и кислорода (3) от концентрации *n*-бутана в исходной смеси состава $C_2H_4 : O_2 : (N_2 + n-C_4H_{10}) = 1 : 3 : 1$ при $P = 250$ торр и $T = 280^\circ C$. Расходы измерены на десятой минуте опыта.

Таблица 1. Зависимость максимальных концентраций продуктов реакции от концентрации *n*-бутана в исходной смеси. $P = 250$ торр и $T = 280^\circ\text{C}$, $[n \times 10^{-7} \text{ моль/см}^3]$

$[n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_0$	$[\text{CH}_2\text{O}]$	$[\text{CH}_3\text{CHO}]$	$[\text{CH}_3\text{OH}]$	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$	$[\text{CO}]$	$[\text{CO}_2]$	$[\text{CH}_4]$	$[\text{H}_2]$
2.90	3.31	0.41	0.19	0.25	7.4	2.37	1.07	0.01
5.80	3.92	1.12	0.97	0.30	15.1	3.96	2.54	0.04
8.69	4.29	1.81	1.53	0.35	23.2	5.63	4.62	0.08
11.59	4.63	2.53	2.37	0.36	25.6	7.84	6.08	0.12
14.49	5.01	3.11	2.74	0.38	27.2	8.97	8.95	0.14

ной смеси приводит к заметному замедлению процесса. Так, в отсутствие этилена максимальная скорость расхода *n*-бутана составляет 1.51×10^{-8} моль/см³·с, при концентрации этилена в исходной смеси 7.24×10^{-7} моль/см³ эта скорость снижается до 1.03×10^{-8} моль/см³·с, а при исходной концентрации этилена 14.5×10^{-7} моль/см³ составляет 0.83×10^{-8} моль/см³·с, т.е. максимальная скорость расхода *n*-бутана уменьшилась в 1.81 раза. При этом максимальные концентрации альдегидов, оксида углерода и особенно оксида этилена увеличиваются, а метанола, диоксида углерода, метана и водорода уменьшаются (см. табл. 2).

Наиболее сильно увеличение концентрации этилена в исходной смеси сказывается на оксиде этилена (увеличение максимальной концентрации в 18.5 раза) и водороде (уменьшение максимальной концентрации в 2.8 раза). Оче-

видно, что резкий рост концентрации оксида этилена можно объяснить наличием реакции между алкилпероксидными радикалами и этиленом [19]:



где R – алкильный радикал (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9). Поскольку оксид этилена – вторичный продукт, для образования которого необходимо накопление в системе этилена, то его концентрация при $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 0$ крайне мала, а максимальная концентрация линейно зависит от исходной концентрации этилена.

В случае присутствия в смеси этилена важную роль играет быстрая реакция присоединения к нему атомов водорода:

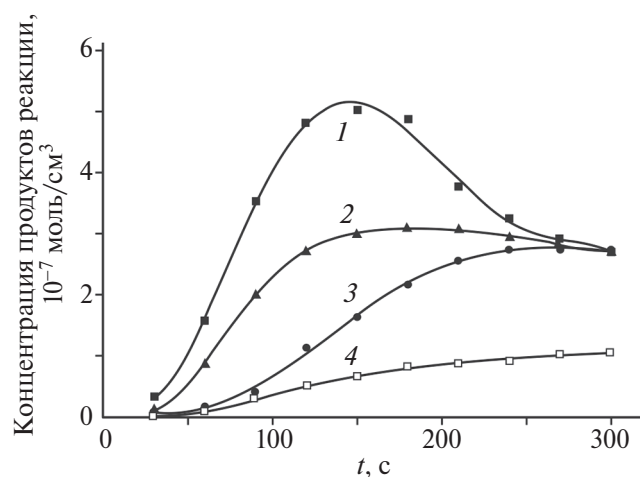
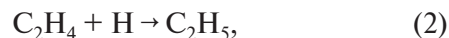
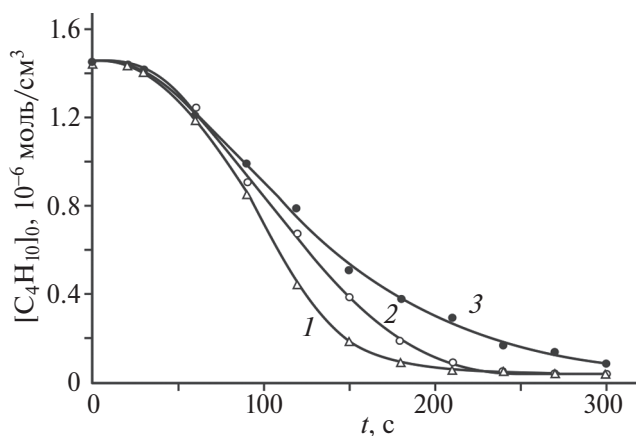
**Рис. 3.** Кинетические кривые накопления формальдегида (1), ацетальдегида (2), метанола (3) и оксида этилена (4) при $P = 250$ торр и $T = 280^\circ\text{C}$ в смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 : n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 1 : 3 : 1$.**Рис. 4.** Кинетические кривые расхода *n*-бутана в смесях $(\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4) : \text{O}_2 : n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 1 : 3 : 1$ с разными исходными концентрациями этилена: 1 – 0, 2 – 7.24×10^{-7} , 3 – 14.5×10^{-7} моль/см³ при $P = 250$ торр и $T = 280^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Зависимость максимальных концентраций продуктов реакции от исходной концентрации этилена при окислении смесей *n*-бутан–этилен состава (N₂ + C₂H₄) : O₂ : *n*-C₄H₁₀ = 1 : 3 : 1. *P* = 250 торр и *T* = 280°C

[C ₂ H ₄] ₀ [<i>n</i> × 10 ⁻⁷ моль/см ³]	Максимальные концентрации продуктов реакции [<i>n</i> × 10 ⁻⁷ моль/см ³]							
	CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	C ₂ H ₄ O	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
0	2.64	2.62	3.89	0.02	19.14	9.97	10.98	0.39
7.24	3.51	2.71	3.43	0.19	22.52	9.12	10.36	0.24
14.50	5.01	3.11	2.74	0.37	27.2	8.97	8.95	0.14

что приводит к выводу из системы атомарного водорода и, соответственно, к уменьшению скорости накопления молекулярного водорода. В результате максимальная концентрация водорода уменьшается, что и видно из табл. 2.

По всей вероятности, замедление процесса при введении в исходную смесь этилена связано с высокой активностью его π-связи, которая способна вступать в реакции присоединения, связывая активные атомы и радикалы в более пассивные интермедиаты. Подробный механизм окисления этилена приводится в работах [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано термическое газофазное окисление смесей этилена с *n*-бутаном. Методами газовой хроматографии обнаружены основные продукты реакции: метанол, этанол, формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, оксид этилена, ацетон, муравьиная и уксусная кислоты, метан, этан, пропан, оксид и диоксид углерода, водород. Установлено, что при относительно низкой температуре 280°C, когда этилен сам по себе не окисляется, введение в исходную смесь добавок *n*-бутана активно вовлекает этилен в процесс окисления. С увеличением концентрации *n*-бутана в исходной смеси возрастают максимальные концентрации основных продуктов реакции. С другой стороны, увеличение концентрации этилена в исходной смеси приводит к замедлению окисления *n*-бутана. При этом максимальные концентрации альдегидов, оксида углерода и особенно оксида этилена увеличиваются, а метанола, диоксида углерода, метана и водорода – уменьшаются.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Погосян Михаил Джангирович, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4750-8165>

Погосян Нарек Михайлович, к. х. н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0913-2037>

Арсентьев Сергей Дмитриевич, д. х. н. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9146-3304>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arutyunov V.S. Direct Methane to methanol: foundations and prospects of the process. Elsevier, Amsterdam, 2014. Pp. vii–ix. ISBN 9780444632531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63253-1.02001-8>
2. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane // Chem. Engineering J. 2014. V. 238. P. 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.009>
3. Lopez-Camara C.F., Saggese C., Pitz W.J., Shao X., Im H.G., Dunn-Rankin D. Reduced chemical kinetic model for CH₄-air non-premixed flames including excited and charged species // Combustion and Flame. 2023. V. 253. ID 112822. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112822>
4. Makaryan I., Salgansky E.A., Arutyunov V.S., Sedov I. Non-Catalytic partial oxidation of hydrocarbon gases to syngas and hydrogen: a systematic review // Energies. 2023. V. 16. № 6. ID 2916. <https://doi.org/10.3390/en16062916>
5. Zhu L., Panigrahy S., Elliott S.N., Klippenstein S.J., Baigmohammadi M., Mohamed A.A.M., Hargis J.W., Alturaiqi S., Mathieu O., Petersen E.L., Heufer A.,

- Ramalingam A., Wang Z., Curran H.J.* A wide range experimental study and further development of a kinetic model describing propane oxidation // *Combustion and Flame*. 2023. V. 248. ID 112562. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112562>
6. *Zou J., Jin H., Liu D., Zhang X., Su H., Yang J., Farooq A., Li Y.* A comprehensive study on low-temperature oxidation chemistry of cyclohexane. II. Experimental and kinetic modeling investigation // *Combustion and Flame*. 2022. V. 235. ID 111550. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111550>
7. *Meziane I., Delort N., Herbinet O., Bounaceur R., Battin-Leclerc F.* A comparative study of the oxidation of toluene and the three isomers of xylene // *Combustion and Flame*. 2023. V. 257. Part 2. P. 113046–113065. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.113046>
8. *Martinez S., Baigmohammadi M., Patel V., Panigrahy S., Sahu A.B., Nagaraja S.S., Ramalingam A., Mohamed A.A. El-S., Somers K.P., Heufer K.A. Pekalski A., Curran H.J.* An experimental and kinetic modeling study of the ignition delay characteristics of binary blends of ethane/propane and ethylene/propane in multiple shock tubes and rapid compression machines over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution // *Combustion and Flame*. 2021. V. 228. № 3. P. 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.009>
9. *Suzuki S., Pitz W.J.* Fuel-rich oxidation of gasoline surrogate components in an atmospheric flow reactor // *Combustion and Flame*. 2023. V. 249. ID 112623. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112623>
10. *Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.* Кинетические модели горения бензина // *Химическая физика*. 2023. Т. 42. № 8. С. 12–26. ID 139924. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080046>
11. *Arsentev S.D., Davtyan A.H., Manukyan Z.H., Tavadyan L.A., Strekova L.N., Arutyunov V.S.* Kinetic modeling of the effect of the conditions of conjugate oxidation of propane and ethylene on the yield of propylene // *Russ. J. Phys. Chemistry B*. 2024. V. 18. № 1. P. 125–131. <https://doi.org/10.1134/S1990793124010020>
12. *Zhang Z., Zhou L., Wang B., Chen X., Zhu Q., Pang W.* Исследование термического крекинга и взаимодействия двухкомпонентной смеси *n*-декана и циклогексана // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 2. С. 248–263. <https://doi.org/10.31857/S0028242122020071> [*Zhang Z., Zhou L., Wang B., Chen X., Zhu Q., Pang W.* Investigation on the thermal cracking and interaction of binary mixture of *n*-decane and cyclohexane // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 411–424. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020013>]
13. *Yin G., Xiao B., You J., Zhan H., Hu E., Huang Z.* Experimental and kinetic modeling study on propane enhancing the laminar flame speeds of ammonia // *Fuel Processing Technology*. 2023. V. 247. P. 107779. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107779>
14. *Han X., Feng H., Lin R., Konnov A.A.* A new correlation between diluent fraction and laminar burning velocities: example of CH₄, NH₃, and CH₄ + NH₃ flames diluted by N₂ // *Fuel*. 2024. V. 364. P. 131108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131108>
15. *Аракелян Э.А., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* Особенности окисления этан-этиленовых смесей // *Нефтехимия*. 1987. Т. 27. № 6. С. 776–779. [*Arakelyan E.A., Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* Features of the oxidation of ethane-ethylene mixtures // *Petrol. Chemistry*. 1987. V. 27. № 6. P. 776–779]
16. *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* Окислительный пиролиз пропана с добавками этилена // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 6. С. 612–616. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060174>
17. *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С.* Образование пропилена при сопряженном пиролизе пропана и этилена // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 347–352. <https://doi.org/10.31857/S002824212003017X> [*Pogosyan N.M., Pogosyan M.Dj., Arsentiev S.D., Tavadyan L.A., Strekova L.N., Arutyunov V.S.* Propylene synthesis by copyrolysis of propane and ethylene // *Petrol. Chemistry*/ 2020/ V. 60. № 3. P. 316–320. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>].
18. *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* Термическое окисление этилен-пропиленовых смесей. Реакция эпоксидирования // *Химическая физика*. 1985. Т. 4. № 1. С. 75–78.
19. *Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* Main reaction of peroxy radicals in the gas-phase oxidation of ethylene // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1980. V. 13. № 2. P. 125–130. <https://doi.org/10.1007/bf02074183>
20. *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* Исследование механизма термического газофазного окисления этилена. Часть 1 // *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. № 4. С. 898–902.
21. *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* Исследование механизма термического газофазного окисления этилена. Часть 2 // *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. № 6. С. 1389–1393.

ГАЗИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛАСТЕРАМИ ЖЕЛЕЗА, ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2024 г. Г. И. Константинов¹, А. В. Манекина¹, О. В. Арапова¹,
А. В. Чистяков¹, М. В. Цодиков¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия
E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 3 декабря 2023 г.
После доработки 11 октября 2024 г.
Принята в печать 8 ноября 2024 г.

В нашей работе предлагается комплексный подход по переработке лигнина в водород или синтез-газ, включающий в себя конверсию получаемых из лигнина метана, углекислого газа и пиролизного масла под действием микроволнового излучения (МВИ). Чтобы лигнин эффективно поглощал микроволновое излучение, его пропитывали нитратом железа(III). Выход синтез-газа составил около 24%, мольное соотношение $H_2 : CO = 2 : 1$. Для увеличения выхода водорода полученные метан, углекислый газ и пиролизное масло конвертировали в синтез-газ под воздействием МВИ. В качестве поглотителя излучения был использован карбонизованный остаток лигнина (биоуголь), способный под действием МВИ нагреваться до 900°C менее чем за одну минуту. Путем конверсии полученных из лигнина метана, углекислого газа и пиролизного масла удалось увеличить выход водорода с 9.2 до 13.5%.

Ключевые слова: лигнин, водород, пиролизное масло, биоуголь, микроволновое излучение, плазма
DOI: 10.31857/S0028242124030056, **EDN:** LGYJJK

В современной промышленности наметился устойчивый тренд к переходу от ископаемых энергоносителей к возобновляемым ресурсам. Современные экологические требования и рекомендации по энергоносителям, а также разработка углеродно-нейтральных видов топлива ускоряют развитие альтернативного транспортного топлива, производимого, в том числе, из растительного сырья. Биомасса растений – возобновляемый ресурс, имеющий большой потенциал в сокращении глобальных выбросов углерода [1]. Среди трех основных компонентов растений таких как лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза, лигнин является наиболее химически и механически прочным материалом, придающим растениям структурную целостность и механическую прочность стволов и стеблей. Во всем мире ежегодно производится около 170 млн т лигнина [2], являющегося нежелательным компонентом в целлюлозно-бумажной промышленности

и традиционно сжигаемого или остающегося в отвалах заводов. Переработка биомассы в материалы с добавленной стоимостью необходима для экономики замкнутого цикла.

С химической точки зрения лигнин – трехмерный органический полимер, состоящий из повторяющихся ароматических структур, содержащих большое количество химических связей. В последние десятилетия конверсия лигнина в синтез-газ или смесь жидких кислородсодержащих аренов (пиролизное масло) – основа активных исследований с использованием различных методов, которые в основном можно разделить на биологические и термохимические процессы [3–19].

Водород считается одним из наиболее важных энергоносителей будущего, поскольку его можно получать из возобновляемых ресурсов и, тем са-

мым, сокращать выбросы CO_2 в атмосферу. Основной метод производства водорода – паровая конверсия природного газа или других ископаемых ресурсов. Паровая конверсия же углеводородов требует большого количества энергии и приводит к выбросам значительного количества CO_2 в атмосферу [4]. Альтернативным источником для получения водорода является биомасса, которая считается экологически чистым источником энергоносителей с практически нулевыми выбросами диоксида углерода [5]. Разработаны различные методы преобразования биомассы в водород. Наиболее рекомендуемые – термохимическая и биохимическая конверсии [6–9]. В ряду термохимических процессов конверсии биомассы наиболее перспективными для получения синтез-газа, богатого водородом, являются газификация и ожижение [10–12].

Среди известных способов газификации биомассы [13–16], направленных на получение водорода, наиболее перспективны плазменные методы, благодаря их высокой толерантности к чистоте сырья, селективности нагрева, а также образованию „горячих точек“ на поверхности материалов при наложении электромагнитного поля, что позволяет достигать оптимальных условий процессов за короткие промежутки времени [17–19]. Внедрение процессов плазменной конверсии биомассы потенциально может обеспечить производство химических веществ с добавленной стоимостью наряду с H_2 , а производство ими опасных загрязняющих веществ незначительно [20–22]. Плазменные процессы, совмещенные с селективным выделением водорода, также могут позволить получить водород высокой чистоты [23, 24]. Плазма – четвертое агрегатное состояние вещества, в зависимости от ее характеристик, таких как электронная плотность, температура и уровень энергии, подразделяется на тепловую и нетепловую плазму. Плазменные технологии при наложении электромагнитного поля на реакционный объем активируют газ электрическим разрядом, что приводит к образованию отрицательно заряженных электронов, положительно заряженных ионов, возбужденных частиц, фотонов, что недоступно при традиционных термохимических процессах [25].

В настоящей статье мы представляем комплексный процесс, включающий плазменно-каталитический пиролиз лигнина, пропитанного нитратом железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, под действием МВИ

в водородсодержащий газ, пиролизное масло и биоуголь, а также последующую газификацию пиролизного масла и метана для получения синтез-газа с высоким содержанием H_2 . Отличительная особенность работы – генерирование плазмы непосредственно в теле лигнина под действием МВИ за счет нанесенных на него металлических частиц [26, 27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе мы использовали оригинальную лабораторную установку, позволяющую перерабатывать различные органические субстраты под действием микроволнового излучения (рис. 1). В типовом эксперименте лигнин загружали в кварцевый реактор (3), сквозь который через волновод (2) подавали МВИ от магнетрона (1). Остаточное излучение поглощали оконечной нагрузкой, представляющей собой U-образную трубку с проточной водой.

Для сушки и пиролиза лигнина в реактор (3) через регулятор расхода газа (6) подавали Ar ; полученные продукты, представляющие собой парогазовую смесь, удаляли из реактора через дефлегматор (7). Температуру парогазовой смеси контролировали термометром (8). После дефлегматора (7) парогазовая смесь продуктов реакции поступает в холодильник (9) с водяным охлаждением. Из холодильника потоки газа и жидкости поступают в сепаратор (13), откуда газовый поток подается на хроматографический анализ (10).

В качестве газа-элюента для пиролиза лигнина использовали аргон (осч. ч.). Гидролизный лигнин получен от ООО „Кировский биохимический завод“, Россия. С целью формирования кластеров железа на поверхности лигнина был использован нитрат железа(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ („Ленреактив“, Россия). Нанесение нитрата железа на лигнин осуществляли методом пропитки по влагоемкости из водных растворов таким образом, чтобы концентрация железа в лигнине составляла 0.5 мас.%. После пропитки лигнина раствором нитрата железа с заданной концентрацией влажный лигнин помещали непосредственно в реактор и облучали микроволнами. Кривая изменения температуры реакционной зоны при воздействии на лигнин, пропитанный нитратом железа, микроволнового излучения, представлена на рис 2. На этом рисунке можно выделить четыре стадии протекания процесса:

I – нагрев лигнина, пропитанного водным раствором нитрата железа(III) до температуры кипения воды; II – испарение воды, разложение нитрата железа(III) и нагрев лигнина до температуры крекинга; III – крекинг лигнина с выделением водорода, легких углеводородов и пиролизного масла; IV – прекращение выделения пиролизного масла и резкое возрастание температуры.

Вся вода, полученная на стадии II, была отобрана в отдельный приемник и не учитывалась при расчете материального баланса конверсии лигнина.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО „НПФ Мета-Хром“). Анализ газообразных углеводо-

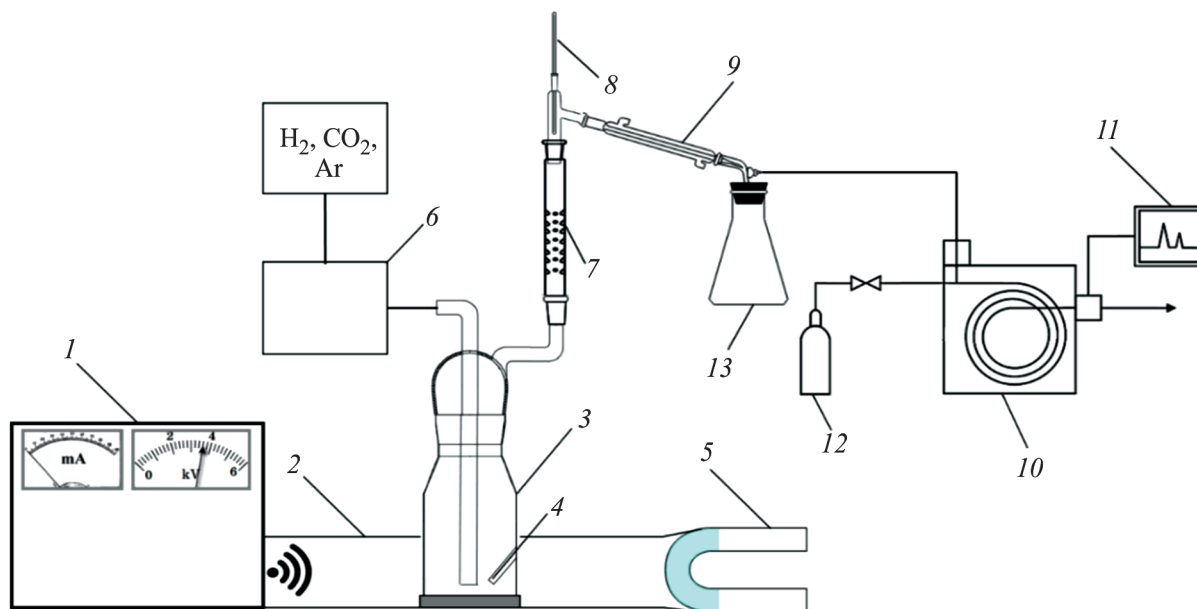


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – блок управления магнетроном, 2 – волновод, 3 – кварцевый реактор, 4 – термопара, 5 – U-образный сосуд для абсорбции остаточного МВИ, 6 – регулятор газового потока, 7 – дефлегматор, 8 – термометр, 9 – холодильник Либиха, 10 – хроматограф, 11 – ПК, 12 – баллон с газом-носителем для хроматографа, 13 – пробоотборник для жидких продуктов.

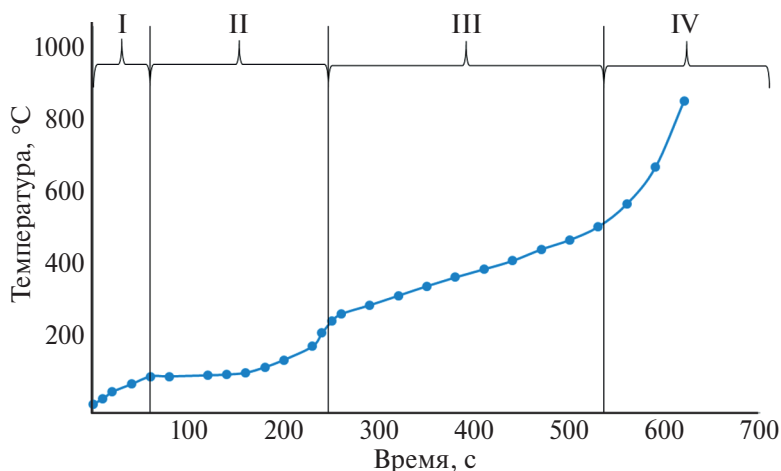


Рис. 2. Кривая изменения температуры реакционной зоны при воздействии на лигнин, пропитанный нитратом железа, микроволнового излучения.

