

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 4, 2024

К 90-летию юбилею института нефтехимического синтеза имени А. В.Топчиева РАН	281
Технологии получения низкоуглеродных авиационных топлив из биосырья и CO ₂ (обзор) <i>М. В. Магомедова, Е. Г. Галанова, А. А. Порсин, В. А. Лаврентьев, В. О. Самойлов, А. Л. Максимов</i>	284
Функциональные присадки к смазочным материалам: опыт и компетенции ИНХС РАН (обзор) <i>А. С. Лядов, А. А. Кочубеев, Е. Г. Бордубанова, Э. Ю. Оганесова, О. П. Паренаго</i>	304
Основные свойства, способы получения и направления применения пористых керамических материалов <i>А. С. Федотов, Д. Ю. Грачев, Р. Д. Капустин</i>	317
Кобальт-самариевые катализаторы углекислотной конверсии метана: зависимость показателей процесса от содержания кобальта <i>А. Г. Дедов, А. С. Локтев, М. А. Быков, А. А. Садовников, К. А. Чередниченко, Г. А. Шандрюк</i>	361
Влияние условий формирования композитного катализатора на основе железа и термолизованного поливинилового спирта на селективность образования изопарафинов и олефинов в условиях синтеза Фишера–Тропша <i>М. И. Иванцов, О. С. Дементьева, М. В. Куликова</i>	373
Жидкофазное и газофазное окислительное карбонилирование метана в уксусную кислоту на родиевых катализаторах <i>Н. В. Колесниченко, К. Б. Голубев, Т. И. Батова, А. Н. Сташенко</i>	384
Количественное определение фенольных антиокислительных присадок в моторных топливах методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием <i>Н. Ю. Половков, Н. В. Давидовский, С. Л. Зенина, М. У. Султанова, Р. С. Борисов</i>	399

К 90-ЛЕТНЕМУ ЮБИЛЕЮ ИНСТИТУТА НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМЕНИ А. В. ТОПЧИЕВА РАН



История Федерального государственного бюджетного учреждения науки ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук начинается с 1934 г. В создании и развитии Института активное участие принимали выдающиеся российские ученые—академики Николай Дмитриевич Зелинский, Сергей Семенович Наметкин, Иван Михайлович Губкин. С первых лет существования Института усилия ученых были направлены на изучение состава нефтей различных месторождений, создание оптимальных технологий их переработки с высоким выходом продуктов топливного назначения. Под руководством Н.Д. Зелинского и С.С. Наметкина в стенах Института получило развитие новое направление химической науки — нефтехимия.

Учеными Института разработаны методы превращения нефтяного сырья в высококачественные топлива для автомобильного и авиационного транспорта, смазочные масла и присадки, продукты для органического синтеза, включая

олефины — сырье для получения важных продуктов для техники, в том числе базовых полимерных материалов. Большое внимание уделялось разработке технологий крекинга нефтяного сырья — основного процесса нефтепереработки, позволяющего повысить глубину конверсии сырья и существенно увеличить выход продуктов топливного назначения. Так, в конце 30-х — начале 40-х гг. прошлого столетия учеными Института был разработан и внедрен оригинальный процесс парофазного окислительного крекинга для получения авиабензинов. В годы Великой Отечественной войны деятельность Института была нацелена на выполнение конкретных заданий по обороне страны. Под руководством директора Института академика С.С. Наметкина, входившего в состав технического совета Управления снабжения горючим Красной Армии, были выполнены исследования по расшифровке состава трофейных смазочных масел и в кратчайшие сроки разработана и внедрена технология производства их аналогов и пакетов присадок к ним. При создании этих продуктов

учитывалась и их эксплуатация при низких температурах в зимний период. Большое оборонное значение имела и разработанная в Институте в кратчайшие сроки технология крекинга высокосернистых нефтей Урала.

Значительный вклад в развитие экономики и укрепление оборонного потенциала страны внесли и дальнейшие работы Института. В 60–80-е гг. была разработана и реализована в промышленности технология получения из нефтяного сырья вторичных спиртов – важного полупродукта органического синтеза, разработаны опытные технологии переработки синтез-газа, в том числе в нефтехимическую продукцию – высшие спирты и амины. Существенное значение имели работы Института в области плазмохимии: была создана технология получения ацетилена в водородной плазме, реализованная на производствах в г. Буденновске и в Республике Узбекистан. С использованием оригинальных катализаторов разработана и внедрена первая в СССР технология получения полипропилена, широко используемого в строительстве и технике (работа отмечена Ленинской премией 1962 г.).

Разработаны и внедрены:

– технология производства высококачественного полибутадиена – материала для шинной промышленности (работа отмечена Ленинской премией 1984 г.);

– технология производства четвертичного полиамина, широко используемого в целлюлозно-бумажной, горнорудной, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а также для очистки сточных вод (Госпремия РСФСР 1991 г.);

– мембранные материалы и процессы для газоразделения и водоочистки, причем в качестве основного мембранного материала был использован впервые синтезированный в Институте поли(винилтриметилсилан) (Премия Правительства РФ 1995 г.);

– способы формирования новых высокопрочных и жаростойких волокон из гетероароматических полимеров различной природы, позволившие создать основу нового технологического цикла для специальной техники. Большим достижением ученых Института явилась разработка оригинального экологически безопасного спо-

соба растворения целлюлозы с использованием 4-метилморфолин-4-оксида путем твердофазной активизации компонентов, получившего широкое распространение. Для маркировки продукции, полученной по этой технологии, в Роспатенте зарегистрирован товарный знак ОРЦЕЛ®, ORCEL®. В ИНХС РАН разработан также новый механотропный способ формирования волокон из растворов полиакрилонитрила, позволяющий избавиться от каскада осадительных ванн. Распад струй прядильного раствора на фазы происходит в результате их интенсивного растяжения, что является новым словом в технологии формирования волокон из растворов полимеров.

Научная деятельность ИНХС РАН сегодня направлена как на глубокие фундаментальные исследования, так и на решение важных в практическом отношении задач по созданию высокоэффективных технологий переработки природного сырья и созданию новых материалов. Успешная работа коллектива Института способствует развитию экономики, особенно топливно-энергетического комплекса, и укреплению обороноспособности страны. Созданы полимерные материалы и изделия для медицины (хирургия, офтальмология, повязки на раны и ожоги) (Госпремия РФ 2002 г.), предложены оригинальные высокоактивные каталитические системы и с их использованием разработана и внедрена технология получения высокоэффективных полимерных противотурбулентных присадок для транспортировки нефтепродуктов, обеспечившая высокий уровень импортонезависимости компании ПАО „Транснефть“ в этой области.

Разработана и прошла пилотные испытания оригинальная технология получения гидрат-целлюлозных волокон из растительного сырья (мискантус). Волокна являются прекурсорами при получении углеродных волокон для теплоизоляционных материалов.

Разработана и внедрена технология получения высокоплотных спецтоплив для авиационной и ракетной техники (Премия Правительства РФ 2012 г.).

Созданы уникальные гетерогенные экологически безопасные наноструктурированные катализаторы алкилирования, заменившие традиционно используемые серную и фтористоводородную кислоты. С использованием этих катализаторов завершается разработка первой

в стране высокоэффективной технологии гетерогенного алкилирования изобутана бутиленами с получением высокооктановой бензиновой фракции (ОЧ – 100).

Разработана и внедрена единственная за последние 25 лет в России крупнотоннажная отечественная технология в нефтехимии – технология производства этилбензола с использованием процессов гетерогенного алкилирования бензола этиленом, а также трансалкилирования, которая обеспечивает 25% российского производства стирола.

Созданы уникальные наноразмерные катализаторы, с использованием которых разработана и внедрена высокоэффективная технология

гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков, а также их смесей с биосырьем или техногенными отходами (полимеры) с высоким выходом топливных продуктов. Эта инновационная технология позволяет существенно повысить глубину переработки нефти (до ~90% по сравнению с традиционной сегодня 75%) и значительно увеличить производство топлив.

ИНХС РАН выполняет большое число работ для предприятий реального сектора экономики, таких как ПАО „Газпром“, ПАО „Сибур“, ПАО „Газпромнефть“, ПАО „Лукойл“, ПАО „Татнефть“, ГК „Росатом“ и др., а внедрение разработанных Институтом технологий вносит вклад как в развитие экономики соответствующих регионов, так и всей страны.

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДНЫХ АВИАЦИОННЫХ ТОПЛИВ ИЗ БИОСЫРЬЯ И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА (ОБЗОР)

© 2024 г. М. В. Магомедова^{1, 2,*}, Е. Г. Галанова¹, А. А. Порсин¹,
В. А. Лаврентьев¹, В. О. Самойлов¹, А. Л. Максимов¹

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

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА), Москва, 119454 Россия

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

Поступила в редакцию 14 октября 2024 г.

После доработки 18 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

Обобщена информация о технологиях получения экологически безопасного авиационного топлива из биосырья и CO₂. Представлены основные маршруты переработки биосырья различного происхождения и информация об уровне технологического развития соответствующих технологий. Подчеркивается, что наиболее высоким уровнем развития характеризуются технологии переработки триглицеридов жирных кислот, выделяемых из масложирового сырья. Представлены также ключевые особенности предлагаемых схемных решений для переработки CO₂ в авиационные топлива. Показано, что наиболее энергозатратной является стадия выделения CO₂ из воздуха. Приведены сведения об экологических и экономических аспектах отдельных технологий. На основе опубликованных данных определены наиболее затратные стадии процессов: для биотехнологий основные капитальные затраты связаны с первой стадией конверсии биосырья, а для технологий получения авиатоплив из CO₂ – с получением водорода.

Ключевые слова: экологически безопасные авиационные топлива, низкоуглеродные авиационные топлива, технологии получения авиационного топлива из биосырья и CO₂, биотоплива, SAF, Aviation Biofuel, Renewable jet Fuel, E-fuels, Power-to-liquid технологии

DOI: 10.31857/S0028242124040014, EDN: MVUKQU

Направление создания технологий конверсии биосырья и CO₂ в низкоуглеродные экологически безопасные авиационные топлива является мировым мейнстримом. Низкоуглеродные экологически безопасные авиационные топлива (в англоязычной литературе – Sustainable Aviation Fuels, SAF) получают из сырья органического или неорганического происхождения и используют в качестве компонента авиатоплива. Они имеют низкий углеродный след: согласно Европейскому соглашению, определяющему рамки для использования устойчивых видов топлива в гражданской авиации (Refuel EU), выбросы углерода

у этих топлив на 70% ниже, чем у традиционных ископаемых топлив, – 94 г (CO₂-экв)/МДж. Такие топлива получают с применением рациональных и природосберегающих технологий. Синонимом аббревиатуры SAF является термин RJF – Renewable Jet Fuel, что означает „возобновляемое авиационное топливо“. Для топлив, получаемых из CO₂, используют также термин Renewable Fuels of Non-biological Origin (RFNBO), для топлив, получаемых из биосырья – Aviation Biofuel. Согласно директиве Европейского Союза, биотоплива не могут быть произведены из пальмового и кукурузного масел или пищевого сырья¹.