родов проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) α -Al₂O₃ с 15% нанесенного сквалана; детектор – пламенно-ионизационный, элюент – He (марка 6.0, ООО „Баллонгаз“). Содержание H₂, CH₄, CO и CO₂ определяли с использованием насадочной колонки, заполненной углеродной фазой марки СКТ (ООО „НПФ Мета-Хром“) и детектора по теплопроводности, в качестве элюента использовали Ar (марка ВЧ 4.8, ООО „Баллонгаз“).

Анализ пиролизного масла осуществляли с помощью двумерного газового хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Используемые колонки: 1 – фаза Rxi-5Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), 2 – фаза Rxi-17Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм). Условия разделения: газ-носитель гелий (марка 6.0, ООО „Баллонгаз“), скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1 : 500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C; температурный режим 1-й печи – начальная температура 40°C (2 мин), нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, выдержка 5 мин, температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи, соответственно: время модуляции на модуляторе – 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 280°C, диапазон детектируемых масс – 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromTOF (Leco).

Исследованы текстурные характеристики углеродного остатка пиролиза лигнина методом адсорбции/десорбции азота. Стадия предварительной подготовки образцов включала в себя термическую дегазацию образцов при температуре 350°C и давлении 10 Па в течение ночи. После этого образцы анализировали по стандартной методике на приборе Belsorp miniX (Microtrac Retsch GmbH, Германия).

Изученные изотермы адсорбции образцов в соответствии с классификацией ИЮПАК в зависимости от силы взаимодействия между поверхностью образца и адсорбтивом, а также наличия или отсутствия пор относятся к изотерме I типа в области относительно низких относительных давлений, и к изотерме IV типа в области высоких относительных давлений. Таким образом, образец содержит как микро-, так

и мезопоры. Программное обеспечение позволяет для данных типов образцов с высокой точностью проанализировать: суммарную удельную площадь поверхности по BET (в соответствии с ISO 9277 приложение C, SBET); суммарную удельную площадь поверхности по t-графику (в соответствии с ISO 15901-3, St-plot) для сравнения результатов, полученных при анализе методом BET; распределение мезопор методом ВЖН и их средний размер; общий объем пор (при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$); площадь наружной поверхности (SExt). В качестве стандартной изотермы для использования в методе t-plot и ВЖН-plot использовали изотерму аморфного графитового угля.

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe получали на спектрометре электродинамического типа Wissel в интервале температур 16–300 К с использованием гелиевого криостата CCS-850, Janis с температурным контроллером компании Lake Shore Cryotronics (Model 332). Точность поддержания температуры была не менее 0.1 К. В качестве источника излучения использовали ⁵⁷Co(Rh) активностью 1.1 ГБк. Изомерные сдвиги считывали от центра магнитной сверхтонкой структуры металлического железа. Мессбауэровские спектры обрабатывали по стандартным программам методом наименьших квадратов (LOREN, ИХФ РАН; Normos Distribution, WissEl GmbH) в предположении лоренцевой формы линии.

Регистрацию ИК-спектров проводили в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 4000–600 см⁻¹ (кристалл ZnSe, разрешение 2 см⁻¹, усреднение по 50 сканам) на ИК-Фурье-спектрометре IFS 66v/s (Bruker, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За первые 20 мин воздействия МВИ на лигнин (стадия 1), модифицированный 0.5 мас.% Fe, было получено три фракции продуктов: газообразная (выход 18.6%), жидкая (выход 29.1%) и твердая (выход 52.3%) (табл. 1). Газообразные продукты состояли в основном из водорода, метана, моно- и диоксида углерода (табл. 2). В полученных газообразных продуктах молекулярное соотношение компонентов H₂ : CO равно 1.7 : 1. Метан и углекислый газ, содержание которых в газообразных продуктах составляет 14.4 и 19.6 об.% соответственно, были использованы для дальнейшей совместной переработки в синтез-газ.

Полученные жидкие продукты были сепарированы путем отстаивания на водную и органическую фазы. Анализ водной фазы методом ГХхГХ-МС позволил обнаружить производные фенолов и бисфенолов, чьи суммарные доли в общем ионном токе органических соединений составили около 30 и 60% соответственно. Органическая фаза представлена полициклическими аренами и алкилзамещенными фенолами, чья суммарная доля в общем ионном токе составила около 90%; остальные соединения не были идентифицированы методом ГХхГХ-МС.

Повторное воздействие МВИ на биоуголь (стадия 2), полученный после первых 20 мин облучения лигнина (стадия 1), привело к получению дополнительного количества газообразных продуктов (19.1%), которые состоят из водорода, метана и оксидов углерода (табл. 1, 2). Содержание водорода в полученных газах (стадия 2) снизилось более чем в 4 раза по сравнению с содержанием водорода на стадии 1. Доля монооксида углерода в газах (стадия 2), напротив, увеличилась в два раза. После третьего

20-минутного интервала воздействия МВИ на биоуголь, полученный на стадии 2, в газообразных продуктах доля водорода и метана снизились, а доля CO возросла до 71.3%. Возрастание содержания монооксида углерода в продуктах реакции обусловлено высоким начальным содержанием кислорода в лигнине – 28.9% (табл. 3). При температуре реакции 800–900°C интенсифицируется процесс крекинга, что приводит к образованию моно- и диоксида углерода; вероятно, диоксид углерода взаимодействует с углеродом с образованием дополнительного количества CO. Учитывая то, что скорость газа элюента была одинакова во всех трех последовательных опытах, а содержание CO₂ в реакционных газах изменилось менее чем на 3%, можно заключить, что количество получаемого CO₂, вероятно, зависит от времени контакта газообразных продуктов с биоуглем.

Полученный результат показывает, что из исходного лигнина, после трех последовательных экспериментов по 20 мин каждый, удается извлечь бóльшую часть водорода, полностью удалить смолы и летучие соединения.

Таблица 1. Выход продуктов пиролиза лигнина

Стадия №	Время облучения, мин	Выход газообразных продуктов, %	Выход жидких продуктов, %	Карбонизованный лигнин, %
1	20	18.6	29.1	52.3
2	40	19.1	–	80.9
3	60	13.2	–	86.8
Суммарно за 3 стадии	0–60	34.2	29.1	36.7

Таблица 2. Состав газообразных продуктов

Состав, об.%	Время облучения, мин		
	20	40	60
H ₂	40.3	9.1	3.8
CH ₄	14.4	9.3	2.5
C ₂ H ₆	0.5	–	–
C ₂ H ₄	1.2	–	–
C ₃ H ₈	0.2	–	–
C ₃ H ₆	0.4	–	–
CO	23.5	59.9	71.3
CO ₂	19.6	21.7	22.4

Таблица 3. Элементный состав исходного и карбонизованного лигнина

Время облучения, мин	Состав, мас.%			
	С	Н	О	Прочие
0 (исходный лигнин)	58.1	5.4	28.9	7.6
20	63.3	2.1	20.1	14.5
40	66.2	0.8	15.1	18.0
60	69.7	0.3	9.3	20.7

Данные элементного анализа подтверждают высказанную гипотезу о высокой степени извлечения водорода из лигнина (табл. 3). Содержание водорода в ходе переработки лигнина в биоуголь снижается с 5.4 до 0.3 мас.%, т.е. за 60 мин воздействия МВИ на лигнин удается извлечь до 98% содержащегося в нем водорода. При этом следует отметить, что основную часть водорода удается извлечь уже за первые 20 мин эксперимента, поэтому для дальнейшего масштабирования и оценки экономической части процесса следует принимать данный параметр во внимание. Значение содержания кислорода в биоугле также значительно снижается по сравнению с его содержанием в исходном лигнине, что подтверждает экспериментальные данные об интенсивном взаимодействии кислорода и углерода на стадии 2 и стадии 3. В состав „Прочие“ (табл. 3) входят исходный оксид железа(III), минеральные включения лигнина, накопленные за время жизни дерева, и диоксид кремния (SiO_2), который попадает в массу лигнина при его хранении на полигонах промышленных предприятий.

ИК-спектр лигнина с 0.5% железа представлен самыми интенсивными полосами в области $950\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (рис. 3), которые принадлежат валентным и деформационным колебаниям в узлах C--O--C , причем в более длинноволновом участке этого диапазона ($1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) обычно лежат полосы от алкильных связей --O--C(Alk) и C--OH , а выше по волновому числу ($1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) расположены полосы от связей --O--Ph . Ароматические кольца в структуре лигнина можно идентифицировать по валентным колебаниям ($\nu_{\text{C--C}}$) в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, а также по области ниже 900 см^{-1} , где располагаются полосы от деформационных колебаний (δ_{CCH}) ароматических колец, крайне чувствительные к изомерии замещения. Высокая интенсивность полос скелетных колебаний ароматических колец $\nu_{\text{C--C}}$: 1514 и 1611 см^{-1} и очень малая интенсивность полос деформационных колебаний δ_{CCH} : 812 и 855 см^{-1} является указанием к наличию в структуре лигнина большого числа полизамещенных и полное отсутствие монозамещенных ароматических колец.

В области 3400 см^{-1} лежит интенсивная полоса от OH -связей при алкильных или фенильных группах лигнина. В области $2860\text{--}300\text{ см}^{-1}$ проявляются несколько полос от валентных колебаний связей CH при sp^3 - и sp^2 -гибридизованных углеродных атомах, а полосы выше 3000 см^{-1}

относятся к валентным колебаниям связей CH в ароматических кольцах. Соответствующие деформационные колебания в насыщенных группах CH_2 и CH_3 лежат в области $1463\text{--}1367\text{ см}^{-1}$. Содержание в структуре лигнина альдегидных групп отражается в ИК-спектре появлением полосы при 1713 см^{-1} от валентных колебаний связей ($\nu_{\text{C=O}}$).

Спектры твердых остатков после деструкции лигнина под влиянием МВИ через 20, 40 и 60 мин воздействия значительно отличаются от спектра исходного лигнина с железом (рис. 3). В спектре через 20 мин обработки МВИ исчезают все полосы валентных колебаний связей O--H и C--H . Максимумы полос от связей C--O ($1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) меняют относительную интенсивность. В спектре остаются полосы, характеризующие ароматическое кольцо. В образце с временем обработки МВИ 40 мин еще больше уменьшается интенсивность полос от связей C--O--C . Подобная динамика наблюдается и для образца со временем обработки 60 мин: остаются широкие полосы при 1500 и 1600 см^{-1} от валентных колебаний ароматического кольца, при 875 см^{-1} — от деформационных колебаний, а при 1020 см^{-1} остаются связи C--O--C . При этом, вероятнее всего, атом углерод в этих связях, находится при ароматическом кольце, т.к. в спектре отсутствуют признаки валентных и деформационных колебаний связей CH_2 и CH_3 . Кроме того, рост общего фона поглощения в длинноволновой области спектра ($\approx 600\text{ см}^{-1}$) указывает на высокое содержание окисленных форм в данном материале и на присутствие оксидов металлов. Такие изменения в спектре свидетельствуют о существенном преобразовании структуры лигнина в результате деструкции, основными структурными элементами твердого продукта разложения лигнина остаются замещенные ароматические кольца.

Текстурные характеристики биоугля, получаемого на стадиях 1–3, были изучены методом адсорбции азота. После 20 мин воздействия МВИ на лигнин образуется биоуголь с удельной поверхностью, равной $269\text{ м}^2/\text{г}$, дальнейшее воздействие МВИ на биоуголь приводит к увеличению удельной поверхности до $410\text{ м}^2/\text{г}$. Следует отметить, что при дальнейшем воздействии МВИ на биоуголь не наблюдалось видимого изменения значения удельной поверхности биоугля. За 60 мин конверсии

лигнина под действием МВИ удается получить биоуголь с объемом микропор 0.1231 мл/г, объемом мезопор 0.2894 мл/г и средним диаметром мезопор 14 нм. Средний диаметр пор активированных углей находится в интервале 0.5–2.5 нм. Чтобы преодолеть ограничения, связанные с узким распределением размеров пор традиционных активированных углеродных материалов, и достичь широких возможностей адаптации к адсорбции крупных молекул, можно предложить использовать полученный биоуголь. В получаемом биоугле средний диаметр пор сравним со средним диаметром пор в цеолитах, например, цеолит 13X обладает диаметром пор 1 нм [28–30]. По причине широкого распределения пор по диаметрам биоуголь из лигнина не может быть использован для получения азота из воздуха, как применяют углеродные молекулярные сита с размером пор 0.4–0.9 нм, однако имеет потенциал в адсорбции углекислого газа и меркаптанов.

Известно [31–33], что микропоры могут являться псевдоконденсаторами для накопления электрического заряда при воздействии МВИ на материал. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое увеличение суммарного объема микропор должно приводить к увеличению способности биоугля поглощать МВИ

и способствовать возникновению плазмы в реакторе.

Наличие оксидов железа в материалах также может приводить к увеличению поглощения ими МВИ [34–36]. Исходный лигнин имеет природные включения металлических соединений, однако их наличие не оказывает видимого влияния на поглощение лигнином микроволновой энергии. Нанесение 0.5 мас.% Fe на лигнин, приводит к резкому увеличению способности такого материала поглощать МВИ. По данным мессбауэровской спектроскопии (рис. 4), в биоугле после 60 мин воздействия МВИ железо представлено суперпарамагнитными кластерами оксида железа (Fe^{3+}) в высокоспиновом состоянии [37, 38]. Увеличение поглощения МВИ материалами, содержащими ионы суперпарамагнитного железа (Fe^{3+}), хорошо согласуется с литературными данными [36–39].

Биоуголь, полученный после 20 мин воздействия микроволнового излучения (МВИ) на лигнин, модифицированный 0.5 мас.% Fe(III) (стадия 1), обладает способностью к поглощению микроволнового излучения. При действии МВИ на биоуголь, полученный после 20 мин эксперимента по конверсии лигнина (стадия 1), наблюдается рост температуры реакционной зоны (рис. 5). Температура реактора достигает 800°C

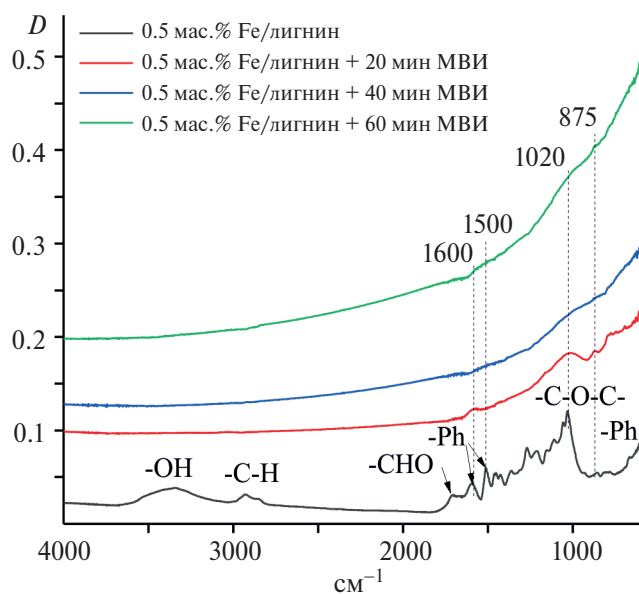


Рис. 3. ИК-спектры лигнина до и после обработки МВИ.

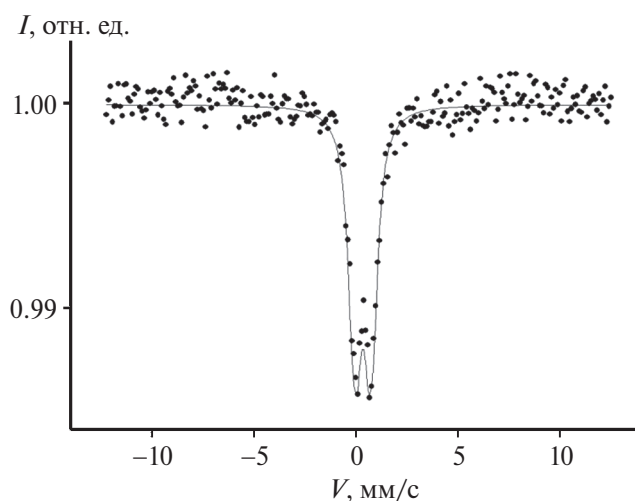


Рис. 4. Мессбауэровский спектр биоугля по 60 мин действия МВИ при $T = 300$ К.

Таблица 4. Поверхностные характеристики исследуемых образцов

Биоуголь полученный после действия МВИ на 0.5 Fe / лигнин, мин	$S_{\text{вст}}$, м ² /г	$S_{\text{t-plot}}$, м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	S_{ext} , м ² /г	V_{total} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	d , нм
20	269	264.99	232.87	34.26	1.35	0.1721	0.09840	0.0737	8.17
40	323	315.98	275.12	43.54	4.25	0.2398	0.1128	0.127	11.95
60	410	399.93	312.40	85.73	11.83	0.4125	0.1231	0.2894	14.05

за 89 с. После 40 мин воздействия МВИ на биоуголь (стадия 2) время достижения реактором 800°C снижается до 73 с. Биоуголь, получаемый после 60 мин действия МВИ (стадия 3), обладает самой высокой скоростью нагрева, что хорошо согласуется с гипотезой об увеличении объема микропор материала и, как следствие, с увеличением интенсивности поглощения им МВИ.

Процесс конверсии лигнина под действием МВИ может быть направлен на получение водорода или синтез-газа с последующей утилизацией биоугля, например в качестве топлива [40, 41] или удобрения [42, 43]. Однако, как показывают полученные результаты, возможна дальнейшая карбонизация биоугля с получением углеродных материалов, обладающих сорбционными свойствами или способностью к поглощению МВИ.

Перспективным направлением использования таких биоуглей является их применение в качестве катализатора для плазменно-каталитической переработки органического сырья. Отличительная особенность таких каталитических систем – их высокая устойчивость к каталитическим ядам, например соединениям серы и азота. Высокая толерантность к каталитическим ядам

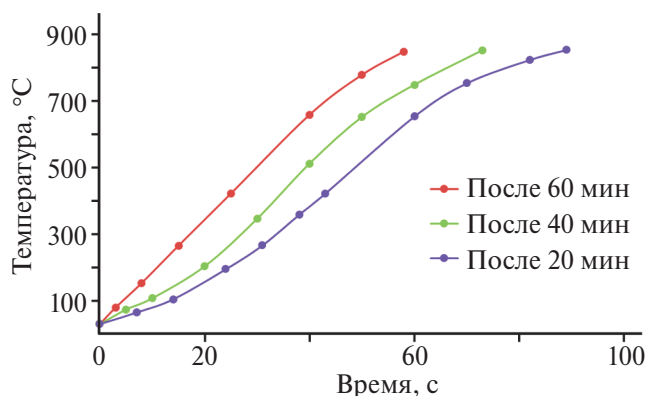


Рис. 5. Температурные профили нагрева биоугля под различным временем воздействия.

биоуглей обусловлена тем, что при действии МВИ плазма генерируется в микропорах биоуглей, а не конкретными металлическими активными компонентами, которые могут взаимодействовать с соединениями серы или азота.

В настоящей работе мы использовали полученный биоуголь для углекислотной конверсии метана и пиролизного масла, получаемых в ходе конверсии лигнина. Цель такого процесса заключается в увеличении количества получаемого молекулярного водорода с единицы массы лигнина.

Исходная смесь для конверсии состояла из 43 об.% метана и 57 об.% углекислого газа, что соответствует соотношению данных газов в продуктах конверсии лигнина на стадии 1 (табл. 1). Проведенные эксперименты показывают высокую активность биоугля в углекислотной конверсии метана (рис. 6). Конверсия метана составила примерно 68% при 800°C. Содержание водорода в реакционных газах составило 31–33 об.%. Состав получаемого синтез-газа H₂ : CO составил 1 : 1.2.

Необходимо отметить, что, примерно, после 800 с непрерывной подачи смеси CO₂ + CH₄ в реактор наблюдается снижение активности катализатора и увеличение содержания исходных метана и углекислого газа в выходящем из реактора газе. Снижение активности катализатора объясняется накоплением на поверхности биоугля углерода, который блокирует микропоры и препятствует возникновению плазмы. Похожие явления наблюдались ранее при переработке метана под действием МВИ. Обработка биоугля парами воды под действием МВИ при температуре 600–800°C, позволяет восстановить активность системы и использовать такой подход циклично.

В ходе углекислотной конверсии пиролизного масла под действием МВИ удалось достичь вы-

хода молекулярного водорода 2.4 мас.%. Следует отметить, что степень конверсии пиролизного масла существенно зависит от соотношения загружаемых в реактор биоугля и пиролизного масла (рис. 7). При массовом соотношении биоугля к пиролизному маслу до 3 : 1 наблюдалось неполное превращение пиролизного масла; часть просто отгонялась из реактора в результате нагрева. При массовом соотношении биоугля к пиролиз-

ному маслу от 4 : 1 жидкие органические продукты получены не были; пиролизное масло превращалось в газообразные продукты и воду. Состав газообразных продуктов практически не зависел от соотношения загружаемых биоугля и пиролизного масла и был представлен водородом (55–65 об.%), метаном (10–14 об.%), монооксидом углерода (13–24 об.%) и диоксидом углерода (5–9 об.%).

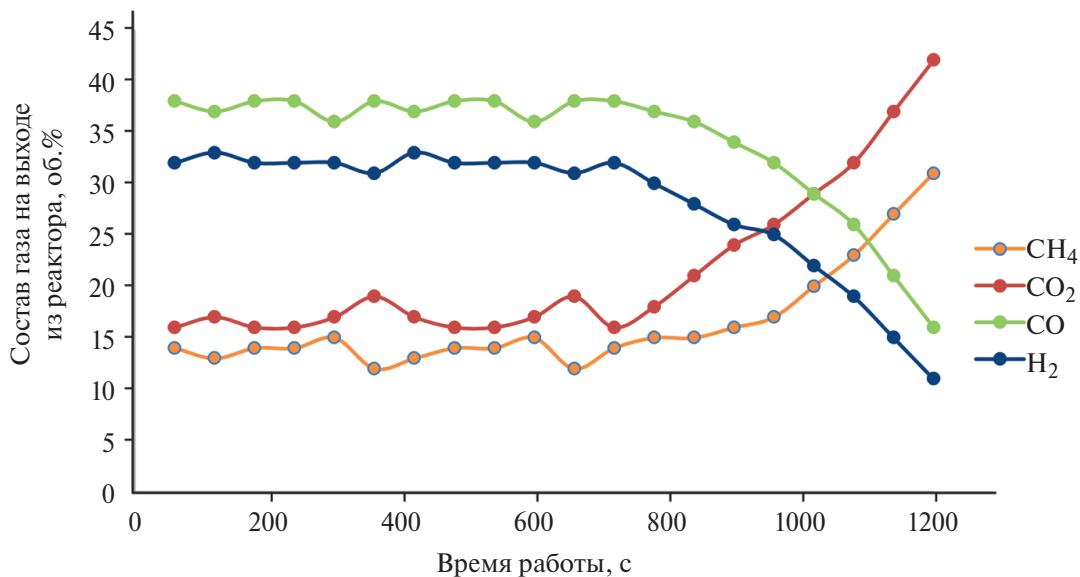


Рис. 6. Зависимость состава выходящего из реактора газа от времени эксперимента. Исходная смесь: 43 об.% метана и 57 об.% углекислого газа, температура реактора 800°C, катализатор – биоуголь (стадия 3).

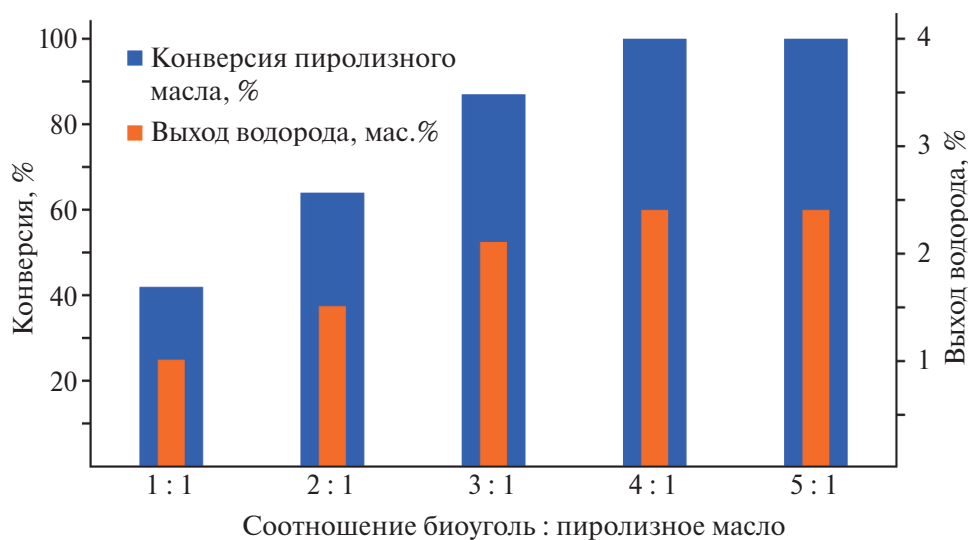


Рис. 7. Зависимость конверсии пиролизного масла и выхода водорода от массового соотношения загружаемых в реактор биоугля и пиролизного масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый интегрированный процесс получения H_2 или синтез-газа, пиролизного масла и биоугля из лигнина под действием МВИ. С целью повышения способности лигнина к поглощению МВИ его сначала пропитывают нитратом железа(III), а затем проводят его плазменно-каталитический пиролиз в инертной атмосфере под действием МВИ. Результаты показывают, что в течение первых 20 мин процесса плазменно-каталитического пиролиза выходы синтез-газа и пиролизного масла были максимальными и составляли 18.6 и 29.1% соответственно. Максимальное содержание водорода в получаемом газе было достигнуто после 20 мин воздействия МВИ на лигнин и составило 40.3 об.%. Кроме газообразных продуктов и пиролизного масла, из лигнина был получен биоуголь с выходом 36.7%, способность которого поглощать микроволновое излучение достигла максимума после 60 мин воздействия МВИ. Обнаружена значительная трансформация структуры лигнина в результате разрушения под действием МВИ. Основные структурные элементы полученного биоугля обнаружены в виде алкилзамещенных ароматических колец. Железо в структуре биоугля представлено высокоспиновыми суперпарамагнитными кластерами (Fe^{3+}).

Установлено, что применение биоуголя, полученного после плазменно-каталитического пиролиза лигнина, позволяет осуществлять углекислотную конверсию метана и пиролизного масла под действием МВИ. Путем конверсии полученных из лигнина метана, углекислого газа и пиролизного масла, удалось увеличить выход водорода с 9.2 до 13.5%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00457).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии“ ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков М.В. является членом редколлегии журнала „Нефтехимия“, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ВКЛАД АВТОРОВ

Константинов Григорий Игоревич провел плазменно-каталитические эксперименты, хроматографический анализ газообразных продуктов, написание статьи.

Манекина Алина Владимировна провела нанесение хромсодержащих кластеров на поверхность лигнина, систематизировала полученные данные.

Арапова Ольга Владимировна провела исследование методом ИК-спектроскопии и осуществила интерпретацию спектров.

Чистяков Андрей Валерьевич провел плазменно-каталитические эксперименты, осуществил финальную правку статьи.

Цодиков Марк Вениаминович формулировка основных идей, результатов и исследования, обобщения и выводы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Константинов Григорий Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2579-0083>

Манекина Алина Владимировна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-7679-6871>

Арапова Ольга Владимировна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3397-5539>

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou M., Xu J., Jiang J., Sharm B.K. A review of microwave assisted liquefaction of lignin in hydrogen donor solvents: effect of solvents and catalysts // *Energies*. 2018. V. 11. № 11. P. 2877–2932. <https://doi.org/10.3390/en11112877>

2. Roy R., Rahman M.S., Amit T.A., Jadhav B. Recent advances in lignin depolymerization techniques: A comparative overview of traditional and greener approaches // *Biomass*. 2022. V. 2. № 3. P. 130–154. <https://doi.org/10.3390/biomass2030009>
3. Roy R., Jadhav B., Rahman M.S., Raynie D.E. Characterization of residue from catalytic hydrothermal depolymerization of lignin // *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 4. P. 100052–100083. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100052>
4. Huang B.S., Chen H.Y., Chuang K.H., Yang R.X., Wey M.Y. Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2012. V. 37. № 8. P. 6511–6518. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.071>
5. Jara-Cobos L., Abril-González M., Pinos-Vélez V. Production of Hydrogen from Lignocellulosic Biomass: A Review of Technologies // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 4. P. 766–804. <https://doi.org/10.3390/catal1304076>
6. Tarabanko V.E. Catalytic conversion of lignins for valuable chemicals // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 10. P. 1254–1256. <https://doi.org/10.3390/catal11101254>
7. Zhao M., Zhao L., Zhao X.Y., Cao J.P., Maruyama K.I. Pd-Based nano-catalysts promote biomass lignin conversion into value-added chemicals // *Materials*. 2023. V. 16. № 14. P. 5198–5216. <https://doi.org/10.3390/ma16145198>
8. Echresh Zadeh Z., Abdulkhani A., Saha B. Characterization of fast pyrolysis bio-oil from hardwood and softwood lignin // *Energies*. 2020. V. 13. № 4. P. 887–908. <https://doi.org/10.3390/en13040887>
9. Zadeh Z.E., Abdulkhani A., Aboelazayem O., Saha B. Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading // *Processes*. 2020. V. 8. № 7. P. 799–820. <https://doi.org/10.3390/pr8070799>
10. Machado H., Cristino A.F., Orišková S., Galhano dos Santos R. Bio-oil: the next-generation source of chemicals // *Reactions*. 2022. V. 3. № 1. P. 118–137. <https://doi.org/10.3390/reactions3010009>
11. Dorn L., Thirion A., Ghorbani M., Olaechea L.M., Mayer I. Exploring fully biobased adhesives: sustainable kraft lignin and 5-hmf adhesive for particleboards // *Polymers*. 2023. V. 15. № 12. ID 2668. <https://doi.org/10.3390/polym15122668>
12. Blasi A., Verardi A., Lopresto C.G., Siciliano S., Sangiorgio P. Lignocellulosic agricultural waste valorization to obtain valuable products: An overview // *Recycling*. 2023. V. 8. № 4. P. 61–80. <https://doi.org/10.3390/recycling8040061>
13. de Moraes L.C., Maia A.A.D., Yamaji F.M., Viana S.R.F., Resende P. Energy analysis of sugarcane bagasse after enzymatic catalysis process // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020. P. 1–15. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01097-y>
14. Ambat I., Srivastava V., Sillanpää M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review // *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 2018. V. 90. P. 356–369. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>
15. Mishra K., Siwal S.S., Saini A.K., Thakur V.K. Recent update on gasification and pyrolysis processes of lignocellulosic and algal biomass for hydrogen production // *Fuel*. 2023. V. 332. P. 126169–126180. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126169>
16. Lepage T., Kammoun M., Schmetz Q., Richel A. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment // *Biomass and Bioenergy*. 2021. V. 144. P. 105920–15939. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920>
17. Blanquet E., Williams P.T. Biomass pyrolysis coupled with non-thermal plasma/catalysis for hydrogen production: Influence of biomass components and catalyst properties // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2021. V. 159. P. 105325–105346. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105325>
18. Inayat A., Tariq R., Khan Z., Ghenai C., Kamil M., Jamil F., Shanableh A. A comprehensive review on advanced thermochemical processes for bio-hydrogen production via microwave and plasma technologies // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01175-1>
19. Long N.V.D., Kim G.S., Tran N.N., Lee D.Y., Fulcheri L., Song Z., Hessel V.I. Biogas upgrading using ionic liquid [Bmim][PF₆] followed by thermal-plasma-assisted renewable hydrogen and solid carbon production // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2022. V. 47. № 100. P. 42075–42083. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.231>
20. Makavana J.M., Kalaiya S.V., Dulawat M.S., Sarsavadiya P.N., Chauhan P.M. Development and performance evaluation of batch type biomass pyrolyser for agricultural residue // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020. P. 1–8. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01105-1>

21. Pang S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals // *Biotechnol. Adv.* 2019. V. 37. № 4. P. 589–597. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004>
22. Saidi M., Gohari M.H., Ramezani A.T. Hydrogen production from waste gasification followed by membrane filtration: a review // *Env. Chem. Lett.* 2020. V. 18. P. 1529–1556. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01030-9>
23. Gao Y., Remón J., Matharu A.S. Microwave-assisted hydrothermal treatments for biomass valorisation: a critical review // *Green Chem.* 2021. V. 23. № 10. P. 3502–3525. <https://doi.org/10.1039/D1GC00623A>
24. Gaudino E.C., Cravotto G., Manzoli M., Tabasso S. From waste biomass to chemicals and energy via microwave-assisted processes // *Green Chem.* 2019. V. 21. № 6. P. 1202–1235. <https://doi.org/10.1039/C8GC03908A>
25. Elhambakhsh A., Long N.V.D., Lamichhane P., Hessel V. Recent progress and future directions in plasma-assisted biomass conversion to hydrogen // *Renew. Energ.* 2023. V. 218. ID 119307. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119307>
26. Tsodikov M.V., Bukhtenko O.V., Naumkin A.V., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I. Activity and structure of nano-sized cobalt-containing systems for the conversion of lignin and fuel oil to synthesis gas and hydrocarbons in a microwave-assisted plasma catalytic process // *Catalysts.* 2022. V. 12. I. 11. ID 1315. <https://doi.org/10.3390/catal12111315>
27. Tsodikov M., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Yu. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
28. Gęsikiewicz-Puchalska A., Zgrzebnicki M., Michalkiewicz B., Kałamaga A., Narkiewicz U., Morawski A.W., Wrobel R. Changes in porous parameters of the ion exchanged X zeolite and their effect on CO₂ adsorption // *Molecules.* 2021. V. 26. № 24. ID 7520. <https://doi.org/10.3390/molecules26247520>
29. Gildernew E., Tareq S., Yang S. Three-Dimensional graphene with preserved channeling as a binder additive for zeolite 13X for enhanced thermal conductivity, vapor transport, and vapor adsorption loading kinetics // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 3. ID 292. <https://doi.org/10.3390/catal12030292>
30. Besser B., Tajiri H.A., Mikolajczyk G., Möllmer J., Schumacher T.C., Odenbach S., Rezwan K. Hierarchical porous zeolite structures for pressure swing adsorption applications // *ACS Appl. Mat.* 2016. V. 8. № 5. P. 3277–3286. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11120>
31. Rahat S.S.M., Hasan K.M.Z., Mondol M.M.H., Mallik A.K. A comprehensive review of carbon nanotube-based metal oxide nanocomposites for supercapacitors // *J. Energy Storage.* 2023. V. 73. ID 108847. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108847>
32. Yuan X., Dissanayake P.D., Gao B., Liu W.J., Lee K.B., Ok Y.S. Review on upgrading organic waste to value-added carbon materials for energy and environmental applications // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 296. ID 113128. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113128>
33. Aldosari M.A., Othman A.A., Alsharaeh E.H. Synthesis and characterization of the *in situ* bulk polymerization of PMMA containing graphene sheets using microwave irradiation // *Molecules.* 2013. V. 18. № 3. P. 3152–3167. <https://doi.org/10.3390/molecules18033152>
34. Zheng W., Ye W., Yang P., Wang D., Xiong Y., Liu Z., Jindong Qi, Zhang Y. Recent progress in iron-based microwave absorbing composites: A review and prospective // *Molecules.* 2022. V. 27. № 13. P. 4117. <https://doi.org/10.3390/molecules27134117>
35. Zhang D., Deng Y., Han C., Zhu H., Yan C., Zhang H. Enhanced microwave absorption bandwidth in graphene-encapsulated iron nanoparticles with core-shell structure // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 5. P. 931–955. <https://doi.org/10.3390/nano10050931>
36. García-Baños B., Catalá-Civera J.M., Sánchez J.R., Navarrete L., López-Buendía A.M., Schmidt L. High temperature dielectric properties of iron- and zinc-bearing products during carbothermic reduction by microwave heating // *Metals.* 2020. V. 10. № 5. P. 693–708. <https://doi.org/10.3390/met10050693>
37. Miguel M.G., Lourenço J.P., Faleiro M.L. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles and essential oils: a new tool for biological applications // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 18. P. 6633–6654. <https://doi.org/10.3390/ijms21186633>
38. Fernández-Barahona I., Muñoz-Hernando M., Herranz F. Microwave-driven synthesis of iron-oxide

- nanoparticles for molecular imaging // *Molecules*. 2019. V. 24. № 7. P. 1224–1245.
<https://doi.org/10.3390/molecules24071224>
39. *Sarimov R.M., Nagaev E.I., Matveyeva T.A., Binhi V.N., Burmistrov D.E., Serov D.A., Astashev M.E., Simakin A.V., Uvarov O.V., Khabatova V.V., Akopdzhanov A.G., Schimanowskii N.L., Gudkov S.V.* Investigation of aggregation and disaggregation of self-assembling nano-sized clusters consisting of individual iron oxide nanoparticles upon interaction with HEWL protein molecules // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 22. ID 3960.
<https://doi.org/10.3390/nano12223960>
40. *Palniandy L.K., Yoon L.W., Wong W.Y., Yong S.T., Pang M.M.* Application of biochar derived from different types of biomass and treatment methods as a fuel source for direct carbon fuel cells // *Energies*. 2019. V. 12. № 13. ID 2477.
<https://doi.org/10.3390/en12132477>
41. *Alazaiza M.Y., Albahnasawi A., Eyvaz M., Al Maskari T., Nassani D.E., Abu Amr S.S., Bashir M.J.* An overview of green bioprocessing of algae-derived biochar and biopolymers: synthesis, preparation, and potential applications // *Energies*. 2023. V. 16. № 2. P. 79–100.
<https://doi.org/10.3390/en16020791>
42. *Rivelli A.R., Libutti A.* Effect of biochar and inorganic or organic fertilizer Co-application on soil properties, plant growth and nutrient content in Swiss chard // *Agronomy*. 2022. V. 12. № 9. P. 2089–2110.
<https://doi.org/10.3390/agronomy12092089>
43. *Yadav R., Ramakrishna W.* Biochar as an environment-friendly alternative for multiple applications // *Sustainability*. 2023. V. 15. № 18. ID 13421.
<https://doi.org/10.3390/su151813421>

УДК 542.973:546.9:547.3

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ НА СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2024 г. Ж. Каирбеков¹, М. З. Есеналиева¹, Т. З. Ахметов¹,
С. М. Суймбаева¹, И. М. Джелдыбаева^{1,*}

¹НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы,
050012 Республика Казахстан

*E-mail: indiko_87@mail.ru

Поступила в редакцию 28 февраля 2024 г.

После доработки 20 мая 2024 г.

Принята к публикации 8 ноября 2024 г.

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса селективного гидрирования смесей циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах, полученных из соответствующих многокомпонентных сплавов. Установлено, что при гидрировании этих смесей на данных катализаторах циклопентадиен насыщается в большей степени, чем изопрен. Из скелетных никелевых катализаторов по циклопентадиену наиболее селективны катализаторы, модифицированные Cr, Mo–Cr, Mo, Ti и Mo–Cu. На основании анализа результатов исследования из группы катализаторов, оптимальных в процессе гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен, по ряду качеств выделяют Ni–Mo–Cu-катализатор: наряду с высокой активностью, сравнимой с наиболее активными Ni–Cu, Ni–Zn и Ni–Ag, он обладает высокой избирательностью по циклопентадиену.

Ключевые слова: селективное гидрирование, циклопентадиен, изопрен, скелетные никелевые катализаторы, сплавы, каталитическая активность

DOI: 10.31857/S0028242124030063, **EDN:** LGXYOG

Каталитическое гидрирование ненасыщенных углеводородов — один из крупнотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки. Процессы гидрирования получили актуальность в силу наличия в олефиновых газовых потоках примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, удаление которых является важной задачей. Хотя для избирательного удаления ацетиленовых углеводородов разработан ряд процессов жидкостной очистки с применением растворителей, более экономичным оказывается их избирательное каталитическое гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов [1–5].

При каталитическом гидрировании практический интерес представляет также выяснение [6] вероятности удаления в одну стадию оставшихся после экстрактивной ректификации циклопен-

тадиена и замещенных ацетиленов при очистке изопрена от монозамещенных ацетиленов.

В последние годы в качестве катализаторов гидрирования двойных связей олефинов с успехом используют мелкодисперсные катализаторы на основе металлов платиновой группы. Их высокая активность позволяет проводить процесс гидрирования в мягких условиях при атмосферном давлении [7, 8]. В то же время поиск новых дешевых, высокоактивных и селективных катализаторов гидрирования индивидуальных непредельных углеводородов и их технических смесей представляет собой задачу большой практической значимости. Наиболее применимы для указанной цели катализаторы гидрирования на основе никеля, обладающие высокой активностью и относительно низкой стоимостью по сравне-

нию с катализаторами на основе благородных металлов [9].

Весьма эффективны с промышленной точки зрения скелетные никелевые катализаторы, полученные из многокомпонентных сплавов, успешно используемые в различных гидрогенизационных процессах. Это обусловлено их высокой активностью и селективностью, простотой приготовления и регенерации, стабильностью работы в длительном цикле, устойчивостью к отравлению каталитическими ядами [10, 11]. Показано, что модифицирование скелетного никеля различными металлами позволяет в широком диапазоне регулировать свойства катализаторов [12–13].

Цель работы – исследование процесса селективного гидрирования смесей циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах, полученных из многокомпонентных сплавов, а также подбор оптимального катализатора для данного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье, катализаторы, методики проведения опытов

Приготовление сплавов. Состав сплавов Ni–Al (1 : 1), Ni–Al–Me (Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Ti–Mo, Mo–Cr, Mo–Cu, Cr–Cu, Ti–Cu). Сплавы были изготовлены в лаборатории комплексной переработки углеводородного и минерального сырья НИИ НХТМ Казахского национального университета им. аль-Фараби.

Для получения сплавов использовали металлы, удовлетворяющие требованиям соответствующих ГОСТов и ТУ. Сплавы для катализаторов получали расплавлением соответствующих металлов в индукционных печах с последователь-

ной загрузкой компонентов при температуре 1500–1600°C при перемешивании. Полученный сплав охлаждали до 1200°C и разливали в изложницы. Охлажденные в изложницах плитки дробили на дробилке и рассеивали на барабанном сите по фракциям.

Приготовление катализаторов. Навеску (0.4–0.8 г) измельченных порошкообразных Ni–Al- и Ni–Al–Me-сплавов из фракций 0.06–0.20 мм обрабатывали 20%-ным раствором КОН при температуре 96°C на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Отмывку полученных продуктов от щелочи проводили дистиллированной водой декантацией (4–5 раз) до отрицательной реакции на OH⁻-ионы в промывной воде. Затем катализатор отмывали растворителем, в котором осуществляли гидрирование (гл. обр. этанолом).

Содержание КОН и алюмината калия в циркулирующем растворе при выщелачивании алюминия из сплава (катализатора) определяли дифференциальным титрованием соляной кислотой в присутствии бромтимолового синего. Количество удаленного из сплава алюминия рассчитывали по количеству выделившегося при выщелачивании водорода. Состав и структуры катализаторов определяли рентгенофазовым анализом.

Определение удельной площади поверхности катализаторов. Для измерения удельной площади поверхности скелетных никелевых катализаторов применен метод, основанный на физической полимолекулярной адсорбции аргона (спектральной чистоты) при низких температурах (–195°C), разработанный Брунауэром, Эмметом и Теллером [14]. Для скелетного катализатора из Ni–Al-сплава удельная поверхность составляет 95 м²/г·Ni; пористость 48%; тип петли гистерезиса „А“. Данные по распределению элементов в сплаве приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофазовых исследований многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов [15]

Состав сплава	Содержание Ni–Al–Me мас.%	Фазовый состав катализатора	Параметр кристаллической решетки Ni, Å	Размер кристаллов Ni, Å
Ni–Al–Cr–Cu	42–50–3–5	Ni, Ni ₂ Al ₃	3.529 ± 0.007	114
Ni–Al–Ti–Cu	42–50–3–5	Ni, Ni ₂ Al ₃	3.529 ± 0.007	81
Ni–Al–Zn	43–44–13	Ni	3.526 ± 0.007	68
Ni–Al–Mo–Cr	44–50–3–3	Ni	3.529 ± 0.007	42
Ni–Al–Ti–Mo	44–50–3–3	Ni	3.529 ± 0.007	47

Рентгенофазовый анализ катализаторов [15]. Известно, что свойства скелетных катализаторов, проявляющиеся в реакциях гидрирования органических соединений, предопределяются их структурой и фазовым составом [16, 17]. В литературе сведения о рентгенофазовом исследовании катализаторов из сплавов, приведенных в табл. 2, отсутствуют.

Для получения необходимой информации об этих катализаторах был выполнен рентгенофазовый анализ катализаторов на установке УРС-50 ИМ с использованием CoK_α -излучения (напряжение на трубке 30 кВ, сила тока 10 мА, скорость движения счетчика $2^\circ/\text{мин}$, диаграммной ленты – 1200 мм/ч).

Значения постоянных кристаллической решетки определяли по всем имеющимся отражениям и за истинное принимали среднеарифметическое. Наряду с установлением фазового состава и параметров кристаллической решетки (в предположении кубической формы) определяли средний линейный размер кристаллов (табл. 1). При идентификации фаз использовали стандартные рентгенограммы [18].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что катализаторы из сплавов Ni–Al–Zn, Ni–Al–Mo–Cr и Ni–Al–Ti–Mo являются преимущественно однофазными системами, состоящими из мелкодисперсного никеля. В Ni–Cr–Cu- и Ni–Ti–Cu-катализаторах, помимо никеля, обнаружено наличие Ni_2Al_3 . Данные рентгенофазового анализа катализаторов не дают полной информации о существующем составе многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов по причине рентгеноаморфности многих фаз, в частности оксидов и гидроксидов модифицирующих металлов [17].

Параметр кристаллической решетки ГЦК-никеля, определенный по положению и интенсивности его линий, составляет $3.526\text{--}3.529 \pm 0.0097 \text{ \AA}$, и практически не зависит от природы модифицирующих добавок. Некоторое расширение решетки, по сравнению с обычным, обусловлено объемным поглощением водорода [19].

Обнаруживается сильная зависимость размеров первичных блоков кристаллов никеля от природы модифицирующих добавок: размер

кристаллов Ni изменяется от 42 до 114 \AA . Введение легирующих элементов Mo–Cr и Ti–Mo в исходный сплав приводит к уменьшению линейного размера кристаллов до 42–47 \AA по сравнению со скелетным никелем (55 \AA) [20]. Добавки Cr–Cu, Ti–Cu и Zn способствуют формированию кристаллов с большими размерами: от 68 до 114 \AA .