¹ [EU lawmakers stop controversial biofuels from fuelling planes // Available from: <https://www.transportenvironment.org/articles/eu-lawmakers-stop-controversial-biofuels-from-fuelling-planes>]

Развитие отрасли получения экологически безопасных топлив связано прежде всего с развитием направления декарбонизации, которое включает в себя разработку мероприятий и реализацию мер по снижению углеродного следа авиационной отрасли и воздействия выбросов CO_2 на изменение климата. Программы по регулированию использования биотоплив в транспортном секторе приняты в ряде стран, например в США – Renewable Fuel Standard (RFS)², в Европейском Союзе – Renewable Energy Directive (RED)³, в Индии – National Policy on Biofuels (NPB)⁴. В Российской Федерации в 2021 г. утверждена „Стратегия социально-экономического развития РФ с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 г.“⁵. Согласно данным Международного энергетического агентства в сценарии устойчивого развития, к 2050 г. мировой спрос на авиационное топливо составит около 460 млн т/год; при этом доля синтетических углеводородов составит 15%, а биотоплив достигнет 33%⁶ (рис. 1).

Технологии получения экологически безопасного авиационного топлива в зависимости от типа сырья и применяемых подходов могут быть разделены на три группы. Прежде всего это технологии получения топлива из биосырья (Biofuels – биотоплива), где сырьем является биомасса (сахарная, крахмальная, древесная, травяная, биоотходы) и жиры (растительные масла, талловое масло, масложировые отходы). Вторая группа – RFNBO – технологии получения топлив с использованием электрической энергии (E-fuels, Power-to-Liquid технологии), где углеродсодержащим сырьем является CO_2 . Третья группа – технологии получения топлива в термохимических реакциях с использованием солнечной энергии (Solar Aviation Fuels); они предполагают использование тепла, генерируемого за счет солнечного излучения, для производства топлив, например из синтез-газа, полученного из CO_2 и воды методом высокотемпературного электролиза. Последний подход получения топлив требует отдельного рассмотрения и останется за пределами данной работы.

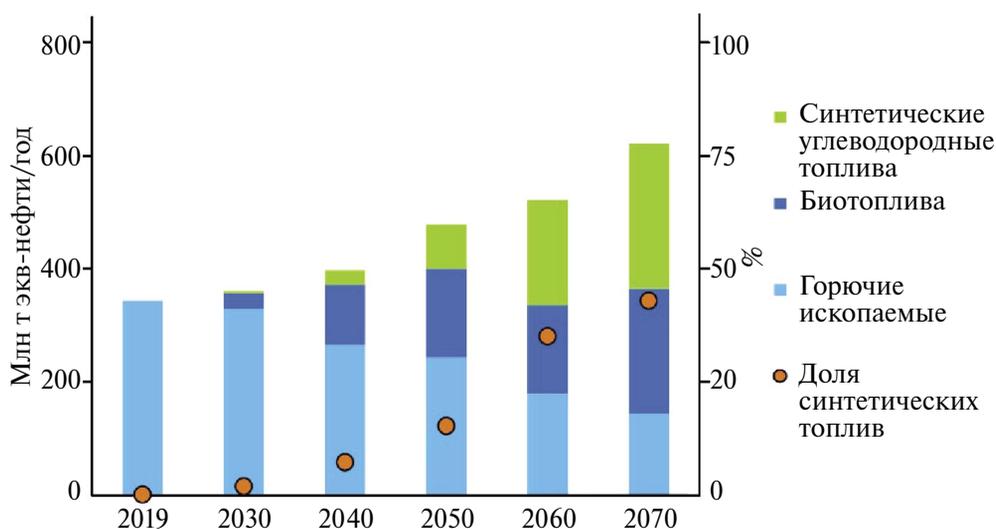


Рис. 1. Прогноз мирового спроса на авиационное топливо.

² [Environmental Protection Agency. Renewable Fuel Standard Program // Available from: <https://www.epa.gov/renewable-fuel-standard-program/overview-renewable-fuel-standard>]

³ [European Commission. Renewable energy directive // Available from: https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive-targets-and-rules/renewable-energy-directive_en]

⁴ [DAILY UPDATES. National Policy on Biofuels // Available from: <https://www.drishtias.com/daily-updates/daily-news-analysis/national-policy-on-biofuels#:~:text=The National Policy on Biofuels%2C 2018%2C allows production of ethanol, the National Bio-fuel Coordination Committee>]

⁵ [Правительство Российской Федерации. Стратегия социально-экономического развития РФ с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 г. С. 35]

⁶ [CCUS in the transition to net-zero emissions // Available from: <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions/ccus-in-the-transition-to-net-zero-emissions#abstract>]

Цель настоящего обзора — ознакомление читателя с современным состоянием отрасли и уровнем развития технологий получения авиационного топлива из биосырья и CO_2 . Поскольку направление синтеза низкоуглеродных экологически безопасных авиатоплив активно развивается прежде всего за рубежом (в странах Европейского союза и США) и к настоящему времени уже сформирована определенная терминология, то в тексте используются названия технологий и принятые обозначения на английском языке.

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АВИАТОПЛИВА ИЗ БИОСЫРЬЯ

Сырье и классификация процессов

В качестве сырья для получения биотоплив, в том числе авиационных топлив, могут быть использованы растительные жиры (триглицериды жирных кислот рапсового масла, рыжикового масла, масла соевых бобов, а также растительное отработанное масло), сахара и сахарная биомасса (сахарный тростник, сахарная свекла, кукурузные злаки), лигноцеллюлозная биомасса (сельскохозяйственные отходы, отходы лесной промышленности, китайский тростник, тополь, просо) [1].

Технологии получения топлив из биосырья могут быть основаны на процессе гидрирования (гидродеоксигинации) триглицеридов жирных кислот и их эфиров — Hydroprocessed Ethers and Fat Acids (HEFA); на процессе газификации биомассы с получением синтез-газа и его дальнейшей конверсии в углеводороды по методу Фишера—Тропша (Fischer—Tropsch, FT); на процессе ферментации сахарной биомассы с получением фарнезенов с последующим их гидрированием в алканы — Direct Sugars to Hydrocarbons (DSHC); на процессе ферментации биомассы с получением спиртов и последующей их конверсией в низшие олефины и жидкие углеводороды — Alcohol to Jet (ATJ); на процессе пиролиза с получением био-нефти и ее разделением методом ректификации — Hydrotreated Depolymerized Cellulosic Jet (HDCJ). Для некоторых видов сырья, например лигноцеллюлозы (ЛЦ), возможно несколько вариантов переработки с получением продуктов различного состава. Общая схема переработки биомассы различного происхождения представлена на рис. 2.

Физические свойства авиатоплив

Авиационное топливо, получаемое из биосырья, по своему углеводородному составу зна-

чительно отличается от топлива, полученного из нефти. Например, авиакеросин марки Jet A-1 содержит преимущественно углеводороды C_9 – C_{14} , с максимальным содержанием углеводородов C_{11} и C_{12} на уровне 25–27 мас.%. Топливная фракция, полученная при гидропереработке масла рыжика *Camelina* (HEFA Cam) представляет собой широкую фракцию углеводородов C_8 – C_{17} , для которой характерно достаточно равномерное распределение компонентов — 7–12 мас.%; наибольшее содержание в данной фракции составляют углеводороды C_{16} — 15 мас.% (рис. 3) [2].

Углеводородный состав авиатоплив определяет его физические и эксплуатационные характеристики. Присутствие в топливе цикло- и изоалканов отвечает за низкотемпературные свойства топлива и его плотность, ароматических соединений — за смазывающие характеристики топлива и нормативное набухание полимерных уплотнений в топливной системе, олефиновых соединений — за термоокислительную стабильность при эксплуатации и хранении [3].

Авиационное топливо, полученное из нефти, например топливо марки Jet A-1, характеризуется наличием четырех групп углеводородов: *n*-алканов (28–30 мас.%), изоалканов (38–40 мас.%), циклоалканов (около 15 мас.%) и ароматических соединений (13–15 мас.%). Авиационные топлива, полученные из биосырья, с использованием технологий синтеза Фишера—Тропша, конверсии спиртов или гидрирования триглицеридов жирных кислот и их эфиров, состоят из алканов нормального и изо-строения (10–20 и 80–90 мас.% соответственно); содержание циклоалканов и алкеновых углеводородов составляет менее 1.0 мас.%. Топливная фракция, полученная в процессе ферментации сахаров с последующим гидрированием, представляет собой фарнезан (96–98 мас.%) — изоалкан с брутто формулой $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, и содержит небольшие количества нафенов (1–1.5 мас.%) и олефинов (до 0.5 мас.%). Авиатопливо, полученное пиролизом лигноцеллюлозного сырья, не содержит в своем составе алканы, а состоит в основном из ароматических (60 мас.%) и нафеновых (35 мас.%) соединений; при этом содержание алкеновых углеводородов составляет около 4 мас.% [4]. Таким образом, углеводородный состав авиатоплив, полученный в процессах переработки биосырья, значительно отличается от углеводородного состава нефтяного авиакеросина, и его характеристики (плотность, золь-

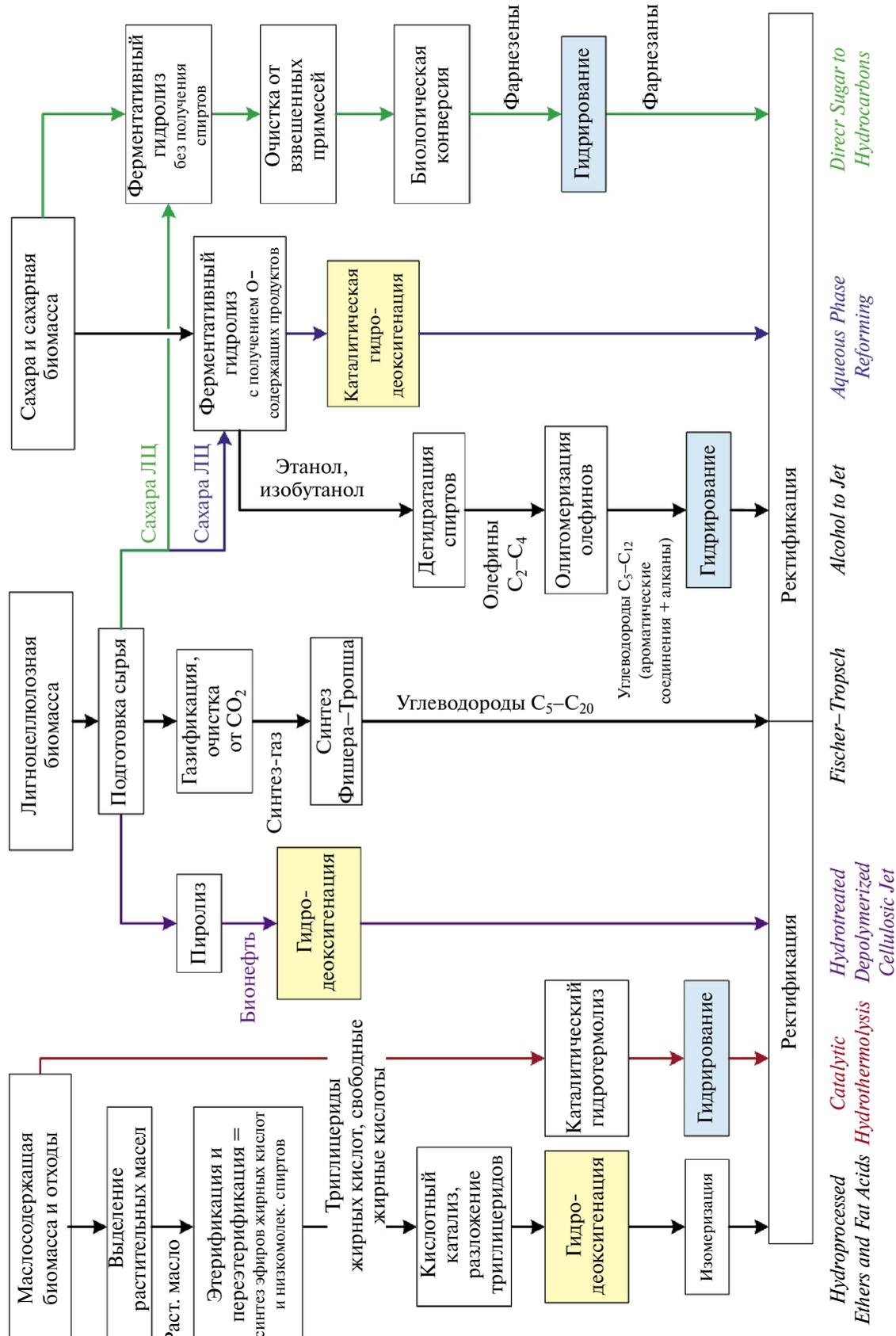


Рис. 2. Общая схема переработки биомассы различного происхождения.