Методики проведения экспериментов. Гидрирование проводили в термостатированной каталитической „утке“ при атмосферном давлении и температуре 20°C . Одновременно регистрировали скорости реакции (количество поглощенного водорода в единицу времени, $\text{см}^3/\text{мин}$) и потенциала катализатора (мВ) относительно каломельного электрода сравнения по методике [21, 22]. Перед реакцией катализатор обрабатывали водородом в растворителе ($V_{\text{этанол}} = 25 \text{ см}^3$) до установления обратимого водородного потенциала. Гидрирование проводили в кинетическом режиме.

Показатель избирательности (α) определяли графическим методом по уравнению (1), как кинетическим, так и термодинамическим факторами, в совокупности отражающими наличие энергетического и структурного соответствия:

$$\alpha = \frac{K_2 \times B_2}{K_1 \times B_1}, \quad (1)$$

где K_1, K_2 – константы скоростей гидрирования 1-го (циклопентадиена) и 2-го (изопрена) вещества; B_1, B_2 – адсорбционные коэффициенты гидрируемых веществ на углеводородной поверхности.

Степень селективности (S) гидрирования смеси веществ рассчитывали по формуле (2):

$$S = 1 - \alpha. \quad (2)$$

Отношение адсорбционных коэффициентов B_2/B_1 (W) определяли с помощью уравнения (3):

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{K_2 B_2 C_2}{K_1 B_1 C_1}, \quad (3)$$

где K_1, K_2 – константы скорости реакции гидрирования 1-го и 2-го веществ, B_1, B_2 – адсорбционные коэффициенты компонентов смеси, C_1, C_2 – концентрации компонентов в исходной смеси.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе Хромос GX-1000 („Хромос“, Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) длиной 50 м и внутренним диаметром 0.32 мм с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом). В колонке поддерживали температуру 90°C, температура в испарительной камере составляла 200°C, газ-носитель – гелий, объем вводимой пробы – 0.2 мкл. В ходе проведения опыта отбирали 2–3 пробы жидкой реакционной смеси для анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрирование смесей циклопентадиен–изопрен

Циклопентадиен – наиболее сильный каталитический яд при полимеризации изопрена. Его примеси значительно увеличивают индукционный период и замедляют процесс полимеризации, снижают молекулярную массу полимера и разрушают комплексные катализаторы полимеризации.

Исследователями показано [2, 4], что при гидрировании смесей C₅-углеводородов на Ni циклопентадиен насыщается интенсивнее изопрена, однако по избирательности значительно уступает метилэтилацетилену. В связи с этим весьма интересно проследить закономерности на модифицированных контактах.

С целью оценки реальности совместного удаления примеси циклопентадиена в изопрене

проведено гидрирование смеси циклопентадиен–изопрен на скелетных никелевых катализаторах в этаноле при 20°C (табл. 2, рис. 1, 2).

Реакция гидрирования циклопентадиена может протекать по двум направлениям (схема 1):

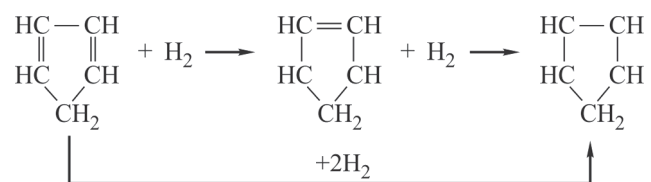


Схема 1

Присоединение водорода к сопряженной системе связей изопрена на исследуемых катализаторах группы идет по всем возможным направлениям (схема 2).

Экспериментальные данные исследования гидрирования смеси циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах, полученные из соответствующих сплавов, приведены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Результаты кинетических, потенциметрических зависимостей (рис. 1) на скелетных никелевых катализаторах из сплавов показали, что форма кинетических и потенциметрических кривых идентична для всех исследованных катализаторов. Кривые гидрирования смеси на исследуемых катализаторах имеют „ступенчатый“ ход, отражающий стадийный характер реакции. Гидрирование смеси протекает с постоянной скоростью. К моменту поглощения 1

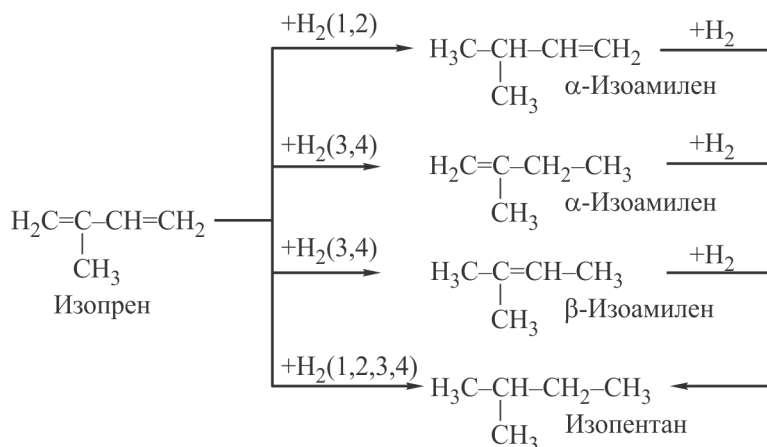


Схема 2

Таблица 2. Гидрирование смеси циклопентадиен–изопрен на скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni–Al–Me ($m_{\text{сплава}} = 0.8$ г, $V_{\text{изопрен}} = 0.22$ мл, $V_{\text{циклопентдиен}} = 0.19$ мл, $T_{\text{опт}} = 20^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа, растворитель – этанол, $V_{\text{этанол}} = 30$ мл)

Состав сплава	Содержание Ni–Al–Me, мас. %	$W, \frac{\text{см}^3}{\text{мин} \cdot \text{г Ni}}$	$\Delta E_{\text{нач.}}$, мВ	$J, \%$ при $C = 50\%$	α	$B_{\text{ц}}/B_{\text{и}}$	S
Ni–Al	50–50	100	260	29	0.50	4.6	0.50
Ni–Al–Cu	45–55–5	155	140	28	0.48	5.0	0.52
Ni–Al–Cu	30–60–10	350	120	28	0.47	3.1	0.53
Ni–Al–Ag	48–50–2	147	240	28	0.48	3.0	0.52
Ni–Al–Zn	43–44–13	360	180	29	0.50	1.7	0.50
Ni–Al–Zn	28–36–36	280	170	27	0.46	3.1	0.54
Ni–Al–Ti	47–50–3	112	260	26	0.44	2.7	0.56
Ni–Al–Zr	45–50–5	93	250	29	0.49	2.0	0.51
Ni–Al–Sn	45–50–5	107	230	39	0.71	1.8	0.29
Ni–Al–Pb	40–50–10	210	190	28	0.47	3.4	0.53
Ni–Al–Ta	45–50–5	184	280	27	0.45	2.7	0.55
Ni–Al–Bi	45–50–5	205	270	31	0.54	1.8	0.46
Ni–Al–Cr	47–50–3	97	230	25	0.41	2.5	0.50
Ni–Al–Mo	45–50–5	141	270	26	0.44	2.3	0.56
Ni–Al–Mn	40–50–10	56	260	28	0.48	2.6	0.52
Ni–Al–Fe	45–50–5	79	240	28	0.48	3.1	0.52
Ni–Al–Ti–Mo	44–50–3–3	160	150	28	0.47	2.2	0.53
Ni–Al–Mo–Cr	44–50–3–3	100	240	26	0.43	3.1	0.57
Ni–Al–Mo–Cu	42–50–3–5	200	250	26	0.44	3.1	0.56
Ni–Al–Cr–Cu	42–50–3–5	137	180	27	0.45	2.5	0.55
Ni–Al–Ti–Cu	42–50–3–5	66	190	28	0.47	2.4	0.53

W – удельная активность катализатора, $\text{см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$; $\Delta E_{\text{нач.}}$ – начальное смещение потенциала катализатора, мВ; J – степень превращения изопрена при степени превращения циклопентадиена $C = 50$ отн. %; α – показатель избирательности; S – селективность гидрирования смеси; $B_{\text{ц}}/B_{\text{и}}$ – отношение адсорбционных коэффициентов циклопентадиена и изопрена.

моля водорода наблюдается перелом и насыщение образовавшегося циклопентена; изоамилены насыщаются с гораздо меньшей скоростью.

Как видно из табл. 2, введение добавки в Ni–Al-сплав оказывает значительное воздействие на активность катализатора: повышающее при модифицировании Ta, Zn, Cu, Mo–Cu, Ag, Bi, Pb, Mo, Ti–Mo,

Cr–Cu, Ti ($W = 118–360 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$), и снижающее – при модифицировании Mn, Fe, Zr, Cr, Ti–Cu ($W = 56–97 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). При легировании Ni–Al-сплава Mo–Cr и Sn активность катализатора практически сохраняется неизменной ($W = 100–107 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). Добавление в исходный сплав Bi, Mo, Ta вызывает усиление адсорбции углеводородов на поверхности катализатора ($\Delta E = 270–280$ мВ), а Cu,

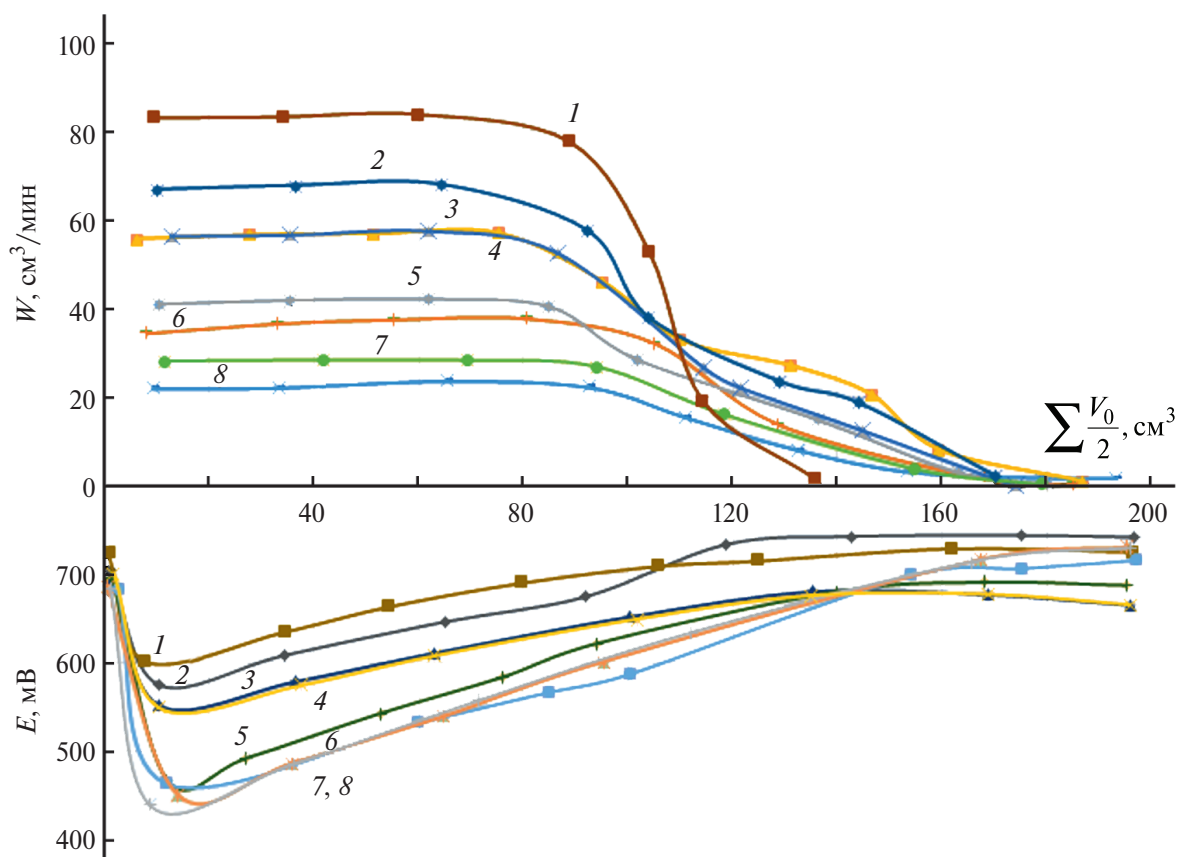


Рис. 1. Кинетические (выше оси абсцисс) и потенциметрические (ниже оси) кривые зависимости гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен ($100 : 100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$) в этаноле на скелетных никелевых катализаторах из сплавов ($m = 0.8 \text{ г}$) от среднего количества поглощенного водорода:

1) Ni–Al–Cu (30–60–10%); 2) Ni–Al–Ta (45–50–5%); 3) Ni–Al–Ag (48–50–2%); 4) Ni–Al–Ti–Mo (44–40–3–3%); 5) Ni–Al (50–50%); 6) Ni–Al–Cr (47–50–3%); 7) Ni–Al–Fe (45–50–5%); 8) Ni–Al–Ti–Cu (42–50–3–5%).

Zn, Sn, Pb, Cr, Ti–Mo, Cr–Cu, Ti–Cu уменьшают ее ($\Delta E = 120\text{--}230 \text{ мВ}$) (см. табл. 2).

Выбранная группа оптимальных модифицированных скелетных никелевых катализаторов, отличившихся высокой активностью и селективностью, в реакциях гидрирования смеси циклопентадиена с изопреном проявляет более высокую активность по сравнению с исходным скелетным никелем. Добавки Mo–Cu, Cu, Zn, Pb и Bi увеличивают активность катализатора в 3.5 раза (от 100 до 360 $\text{cm}^3/\text{мин г Ni}$).

На скелетных никелевых катализаторах из многокомпонентных сплавов (табл. 2, рис. 2) при степени превращения циклопентадиена $C = 50$ отн. % конверсия изопрена составляет 25–39 отн. % в зависимости от природы моди-

фицирующих добавок. Доминирующее превращение циклопентадиена ($C > I$) усиливается введением в Ni–Al-сплав добавок Zn, Mo–Cu, Mo, Mo–Cr, Cr–Cu, Ti, Cr и Ta ($J = 25\text{--}29\%$); при этом степень селективности процесса (S) возрастает от 0.50 до 0.57, отношение адсорбционных коэффициентов $B_{\text{II}}/B_{\text{I}}$ уменьшается от 2.3 до 3.1. В отличие от вышеперечисленных металлов, Sn и Bi оказывают противоположное действие ($S = 1.8$; $B_{\text{II}}/B_{\text{I}} = 0.29\text{--}0.46$).

Из данных хроматографического анализа состава катализата в ходе реакции гидрирования смеси циклопентадиена с изопреном (табл. 3, рис. 2) следует, что на первой стадии до поглощения 1 моля водорода на исследуемом катализаторе преимущественно образуются изоамилены ($S = 0.29\text{--}0.57$ в зависимости от природы

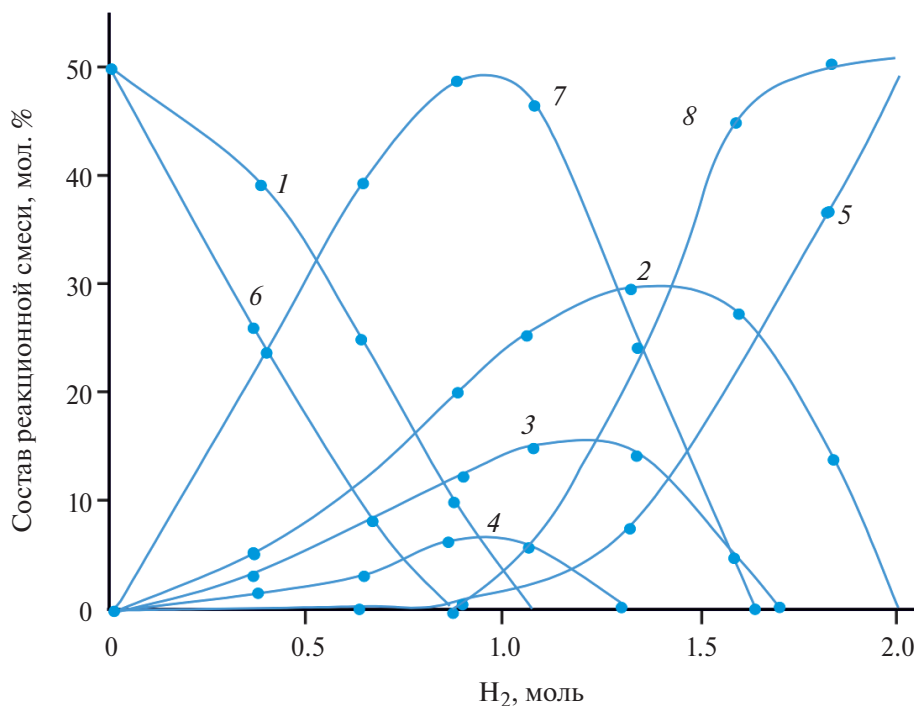


Рис. 2. Диаграмма состава катализатора гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен в этаноле ($A_{H_2} = 200 \text{ см}^3$) на скелетном никелевом катализаторе из сплава Ni–Al–Mo–Cr (44–50–3–3%): 1 – изопрен; 2 – β -изоамилен; 3 – γ -изоамилен; 4 – α -изоамилен; 5 – изопентан; 6 – циклопентадиен; 7 – циклопентен; 8 – циклопентан ($m_{\text{сплава}} = 0.8 \text{ г}$, $V_{\text{изопрен}} = 0.22 \text{ мл}$, $V_{\text{циклопентен}} = 0.19 \text{ мл}$, $T_{\text{опт}} = 20^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 0.1 \text{ МПа}$).

модифицирующих добавок) и циклопентен. Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение. Насыщение циклопентадиена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить хороший выход циклопентена (рис. 2, табл. 2).

При поглощении 1 моля водорода изопрен полностью расходуется. Затем в реакцию вступает γ -изоамилен. Примечательно, что гидрирование изоамиленов сопровождается небольшой рост (5–10%) содержания β -изоамилена, что может быть обусловлено перемещением двойной связи вдоль углеродной цепи. β -Изоамилен начинает гидрироваться, когда в реакционной смеси остается менее 4.5% γ -изоамилена и насыщается с очень малой скоростью. Конечным продуктом является изопентан. Изоамилены по реакционной способности распалагаются в следующем порядке: α -изоамилен > γ -изоамилен > β -изоамилен.

Образование алканов на первой стадии реакции может быть объяснено на основании многостадийного механизма гидрирования алкадиенов, включающего образование полугидрированных форм соединения, которые могут не десорбироваться.

При гидрировании смеси циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах из соответствующих многокомпонентных сплавов (табл. 2, рис. 2) повышенной реакционной способностью обладает циклический алкадиен. Модифицированный скелетный никель позволяет регулировать конверсию изопрена J от 25 до 39% при $C = 50\%$, степень селективности S от 0.50 до 0.57, а отношение адсорбционных коэффициентов B_{II}/B_I изменяется при этом от 1.7 до 5.0. Наиболее благоприятное воздействие на избирательность оказывает введение Zn, Mo, Mo–Cr, Mo–Cu, Ti, Ta и Cr–Cu ($S = 0.54–0.57$, $B_{II}/B_I = 2.3–3.1$).

На основании результатов исследования группы оптимальных катализаторов в процес-

се гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен по ряду качеств был выделен Ni–Mo–Cu-катализатор: наряду с высокой активностью, сравнимой с наиболее активными Ni–Cu, Ni–Zn и Ni–Ag, он обладает высокой избирательностью по циклопентадиену. Кроме того, этот катализатор выгодно отличается от Ni–Zn простотой технологии приготовления исходного сплава, а в сравнении с Ag–Cu и Mo является менее дефицитным.

Благоприятное сочетание модифицирующих металлов Mo и Cu связано, по-видимому, с укреплением связи Me–H за счет введения Mo, образующего значительные количества оксидов Mo, и упрочнением связи катализатора с углеводородами за счет введения Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что основной причиной преимущественного насыщения циклопентадиена в смеси с изопреном на скелетных никелевых катализаторах является значительное различие в адсорбционной способности компонентов. Отношения адсорбционных коэффициентов $B_{ц}/B_{и}$ зависят от природы модифицирующих добавок в Ni–Al-сплаве. При введении в данный сплав добавки Zn, Mo–Cu, Mo, Mo–Cr, Cr–Cu, Ti, Cr и Ta ($J = 25–29\%$ при $C = 50\%$) доминирующее превращение циклопентадиена усиливается, и при этом степень селективности процесса (S) возрастает от 0.50 до 0.57, отношение адсорбционных коэффициентов $B_{ц}/B_{и}$ изменяется от 2.3 до 3.1. В отличие от вышеперечисленных металлов, Sn и Bi оказывают противоположное действие ($S = 1.8$, $B_{ц}/B_{и} = 0.29–0.46$).

Наиболее селективными из скелетных никелевых катализаторов по циклопентадиену являются модифицированные катализаторы Cr, Mo–Cr, Mo, Ti и Mo–Cu.

Изменение селективности рассматривается нами как зависимость энергетического состояния водорода, адсорбированного на поверхности катализаторов, от природы модифицирующих добавок.

При гидрировании смеси циклопентадиена с изопреном на всех исследованных скелетных никелевых катализаторах повышенной реакционной способностью обладает циклический алкадиен ($C > J$). Модифицированный скелет-

ный никель позволяет регулировать конверсию изопрена J от 25 до 39% при $C = 50\%$, степень селективности S от 0.25 до 0.59, а отношение адсорбционных коэффициентов $B_{ц}/B_{и}$ изменяется при этом от 1.7 до 5.0. Наиболее благоприятное воздействие на избирательность оказывает введение Zn, Mo, Mo–Cr, Mo–Cu, Ti, Ta и Cr–Cu ($S = 0.54–0.57$; $B_{ц}/B_{и} = 2.3–3.1$).

На основании результатов исследования из группы оптимальных катализаторов в процессе гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен по ряду качеств выделили Ni–Mo–Cu-катализатор: наряду с высокой активностью, сравнимой с наиболее активными Ni–Cu, Ni–Zn и Ni–Ag, он обладает высокой избирательностью по циклопентадиену. Кроме того, Ni–Mo–Cu-катализатор выгодно отличается от катализатора Ni–Zn простотой технологии приготовления исходного сплава, а в сравнении с Ag–Cu и Mo является менее дефицитным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках проекта AP19677222 „Разработка новых активных и селективных катализаторов для процессов гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов и их смесей“.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Каирбеков Жаксынтай, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0255-2330>

Есеналиева Маншук Зинуллаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0817-2048>

Ахметов Тлеукен Зейникенович, д.т.н., профессор

Суймбаева Салтанат Маликовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3990-4974>

Джелдыбаева Индира Мухаметкеримовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1524-4046>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Каримов Э.Х., Бакке Д.В., Черезов М.Ю. Никелевый катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23. № 1. С. 30–33. EDN: VSPLXL.
2. Путилин Ф.Н., Шатохин А.Н., Гулиев Ф.Ф., Аксенов И.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Селективное гидрирование диеновых углеводородов на палладиевых катализаторах, синтезированных методом модифицированной лазерной абляции в электрических полях // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 396–402. EDN: UDETYT. <https://doi.org/10.7868/S0028242115030107>
3. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // Успехи химии. 2009. № 78 (3). С. 248–265.
4. Харьковская Е.М., Розанцева Л.Э., Фролов В.М. Селективное гидрирование диеновых углеводородов в олефины под действием моно- и биметаллических комплексов переходных металлов с олигоалленовыми лигандами // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 287–292. EDN: VHYBIV.
5. Liang L.P., Chen X.R., Lan X.P. Preparation of cyclopentene by selective catalytic hydrogenation of cyclopentadiene. School of Chemical Engineering and Technology. Hebei University of Technology. Tianjin, China, 2012. 36 p.
6. Chunqing Liu, Yun Xu, Shijian Liao, Daorong Yu. Selective hydrogenation of cyclopentadiene in mono- and bimetallic catalytic hollow-fiber reactors // J. Mol. Catal. A. Chem. 2000. V. 157. Is. 1–2. P. 253–259. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00068-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00068-6)
7. Верецагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г. Жидкофазное гидрирование циклоолефинов // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 12. С. 79–82.
8. Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Абрамов И.Г., Данилова А.С. Каталитическое гидрирование дициклопентадиена в дициклопентен в жидкой фазе // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 386–388. EDN: KWIFBN
9. Стыценко В.Д., Мельников Д.П. Селективное гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений на металлосодержащих катализаторах // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 691–702. EDN: VVGEVB. <https://doi.org/10.7868/S0044453716040300>
10. Караханов Э.А., Максимова А.Л., Аксенов И.А., Кузнецов В.С., Филиппова Т.Ю., Кардашев С.В., Волков Д.С. Мезопористые органические Pd-содержащие катализаторы селективного гидрирования сопряженных углеводородов // Известия РАН. Серия химическая. 2014. № 8. С. 1710–1716.
11. Voymans E.H. Pd- and Pt-nanoparticles as selective hydrogenation catalysts. Holland: Technische University of Eindhoven, 2015. 174 p.
12. Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж., Суймбаева С.М., Ермолдина Э.Т. Жидкофазное гидрирование циклопентадиена на модифицированных скелетных никелевых катализаторах // Химический журнал Казахстана. 2021. № 1 (73). С. 79–87. EDN: RETJES. <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.08>
13. Jeldybayeva I.M., Kairbekov Zh.K., Kishibayev K.O., Yermoldina E.T., Suimbayeva S.M. Catalytic activity and selectivity of Palladium and Nickel catalysts in hydrogenation reactions of nitro- and acetylene compounds // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. Is. 3. ID 20229306. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.3.06>
14. Emmett P.H. The measurement of the surface areas of finely divided or porous solids by low temperature adsorption isotheras. Advances in Colloid Science. New York, 1942. P. 1–36.
15. Маркабаева Ж.С. Получение бутандиола-1,4 и его применение в медицине: маг. дисс. Алматы, 2017. 82 с.
16. Захарова Н.В., Пантух Б.И., Нейфельд Э.И. Изучение кинетики процесса селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в изопрене. Разработка и усовершенствование технологии химических производств. Тез. докладов и сообщений к городской научно-техн. конф. Стерлитамак, 1969. С. 119–121.
17. Сасман А.Б. Структура и физико-химические свойства металлических катализаторов с высококоразвитой поверхностью // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 260–291.
18. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1969. 52 с.
19. Савелов А.И. Исследование структуры и фазового состава никеля Ренея методом дифференциального термического анализа // Каталитические реакции в жидкой фазе. Материалы V Всес. конф. по кат. реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1978. Ч. 1. С. 54.
20. Хисаметдинов В.М., Сокольский Д.В., Бижанов Ф.Б., Омаров А.К., Онгарбаев С.О. Исследования

- ние зависимости структуры, твердости и каталитической активности Ni–Al- и Ni–Al–Nb-сплавов от технологии их приготовления // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1967. № 6. С. 18–26.
21. *Kairbekov Zh., Jeldybayeva I.M., Suimbayeva S.M., Sarieva Sh.* Hydrogenation of acetylene compounds on multicomponent Raney nickel (skeleton catalyst) // Chem. J. of Kazakhstan. 2020. V. 3 (71). P. 154–160.
22. *Kairbekov Zh.K., Suimbayeva S.M., Jeldybayeva I.M., Kairjanova K.* Investigation of the catalytic and isomerization activity of multi-component skeletal nickel catalysts in the hydrogenation of hexene-1 // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, Series chemistry and technology. 2021. V. 2 (446). P. 58–64.
<https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.27>

ЗАГРЯЗНЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ФЕНОЛАМИ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

© 2024 г А. С. Лядов¹, А. А. Кочубеев¹, Р. С. Борисов¹, М. Е. Зименс¹,
Р. В. Емельханов¹, А. Ю. Попов²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия,
²Научно-исследовательский институт „Центр экологической промышленной политики“,
г. Мытищи Московской обл., 141006 Россия
*E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 3 октября 2024 г.
После доработки 22 октября 2024 г.
Принята к публикации 8 ноября 2024 г.

Фенол и его гомологи (крезолы, ксиленолы и др.), образующиеся на НПЗ при первичной и вторичной переработке нефти и попадающие в сточные воды, оказывают необратимое негативное воздействие на активность микроорганизмов активного ила, играющего важную роль в биологическом процессе очистки сточных вод, что требует постоянного мониторинга содержания фенолов и внедрения процессов их локальной очистки, основанных на различных физических и химических принципах. Использование оригинального метода определения фенола и его гомологов в кислых сточных водах с помощью газохромато-масс-спектрометрии с ионизацией электронами позволило установить, что наибольшее количество фенолов образуется при переработке негидроочищенного сырья на установках каталитического крекинга (148 г/т перерабатываемого сырья); на установках же висбрекинга, каталитического крекинга гидроочищенного сырья и вакуумной перегонки углеводородного сырья удельные значения образования фенолов находятся на уровне 4–7 г/т перерабатываемого сырья.

Рассмотрены возможные способы снижения концентрации фенолов в сточных водах, направляемых на биологические очистные сооружения на НПЗ, основанные на принципах наилучших доступных технологий.

Ключевые слова: сточные воды, загрязняющие вещества, фенол, снижение концентрации фенолов в сточных водах, наилучшие доступные технологии

DOI: 10.31857/S0028242124030079, **EDN:** LGWWOG

В мире действуют порядка 615 нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), перерабатывающих около 5 млрд т сырой нефти в год [1]. Россия занимает третье место в мире (6.6%) по объемам переработки после США (18.7%) и Китая (16.0%). Процессы переработки углеводородного сырья оказывают значительное негативное воздействие на все компоненты окружающей среды, в том числе и на гидросферу, поэтому во многих странах мира охрана окружающей среды отнесена к областям применения наилучших доступных технологий (НДТ) [2].

Поступающая на НПЗ сырая нефть перед переработкой подвергается обезвоживанию с образованием загрязненной воды. Другой источник стоков – вода, используемая в технологических процессах, например, в виде пара, который непосредственно контактирует с перерабатываемым углеводородным сырьем и экстрагирует из него различные соединения (углеводороды, фенолы, сероводород, хлориды, взвешенные вещества и др.) [3].

При переработке 1 т нефти образуется примерно 0.2–0.5 м³ сточных вод [4]. Объем и состав

отводимых сточных вод зависят от технологической схемы НПЗ, вида выпускаемой продукции и уровня технического оснащения предприятия (табл. 1) [5]. Особенность нефтеперерабатывающих предприятий состоит в том, что сточные воды образуются, как правило, не от изолированных производственных процессов или агрегатов, а являются совокупностью потоков, собираемых на предприятиях посредством промышленной канализации.

В процессах первичной переработки нефти образуется порядка 40% сточных вод НПЗ, в процессах очистки нефтепродуктов около 30% и примерно 25% во вторичных процессах [6].

Из коллекторов сточные воды направляют на очистные сооружения, где осуществляется ряд технологических процессов с целью снижения концентраций загрязняющих веществ до приемлемых значений. Присутствие в сточных водах соединений, угнетающих развитие используемых для очистки микроорганизмов, может оказывать негативное воздействие на эффективность удаления примесей. Особенно значимым в этом плане является фенол и его производные (крезолы, ксиленолы и др.), проявляющие выраженную биоцидную активность и приводящие тем самым к гибели микрофлоры на этапе биологической очистки [7]. Вследствие этого на НПЗ осуществляется строгий производственный экологический контроль содержания фенолов в сточных водах, направляемых на очистные сооружения;

а в некоторых случаях требуются дополнительные мероприятия по предварительной очистке с целью снижения количества фенола и его производных. Например, в соответствии с Правилами холодного водоснабжения и водоотведения, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 29.07.2013 № 644, допустимый уровень содержания суммы фенолов в сточных водах, направляемых в централизованные системы водоотведения, не должен превышать 5 мг/дм³. Такая низкая величина концентрации фенолов обусловлена малыми значениями концентраций, при которых происходит заметное замедление деятельности микроорганизмов активного ила, отвечающих за биологическую деструкцию загрязняющих веществ. Так, при содержании фенола в воде 20 мг/дм³ ингибирование деятельности нитрифицирующих бактерий рода *Nitrosomonas* может достигать 70% от исходного уровня [8, 9], а полное ингибирование деятельности активного ила может наблюдаться уже при концентрации 350 мг/дм³ [10]. В российском информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям „Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях“ (ИТС НДТ 8-2022) [11] приведена ингибирующая концентрация фенола для активного ила, равная 200–1000 мг/дм³.

Содержание фенолов в сточных водах зависит от различных факторов, например от состава

Таблица 1. Типичные диапазоны концентраций загрязнителей в сточных водах основных установок на НПЗ

Процесс	Углеводороды	H ₂ S (RSH)	NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Фенолы	БПК-ХПК, O ₂	CN ⁻ (CNS ⁻)	Взвешенные частицы
Первичная переработка нефти	XX	XX	XX	X	XX	–	XX
Процессы гидроочистки	XX	XX(X)	XX(X)	–	X(X)	–	–
Висбрекинг	XX	XX	XX	XX	XX	X	X
Каталитический крекинг	XX	XXX	XXX	XX	XX	X	X
Гидрокрекинг	XX	XXX	XXX	–	X	–	–
Производство масел	XX	X	X	–	XX	–	–
Вспомогательные процессы	–, < 50 мг/дм ³	–	–	–	X	–	–

X = < 50 мг/дм³, XX = 50–500 мг/дм³, XXX = > 500 мг/дм³

БПК – биологическое потребление кислорода

ХПК – химическое потребление кислорода

нефтяного сырья, поступающего на переработку, особенностей технологических процессов переработки, схемы повторного использования сточных вод и др. [12]. Основное количество фенолов, наряду с другими загрязнителями (сероводород, нефтепродукты, взвешенные вещества и др.), содержится в так называемых кислых сероводородсодержащих сточных водах.

Существенный вклад в образование кислых сточных вод вносят установки электрообессоливания и обезвоживания нефти (ЭЛОУ). Формируемые ими стоки содержат широкий спектр загрязнителей и, в зависимости от свойств поступающего на переработку нефтяного сырья, их объем может достигать 30–100 дм³ на тонну сырой нефти [13]. В процессе обезвоживания значительная часть фенолов, находящихся в сырой нефти, переходит в водный слой. Обессоленная и обезвоженная нефть тоже может содержать некоторые количества фенолов, которые впоследствии подвергаются превращениям во вторичных процессах нефтепереработки.

Около половины объема загрязненных сточных вод на НПЗ образуется на установках первичной переработки нефти, так как для их эффективной работы необходимо использование большого количества пара, непосредственно соприкасающегося с перерабатываемым углеводородным сырьем. Так, в процессе атмосферной перегонки перегретый пар используют в блоках отпарки кубового остатка, отводимого снизу атмосферной колонны, для более полного извлечения легких углеводородных фракций. В вакуумных колоннах дистилляции пар является теплоносителем и инертным компонентом, введение которого позволяет снизить температуру кипения; он также необходим для образования и поддержания вакуума в вакуумсоздающих системах (барометрические конденсаторы и парожекторные насосы). Образованию фенолов, как и других кислородсодержащих компонентов, способствует натекание воздуха через имеющиеся неплотности (дефекты сварных швов, прокладки фланцевых соединений, уплотнения насосов и т.д.), а также растворенный в сырье кислород. Непрерывно образующаяся кислая вода постоянно выводится с установок первичной переработки нефти для последующей отпарки и/или очистки. На установках атмосферно-вакуумной перегонки нефти может образовываться до 150 дм³ кислой воды на тонну перерабатываемого нефтяного сырья.

Другим процессом, в котором образуются фенолы, является висбрекинг, позволяющий осуществлять переработку тяжелых нефтяных остатков с целью получения компонентов стабильного котельного топлива. Этот процесс проводят при давлении 1–5 МПа и температуре 430–500°С, а для турбулизации сырьевого потока в него вводится химически очищенная вода в виде пара. Образующийся газовый поток после превращения сырья в реакционных камерах, конденсации и охлаждения направляется в сепаратор, с нижней части которого кислая вода в виде так называемого технологического конденсата выводится в промышленную канализацию. В зависимости от особенностей процесса при осуществлении висбрекинга образуется 15–30 дм³ кислой воды на тонну перерабатываемого сырья. Образование фенолов происходит в гидротермальных условиях в процессе неглубокой деструкции кислородсодержащих и ароматических соединений, содержащихся в сырье.

Установки каталитического крекинга – еще один значимый источник фенолов в сточных водах НПЗ. В этом случае основное количество загрязненных сточных вод образуется в процессе отпарки катализатора. После отпарки водяной пар из реактора поступает в ректификационную колонну, а затем вместе с бензиновыми парами и газом после конденсаторов направляется в газосепаратор, из которого технологический конденсат сбрасывают в канализацию. Такой технологический конденсат в основном загрязнен нефтепродуктами, сульфидами аммония, фенолом и другими растворенными в воде органическими веществами. Показано [14], что фенолы при каталитическом крекинге образуются в результате окисления алкилароматических углеводородов свободным кислородом по механизму „карбоксилатного“ комплекса [15] (схема 1).

Свободный кислород, являющийся окислителем, попадает в реактор вместе с регенерированным катализатором.

Содержание фенолов существенно зависит от состава сырья, направляемого на установку каталитического крекинга (данный вопрос будет рассмотрен далее). Объем образующихся кислых сточных вод от установок каталитического крекинга составляет 60–90 дм³ в расчете на тонну перерабатываемого сырья.

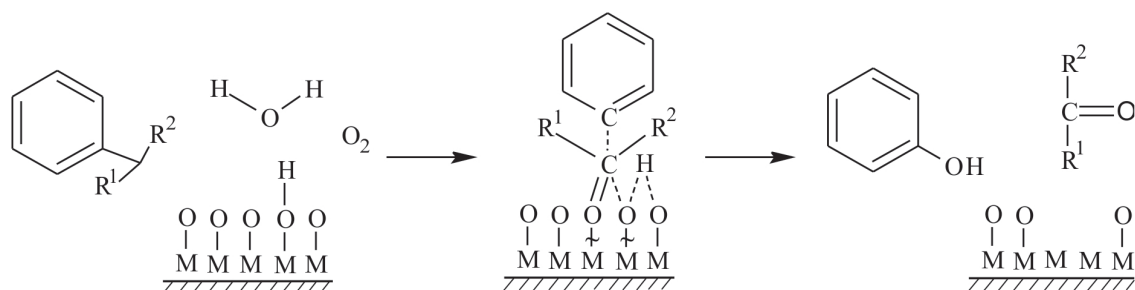


Схема 1

Цель данного исследования — определение содержания фенола и его гомологов в сточных водах различных технологических объектов, обеспечивающих переработку нефти на НПЗ, и анализ возможных способов снижения их концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы кислой воды отбирали на установках первичной и вторичной переработки нефти, а именно на установке электрообессоливания и обезвоживания нефти (ЭЛОУ), установках атмосферно-вакуумной перегонки нефти (АВТ), вакуумной перегонки, висбрекинга, каталитического крекинга, осуществляющие переработку как гидроочищенного, так и негидроочищенного сырья. Во всех случаях пробы воды отбирались сразу же после выхода с установки до их непосредственного направления на установку отпарки кислой воды. Образцы отбирали на протяжении четырех недель для получения наиболее достоверных данных и исключения возможного влияния изменений условий работы установок. Некоторые отобранные пробы состояли из двух слоев: углеводородного верхнего и водного нижнего слоя. Помимо водного слоя на содержание фенолов проверяли и углеводородный слой.

Количественное определение фенолов проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo ISQ (капиллярная колонка J&W Carbowax 20M, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий; режим работы: температура инжектора 300°C, ввод со сбросом потока 1 : 50, начальная температура печи хроматографа 50°C (изотерма в течение 5 мин), затем нагрев со скоростью 10°C/мин до 290°C, изотерма в течение 3 мин. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250°C, сканирование в режиме мониторинга выбранных ионов (табл. 2). К 500 мкл пробы добавляли 50 мкл раствора внутреннего стандарта 2-фторфенола, с концентрацией 300 ppm в воде

Таблица 2. Характеристичные ионы, используемые для идентификации и количественного определения аналитов

Детектируемое соединение	Основной ион, m/z	Подтверждающий ион, m/z
Фенол	94	66
2-Фторфенол (внутренний стандарт)	112	64
Изомерные крезолы	108	79
Ксиленолы	107	122

(при анализе водных растворов) и хлористом метиле (при анализе углеводородного слоя).

В газовый хроматограф вводили 1 мкл пробы. Количество фенола в образце определяли, исходя из соотношения площади пика внутреннего стандарта и аналитов на хроматограммах по характеристичным ионам; относительный фактор отклика принимался равным 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения содержания фенолов в исследованных образцах, а также удельные значения образования кислых сточных вод и фенолов для разных процессов приведены в табл. 3. Следует отметить, что во всех случаях, когда помимо воды в образцах присутствовал углеводородный слой, концентрация определяемых фенолов в нем была ниже пределов обнаружения (1 ppm для всех определяемых аналитов). Этот факт указывает на то, что вода эффективно экстрагирует фенолы из углеводородного слоя и они практически полностью переходят в стоки.

Наибольшая концентрация фенолов, как и следовало ожидать, зафиксирована для воды, образующейся на установке каталитического крекинга, перерабатывающей негидроочищенное сырье. Ис-

пользование гидроочищенного сырья позволяет снизить концентрацию фенолов в образующейся воде до 20 раз. Такое различие объясняется содержанием меньшего количества ароматических соединений в гидроочищенном сырье по сравнению с прямогонным вакуумным газойлем. При контакте регенерированного катализатора, содержащего остаточный кислород, с гидрированным сырьем в первую очередь происходят реакции окислительного дегидрирования полициклических нафтеновых и нафтино-ароматических углеводородов, как наиболее легко отдающих водород, и только после этого происходит окисление алкилароматических углеводородов с образованием фенолов.

Процессы вакуумной перегонки нефти, висбрекинга и каталитического крекинга гидроочищенного сырья характеризуются сопоставимыми удельными значениями образования фенолов: 4–7 г/т перерабатываемого сырья. Удельный объем образования кислой воды варьируется в широких пределах: от 17 дм³/т перерабатываемого сырья для висбрекинга до 120 дм³/т перерабатываемого сырья каталитического крекинга.

Для установок ЭЛОУ и атмосферно-вакуумной перегонки нефти достоверно определить удельные значения не представлялось возможным, так как отсутствовали данные по валовым объемам образующихся сточных вод. Однако были определены концентрации фенолов, в воде, отводимой в промышленную канализацию: кон-

центрация фенолов в воде от установки ЭЛОУ составила 25 мг/дм³, а от установки АВТ – 184 мг/дм³. Учитывая, что в процессе первичной переработки на НПЗ образуется до 40% всех кислых сточных вод, а также значительное содержание фенолов, в такой воде установки первичной переработки нефти будут иметь наибольший вклад в валовое количество образующихся фенолов.

Традиционным подходом для количественного анализа фенолов в воде является спектрофотометрическое определение окрашенных продуктов взаимодействия этих аналитов с 4-аминоантипирином (ПНД Ф 14.1:2.105-97 „Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом после отгонки с водяным паром”). Такой подход не позволяет различить изомеры и в результате определяется так называемый фенольный индекс, представляющий собой концентрацию фенольных соединений в пересчете на фенол. Напротив, использование газохромато-масс-спектрометрии позволяет количественно определять как содержание самого фенола, так и его гомологов. На рис. 1 приведены данные по содержанию фенолов различного строения в исследованных образцах сточных вод.

В воде с установки ЭЛОУ содержатся только фенол и крезолы. В воде с установки АВТ доля гомологов фенолов не превышает 10%. Совер-

Таблица 3. Общее содержание фенолов в сточных водах технологических объектов НПЗ

Установка	Содержание фенолов в кислой воде, образующейся на установке, мг/дм ³	Удельный объем образования кислой воды на установке, дм ³ /т перерабатываемого сырья	Удельное количество образования фенолов, г/т перерабатываемого сырья
ЭЛОУ	24 ± 5	—*	—*
Установка атмосферно-вакуумной перегонки нефти	184 ± 12	—**	—**
Установка вакуумной перегонки	57 ± 6	70	4
Установка висбрекинга	334 ± 59	17	6
Установка каталитического крекинга негидроочищенного сырья	1123 ± 204	132	148
Установка каталитического крекинга гидроочищенного сырья	58 ± 9	120	7

* Для промывки нефтяного сырья при обессоливании на установке ЭЛОУ используют воду после отпарки, содержащую значительное количество фенолов. Достоверно установить удельный объем кислой воды и удельное значение образования фенолов для данного процесса не представляется возможным.

** Для расчета удельных значений отсутствуют данные по количеству образующихся сточных вод в процессе атмосферно-вакуумной перегонки.

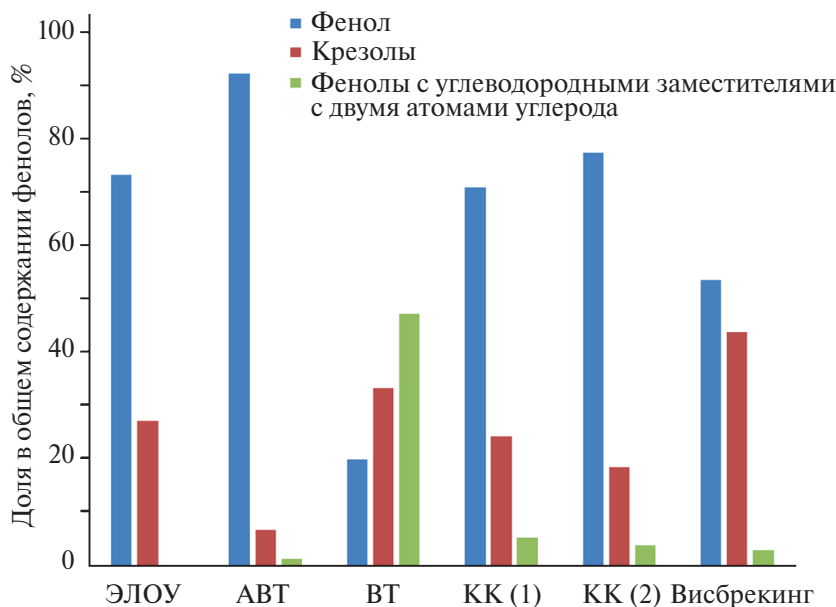


Рис. 1. Распределение фенолов в сточных водах от установок переработки нефти: ЭЛОУ – электрообессоливания и обезвоживания нефти; АВТ – атмосферно-вакуумной перегонки нефти, ВТ – вакуумной перегонки, КК (1) – каталитического крекинга негидроочищенного сырья, КК (2) – каталитического крекинга гидроочищенного сырья.

шенно иное распределение фенолов обнаружено в кислой воде с установки вакуумной перегонки, в которой на долю самого фенола приходится не более 20%, но зато содержится максимальное количество (до 50%) фенолов с углеводородными заместителями с двумя атомами углерода.

Во вторичных процессах по сравнению с атмосферно-вакуумной перегонкой наблюдается увеличение доли гомологов фенола. Особенно это заметно проявляется в процессе висбрекинга, где на долю крезолов приходится более 40%. Природа используемого сырья в процессе каталитического крекинга не оказывает существенного влияния на распределение фенолов в кислой воде.

Способы снижения содержания фенолов в сточных водах НПЗ

Существуют две принципиальные возможности снижения содержания фенолов в образующихся сточных водах на НПЗ: оптимизация технологических процессов; внедрение дополнительных этапов предварительной очистки сточных вод перед их направлением на биологические очистные сооружения.

Наиболее значимым способом снижения валового количества образующихся фенолов на

НПЗ является вовлечение в процесс каталитического крекинга гидроочищенного сырья; однако данный подход требует значительных капитальных затрат и не всегда может быть экономически оправдан. Хотя, как было показано ранее, такой подход позволяет в 20 и более раз сократить количество образующихся фенолов.