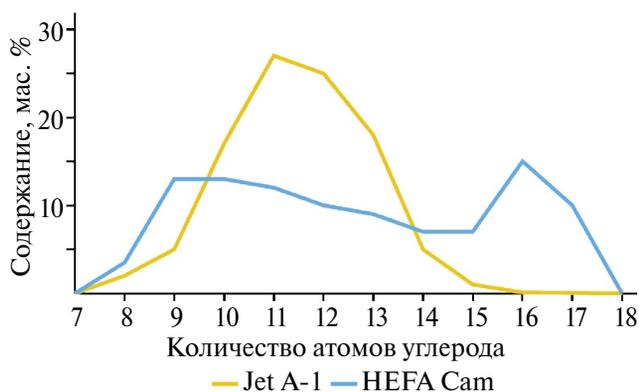


Рис. 3. Содержание углеводородов в топливе марки Jet A-1 и топливе, полученном при гидропереработке масла рыжика *Camelina*.

ность, температура вспышки) не могут отвечать эксплуатационным требованиям, предъявляемым к топливам, которые используют в самолетах. В связи с этим, независимо от источника биосырья и технологии его переработки, такие авиатоплива не могут применяться в турбинах самолетов без предварительного смешения (компаундирования) с авиатопливом, полученным из нефти.

Исследование влияния содержания биотоплива на относительное изменение ряда физических свойств при смешении с нефтяным авиатопливом подробно представлено в работе [5]. В качестве объектов исследования использованы авиатоплива, получаемые по технологиям синтеза Фишера–Тропша, гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот, переработке сахаров и спиртов. Показано, что для 100%-ного авиатоплива, полученного в синтезе Фишера–Тропша, значение высоты некоптящего пламени такое же, как и для нефтяного топлива. Но их смешение при объемном соотношении 50%/50% приводит к значительному увеличению высоты некоптящего пламени на 80%. В то же время для 100%-ного топлива, полученного в процессе гидродеоксигенации жирных кислот и их эфиров, высота некоптящего пламени почти на 95% выше, чем для топлива нефтяного происхождения; однако их смешение при том же объемном соотношении приводит к снижению показателя на 75%. Использование авиатоплива, полученного из сахаров, по данному показателю также не отличается от нефтяного топлива, но при смешении в объ-

емном соотношении 20%/80% происходит увеличение высоты некоптящего пламени на 10%. Аналогичные исследования проведены для теплотворной способности, температуры замерзания, вязкости, плотности (рис. 4 а–г). Показано, что данные величины не являются аддитивными и для смесей различного состава требуются индивидуальные исследования свойств.

Сравнение ряда физических характеристик для авиатоплив различного происхождения приведено также в работах [6, 7]. Показано, что авиационное топливо, полученное при переработке масла рыжика (HEFA Cam), характеризуется по отношению к топливу марки Jet A-1 более низкой плотностью, высоким соотношением Н/С и низким содержанием ароматических соединений; при этом не уступает и даже превосходит его по температуре замерзания и низшей удельной теплоте сгорания. В свою очередь, фарнезан характеризуется узким интервалом температур выкипания фракции и высоким значением температуры вспышки (табл. 1).

На авиационные топливные фракции, получаемые по определенным технологиям, имеющим свое название, разработаны и утверждены стандарты испытаний, а также их максимальное содержание в конечном авиационном топливе — стандартная спецификация для авиационного турбинного топлива, содержащего синтезированные углеводороды (стандарт ASTM D7566-20с) [8, 9]. Так, например, технологию на основе синтеза Фишера–Тропша используют для получения авиатоплива в процессах FT, FT-SKA (Synthesized Kerosene with Aromatics). Согласно стандарту ASTM D7566-20с, для его получения возможно использование в качестве сырья угля, природного газа и биомассы. Топливная фракция, полученная методом Фишера–Тропша из угля, успешно используется в качестве компонента авиатоплива (50%/50% по объему) с 1999 г., а с 2010 г. компанией Sasol (Катар) — в чистом виде [10, 11]. Топливная фракция, полученная из природного газа по методу Фишера–Тропша, используется в качестве компонента авиатоплива с 2012 г. компанией Shell (Великобритания)⁷ [12]. Максимальное содержание топливной фракции, полученной из биомассы по методу Фишера–Тропша, составляет 50 об. %. Такое же содержание допускается для топлив,

⁷ [Shell. Sustainable Aviation Fuel // Available from: <https://www.shell.com/business-customers/aviation/the-future-of-energy/sustainable-aviation-fuel.html#iframe=L2wvODc3OTYyLzIwMjMtMDUtMjIvNHdiNjh2>]

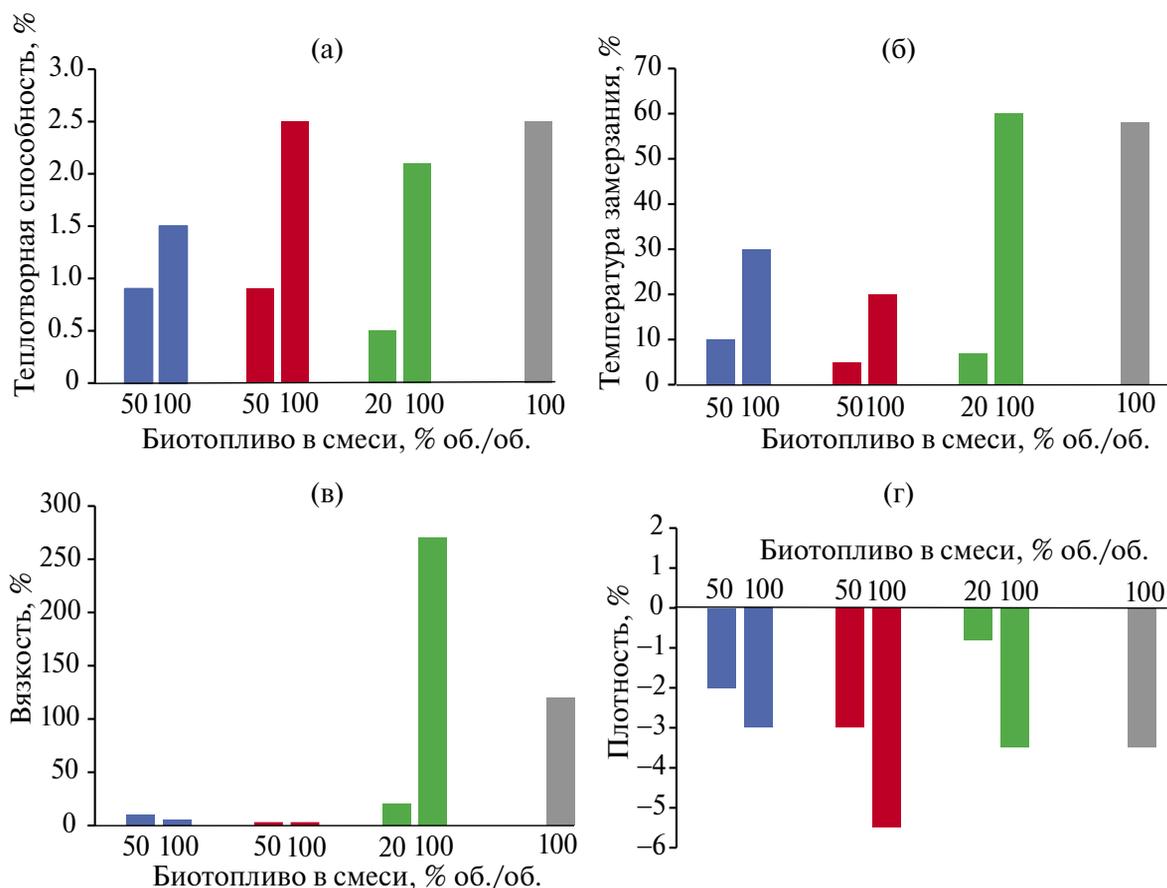


Рис. 4. Влияние содержания биотоплива на относительное изменение свойств авиационного топлива: а) теплотворной способности; б) температуры замерзания (помутнения); в) вязкости; г) плотности [5].

Таблица 1. Сравнение свойств синтетического и нефтяного авиатоплив [7]

Свойство	Нефтян. авиатопливо	Биотопливо		
	Jet A-1	HEFA Cam	Фарнезан*	HEFA Jet UOP
Плотность при 15°C, кг/м ³	802.3	759.5	770	761
Фракционный состав,				
10%, °C	178.5	164.4	243.5	—
Конец кипения, °C	234.9	279	244	—
Отношение (H/C) _{ат}	1.928	2.177	2.13	—
Содержание ароматических соединений, об. %	19.7	0.3	0	0
Температура замерзания, °C	-55.4	-57.2	-40	-57
Температура вспышки, °C	50	43.5	145	45
Теплота сгорания, МДж/кг	42.8	43.3	43.4	43.9

* Данные [5].

полученных по технологиям при гидропереработке масел растительного происхождения, животных жиров, повторно используемых масел (HEFA), при переработке биомассы через синтез спиртов (ATJ-SPK) и триглицеридов жирных кислот и их эфиров, выделенных из масла соевых бобов, ятрофы, рыжика, тунга методом каталитического термоллиза (CHJ). До 10 об.% в товарном авиационном топливе допускаются топливные фракции, полученные по технологиям при переработке сахарной биомассы (SIP) и при гидропереработке водорослей (HC-HEFA-SPK). Минимальное количество для авиационных топлив 5 об.% допускается содержание топливных фракций, полученных в процессах, совмещенных с гидропроцессами на нефтеперерабатывающем заводе – при гидропереработке жиров, масел (Co-HEFA) и по методу Фишера–Тропша (Co-FT)⁸ [8].

Реализация технологий в промышленности

В настоящее время технологии переработки масложирового сырья различного происхождения (HEFA) являются наиболее продвинутыми и характеризуются уровнем развития технологии TRL 9 (Technology Readiness Level) [13]. Это связано с тем, что для его переработки не требуется строительство новых мощностей. Их переработку осуществляют на нефтеперерабатывающих заводах с использованием существующих установок гидрирования и изомеризации топливных фракций. Процесс гидродеоксигенации проводят с использованием никель(кобальт)молибденовых катализаторов (NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃), процесс изомеризации – с применением силикоалюмофосфатных или цеолитных катализаторов, промотированных платиной (Pt-SAPO-11/Al₂O₃, Pt-ZSM-22/Al₂O₃, Pt-ZSM-23/Al₂O₃, Pt/ZSM-12, Pt/MgAPSO-31). Теоретические основы процесса и обзор современных катализаторов представлены в работах [14, 15].

Для получения биотоплив в промышленности наиболее распространены технологии Ecofining™ и UOP Renewable Jet Process™ компании Honeywell UOP (США), а также технология NexBTL компании Neste (Финляндия). Технологии компании UOP реализованы на нефтеперерабатывающих заводах компаний Eni (Италия), Altair Fuels (США), Petrixo (ОАЭ), SG Preston (США), Total (Франция) и Petromina (Индонезия) и позволяют получать как биодизель, так и авиационное топливо, в то время как технология компании Neste ориентирована на получение только биодизеля^{9, 10, 11}. Мощность заводов HEFA-jet составляет от 105 до 360 тыс. т/год [16]. Следует отметить, что разработки технологии получения биотоплив из отработанного кулинарного масла активно ведет компания Sinopec (Китай) [17, 18]. В аппаратном оформлении технологии Ecofining™ и UOP Renewable Jet Process™ не отличаются: реактор изомеризации для первой технологии используется как реактор гидрокрекинга и изомеризации для второй (см. рис. 5).

В ближайшее время планируется реализация нескольких проектов на основе HEFA-jet. Например, энергетическая компания OMV Petrom (Румыния) планирует на территории нефтеперерабатывающего завода Petrobrazi построить технологию переработки рафинированного растительного масла в авиатопливо мощностью 250 тыс. т/год и два завода по производству „зеленого“ водорода суммарной мощностью 8 тыс. т/год (55 МВт) [19]. Кроме того, они планируют увеличить мощность производства биотоплив из отработанного кулинарного масла на нефтеперерабатывающем заводе Швехат (Австрия) до 700 тыс. т/год¹². **Топливо, получаемое при переработке растительных масел, животных жиров и отработанного кулинарного масла (HEFA) сертифицировано для применения в 2011 г.** [8].

Как одну из разновидностей процесса переработки триглицеридов жирных кислот и их эфи-

⁸ [International Civil Aviation Organization. Conversion processes // Available from: <https://www.icao.int/environmental-protection/GFAAF/Pages/Conversion-processes.aspx>]

⁹ [Neste MY SAF – an easy leap towards sustainable aviation // Available from: <https://www.neste.com/products-and-innovation/sustainable-aviation/sustainable-aviation-fuel#saf-availability>]

¹⁰ [Ecofining™, a proprietary biofuel technology // Available from: <https://www.eni.com/en-IT/actions/energy-transition-technologies/biofuels/biomass-ecofining.html>]

¹¹ [Total To Use Honeywell UOP Technology To Produce Renewable Jet Fuel And Diesel At Its Zero-Crude Platform In France // Available from: <https://www.nsenergybusiness.com/company-news/total-to-use-honeywell-uop-technology-to-produce-renewable-jet-fuel-and-diesel-at-its-zero-crude-platform-in-france/>]

¹² [OMV. Sustainable Aviation Fuel – where will the journey take us? // Available from: <https://www.omv.com/en/blog/sustainable-aviation-fuels-where-will-the-journey-take-us>]

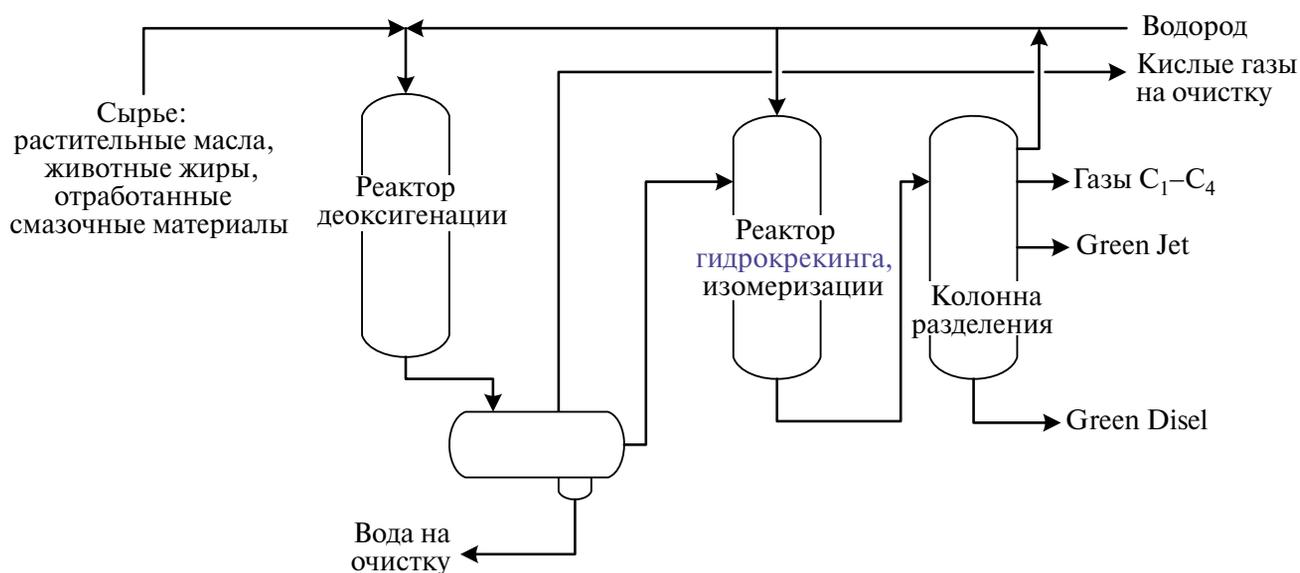


Рис. 5. Схемы технологий Ecofining™ и UOP Renewable Jet Process™.

ров рассматривают процессы их совместной переработки со средними дистиллятами, полученными из нефтяного сырья, и процесс каталитического гидротермолиза. Такой подход позволяет использовать существующие мощности по гидрооблагораживанию и гидрокрекингу и соответственно снизить удельные капитальные затраты. **Топливо, полученное при совместной переработке (Co-HEFA) сертифицировано и внесено как поправка в спецификацию на топливо ASTM D1655-20b [20].**

Технология каталитического гидротермолиза Biofuels Iso-Conversion™ (BIC) разработана совместно ассоциацией прикладных исследований ARA (Applied Research Associated), компаниями Go Blue Sun (США) и Chevron Lummus Global (США). Она позволяет осуществлять конверсию растительного масла в присутствии воды в сверхкритических условиях (200–250 атм, 500–600°C) при времени пребывания сырья в реакторе менее двух минут [15]. Использование воды в качестве реагента в сравнении с традиционным процессом гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот позволяет снизить потребление водорода на 25% и, соответственно, снизить выбросы углекислого газа, поскольку водород для нужд нефтеперерабатывающего завода полу-

чают методом паровой конверсии метана [21]. Упрощенная схема технологии BIC представлена на рис. 6.

В 2014 г. по технологии Biofuels Iso-Conversion была запущена в эксплуатацию демонстрационная установка получения биотоплив мощностью 100 бар/сут (3.7–4.2 тыс. т/год) в Сент-Джозефе (штат Миссури, США)¹³. **Топливо, полученное в процессе каталитического гидротермолиза биомассы (CHJ) сертифицировано в 2020 г. [8].**

Высокой степенью уровня готовности технологии TRL 6–8 характеризуется технология получения авиационных топлив из древесной биомассы через стадии получения синтез-газа и его конверсии в синтетические жидкие углеводороды по методу Фишера–Тропша [13]. При этом существуют определенные трудности реализации процесса, связанные с технологией конверсии биомассы в синтез-газ, выбор которой определяет и состав газа, состав побочных продуктов и энергетические затраты. Особенности применяемых для газификации биомассы реакторов, оценка влияния технологических параметров на процесс газификации и способы очистки синтез-газа от примесей подробно описаны в отчетах [22, 23].

¹³ [Blue Sun Energy, ARA Inc. and Chevron Lummus Global Partner in Successful Biofuels ISOCONVERSION Demonstration // Available from: <https://fuelsmarketnews.com/blue-sun-energy-ara-inc-chevron-lummus-global-partner-successful-biofuels-isoconversion-demonstration/>]

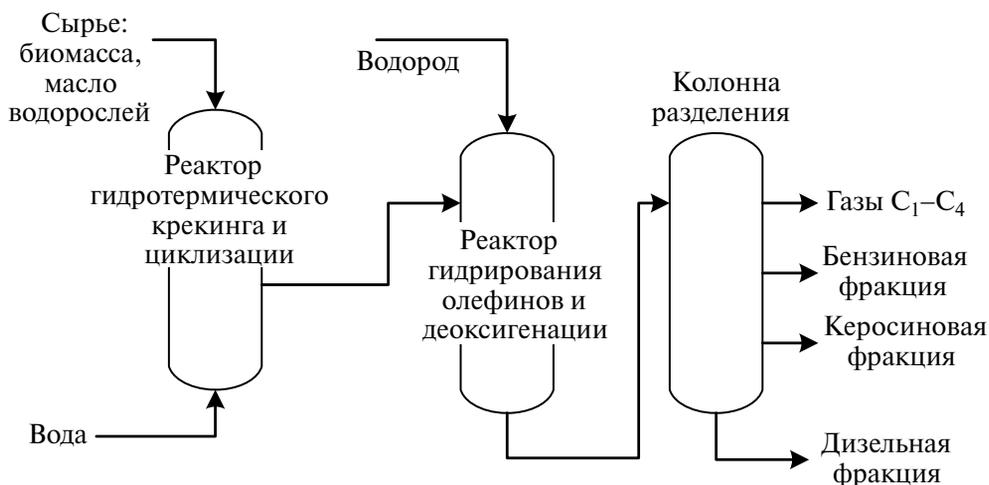


Рис. 6. Схема каталитического термолитического процесса растительного масла по технологии Biofuels Iso-Conversion.

Испытания технологии получения биодизеля из отходов лесоперерабатывающей промышленности на уровне демонстрационной установки в 2009–2010 гг. проведены компанией NSE Biofuels (совместное предприятие компаний Neste Oil и Stora Enso) на заводе Stora Enso в Варкаузе (Финляндия). Газификатор мощностью 12 МВт позволил получать 656 т/год продукта. NSE Biofuels в партнерстве с Foster Wheeler и VTT планировала по данной технологии построить завод проектной мощностью 100 тыс. т/год и потенциальной датой запуска в эксплуатацию в 2016 г. Однако в августе 2012 г. Neste Oil и Stora Enso объявили, что планы по реализации завода приостановлены¹⁴.

Пилотная установка Bioliq суммарной мощностью по топливам 608 т/год запущена в эксплуатацию в 2015 г. в Технологическом университете Карлсруэ (Karlsruhe Institute of Technology, KIT) (рис. 7). Особенность процесса – двухступенчатая газификация биомассы (сухой древесной щепы и отходов лесного хозяйства) в реакторе Carbo-V (Air Liquid, Франция) в сочетании с реактором паровой конверсии CO для снижения концентрации CO₂ в потоке¹⁵.