Другой опробованный подход – использование кислой воды от различных технологических процессов после отпарки летучих кислых компонентов (например, сероводорода) для промывки сырой нефти на установках ЭЛОУ при ее обессоливании. При этом удается несколько уменьшить содержание фенолов в отходящей воде по сравнению с водой, подаваемой для промывки, за счет частичного перехода фенолов в углеводородную часть. Однако данный подход в целом не оказывает существенного влияния на общий баланс фенолов на НПЗ.

Процессы отпарки и дистилляции для снижения концентрации фенолов не являются эффективными, так как фенолы с водой образуют азеотропные смеси. Например, азеотропная смесь фенола с водой, выкипающая при 99,6°C, содержит 9,2% фенола. Использование воды, содержащей фенолы, в технологических процессах на НПЗ, например для выработки пара, осложняется высокой коррозионной активностью растворов фенолов в воде даже при очень низких

Таблица 4. Технологии снижения содержания фенолов в сточных водах

Технология	Процесс	Преимущества	Недостатки	Ссылки
Мембранное разделение	Экстракционное мембранное разделение	Высокая экономическая эффективность, надежность, компактность и масштабируемость; образование концентрированных растворов фенолов, подходящих для дальнейшей квалифицированной переработки	Существуют риски загрязнения мембран; невозможность достижения низких концентраций фенолов, требуемых для эффективной работы очистных сооружений; требуется сочетание с другими процессами очистки	[18, 19]
	Обратный осмос			
Дистилляция / испарение	Наночелювтрация	Ограниченно подходят для выделения фенолов из сточных вод с высоким содержанием	Высокие капитальные и операционные затраты; процессы являются энергозатратными	[20]
	Фотокаталитическое мембранное разделение			
Адсорбция / экстракция	Мембранная дистилляция	Экономическая эффективность для сточных вод с низкими концентрациями фенолов; высокая эффективность извлечения фенолов	Высокая стоимость расходных материалов, необходимость утилизации отработанных адсорбентов и растворителей; наличие других загрязнителей снижает эффективность процесса	[21, 22]
	—			
Химическое окисление	Адсорбция неорганическими сорбентами	Доступны различные варианты окисления, имеющие опыт внедрения в промышленности; масштабируемость	Высокие затраты на реагенты (окислители), образующиеся продукты могут требовать дальнейшей обработки (осаждение, выделение твердых компонентов и др.)	[23, 24]
	Экстракция несмешивающимися с водой растворителями			
	Электрохимическое окисление			
	УФ/Н ₂ О ₂ — окислительная деструкция			
Биологическая деградация	Процесс Фентона и его модификации	Высокая экономическая эффективность, безопасность и простота реализации, образующиеся продукты деструкции являются безвредными	Не подходит для сточных вод с большим содержанием фенолов, кислых компонентов и высокой минерализацией	[25, 26]
	Влажное окисление и влажное каталитическое окисление			
	Озонолиз			

концентрациях. Скорость коррозии стальных элементов в водных растворах фенола резко возрастает при незначительном снижении рН и повышении температуры [16]. Данные факторы должны быть учтены при рассмотрении потенциальных возможностей использования кислой воды в технологических процессах.

Если при распределении потоков сточных вод на НПЗ не удастся достичь приемлемого содержания фенолов для дальнейшей их переработки на очистных сооружениях, то требуется внедрение дополнительных процессов предварительной доочистки. Для этого предложено применять

различные процессы снижения концентрации фенолов в воде (табл. 4) [17].

Для снижения содержания фенола в концентрированных сточных водах ИТС НДТ 8-2022 [11] рекомендует использовать следующие методы очистки: химическое окисление пероксидом водорода и кислорода, обратный осмос, наночелювтрацию, адсорбцию, экстракцию, сжигание сточных вод и аэробную очистку. Представлены сведения о том, что можно использовать и эвапорационный способ очистки, позволяющий удалять не только фенол и его производные, но и нафтолы и карбоновые кислоты; степень уда-

Таблица 5. Эффективность различных способов предварительной очистки в отношении снижения концентрации фенолов в сточных водах от технологических объектов химической промышленности

Процесс	Эффективность удаления фенолов, %	Примечание
Окислительная деструкция с использованием гипохлорита	45–70	Исходное содержание фенолов в сточной воде 150–200 мг/дм ³ , существует риск образования хлорированных побочных продуктов
Влажное окисление пероксидом водорода	До 100%	Исходное содержание фенолов в сточной воде может достигать нескольких десятков мг/дм ³
Адсорбция на гранулированном активированном угле	75	Содержание фенолов в сточной воде 70 мг/дм ³
	60–80	Содержание фенолов в сточной воде 5 мг/дм ³
Биологическая очистка с использованием смешанного активного ила	81	Исходное содержание фенолов в сточной воде 1000 мг/дм ³ , емкость адсорбента по фенолу – 161 мг/дм ³
	99	Концентрация фенола, не превышающая 30 мг/дм ³
Биофильтрация с фиксированным слоем	75–98	–

ления фенолов достигает 80–90%. Для доочистки сточных вод могут быть применены биологические методы, использование которых позволяет выделить из сточных вод 99.1–99.8% фенолов.

В справочнике по наилучшим доступным технологиям Европейского союза, в разделе, посвященном обращению со сточными водами химических производств [27], приведены сведения о достигаемой эффективности в реализованных на практике процессах различных методов локальной очистки, которые позволяют снизить концентрацию широкого спектра загрязняющих веществ, в том числе и фенолов (табл. 5).

Процессы окислительной деструкции с использованием различных окислителей позволяют с высокой эффективностью снижать содержание фенолов в сточной воде. Степень удаления фенолов зависит от их исходной концентрации, а также наличия других компонентов, подвергающихся окислению. При содержании фенолов на уровне десятков мг/дм³ эффективность процесса может достигать 100%. Окислительные процессы характеризуются высокими операционными затратами, так как требуют постоянного введения окислителей, а также, в некоторых случаях, использования катализаторов.

Адсорбционные процессы в зависимости от природы адсорбента и исходной концентрации фенолов в воде позволяют извлекать из воды до 80% фенолов. Такие процессы являются экономически оправданными при небольших по-

токах сточных вод с невысокими концентрациями фенолов, и в основном они используются для доведения до требуемого качества воды, используемой повторно в некоторых процессах. Отработанный адсорбент должен подвергаться утилизации, так как его регенерация не всегда возможна, что требует дополнительных затрат.

Биологические методы очистки являются крайне эффективными для удаления фенолов, однако существенным ограничением их использования является исходная концентрация фенолов, которая не должна превышать 30 мг/дм³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При переработке нефти образование фенолов – неотъемлемая часть химических превращений углеводородного сырья, концентрацию которых в воде не всегда удается снизить до значений, удовлетворяющих требованиям биологических очистных сооружений, за счет оптимизации тех или иных технологических процессов. Внедрение на производствах водооборотных систем позволило значительно снизить объем образующихся сточных вод, направляемых на очистку, что, однако, привело к росту концентраций ряда загрязняющих веществ, в том числе и фенолов, в сточной воде за счет снижения эффекта от их разбавления.

Вследствие этого на ряде технологических объектов переработки нефти возникает по-

требность в создании локальных очистных сооружений, приводящая к увеличению капитальных и операционных затрат. При необходимости снижения количества фенолов выбор в пользу того или иного метода предварительной очистки сточных вод не всегда очевиден и будет зависеть от объема загрязненной воды, концентрации фенолов и других вредных веществ, а также требуемой эффективности очистки. Поэтому для адекватного выбора способа очистки требуется проведение сравнительных исследований эффективности различных методов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов и Р.С. Борисов входят в состав редакционной коллегии журнала „Нефтехимия“, у других авторов конфликт интересов, требующий раскрытия, отсутствует.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Кочубеев Александр Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5760-8453>

Борисов Роман Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

Зименс Марина Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3589-7199>

Емельханов Руслан Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-6340-5009>

Попов Александр Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9799-5013>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M.* The refinery of the future // *Nature*. 2024. V. 629. P. 295–306. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07322-2>
2. *Khor C.S., Elkamel A.* Environmental issues related to the petroleum refining industry // Chapter in book „Petroleum Refining and Natural Gas Processing“. 2013. P. 828. ISBN 978-0-8031-7022-3. <https://doi.org/10.1520/MNL58-EB>
3. *Wake H.* Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2005. V. 62. I. 1–2. P. 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.08.013>
4. *Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Sant’Anna G.L. Jr.* Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes // *J. of Hazardous Materials*. 2006. V. 137. I. 1. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.051>
5. Best available techniques (BAT) reference document for the refining of mineral oil and gas // *Industrial emissions directive 2010/75/EU (Integrated pollution prevention and control)*. <https://doi.org/10.2791/010758>
6. *Абросимов А.А.* Экология переработки углеводородных систем. Учебник. М.: Химия, 2002. 608 с.
7. *Gami A.A., Shukor M.Y., Khalil K.A., Dahalan F.A., Khalid A., Ahmad S.A.* Phenol and its toxicity // *J. of Environmental Microbiology and Toxicology*. 2014. V. 2. I. 1. P. 11–23. <https://doi.org/10.54987/jemat.v2i1.89>
8. *Lauchnor E.G., Semprini L.* Inhibition of phenol on the rates of ammonia oxidation by *Nitrosomonas europaea* grown under batch, continuous fed, and biofilm conditions // *Water Research*. 2013. V. 47. I. 13. P. 4692–4700. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.052>
9. *Lauchnor E.G., Radniecki T.S., Semprini L.* Inhibition and gene expression of *Nitrosomonas europaea* biofilms exposed to phenol and toluene // *Biotechnology and Bioengineering*. 2011. V. 108. I. 4. P. 750–757. <https://doi.org/10.1002/bit.22999>
10. *Gómez-Acata S., Esquivel-Ríos I., Pérez-Sandoval M.V., Navarro-Noya Y., Rojas-Valdez A., Thalasso F., Luna-Guido M., Dendooven L.* Bacterial community structure within an activated sludge reactor added with phenolic compounds // *Environmental biotechnology*. 2017. V. 101. P. 3405–3414. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-8000-z>
11. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям „Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях“ (ИТС НДТ 8-2022). 2022. URL: https://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1850&etkstructure_id=1872 (дата обращения 21.10.2024)
12. *Thorat B.N., Sonwani R.K.* Current technologies and future perspectives for the treatment of complex

- petroleum refinery wastewater: A review // *Bioresource Technology*. 2022. V. 355. Article number 127263. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127263>
13. *Abdel-Aal H.K., Zohdy K., Abdelkreem M.* Waste management in crude oil processing: crude oil dehydration and desalting // *Intern. J. of Waste Resources*. 2018. V. 8. Is. 1. ID 1000326. <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000326>
 14. *Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р., Гайрбекова С.М., Светозарова О.И., Матаева Б.В.* Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1982. 280 с.
 15. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
 16. *Wachter A., Stillman N.* Corrosion by phenol at high temperatures // *Transactions of The Electrochemical Society*. 1945. V. 87. I. 1. P. 183. <https://doi.org/10.1149/1.3071638>
 17. *Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbasian K., Najafi A., Mofarrah E.* Phenol removal from industrial wastewaters: a short review // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 53. I. 8. P. 2215–2234. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883327>
 18. *Raza W., Lee J., Raza N., Luo Y., Kim K.-H., Yang J.* Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. V. 71. P. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>
 19. *Ezugbe E.O., Rathilal S.* Membrane technologies in wastewater treatment: a review // *Membranes*. 2020. V. 10. I. 5. ID 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
 20. *Patel M., Patel D., Pillai P.* Comparison of different treatment methods which are used for phenol removal: a mini review // *Water Practice and Technology*. 2024. V. 19. I. 7. P. 2761–2773. <https://doi.org/10.2166/wpt.2024.143>
 21. *Ahmaruzzaman Md.* Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008. V. 143. I. 1–2. P. 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
 22. *Pavithra K.G., Rajan P.S., Arun J., Brindhadevi K., Le Q.H., Pugazhendhi.* A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook // *Environmental Research*. 2023. V. 237. Part 2. ID 117005. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117005>
 23. *Rokhina E.V., Virkutyte J.* Environmental application of catalytic processes: heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2010. V. 41. I. 2. P. 125–167. <https://doi.org/10.1080/10643380802669018>
 24. *Rueda Márquez J.J., Levchuk I., Sillanpää M.* Application of catalytic wet peroxide oxidation for industrial and urban wastewater treatment: a review // *Catalysts*. 2018. V. 8. I. 12. ID 673. <https://doi.org/10.3390/catal8120673>
 25. *Aslam Z., Alam P., Islam R., Khan A.H., Samaraweera H., Hussain A., Zargar T.I.* Recent developments in moving bed biofilm reactor (MBBR) for the treatment of phenolic wastewater. A review // *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2024. ID 105517. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105517>
 26. *Sravan J.S., Matsakas L., Sarkar O.* Advances in biological wastewater treatment processes: focus on low-carbon energy and resource recovery in biorefinery context // *Bioengineering*. 2024. V. 11. I. 3. ID 281. <https://doi.org/10.3390/bioengineering11030281>
 27. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector. 2016. URL: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/CWW_Bref_2016_published.pdf (дата обращения: 21.10.2024)

УДК 542.943:542.973:544.478:546.98'547.213

СИНТЕЗ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

© 2024 г. Е. Г. Чепайкин¹, Г. Н. Менчикова¹, Р. И. Джусупкалиева²,
О. П. Ткаченко³, Л. М. Кустов^{3, 4}, И. Д. Ковалев¹, С. И. Помогайло^{1, *}

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия,

²Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана, г. Уральск,
090009 Республика Казахстан

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

*E-mail: potogsvellana@mail.ru

Поступила в редакцию 15 августа 2024 г.

После доработки 25 октября 2024 г.

Принята к публикации 8 ноября 2024 г.

Предложен метод получения гетерогенных катализаторов через промежуточное образование поверхностных металлокомплексных соединений с их последующим восстановлением до металла. В качестве исходных соединений выбраны комплексы Pd с диметилглиоксимом и бензонитрилом, а в качестве носителя – γ -Al₂O₃. Образующиеся соединения затем обрабатывали водородом при 250–300°C; выделяющийся при этом лиганд отмывали от катализатора. Катализаторы исследованы методами ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения, сканирующей электронной микроскопии рентгено-спектрального микроанализа и рентгеновской дифракции. Каталитические свойства исследованы в реакции парциального окисления пропана. Показано, что катализатор Pd / γ -Al₂O₃(DMGO) проявляет большую активность (TOF = 443 моль продуктов · (г ат_{Pd})⁻¹ ч⁻¹), чем Pd / γ -Al₂O₃(PhCN) (TOF = 334.4 моль продукта (г ат_{Pd})⁻¹ ч⁻¹).

Ключевые слова: пропан, окисление, гетерогенные катализаторы, палладий, гамма-оксид алюминия

DOI: 10.31857/S0028242124030081, **EDN:** LGVVJM

Получение ключевых продуктов нефтехимии, таких как спирты, альдегиды, кетоны и кислоты прямым парциальным окислением алканов природного и попутного нефтяного газов в мягких условиях является актуальной проблемой [1]. Алканы природного и попутного нефтяного газа представляют собой подходящее сырье для процессов окисления. Ранее для окисления алканов мы разработали гомогенные каталитические системы, содержащие основной металл-катализатор (Pd, Rh, Pt), сокатализатор (соли железа, меди, ванадия) и совосстановитель (H₂, CO), и рассмотрели роль каждого компонента [2–4]. В гомогенном катализе комплексами металлов для

реакции доступны все молекулы катализаторов, т.к. находятся в растворе. В гетерогенном катализе атомы активного металла образуют кластеры из нескольких атомов. Часть атомов при этом не включаются в катализ из-за плохой доступности к ним реагентов. Для улучшения активности и селективности гетерогенных катализаторов предложены различные методы [5–8].

Оксид алюминия – один из материалов, обладающих всеми свойствами, необходимыми для носителей, поэтому является наиболее популярным носителем, используемым при синтезе коммерческих катализаторов. Катализато-

ры на основе Pd/Al₂O₃ применяют и исследуют в различных процессах: окисления CO [9–12], глубоком окислении метана [13–15], каталитическом окислении летучих органических соединений [16, 17] и др. процессах. Проводятся исследования, в которых для улучшения эффективности катализаторов на основе Pd/Al₂O₃ носитель модифицируют [18–22], либо допируют или модифицируют активный компонент катализатора [12, 22–27].

Одна из причин недостаточной селективности гетерогенных катализаторов – неоднородность структуры активных центров. Это, например, различное содержание атомов активного металла в активных центрах. Возможна также различная координационная ненасыщенность атомов активного металла, расположенных на плоскостях, гранях и вершинах металлической частицы. В результате реакция может протекать по различным маршрутам, что снижает ее селективность. В связи с этим в настоящее время все большее развитие получают подходы к синтезу одноцентровых катализаторов, т.е. катализаторов, активными центрами которых являются изолированные комплексы, кластеры одинакового размера и т.п. [28]. Поэтому перспективным представляется метод получения упорядоченных структур через поверхностные металлокомплексы.

Для получения упорядоченных структур в данной работе предложен метод получения гетерогенных катализаторов через промежуточные поверхностные металлокомплексы с последующим восстановлением до металла. В качестве исходных соединений выбраны комплексы палладия с диметилглиоксимом и бензонитрилом, а в качестве носителя – γ -Al₂O₃. Образующиеся соединения обрабатывали водородом при 250–300°C, а выделяющийся при этом лиганд отмывали подходящими растворителями. Действие полученных катализаторов тестировали в процессе парциального окисления пропана молекулярным кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Диметилглиоксим (C₄H₈N₂O₂) (ч.д.а., ГОСТ 5828-77, АО „ЛенРеактив“, Россия); бензонитрил (C₆H₅CN) (ч., Merck); γ -Al₂O₃ (ГОСТ 8136-85), фракция 0.315–0.4 мм, фракция 0.4–0.63 мм, ООО „Сорбис Групп“); хлорид палладия(II)

(PdCl₂, сод. 59.5% Pd, ОАО „Красцветмет“, ТУ 2625-048-002050067-2003); сульфат железа(II) FeSO₄·7H₂O (х. ч.); CH₃COOH (х. ч.), H₂SO₄ (х. ч.), H₂O (бидистиллят); пропаналь (99.5%, Sigma-Aldrich). Растворители: ацетон, метанол, этанол, пропанол, изопропанол и *n*-бутанол (все – марки х. ч.). Газы: CO (99.9%, ТУ 6-02-7-101-86, ОАО „Линде Газ Рус“), C₃H₈ (99.8%, ТУ 51-882-90, ОАО „Линде Газ Рус“), O₂ (99.9%), H₂ – электролитический; гелий марки „А“ (ООО Торговая фирма „НордГаз“).

Приготовление катализатора 0.3% Pd / γ -Al₂O₃ (DMGO)

К 1.5 г γ -Al₂O₃ (фракция 0.315–0.4 мм) при перемешивании добавили 5 мл спиртового 2.8·10⁻² М раствора диметилглиоксима (DMGO). После двух часов перемешивания на магнитной мешалке при комнатной температуре добавили 4.3 мл 2.4·10⁻² М водно-кислотного раствора хлорида палладия. В результате образования комплекса палладия с DMGO происходило мгновенное пожелтение суспензии, которая была отфильтрована через бумажный фильтр. Затем желтый осадок высушили на воздухе, прокалили в муфельной печи при 500°C, далее обработали в токе водорода при 250°C в течение 2.5 ч. В результате получили ожидаемый катализатор в виде порошка серого цвета.

Приготовление катализатора 0.28% Pd / γ -Al₂O₃ (PhCN)

В формуле 0.28% Pd / γ -Al₂O₃(PhCN), PhCN означает, что катализатор получен через комплекс палладия с бензонитрилом.

Приготовление катализатора проводили в несколько этапов:

1) получение комплекса бис(бензонитрил)дихлорпалладий – PdCl₂(PhCN)₂ согласно методике [30];

2) приготовление PdCl₂(PhCN)₂/ γ -Al₂O₃;

3) восстановление палладия на носителе водородом.

Получение комплекса бис(бензонитрил)дихлорпалладий PdCl₂(PhCN)₂

К 1.6 мл PhCN добавили 0.04 г PdCl₂ при перемешивании при 100°C в течение 2 ч. После пол-

ного растворения раствор бордового цвета перенесли на фильтр Шотта с рубашкой для горячего фильтрования при 90°C; при этом фильтрат сразу попадал в *n*-гексан. В результате из темно-бордового раствора выпал осадок желтого цвета. Выделенный осадок промыли несколько раз гексаном, высушили при температуре 80°C под вакуумом. В результате получили желтый порошок комплекса PdCl₂(PhCN)₂.

Приготовление поверхностного комплекса PdCl₂(PhCN)₂/γ-Al₂O₃

К 2 г γ-Al₂O₃ (фракция 0.4–0.63 мм), предварительно прокаленной при 500°C в течение 2 ч, добавили 5 мл 0.014 М раствора PdCl₂(PhCN)₂ в ацетоне. Происходило мгновенное обесцвечивание раствора и переход окраски к оксиду алюминия. Пропитку продолжали в течение 2 ч, затем отфильтровали осадок и высушили в сушильном шкафу при 90°C. Полученный порошок темно-коричневого цвета промыли разбавленной горячей уксусной кислотой, затем ацетоном и высушили при 80°C под вакуумом. Получили прекурсор светло-желтого цвета (содержание Pd – 0.28 мас.%).

Восстановление водородом

Восстановление палладия в прекурсоре проводили в токе водорода (30 мл/мин H₂) при 300°C в течение 2.5 ч. Получили катализатор серо-коричневого цвета.

Методы исследования катализаторов

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET „Protege“ 460 в интервале 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. Фон в геометрии DRIFTS измеряли относительно дегидратированного в вакууме и запаянного в ампулу порошка CaF₂. В качестве молекулы-теста на электронное состояние Pd использовали монооксид углерода. Адсорбцию СО проводили при комнатной температуре при равновесном давлении 17 мм рт. ст. Перед измерением спектров образцы подвергали вакуумной обработке при температуре 250°C в течение 2 ч. Интенсивность полос в спектрах выражали в единицах Кубелки–Мунка [31, 32]. Сбор и обработку данных про-

водили с использованием программы OMNISC. Спектры адсорбированного СО представляли в виде разницы между записанными после и до адсорбции молекулы-теста.

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Оптимизацию аналитических измерений проводили в рамках описанного ранее подхода [33]. Перед съемкой порошкообразные образцы наносили из суспензии в изопропанол на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8230. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ. Морфологию образцов исследовали с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [34]. Для изучения образцов методом рентгеновского микроанализа (EDS-SEM) их помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на них проводящий слой углерода толщиной 10 нм.

Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см³, футерованном фторопластом. Контактный реактор катализатора (объем составлял 2.5 мл) готовили в специальном стеклянном контейнере. Компоненты каталитической системы (полученные ранее палладиевые катализаторы, сокатализатор – сульфат железа, воду и уксусную кислоту) для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах и затем содержимое контейнера загружали в реактор, который присоединяли к установке подачи газов и последовательно вводили газы до парциальных давлений: C₃H₈ = 0.68 МПа, O₂ = 0.4 МПа, H₂ = 0.88 МПа. На линии подачи газов установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов

После подачи газов кран реактора перекрывали, реактор присоединяли к заранее нагретому до температуры опыта термостату и включали

перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом газовой хроматографии (ГХ).

Газохроматографический анализ

Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой Z-Lab при 55°C, ДТП. Колонки: молекулярные сита 5 Å, зернение 0.2–0.3 мм, $l = 3$ м, $d = 3$ мм, He = 30 мл/мин (O₂, N₂, CH₄, CO) и порapak Q, зернение 0.115–0.200 мм, $l = 2$ м, $d = 2.5$ мм, He = 20 мл/мин (CO₂, пропан).

Жидкую фазу анализировали на газовом хроматографе „Кристаллюкс 4000М“ в режиме ПИД с использованием программы NetChrom V2.1, капиллярная колонка CP-Sil-5CB Agilent, $l = 25$ м, $d = 0.15$ мм, с программированием температуры от 40 до 150°C со скоростью 5 град/мин, He = 20 мл/мин, входное давление на колонку 1.3 атм, деление потока 1 : 70, расход газа-носителя 287 мл/мин. Введению проб в испаритель хроматографа предшествовала подготовка пробы.

Пробоподготовка для газохроматографического анализа

Катализат с введенным внутренним стандартом (*n*-C₄H₉OAc) загружали в специальный реактор с хроматографической силиконовой мембраной, который термостатировали при 50°C в течение 10 мин. Затем нагретым до 60°C газовым шприцем Hamilton 250 мкл отбирали парогазовую пробу. В колонку вводили 100–150 мкл пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение катализатора через диметилглиоксимат палладия

Предполагаемая схема получения катализатора на примере диметилглиоксиматного комплекса палладия представлена на рис. 1. На первой стадии происходит обработка γ -Al₂O₃ спиртовым раствором диметилглиоксима. Образующееся соединение реагирует с водным раствором PdCl₂, а затем поверхностный диметилглиоксимат палладия обрабатывают водородом при повышенной температуре. Выделяющийся диметилглиоксим отмывается от катализатора.

Рентгенофазовый анализ

На рис. 2 представлены дифрактограммы γ -Al₂O₃ – носителя катализатора и катализатора 0.3% Pd / γ -Al₂O₃(DMGO).

На дифрактограмме носителя (1) хорошо различимы рефлексы при 19.62°, 36.96°, 46.26° и 67.2°, характерные для γ -Al₂O₃. Дифрактограмма катализатора (2) показывает, что носитель катализатора стал частично аморфизирован, вероятно под влиянием условий синтеза катализатора, а низкое содержание палладия в образце не позволяет выявить его рефлексы.

ИК-Фурье-спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS)

Изучен образец 0.3% Pd / γ -Al₂O₃(DMGO) серого цвета, обработанный при 250°C в токе H₂

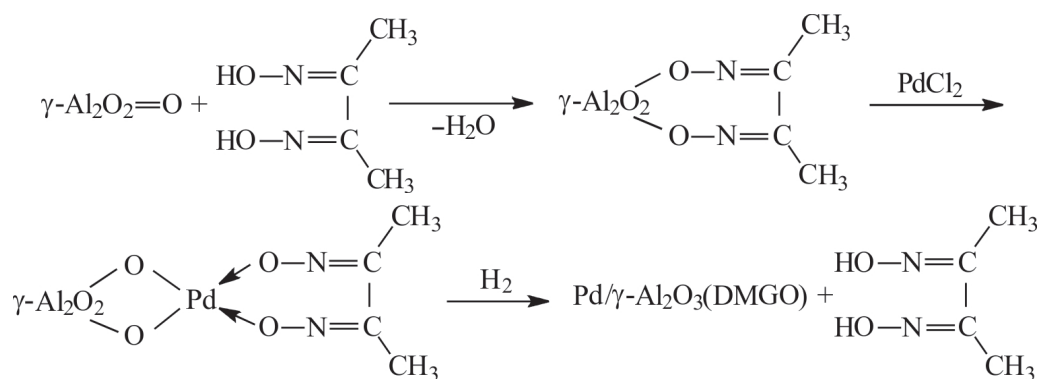


Рис. 1. Схема получения катализатора 0.3% Pd / γ -Al₂O₃(DMGO). В формуле 0.3% Pd / γ -Al₂O₃(DMGO) DMGO означает, что катализатор получен через диметилглиоксимат палладия.

(20 мл/мин). На рис. 3 представлены спектры этого образца в диапазоне 4000–1200 см⁻¹, зарегистрированные до обработки в вакууме (as received), после вакуумирования при 250°C в течение 2 ч, адсорбции СО и десорбции СО. После всех обработок цвет катализатора не изменился.

На рис. 3 в спектре исходного катализатора видна интенсивная широкая полоса при 3700–2700 см⁻¹, в состав которой дали вклад: валентные колебания О–Н-связи гидроксильных групп Al₂O₃ и C₄H₈N₂O₂, а также валентных коле-

баний С–Н-, С–С- и N–Н-связей. Кроме того, в спектре присутствуют полосы валентных колебаний двойной связи С=N (1644 см⁻¹) и полосы валентных колебаний N–ОН-связи (1257 см⁻¹) [35, 36]. Присутствие этих полос указывает на то, что диметилглиоксим полностью не удаляется с поверхности образца в процессе прокаливания и восстановления. Обработка исходного образца в вакууме при 250°C приводит к удалению остатков DMGO и растворителей с поверхности образца. При этом в спектре видны типичные для γ-Al₂O₃ полосы валентных колебаний ОН-групп

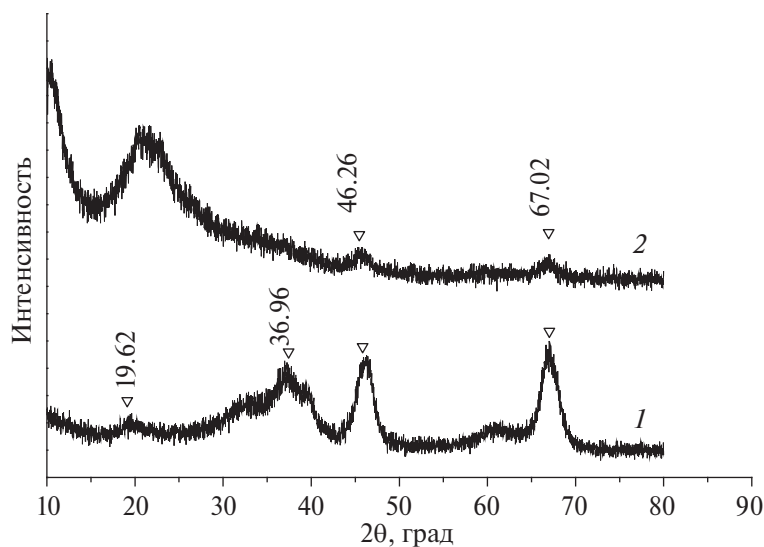


Рис. 2. Дифрактограммы носителя γ-Al₂O₃ (1) и катализатора (2).

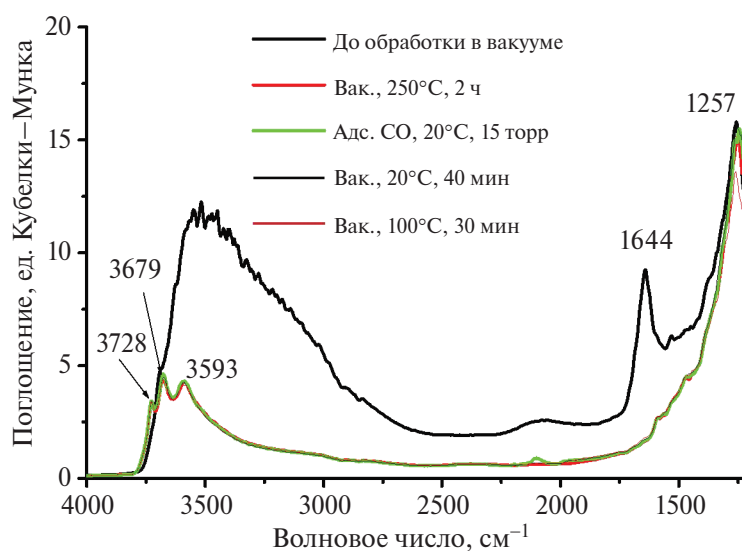


Рис. 3. Обзорные ИК-спектры диффузионного отражения (DRIFTS) катализатора 0.3% Pd / γ-Al₂O₃ (DMGO).

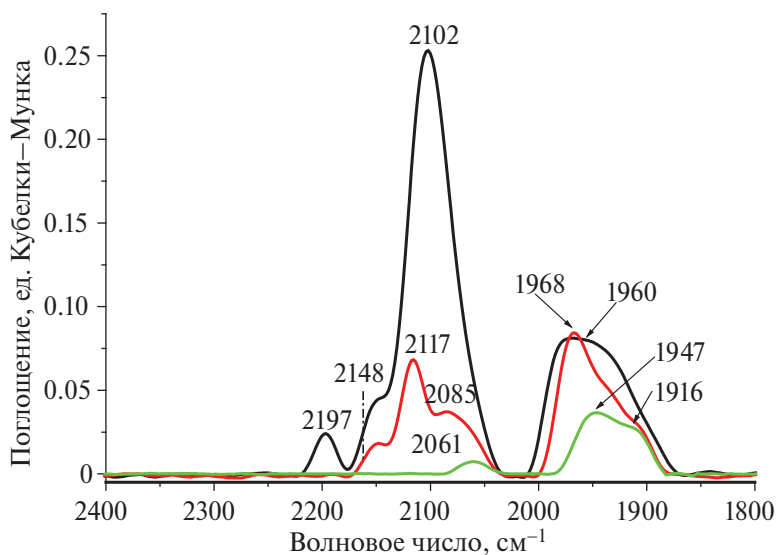


Рис. 4. DRIFT-CO спектры катализатора 0.3% Pd / γ -Al₂O₃(DMGO).

при 3728, 3679 и 3593 см⁻¹ [31, 32, 37]. На рис. 4 представлены DRIFT-CO спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции–десорбции CO.

На рис. 4 видно, что при адсорбции CO при комнатной температуре в спектре катализатора 0.3% Pd / γ -Al₂O₃(DMGO) присутствует полоса валентных колебаний в молекулах CO, адсорбированных на катионах Al³⁺, которые всегда наблюдаются на катализаторах, нанесенных на оксид алюминия в районе 2242–2165 см⁻¹. В спектре присутствует узкая полоса при 2102 см⁻¹ с плечом около 2148 см⁻¹ и широкая полоса с центром при 1960 см⁻¹. При десорбции при комнатной температуре полоса от карбонила алюминия исчезает из спектра. При этом в районе линейных карбониллов палладия четко проявляются три полосы при 2148, 2117 и 2085 см⁻¹. В районе мостиковых карбониллов палладия широкая полоса преобразуется в узкую полосу при 1968 см⁻¹ с плечами около 1947 и 1916 см⁻¹. Увеличение температуры десорбции до 100°C приводит к появлению в районе линейных карбониллов лишь одной полосы при 2061 см⁻¹, исчезновению в районе мостиковых карбониллов полосы при 1968 см⁻¹ при том, что две другие полосы сохраняются в спектре. По литературным данным, собранным в обзорах [30, 31, 37], при адсорбции CO на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия, в спектре появляются полосы линейных карбониллов: при 2170–2145 см⁻¹ от Pd²⁺-CO; при 2135–2110 см⁻¹ от Pd⁺-CO и 2100–2050 см⁻¹

от Pd⁰-CO. DRIFT-CO спектр 0.3% Pd / γ -Al₂O₃(DMGO) демонстрирует присутствие небольшого количества катионов двух- и одновалентного палладия. Основная часть палладия находится в металлическом состоянии. Полоса при 1993 см⁻¹ характеризует мостиковый карбонил на металлическом палладии Pd⁰-CO-Pd⁰. Такое предположение основано на присутствии в спектре после десорбции при комнатной температуре полосы линейного карбонила при 2085 см⁻¹, которая при повышении температуры десорбции, т.е. при снятии диполь-дипольного взаимодействия между молекулами CO, адсорбированными на соседних атомах металлического палладия, преобразуется в полосу от синглтона при 2061 см⁻¹.

Исследования 0.3%Pd / γ -Al₂O₃(DMGO) методом сканирующей электронной микроскопии (SEM)

На микрофотографиях (рис. 5а и 5б), снятых в режиме SEM-BF, в светлом поле, видны отличающиеся от основной массы частицы оксида алюминия, более темные и диспергированные наночастицы палладия, размерами до 20 нм.

На рис. 6 представлены карты распределения элементов, полученные методом рентгеновского микроанализа (EDS-SEM). Показано, что в 0.3% Pd/ γ -Al₂O₃(DMGO) содержатся элементы: алюминий (рис. 6а), кислород (рис. 6б) и палладий (рис. 6в). По данным EDS содержание палладия составляет 0.3 мас. %.

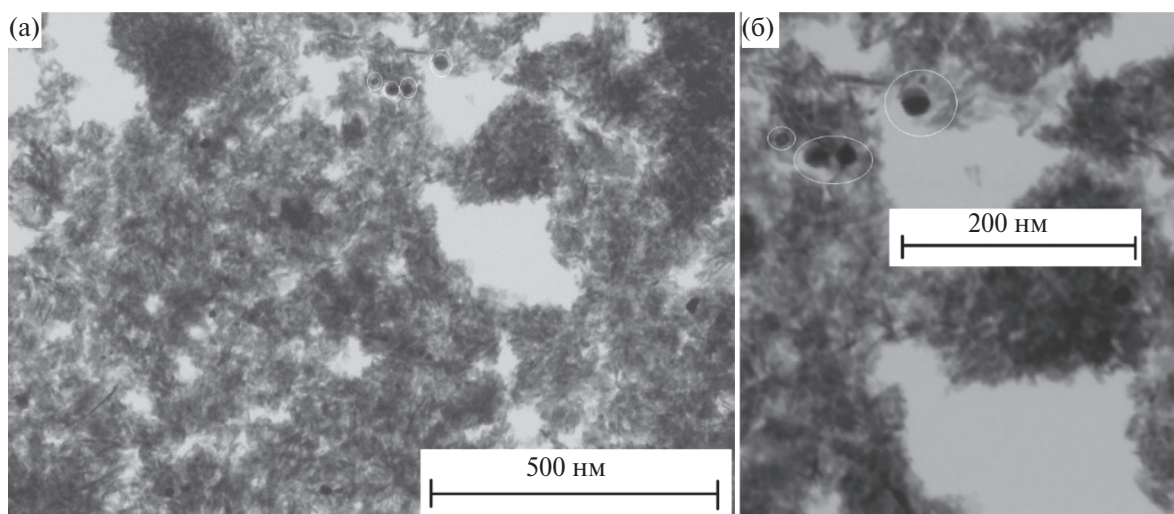


Рис. 5. Микрофотографии-SEM образца 0.3% Pd/γ-Al₂O₃(DMGO): *a* – обзорная и *б* – с большим увеличением. Белыми кругами на рис. 5а обведены наночастицы, на рис. 5б – они же при большем увеличении.

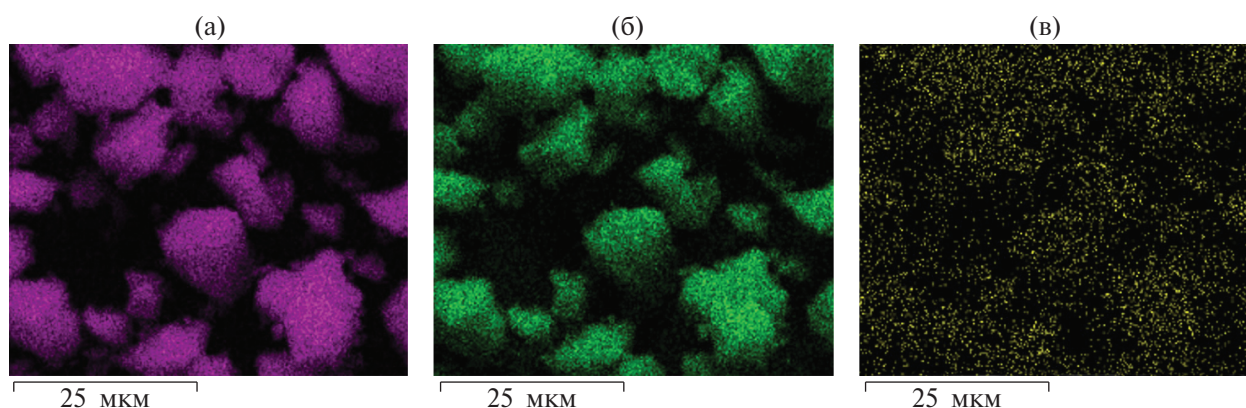


Рис. 6. Энергодисперсионные рентгеновские карты соответствующих элементов в катализаторе 0.3% Pd/γ-Al₂O₃(DMGO). *a* – Al, *б* – O, *в* – Pd.

Каталитическая активность образцов 0.3% Pd/γ-Al₂O₃(DMGO)

Каталитическая активность образцов 0.3% Pd/γ-Al₂O₃(DMGO) была изучена в реакции парциального окисления пропана молекулярным кислородом. Поскольку молекулярный кислород инертен в мягких условиях, мы вводили в систему водород в качестве совосстановителя для превращения кислорода в двухэлектронные окислители – пероксид водорода или его эквиваленты. Сульфат железа вводится в качестве сокатализатора, который в восстановленной форме взаимодействует с кислородом. Предполагаемая схема каталитического цикла представлена на рис. 7.

Распределение продуктов реакции окисления пропана от времени в присутствии катализатора 0.3% Pd / γ-Al₂O₃(DMGO) приведено на рис. 8.

Продукты реакции парциального окисления – изопропилацетат, *n*-пропилацетат, метилацетат и смесь пропаналя с ацетоном; из рисунка видно, что при окислении пропана кислородом в присутствии водорода основные продукты реакции – ацетон и пропаналь.

Катализатор 0.28% Pd/γ-Al₂O₃(PhCN), полученный через комплекс палладия с бензонитрилом

На рис. 9 приведены SEM-микрофотографии образца 0.28% Pd/γ-Al₂O₃(PhCN). Видны

игольчатые или стержнеобразные образования, местами слипшиеся, принадлежащие γ - Al_2O_3 . Существенного изменения морфологии катализаторов по данным SEM тоже не наблюдаем, т.к. носитель представлен большей частью в виде игл, которые располагаются отдельно, а иногда стопками. В образце 0.28% Pd/ γ - Al_2O_3 (PhCN) (см. рис. 8б) едва различимы округлые образования размерами 5–20 нм, вероятно принадлежащие наночастицам палладия.

По данным элементного картирования содержание элементов следующее, мас. %: палладий – 0.28, алюминий – 36.23, кислород – 63.44.

Изучение катализатора 0.28% Pd/ γ - Al_2O_3 (PhCN) методом DRIFTS

Катализатор 0.28% Pd / γ - Al_2O_3 (PhCN) исследован методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения. Цвет катализатора серый.

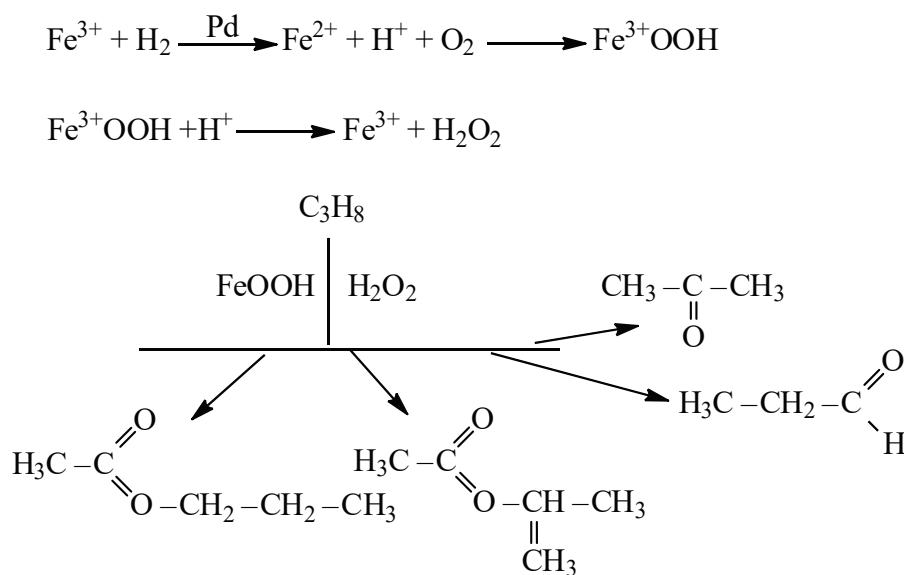


Рис. 7. Предполагаемая схема образования продуктов окисления пропана.

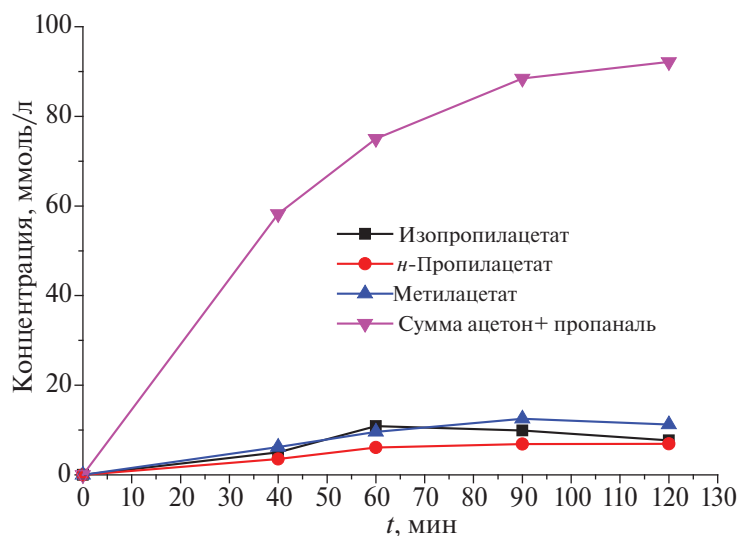


Рис. 8. Распределение продуктов реакции окисления пропана от времени в присутствии катализатора 0.3% Pd/ γ - Al_2O_3 (DMGO). Условия реакции: 0.01 г катализатора; $[\text{FeSO}_4] = 5 \times 10^{-2}$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \times 10^{-2}$ М, водная CH_3COOH 2.5 мл; $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 : 3.6$; $T = 60^\circ\text{C}$; начальное давление газов, МПа: $\text{C}_3\text{H}_8 = 0.68$, $\text{O}_2 = 0.4$, $\text{H}_2 = 0.88$.

На рис. 10 представлены спектры катализатора в диапазоне 4000–1000 см⁻¹, зарегистрированные до обработки в вакууме (as received), после вакуумирования при 300°C в течение 2 ч, адсорбции СО и десорбции СО при разных температурах. После всех обработок цвет катализатора не изменился.

На рис. 10 в спектре катализатора 0.28% Pd/γ-Al₂O₃(PhCN) видна интенсивная широкая полоса в районе 3750–2700 см⁻¹, в состав которой входят колебания О–Н-связи гидроксильных групп Al₂O₃ и прекурсора (комплекса PdCl₂(CNPh)₂) (валентные колебания С–Н-, С–С- и N–Н-связей). Кроме того, в спектре при-

сутствует полоса валентных колебаний двойной связи С=N (1642 см⁻¹) [35, 36]. Присутствие этих полос указывает на то, что прекурсор полностью не удаляется с поверхности образца в процессе прокаливания и восстановления. Обработка исходного образца в вакууме при 300°C приводит к удалению остатков прекурсора и растворителей с поверхности образца. При этом в спектре видны типичные для γ-Al₂O₃ полосы валентных колебаний ОН-групп при 3728, 3678 и 3587 см⁻¹ [31, 32, 37].

На рис. 11 представлены спектры DRIFT-СО, зарегистрированные в процессе адсорбции–десорбции СО.