В Великобритании при участии компании British Airlines в 2012 г. был реализован проект GreenSky мощностью 500–600 тыс. т/год по сырью с получением 50 тыс. т/год авиатоплива,

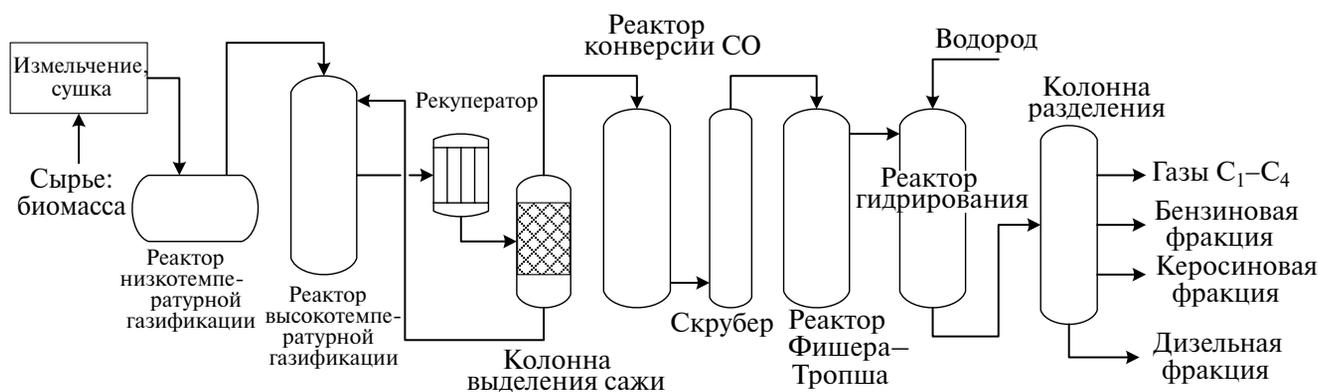


Рис. 7. Схема пилотной установки Bioliq на основе технологии Carbo-V для газификации биомассы.

¹⁴ [Neste Oil and Stora Enso cancel planned biomass-to-liquids plant, to continue cooperation on other bio products // Available from: <https://www.greenarccongress.com/2012/08/neste-20120817.html>]

¹⁵ [FT-Liquids & Biomass to Liquids (BtL) // Available from: https://etipbioenergy.eu/?option=com_content&view=article&id=277]

50 тыс. т/год биодизеля и бионафты. В рамках проекта получение топлив осуществляли через стадии плазменной газификации биомассы по технологии компании Solena Group (США) с получением синтез-газа и конверсии синтез-газа в жидкие углеводороды по методу Фишера–Тропша в микроканальных реакторах компании Oxford Catalysts Group, ныне Velosys (США). Но в настоящее время технологическая линия остановлена [11].

Еще несколько проектов реализовано при государственной поддержке в Европе и США для переработки отходов лесопромышленности и торрефицированной биомассы [24]. Прежде всего это проект BioTfuels мощностью 200 тыс. т/год авиа- и дизельного топлива во Франции. Он предполагает для получения синтез-газа газификацию биомассы по технологии PRENFLO PDQ™ компании Thyssenkrupp (ФРГ)¹⁶ (рис. 8) [25].

Вторым по значимости можно выделить проект компании Fulcrum Bioenergy (США) – завод Sierra BioFuels (штат Невада, США) по переработке бытовых отходов мощностью по сырью 175–200 тыс. т/год (30–32 тыс. т/год по топливу) [26].

Третьим можно выделить совместный проект компаний Velosys (Великобритания) и Red Rock (Великобритания) – создание демонстрацион-

ного завода для переработки отходов лесного хозяйства мощностью 140 тыс. т/год по сырью (суммарно 30–32 тыс. т/год по топливам) в Лейквилле (штат Орегон, США) [27]. Газификацию сырья осуществляют по технологиям TarFreeGas и PMFreeGas компании Frontline (Кипр) [28]. При этом компания Velosys активно анонсирует проект по переработке бытовых отходов в авиационное топливо – Altalto в Иммингеме (Великобритания) мощностью 500 тыс. т/год по сырью (около 45–47 тыс. т/год по топливу), и проект по переработке отходов лесного хозяйства (древесная щепа, порубочные остатки) – Bayou Fuels в Натчез (штат Миссисипи, США)^{17,18}. **Топливо, получаемое из биомассы по методу Фишера–Тропша (FT) сертифицировано для применения в 2009 г., а топливо, полученное в сочетании с процессом алкилирования легкой ароматики (FT-SKA) в 2015 г. [8].**

Высокой степенью технологической зрелости на уровне TRL 6–7 характеризуются технологии переработки сахаров и сахарной биомассы на основе процессов Direct Sugars to Hydrocarbons и Aqua Phase Reforming.

Процесс DSHC-конверсии сахаров направлен на получение алканов в процессе анаэробной ферментации сахаров без получения спиртов в качестве промежуточного продукта. Технология Biofene™, разработанная компаниями Amyris

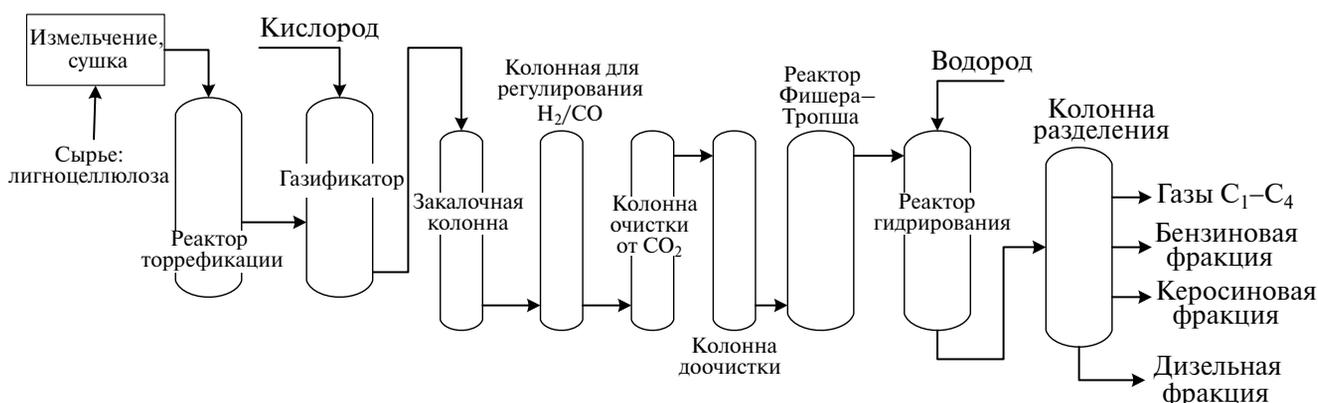


Рис. 8. Схема конверсии биомассы в авиационное топливо по технологии BioTfuels.

¹⁶ [BioTfuel: The biofuel of the future is made from waste // Available from: <https://www.thyssenkrupp.com/en/stories/sustainability-and-climate-protection/biofuel-the-biofuel-of-the-future-is-made-from-waste>]

¹⁷ [Sustainable Aviation Fuel is critical to achieving net zero carbon aviation // Available from: <https://velocys.com/projects/>]

¹⁸ [The Bayou Fuels biorefinery is planned to be built at Natchez, Mississippi, USA // Available from: <https://www.bayou-fuels.com/natchez/>]

и Total для получения изопреноида фарнезенов, использует в качестве сырья сахарный тростник. Фарнезен на втором этапе процесса гидрируют с получением фарнезанов — компонента авиационного топлива. Промышленное производство фарнезенов мощностью 40 тыс. т/год реализовано в 2013 г. в г. Бротас (штат Сан-Паулу, Бразилия) [29]. Главным элементом технологии Biofene™ является штамм, который подходит для микробной ферментации и может расщеплять как шестиуглеродные (глюкозу, галактозу и маннозу), так и пятиуглеродные сахара (ксилозу и арабинозу). В технологии Biofene™ использованы не содержащие ГМО штаммы *S. cerevisiae* компании Microbiogen (Австралия) (рис. 9).

Процесс Aqua Phase Reforming направлен на конверсию сахаров, растворенных в лигноцеллюлозном сырье, в процессе ферментативного гидролиза с получением водорода и кислородсодержащих продуктов — воды, спиртов, кетонов, кислот, гетероциклических соединений (в том числе фурфурола), которые подвергаются каталитической гидродеоксигенации с получением углеводородов. Уровень развития технологии оценивается как TRL 6. Компания Virent (США) является единственным разработчиком технологии BioForming™ на основе этого процесса, и в 2013 г. она реализовала технологию в масштабе демонстрационной установки мощностью около 12 тыс. т/год суммарно по авиа- и дизельному топливу (рис. 10) [30]. Реакторный блок состоит из двух последовательно соединенных реакторов, в которых послойно загружено два катализатора: в первый реактор — катализатор

гидрирования Ru/C и акватермолиза Pt–Re/C, во второй реактор — катализатор изомеризации $Zr(WO_4)_2$ и синтеза углеводородов цеолит ZSM-5. Согласно материальному балансу, из 100% перерабатываемого сырья (сахароза + ксилоза) может быть получено 25% CO_2 , 26% газов C_1-C_4 , 43% фракции C_5-C_9 , 5% фракции углеводородов C_{10+} [30]. **Топливо, получаемое из ферментированных сахаров (SIP), сертифицировано для применения в 2014 г. [8].**

На том же технологическом уровне TRL 6 находится процесс получения бионефти (HDCJ — Hydrotreated Depolymerized Cellulosic Jet), для которого существуют два варианта переработки. При конверсии влажной лигноцеллюлозной биомассы получают бионефть с низким содержанием кислородсодержащих соединений. При пиролизе высушенной лигноцеллюлозной биомассы получают бионефть с высоким содержанием кислорода. Для обоих вариантов конверсия биомассы протекает в условиях гидротермального катализа и бионефть направляют на стадию гидрооблагораживания. Условия пиролиза биомассы и особенности аппаратного оформления различных компаний подробно рассмотрены в обзоре [31].

Лидером в разработке и реализации процесса HDCJ является компания Licella (Австралия), которая построила и эксплуатирует с 2008 г. одну пилотную и с 2011–2013 гг. две демонстрационные установки в Сиднее (Австралия). При переработке 50 тыс. т/год сухой биомассы по технологии компании Licella может быть получено около 15–16 тыс. т/год бионефти. В процессе приме-

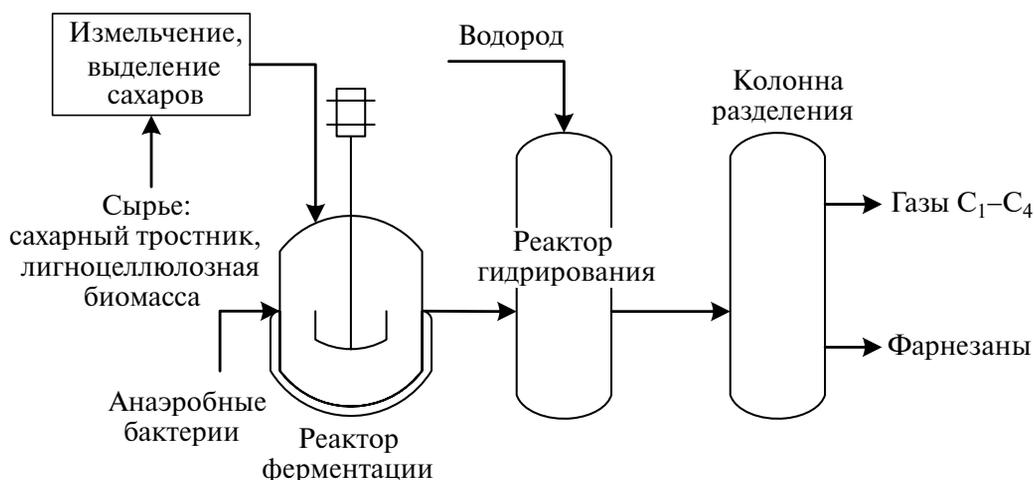


Рис. 9. Схема технологии получения авиационного топлива из сахарного тростника (Biofene™).

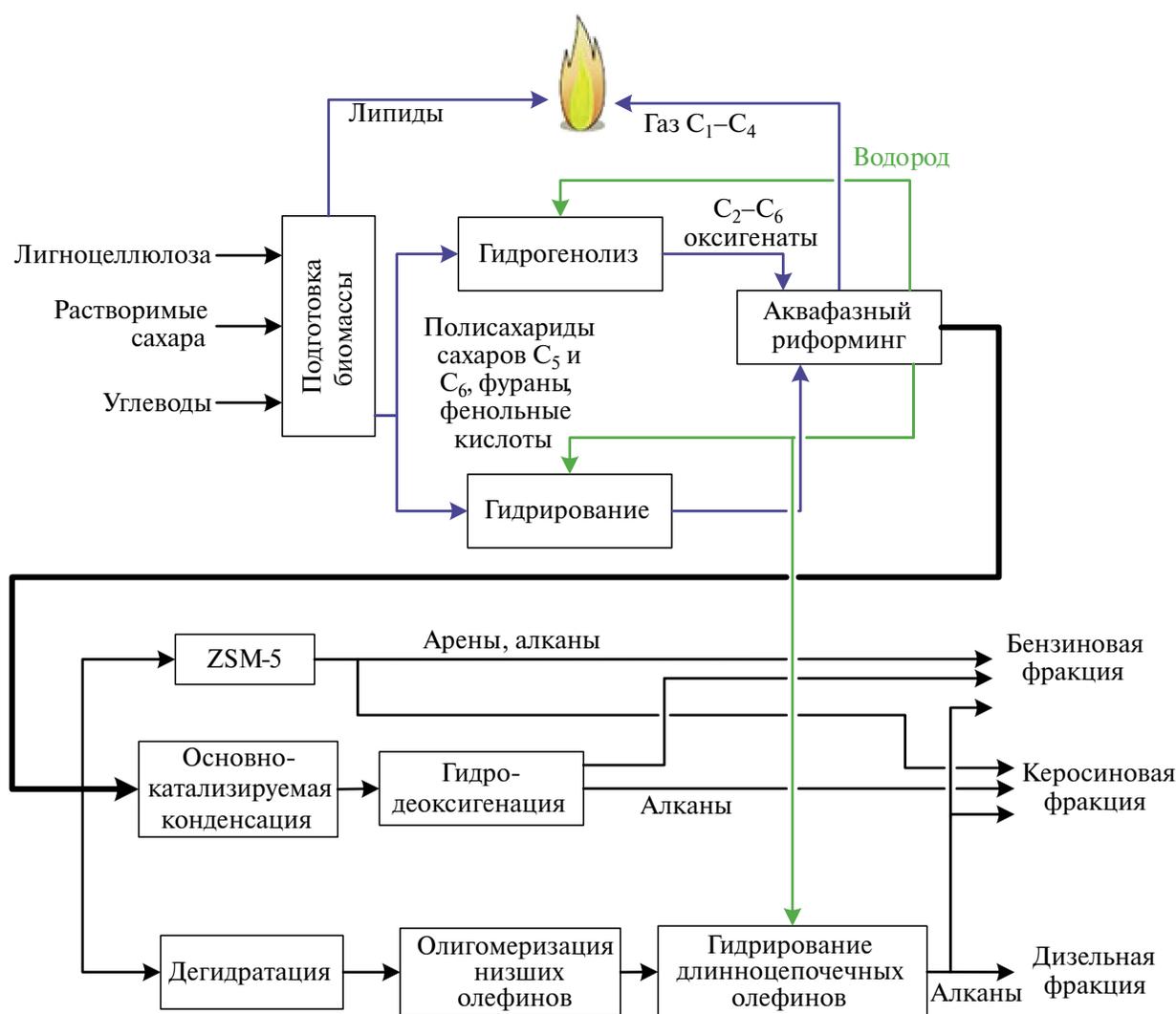


Рис. 10. Схема конверсии биомассы в авиационное топливо по технологии BioForming компании Virent.

няют реакторы оригинальной конструкции Cat-HTR, которые можно использовать не только для переработки лигноцеллюлозных отходов, биомассы, но и для переработки пластиковых отходов¹⁹. **Топливо, получаемое из лигноцеллюлозной биомассы (HDCJ), до настоящего времени не сертифицировано для применения.**

Уровень развития процесса синтеза авиационных топлив из биомассы Alcohol-to-Jet (ATJ) в настоящее время оценивается как TRL 4–6, поскольку процесс реализован только в пилотном и демонстрационном масштабе на установках мощностью по продукту до 1 т/сут. Процесс включает в себя четыре основные стадии – син-

тез спиртов (этанола и изобутанола), конверсию спиртов в низшие олефины (этилен и бутены), олигомеризацию низших олефинов с получением жидких углеводородов и гидрооблагораживание жидкого продукта [32, 33].

Получение спиртов из биомассы возможно различными методами.

Этанол может быть получен в процессе ферментации сахарной биомассы (сахарный тростник, свекла), гидролизованного крахмала (кукуруза, пшеница), гидролизованных полисахаридов лигноцеллюлозной биомассы или дресины (рис. 11) [34].

¹⁹ [Licella. Technology // Available from: <https://www.licella.com/technology/facilities/>]

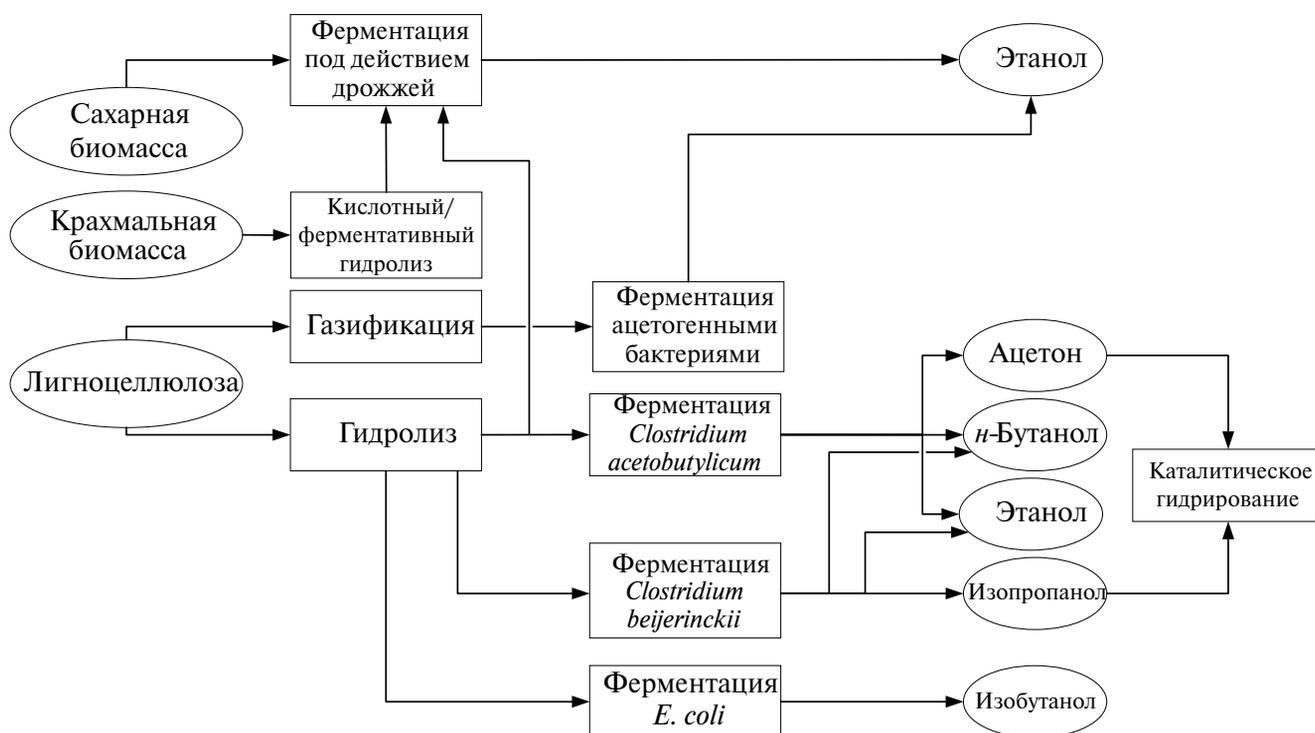


Рис. 11. Синтез этанола, изопропанола и бутанолов из биомассы при ферментативном брожении.

Синтез изо- и *n*-бутанола из лигноцеллюлозного биосырья основан на процессе ферментации полисахаридов различными видами штаммов бактерий. При использовании штамма бактерий *Clostridium acetobutylicum* может быть получена смесь ацетон/бутанол/этанол (АБЭ) с массовым соотношением компонентов 3/6/1 [35]. Для получения смеси изопропанол/*n*-бутанол/этанол (ИБЭ) с соотношением компонентов 2/7.9/0.1 процесс ферментации проводят с использованием штамма бактерий вида *Clostridium beijerinckii* [36]. Изобутанол может быть получен с применением модифицированного штамма бактерий *E. coli* в анаэробных условиях [37]. **Топливо, получаемое из спиртов (этанол, изобутанол), полученных в процессе ферментации сахаров (АТJ-СПК), сертифицировано для применения в 2016 г. [8].** Авиационное топливо, полученное из спиртов C₂–C₅ при брожении биомассы с высоким содержанием ароматических соединений (АТJ-SPA), до настоящего времени не сертифицировано.

Развитием технологии получения этанола из лигноцеллюлозного сырья и газов металлургических заводов занимаются компании Gevo

(США) и Lanza Tech (США). По технологии Lanza Tech для переработки отходящих газов металлургического завода в 2018 г. запущен первый завод в Китае мощностью около 100 тыс. т/год по CO₂ (около 60 тыс. т/год этанола). Там же в 2021–2022 гг. запущены в эксплуатацию еще два завода. Получаемый по технологии CarbonSmart™ этанол используют для получения полиэтилентерефталата, полиэтилена, *n*-октанола, моноэтиленгликоля.