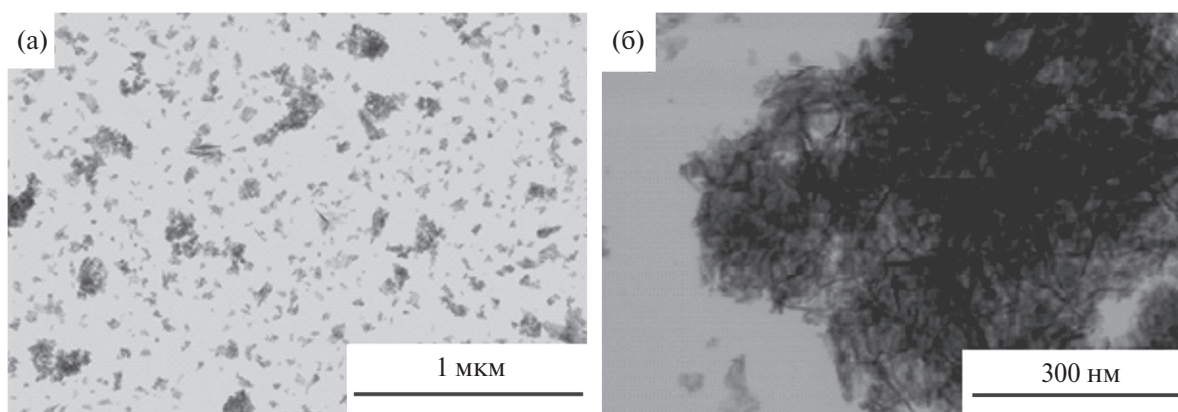


Рис. 9. SEM-микрофотографии катализатора 0.28% Pd/γ-Al₂O₃(PhCN): а – с разрешением 1 мкм, б – с разрешением 300 нм.

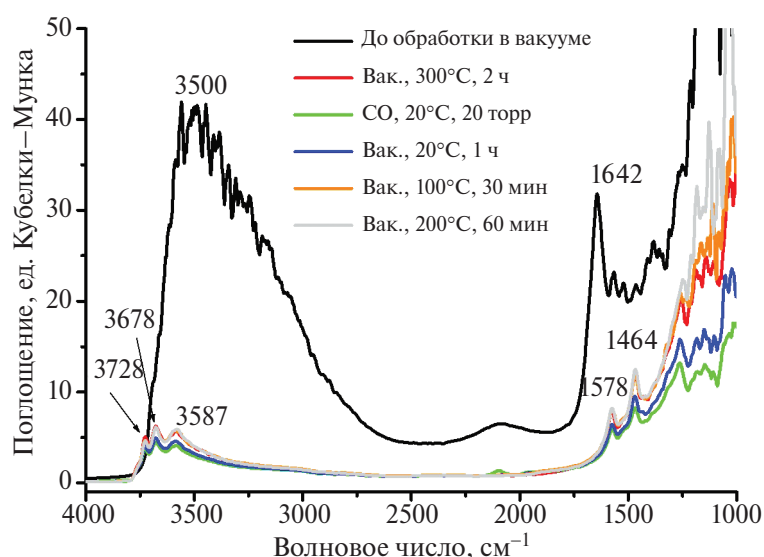


Рис. 10. Обзорные ИК-спектры диффузионного отражения (DRIFTS) катализатора 0.28% Pd/γ-Al₂O₃(PhCN).

Из рис. 11 видно, что при адсорбции CO при комнатной температуре в спектре катализатора 0.28% Pd/ γ -Al₂O₃(PhCN) присутствует полоса (2198 см⁻¹) валентных колебаний в молекулах CO, адсорбированных на катионах Al³⁺, которые всегда наблюдаются на катализаторах, нанесенных на оксид алюминия в районе 2242–2165 см⁻¹. В спектре присутствует также полоса при 2097 см⁻¹ и полоса с центром при 1969 см⁻¹. При десорбции при комнатной температуре полоса от карбонила алюминия как обычно исчезает из спектра. При этом, в районе линейных карбониллов палладия проявляется полоса при 2071 см⁻¹. В районе мостиковых форм адсорбции CO на палладии широкая полоса преобразуется в более узкую полосу при 1958 см⁻¹. Увеличение температуры десорбции до 100°C приводит к появлению в районе линейных карбониллов полосы при 2052 см⁻¹, исчезновению полосы в районе мостиковых карбониллов. По литературным данным, собранным в обзорах [31, 32, 38] адсорбция CO на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия, в спектре появляются полосы линейных карбониллов при 2170–2145 см⁻¹ Pd²⁺-CO; при 2135–2110 см⁻¹ от Pd⁺-CO и 2100–2050 см⁻¹ от Pd⁰-CO. DRIFT-CO спектр катализатора 0.28% Pd/ γ -Al₂O₃(PhCN) демонстрирует присутствие палладия в металлическом состоянии (полоса от карбонила Pd⁰-CO при 2097 см⁻¹) на поверхности оксида алюминия. Полоса с центром при 1969 см⁻¹ характеризует мостиковый карбонил на металлическом палладии Pd⁰-CO-Pd⁰. При ва-

куумировании при комнатной температуре и дальнейшем повышении температуры десорбции, т.е. при снятии диполь-дипольного взаимодействия между молекулами CO, адсорбированными на соседних атомах металлического палладия, полоса от линейного карбонила преобразуется в полосу от синглтона при 2071 см⁻¹ (25°C), при 2052 см⁻¹ (100°C) и при 2036 см⁻¹ (200°C). Данные DRIFTS-CO указывают на присутствующие на поверхности катализатора 0.28% Pd / γ -Al₂O₃(PhCN) металлических атомов палладия в основном хорошо диспергированных. Присутствие в спектрах малоинтенсивной полосы от мостиковой формы указывает на наличие на поверхности также небольшого количества более крупных металлических частиц палладия.

Парциальное окисление пропана кислородом в присутствии полученных катализаторов

В табл. 1 приведено сравнение концентраций продуктов окисления пропана в присутствии катализаторов, полученных через диметилглиоксиматный комплекс и через бензонитрильный комплекс палладия. Видно, что катализатор из диметилглиоксиматного комплекса в 1.3 раза активнее катализатора, полученного из бензонитрильного комплекса. Можно предположить, что диметилглиоксиматный комплекс палладия благодаря наличию функциональных групп OH-диметилглиоксима более равномерно располагается на γ -Al₂O₃.

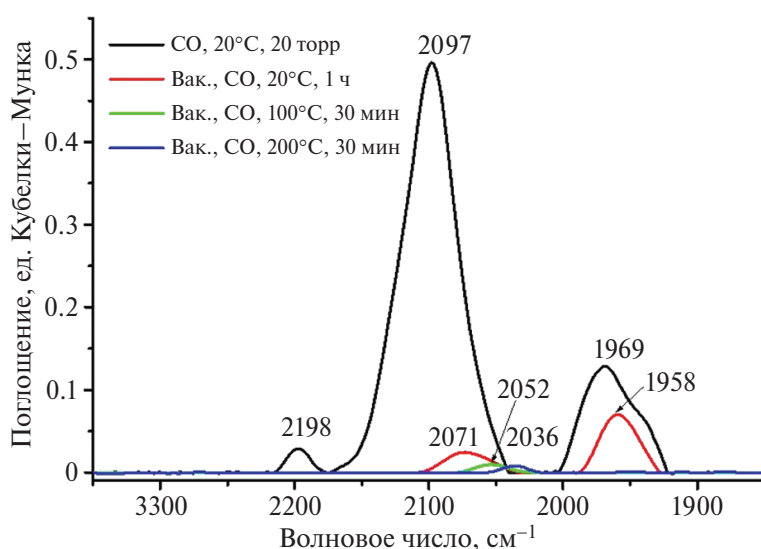


Рис. 11. ИК-спектры диффузионного отражения (DRIFT-CO-спектры) катализатора 0.28% Pd/ γ -Al₂O₃(PhCN).

Таблица 1. Окисление пропана в присутствии катализаторов: 0.28 Pd/ γ -Al₂O₃(DMGO) и Pd/ γ -Al₂O₃(PhCN). Условия: C₃H₈ = 0.68 МПа, O₂ = 0.4 МПа, H₂ = 0.88 МПа; 0.01 г катализатора; [FeSO₄] = 0.048М, [H₂SO₄] = 0.049М; V(CH₃COOH) : V(H₂O) = 3.5 : 1; T = 60°C, 2 ч

Катализатор	Выход продуктов реакции, %				ТОF, моль продуктов, г ат Pd ⁻¹ · ч ⁻¹
	<i>изо</i> -PrOAc	<i>н</i> -PrOAc	MeOAc	Сумма (ацетон+пропаналь)	
Pd / γ -Al ₂ O ₃ (DMGO)	10.7	6.11	9.46	73.73	443
Pd / γ -Al ₂ O ₃ (PhCN)	10.15	8.1	8.75	72.9	334.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами получены катализаторы, содержащие наночастицы палладия на поверхности γ -Al₂O₃. Катализатор Pd/ γ -Al₂O₃(DMGO) приготовлен через образование комплекса палладия с диметилглиоксимом непосредственно на поверхности γ -Al₂O₃, гидрогенолизом полученного комплекса и отмыванием выделившегося диметилглиоксима, восстановлением Pd в токе водорода. Катализатор Pd/ γ -Al₂O₃(PhCN) получен нанесением на γ -Al₂O₃ заранее синтезированного комплекса *бис*(бензонитрил)дихлорпалладия, с последующим восстановлением Pd в токе водорода.

Полученные катализаторы проявляют активность в парциальном окислении пропана молекулярным кислородом в присутствии водорода, причем Pd/ γ -Al₂O₃(DMGO) проявил большую активность, чем Pd/ γ -Al₂O₃(PhCN). Мы предполагаем, что это является следствием более упорядоченного расположения на поверхности γ -Al₂O₃ диметилглиоксиматного соединения из-за наличия функциональных OH-групп диметилглиоксима. В то же время, по данным DRIFTS-CO на поверхности катализатора 0.28% Pd/ γ -Al₂O₃(PhCN) расположены металлические атомы Pd преимущественно хорошо диспергированные. На поверхности также присутствует небольшое количество более крупных частиц Pd, что подтверждается наличием малоинтенсивной полосы от мостиковой формы карбониллов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа авторами (Чепайкин Е.Г., Мельникова Г.Н., Ковалев И.Д., Помогайло С.И.) выполнена в рамках государственного задания ИСМАН. Авторы (Ткаченко О.П. и Кустов Л.М.) выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (грант 075-15-2023-585).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чепайкин Евгений Григорьевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://doi.org/0000-0002-1631-021X>

Менчикова Галина Николаевна, н.с., ORCID: <https://doi.org/0000-0003-3128-0837>

Джусупкалиева Роза Ибраимовна, м.т.н., ORCID: <https://doi.org/0000-0001-8916-0008>

Ткаченко Ольга Петровна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://doi.org/0000-0002-2673-0453>

Кустов Леонид Модестович, д.х.н., г.н.с., проф. ORCID: <https://doi.org/0000-0003-2312-3583>

Ковалев Иван Дмитриевич, с.н.с., к.ф.-м.н., ORCID: <https://doi.org/0000-0003-4710-837X>

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., с.н.с. ORCID: <https://doi.org/0000-0001-8200-0706>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.E., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A.* Homogeneous functionalization of methane // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 13. P. 8521–8573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739>

2. *Чепайкин Е.Г.* Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах // Успехи химии 2011. Т. 80. № 4. С. 384–416. EDN: NEBQСХ [*Chepaikin E.G.* Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 4. P. 363–396. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2011v080n04AB-EN004131>]
3. *Chepaikin E.G.* Activation and Oxidative Functionalization of Alkanes with Noble-Metal Catalysts: Molecular Mechanisms. Ch. 2. // Alkane Functionalization. Eds: A.J.L. Pombeiro, M.F.C. Guedes da Silva. Wiley, 2019. P. 17–46.
4. *Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И.* Окисление пропана: влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 540–546. EDN: CDQBYW. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040092> [*Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I.* Oxidation of propane: influence of the nature of catalyst, cocatalyst, and coreductant // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 7. P. 781–786. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070094>]
5. Zaera F. Designing sites in heterogeneous catalysis: are we reaching selectivities competitive with those of homogeneous catalysts? // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 9. P. 8594–8797. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00905>.
6. *Беренблюм А.С., Данышевский В.Я., Кацман Е.А.* От палладиевых кластеров в растворах к нанокатализаторам на носителях для получения углеводородов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 411–417. EDN: OIOKHO. <https://doi.org/10.1134/S0453881119040014> [*Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Y., Katsman E.A.* From Palladium Clusters in Solutions to Supported Nanocatalysts for Hydrocarbon Synthesis. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 381–387. <https://doi.org/10.1134/S0023158419040013>]
7. *Матвеева В.Г., Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Сидоров А.И., Долуда В.Ю., Гавриленко А.В., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Григорьев М.В., Сульман Э.М.* Наноразмерные Pt-, Ru-, Pd-содержащие катализаторы для органического синтеза и решения проблем экологии // Катализ в промышленности. 2023. № 3. С. 51–63. EDN: NWYODN [*Matveeva V.G., Valetski P.M., Sulman M.G., Bronshtein L.M., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Gavrilenko A.V., Nikoshvili L.Zh., Bykov A.V., Grigoriev M.V., Sulman E.M.* Nanosized Pt-, Ru-, and Pd-containing catalysts for organic synthesis and solution of environmental issues. // Catalysis in Industry. 2011. V. 3. № 3. С. 260–270. <https://doi.org/10.1134/S2070050411030068>]
8. *Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Казаков А.В., Машковский И.С., Бухтияров А.В., Zubavichus Ya.V., Stakheev A.Yu.* Формирование изолированных моноатомных центров Pd₁ на поверхности биметаллических Pd–Ag/Al₂O₃-катализаторов // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 676–686. EDN: PBUUQA. <https://doi.org/10.31857/S045388112005010X> [*Rassolov A.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Smirnova N.S., Kazakov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Zubavichus Ya.V., Stakheev A.Yu.* Formation of isolated single-atom Pd₁ sites on the surface of Pd–Ag/Al₂O₃ bimetallic catalysts // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 5. P. 758–767. <https://doi.org/10.1134/S0023158420050080>]
9. *Устюгов А.В., Коряпаев В.В., Обейда З.З., Путин А.Ю., Шварц А.Л., Брук Л.Г.* Сравнение активности Pd(0) и Pd(I) в низкотемпературном окислении монооксида углерода на катализаторе Pd / γ-Al₂O₃ // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 258–266. EDN: OJHWOD <https://doi.org/10.31857/S0453881122020137> [*Ustyugov, A.V., Korypaeva, V.V., Obeidat, Z.Z., Putin A.Y., Shvarts A.L., Bruk L.G.* Comparison of the activities of Pd(0) and Pd(I) in low-temperature oxidation of carbon monoxide on the Pd / γ-Al₂O₃ catalyst // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 2. P. 226–233. <https://doi.org/10.1134/S0023158422020112>]
10. *Murata K., Eleeda E., Ohyama J., Yamamoto Y., Arai S., Satsuma A.* Identification of active sites in CO oxidation over a Pd / Al₂O₃ catalyst // Phys. Chem Chem Phys. 2019. V. 21. Is. 33. P. 18128–18137. <https://doi.org/10.1039/c9cp03943k>
11. *Bruk L., Titov D., Ustyugov A., Zubavichus Y., Chernikova V., Tkachenko O., Kustov L., Murzin V., Oshani-na I., Temkin O.* The mechanism of low-temperature oxidation of carbon monoxide by Oxygen over the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ nanocatalyst. // Nanomaterials. 2018 V. 8. Is. 4. P. 217. <https://doi.org/10.3390/nano8040217>
12. *Chetyrin I.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov V.I.* In situ XPS and MS study of methane oxidation on the Pd–Pt/Al₂O₃ catalysts // Topics in Catalysis. 2020. V. 63. Is. 1–2. P. 66–74. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01217-7>
13. *Peng S., Ma Z., Ma J., Wang H., Chen J., Wei H., Li Y., Ao Z., Wang B.* Influence of carrier effect on Pd / Al₂O₃ for methane complete catalytic oxidation // Front Chem. Sec. Catalytic Reactions and Chemistry. 2022. V. 10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.978698>
14. *Wei Shi, Guangyan Xu, Xuewang Han, Yingjie Wang, Zhi Liu, Sen Xue, Nannan Sun, Xiaoyan Shi, Yunbo*

- Yu, Hong He.* Nano-sized alumina supported palladium catalysts for methane combustion with excellent thermal stability // *J Environ Sci (China)*. 2023. April. P. 333–347.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.030>
15. *Ломоносов В.А., Панасюгин А.С., Сморгыо О.Л., Микуцкий В.А., Ромашко А.Н., Тихов С.Ф., Садыков В.А.* Катализаторы Pd / γ -Al₂O₃ на ячеистых носителях для нейтрализации паров ЛОС // *Катализ в промышленности*. 2010. № 6. С. 55–61. EDN: MWLFQD [*Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutsky V.A., Romashko A.N., Tikhov S.F., Sadykov V.A.* Pd / γ -Al₂O₃ catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization // *Catal. Ind.* 2010. V. 2. P. 387–392.
<https://doi.org/10.1134/S2070050410040148>
 16. *He J., Zheng F., Zhou Y., Li X., Wang Y., Xiao J., Li Y., Chen D., Lu J.* Catalytic oxidation of VOCs over 3D@2D Pd / CoMn₂O₄ nanosheets supported on hollow Al₂O₃ microspheres. // *J Colloid Interface Sci.* 2022. May. V. 613. P. 155–167.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.023>
 17. *Тимофеев К.Л., Мориллов Д.П., Харламова Т.С.* Окисление 5-гидроксиметилфурфура на нанесенных палладиевых катализаторах // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 4. С. 437–446. EDN: RSFDKW.
<https://doi.org/10.31857/S0453881123040147>
 [Timofeev K.L., Morilov D.P., Kharlamova T.S. Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over Supported Palladium-Containing Catalysts // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. №. 4. P. 439–448.
<https://doi.org/10.1134/S0023158423040134>
 18. *Jiang M., Wu Q., Yan J., Pan J., Dai Q., Zhan W.* Si-doped Al₂O₃ nanosheet supported Pd for catalytic combustion of propane: effects of Si doping on morphology, thermal stability, and water resistance. // *Environ Sci Pollut Res.* 2021 28(40). P. 56480–56490.
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-14646-3>
 19. *Иванова А.С.* Оксид алюминия и системы на его основе: свойства и применение // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 4. С. 446–460. EDN: OZLEAP [*Ivanova A.S.* Aluminium oxide and systems based on it6 properties and applications // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. № 4. P. 425–439.
<https://doi.org/10.1134/S0023158412040039>
 20. *Николаев А.В., Чистяков П.А., Чистякова Д.И., Эзжеленко Е.Ю., Либерман Т.В., Конькова Т.В., Цодиков М.В.* Влияние носителя на формирование и активность золотосодержащих катализаторов конверсии этанола в бутанол // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 504–519. EDN: MLODVG.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121040067>
 [Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Liberman E.Y., Konkova T.V., Tsodikov M.V. Effects of support on the formation and activity of gold catalysts for ethanol conversion to butanol // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 7. P. 748–761.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121050145>
 21. *Бельская О.Б., Низовский А.И., Гуляева Т.И., Бухтияров В.И.* Оксид алюминия, полученный с использованием активированного алюминия, как носитель платиновых катализаторов // *Журн. прикладной химии*. 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1602–1609.
<https://doi.org/10.1134/S0044461818110105>
 [Belskaya O.B., Nizovskii A.I., Gulyaeva T.I., Bukhtiyarov V.I. Aluminum oxide produced with the use of activated aluminum as support for platinum catalysts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 11. P. 1814–1820.
<https://doi.org/10.1134/s1070427218110113>
 22. *Kustov A.L., Aymaletdinov T.R., Shesterkina A.A., Kalmykov K.B., Pribytkov P.V., Mishin I.V., Dunaev S.F., Kustov L.M.* Methane dry reforming: influence of the SiO₂ and Al₂O₃ supports on the catalytic properties of Ni catalysts // *Mendeleev Communications*. 2024. V. 34. № 2. P. 221–223.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.02.020>
 23. *Ma M., Yang R., He C., Jiang Z., Shi J.W., Albilali R., Fayaz K., Liu B.* Pd-based catalysts promoted by hierarchical porous Al₂O₃ and ZnO microsphere supports/coatings for ethyl acetate highly active and stable destruction. // *J. Hazard Mater.* 2021. V. 401. ID 123281.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123281>
 24. *Velinova R., Todorova S., Kovacheva D., Kolev H., Karakirova Y., Markov P., Tumbalova K., Ivanov G., Naydenov A.* Effect of TiO₂ on Pd / La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃ systems during catalytic oxidation of methane in the presence of H₂O and SO₂ // *Materials*. 2023. V. 16. Is. 20. ID 6784.
<https://doi.org/10.3390/ma16206784>
 25. *Feng Y., Schaefer A., Hellman A., Di M., Härelind H., Bauer M., Carlsson P.A.* Synthesis and Characterization of Catalytically Active Au Core–Pd Shell Nanoparticles Supported on Alumina. *Langmuir*. 2022 Oct 25;38(42):12859–12870.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01834>
 26. *He J., Zheng F., Zhou Y., Li X., Wang Y., Xiao J., Li Y., Chen D., Lu J.* Catalytic oxidation of VOCs over 3D@2D Pd / CoMn₂O₄ nanosheets supported on hollow Al₂O₃ microspheres. // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 613. P. 155–167.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.023>
 27. *Sandu M.P., Kovtunov M.A., Baturin V.S., Oganov A.R., Kurzina I.A.* Influence of the Pd:Bi ratio on Pd-Bi/Al₂O₃ catalysts: structure, surface and activity

- in glucose oxidation // *Phys Chem Chem Phys*. 2021. 23(27). P. 14889–14897.
<https://doi.org/10.1039/d1cp01305j>
28. *Машковский И.С., Марков П.В., Рассолов А.В., Патиль Е.Д., Стахеев А.Ю.* Развитие методологии single-atom catalyst в современном катализе // *Успехи химии*. 2023. V. 92. № 8. RCR5087. EDN: IFQAAA.
<https://doi.org/10.59761/RCR5087>
29. *Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И., Ткаченко О.П., Кустов Л.М.* Парциальное окисление пропана: катализаторы с изолированными атомами палладия на γ - Al_2O_3 // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 2. С. 262–267. EDN: HLAAZQ.
<https://doi.org/10.31857/S0028242123020107>.
[*Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I., Tkachenko O.P., Kustov L.M.* Partial oxidation of propane: single-site Pd / γ - Al_2O_3 catalysts // *Pet. Chem*. 2023. V. 63. № 4. P. 463–467.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123030167j>]
30. *Anderson G. K., Lin M., Sen A., Gretz E.* Bis (Benzonitrile)Dichloro Complexes of Palladium and Platinum // *Inorg. Synth*. 1990. V. 28. P. 60–63.
<https://doi.org/10.1002/9780470132593.ch13>
31. *Davydov A.A.* *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces* Wiley: Interscience Publ. 2003. 466p.
32. *Hadjivanov K.I., Vayssilov G.N.* Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule // *Adv. Catal*. 2002. V. 47. P. 307–511.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47008-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47008-3)
33. *Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П.* Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 7. P. 648–685. EDN: QZMLBT. [*Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.* Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy // *Russ. Chem. Rev*. 2013. V. 82. P. 648–685.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004413j>]
34. *Кашин А.С., Анаников В.П.* Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и исследование методом сканирующей электронной микроскопии // *Изв. АН Сер. Хим.* 2011. № 12. С. 2551–2556. [*Kashin A.S., Ananikov V.P.* A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed*. 2011. V. 60. P. 2602–2607.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0399-xj>]
35. *Наканиси К.* *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир, 1965. С. 79.
36. *Coates J.* Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers R.A. (Ed.). John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000. P. 10881–10882.
37. *Hadjivanov K.I.* Chapter Two – Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy // *Adv. Catal*. 2014. V. 57. P. 99–318.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3>
38. *Sheppard N., Nguyen T.* The vibrational spectra of carbon monoxide chemisorbed on the surfaces of metal catalysts: a suggested scheme of interpretation // *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*. V. 5. (Eds: R.E. Hester, R.J.H. Clark). London: Heyden and Son, 1978. P. 67–148.