Развитием технологии переработки этанола в авиационное топливо занимаются компании Gevo (США) и UOP (США). Технология Ethanol-to-Jet™ компании UOP основана на реакции дегидратации этанола в этилен, олигомеризации этилена с образованием высших олефинов и их гидрировании. К сожалению, данная разработка находится на уровне концептуальных исследований, и информации о ее реализации со стороны UOP нет. Самым известным проектом конверсии этанола в авиатопливо является проект строительства завода Net-Zero 1 (NZ1) в Южной Дакоте (США) по лицензии компании Gevo. Мощность завода составит 165 тыс. т/год по топливу, кроме того, завод будет производить

около 200 тыс. т пищевых продуктов и кукурузного масла²⁰.

Таким образом, исходя из мощности установок получения биотоплив из биомассы, средний расходный коэффициент по сырью для технологий составляет от 3.3 до 5.4 т/т продукта. Все технологии конверсии биосырья в авиационные топлива разработаны в условиях сотрудничества больших частных компаний и активной поддержке государства, при этом от стадии анонсирования до стадии реализации проекта проходит от 10 до 15 лет.

POWER-TO-LIQUID ТЕХНОЛОГИИ

Технологии Power-to-Liquid (PtL) основаны на синтезе авиационных топлив из CO_2 и „зеленого“ водорода, полученного с применением возобновляемых источников энергии: ветра, солнца. Технологии PtL могут быть разделены на две группы: модифицированный синтез Фишера–Тропша и получение топлив через метанол и олигомеризацию низших олефинов.

Источником CO_2 является воздух. Технология получения CO_2 из воздуха (Direct Air Capture) разработана компанией Carbon Engineering (Канада)²¹. Технология улавливания CO_2 из воздуха

включает в себя три основные стадии: улавливание CO_2 с помощью абсорбента, регенерацию абсорбента, прокалку осадка и высвобождение CO_2 . На первой стадии вентилятор втягивает воздух в воздушный контактор, сконструированный по образцу градирни. Воздух проходит через тонкие пластины, по которым стекает абсорбент — водный раствор гидроксида калия. В результате химического взаимодействия CO_2 и KOH образуется карбонат калия. Далее насыщенный раствор абсорбента K_2CO_3 подают в реактор-гранулятор; туда же подают насыщенный раствор гидроксида кальция. В результате взаимодействия происходит регенерация абсорбента и образование осадка в виде карбоната кальция. Регенерированный абсорбент в виде KOH направляют на стадию улавливания CO_2 в воздушном контакторе. Карбонат кальция представляет собой гранулы, которые направляют на прокалку, чтобы высвободить CO_2 . Образующийся при этом в системе оксид кальция смешивают с водой в известь-гасителе и подают обратно в реактор-гранулятор (рис. 12).

Технология впервые реализована в Хеллишейди (Исландия) на промышленном объекте Orca для номинальной мощности до 4000 т CO_2 /год (DAC + STORAGE). Уловленный CO_2 закачивают под землю по технологии хранения Carbfix

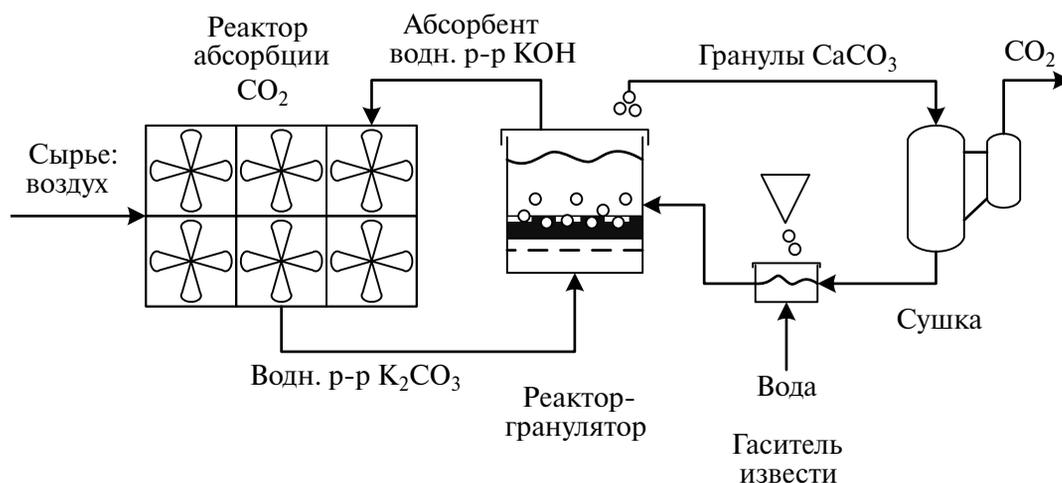


Рис. 12. Технология улавливания CO_2 из воздуха, Carbon Engineering.

²⁰ [Gevo's Proposed SAF Facility Dubbed 'Largest Economic Investment' Ever in South Dakota // Available from: <https://natural-gasintel.com/news/gevos-proposed-saf-facility-dubbed-largest-economic-investment-ever-in-south-dakota/>]

²¹ [Developing pathways to large scale Direct Air Capture // Available from: <https://carbonengineering.com/direct-air-capture-and-storage/>]

компании Climeworks (Швейцария), где он должен в течение продолжительного времени минерализации перейти в горную породу. Аналогичный проект, но мощностью 36 000 т CO₂/год также реализован в Хеллишейди (Исландия), на промышленном объекте Mammoth, где функционирует 12 модульных установок²². Оба проекта удачно реализованы в Исландии благодаря возможности использования бесплатной геотермальной энергии и природным подземным хранилищам Хеллишейди.

Второй проект по улавливанию CO₂ – AIR TO FUELS™ PLANTS, будет построен в США (Пермский бассейн) при поддержке United Airlines. Он включает строительство двух технологических линий, каждая мощностью 0.5 млн т/год по CO₂²³. Проект DAC 1 основан на применении технологий улавливания CO₂ как с помощью твердых адсорбентов – фильтров CO₂ компании Climeworks, или химических адсорбентов на основе аминов компании Global Thermostat, так и жидкого абсорбента, например гидроксида калия – Carbon Engineering.

Выделенный из воздуха CO₂ может быть переработан по двум маршрутам.

Первый путь, так называемый „модифицированный“ синтез Фишера–Тропша, предполагает конверсию CO₂ на бифункциональных Fe–Со-катализаторах через стадию получения СО. В этом случае может быть получен тот же продукт, что и при переработке синтез-газа, но его выход в расчете на перерабатываемый объем газа будет ниже. Подробно физико-химические аспекты для технологии синтеза Фишера–Тропша из CO₂ представлены в обзорах [38].

Второй путь переработки CO₂ в жидкие углеводороды, так называемый метанольный, предполагает на первой стадии конверсию CO₂ в метанол с использованием традиционных Cu–Zn-содержащих катализаторов. Далее дегидратацию метанола в низшие олефины (этилен, пропилен, бутены) и олигомеризацию низших олефинов. С технической точки зрения процесс

конверсии CO₂ в SAF по метанольному пути близок к технологиям конверсии биомассы Alcohol-to-Jet.

Лидирующими компаниями в области развития данного направления являются компании Haldor Topsoe (Дания), Exxon Mobil (США) и Honeywell UOP (США).

Разработка компании Exxon Mobil включает стадии конверсии CO₂ в метанол, который далее перерабатывают в углеводороды по двум независимым цепочкам. Первая цепочка включает в себя стадии конверсии метанола в олефины на силикоалюмофосфатных катализаторах (МТО-процесс), олигомеризации олефинов, гидрирования/изомеризации жидких углеводородов. Вторая технологическая цепочка включает в себя стадии конверсии метанола в диметилвый эфир на цеолитном катализаторе, конверсию ДМЭ в углеводороды и ароматические соединения. На заключительном этапе продукты двух цепочек смешивают в заданном соотношении [39].

Разработка компании Honeywell UOP для получения SAF–технология Ecofining™, предполагает синтез экологически чистого метанола (eMethanol) из CO₂, получаемого в результате брожения биомассы, с его последующей конверсией метанола в углеводороды различного состава (e-fuels: eSAF, eGasoline, eDisel). Компания HIF Global (Highly Innovative Fuels) планирует строительство объекта по технологии Ecofining™ для переработки 2 млн т CO₂ с получение SAF в объеме 11 000 бар/день²⁴.

В открытой литературе наиболее подробно описана разработка компании Haldor Topsoe. Она предполагает получение низкоуглеродного авиационного топлива из оксигенатов (метанол, диметилвый эфир, их смесь) и включает в себя стадии конверсии оксигенатов в низшие олефины, олигомеризации и гидрирования олефинов без стадии промежуточного выделения продуктов. Технология получила название „Hydro-Oli-process“. Сырье для синтеза оксигенатов может

²² [Сурабекьянц С. В Исландии запущено крупнейшее в мире предприятие по прямому удалению углекислого газа из атмосферы // <https://3dnews.ru/1104513/v-islandii-nachal-rabotu-krupneyshiy-v-mire-zavod-po-udalenyu-uglekislogo-gaza-iz-atmosferi>]

²³ [The world's first million-tonne Direct Air Capture plant // Available from: <https://www.iea.org/reports/ccus-around-the-world-in-2021/dac-1>]

²⁴ [Honeywell UOP eFinishing™ Technology: The Future of Sustainable Aviation Fuel // Available from: <https://theogm.com/2023/05/11/honeywell-uop-efining-technology-the-future-of-sustainable-aviation-fuel/>]

быть получено в процессах газификации, пиролиза, иметь биологическое происхождение, или может быть получено в реакции гидрирования CO_2 с использованием возобновляемых источников энергии (ветра, солнца) для получения водорода. Конверсию оксигенатов в низшие олефины осуществляют с применением цеолитов структуры типа MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11), TON (ZSM-22), MTT (ZSM-23), MRE (ZSM-48) модифицированных фосфором в количестве 0.5–15.0 мас.%. Наиболее предпочтительным является катализатор, модифицированный кальцием или магнием в количестве 2, 4 и 6 мас.%. Конверсию низших олефинов в жидкие углеводороды методом олигомеризации с одновременным гидрированием проводят в одном реакторе при давлении 20–40 атм, температуре 100–250°C. В качестве активного металла гидрирования возможно применение Pd, Rh, Ru, Pt, Co, Mo, Ni или W, нанесенного на цеолит структуры MFI, MEL, TON, MTT. Предпочтительно использовать катализатор NiW/FAU или NiW/MTT [40].

Похожие катализаторы предлагается использовать и в патенте UOP [41]. Согласно разработке, процесс проводят в несколько стадий: на первой – олигомеризацию этилена и пропилена, на второй – олигомеризацию олефинов $\text{C}_4\text{--C}_8$, на третьей – гидрирование олефинов C_{9+} , на последней – разделение продуктовой смеси с получением керосиновой фракции. Первую стадию олигомеризации проводят при температуре 150–260°C, нагрузке по сырью 0.5–10 кг/кг(кат) ч и давлении 3.5–8.4 МПа. Для олигомеризации этилена и пропилена используют цеолитные катализаторы на основе цеолитов с каналами, образованными десятичленными кольцами – TON (ZSM-22), MTT (ZSM-23), MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11). В качестве связующего в катализаторах используют монтмориллонит или псевдобемит (бёмит, оксид-гидрооксид, байерит) алюминия промышленных марок VERSAL (UOP), CATAPAL (Sasol North America Alumina Product Group), а сам катализатор промотируют фосфором. Реакцию олигомеризации олефинов $\text{C}_4\text{--C}_8$ осуществляют при температуре 160–190°C и давлении 3.5–6.9 МПа. Поток олефинов $\text{C}_4\text{--C}_8$ – олефины, которые образовались на первой стадии, и олефины, которые возвращают в реактор после стадии разделения в виде рецикла. Для этой стадии применяют аморфные алюмосиликаты (75–99%, Si/Al = 2.6) в смеси с оксидом алюминия (10–20 мас.%), промотированные металлами VIII группы и VI B – Ni (0.5–5.0 мас. %),

W (до 12 мас. %). После двух стадий олигомеризации из продуктового потока выделяют алканы $\text{C}_2\text{--C}_4$, олефины $\text{C}_4\text{--C}_8$ и олефины C_{9+} . Тяжелую фракцию олефинов C_{9+} направляют на гидрирование при температуре 125–204°C, давлении 2.8–6.9 МПа и избытке водорода от 1.5 до 5.0. В качестве катализатора гидрирования возможно использование как Pt/ Al_2O_3 с содержанием активного металла 0.5–0.9 мас. %, так и стандартного Ni/ Al_2O_3 -катализатора.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Экологические аспекты

Для нефтяного авиатоплива выбросы CO_2 составляют 90–110 г CO_2 -экв/МДж получаемого топлива. Оценка существующих технологий производства биотоплив показывает, что выбросы CO_2 при их производстве варьируются в зависимости от сырья и составляют в синтезе Фишера–Тропша 3.6–22 г(CO_2 -экв)/МДж, в технологии HEFA – 16.5–47 г(CO_2 -экв)/МДж, в технологии DSCH – 15–80 г(CO_2 -экв)/МДж, АТJ – 1.6–89.8 г(CO_2 -экв)/МДж. [42, 43, 44].

Экономические аспекты

Степень переработки биосырья и энергии в низкоуглеродные топлива относительно низкая. В зависимости от типа биосырья из 1 кг биомассы можно получить 0.1–0.2 кг авиационного топлива; в технологиях Power-to-Liquid требуется затратить 42 кВт энергии для производства 1 кг топлива, энергоёмкость которого составляет 12 кВт ч [45]. Стоимость низкоуглеродных авиационных топлив оценивается по-разному: для технологий получения Biofuels на уровне 1–2 долл. США/л, для технологий получения E-fuels – 2–3 долл. США/л [45, 46].

Для получения топлив из биосырья проведенные технико-экономические исследования в ряде работ, которые удачно обобщены в обзоре [47]. В работе показано, что с точки зрения операционных затрат при сравнении технологий получения топлив по методу Фишера–Тропша и через спирты значительный вклад вносит стоимость сырья и ферментов. С точки зрения капитальных затрат вклад для обоих вариантов переработки вносят стадии конверсии биосырья, для переработки биомассы через спирты – дополнительно вносит вклад подготовка сырья (рис. 13). Авторами [47] отмечено, что для получения топлив из жиросо-

держщей биомассы по технологии гидродеоксигенации (HEFA) основной вклад капитальных затрат (50%) приходится на стадию получения водорода и 40% – на стадию конверсии биомассы.

Для технологий получения авиационных топлив с использованием электрической энергии технико-экономические расчеты проведены в работе [48]. При этом рассмотрены различные варианты как самого электролизера для получения водорода (ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы и электролиз с использованием ПОМ – протонообменных мембран), так и источники электроэнергии (энергия атомной

электростанции и возобновляемых источников). Основой для выбора мощности производства низкоуглеродных авиатоплив является проект DAC-1. Авторы [48] показали, что при переработке 1 млн т CO_2 требуется 93 тыс. т водорода; при этом будет получено 126 тыс. т авиационного топлива. Себестоимость топлива на основе биосырья по технологии HEFA оценивается в интервале 220–320 долл. США/бар. (1.4–2.0 долл. США/л), по технологии ATJ – 280–920 долл. США/бар. (1.8–5.8 долл. США/л), в то время как стоимость авиатоплива нефтяного происхождения составляет около 180 долл. США/бар. (1.1 долл. США/л) (рис. 14).

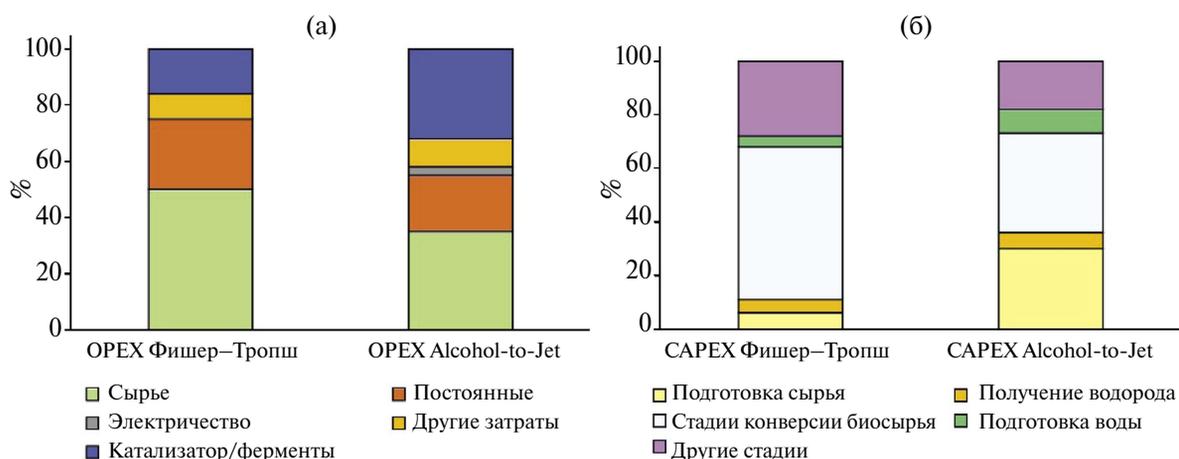


Рис. 13. Операционные (а) и капитальные (б) затраты для технологий получения топлив из биосырья [47].

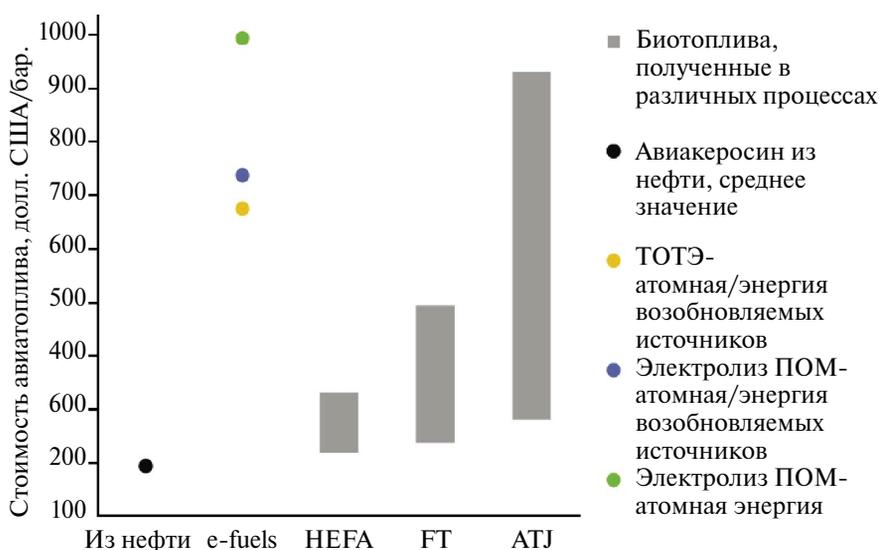


Рис. 14. Стоимость авиатоплива, получаемого из различного сырья и с использованием различных источников энергии [48].

Очевидно, что для технологий Power-to-Liquid основной вклад вносит энергозатраты и стоимость улавливания CO_2 из воздуха. Немаловажным аспектом для реализации технологий Power-to-Liquid является вопрос масштабируемости процесса выделения CO_2 из воздуха на большие мощности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено обобщение информации о существующих и реализованных технологиях получения экологически безопасного авиационного топлива из биосырья и CO_2 .

Представлены основные маршруты переработки биосырья различного происхождения. Показано, что углеводородный состав биоавиационных топлив значительно отличается от состава нефтяного авиатоплива, что влияет на эксплуатационные характеристики. Представлены технологии переработки биосырья в авиатоплива, отмечены сложности для реализации в крупных масштабах. Показано, что наиболее высоким уровнем развития характеризуются технологии переработки триглицеридов жирных кислот и их эфиров с использованием имеющейся на нефтеперерабатывающих заводах инфраструктуры – установок получения водорода и реакторов гидрогенизации.

Представлены ключевые особенности схемных решений для переработки CO_2 в авиационные топлива. Показано, что ключевой и наиболее энергозатратной является стадия выделения CO_2 из воздуха. Второй по значимости является стадия получения водорода электролизом воды с использованием возобновляемых источников энергии. Показано, что реализация проектов получения авиационных топлив с использованием биосырья и возобновляемых источников энергии осуществляется в условиях сотрудничества больших частных компаний и при финансовой поддержке государства.

Приведены сведения об экологических и экономических аспектах технологий. Показано, что для ряда технологий получения авиатоплив из биосырья (DSCH, ATJ) выбросы CO_2 близки к технологии получения нефтяного авиатоплива и достигают 80–90 г(CO_2 -экв)/МДж. При этом для биотехнологий основные капитальные затраты связаны с первой стадией конверсии биосырья, а для технологий

получения авиатоплив из CO_2 – с получением водорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 24-13-00242.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimme W.* The Introduction of Sustainable Aviation Fuels—A Discussion of Challenges, Options and Alternatives // *Aerospace*. 2023. V. 10. P. 218–233. <https://doi.org/10.3390/aerospace10030218>
2. *Kittel H., Horský J., Simacek P.* Synergy of blending HEFA with alternative petroleum fractions // *Fuel*. 2024. V. 359. № 130390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130390>
3. *Hileman J.I., Stratton R.W.* Alternative jet fuel feasibility // *Transp. Policy*. 2014. V. 34. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2014.02.018>
4. *Pires A.P.P., Han Y., Kramlich J., Garcia-Perez M.* Chemical composition and fuel properties of alternative jet fuels // *BioResources*. 2018. V. 13. № 2. P. 2632–2657. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.2632-2657>

5. *García-Contreras R., Soriano J.A., Gómez A., Fernández-Yáñez P.* Sustainable Alternatives for Aviation Fuels. Elsevier. 2022. ID 181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85715-4.00009-4>
6. *Kittel H., Horský J., Šimáček P.* Properties of Selected Alternative Petroleum Fractions and Sustainable Aviation Fuels // Processes. 2023. V. 11. ID 935. <https://doi.org/10.3390/pr11030935>
7. *Vozka P., Šimáček P., Kilaz G.* Impact of HEFA Feedstocks on Fuel Composition and Properties in Blends with Jet A // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 11. P. 11595–11606. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02787>
8. ASTM D7566-20c. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. 2021.
9. *Черепанова А.Д., Чернышова А.В., Колобков Б.И.* Обзор технологий получения синтетических углеводородных топлив для реактивных двигателей // Хим. Пром. Сегодня. 2022. № 1. С. 54–63.
10. *Morgan P.* An overview of Sasol's jet fuel journey // 20th World Petroleum Congress. Doha, Qatar. December 4–8. 2011.
11. *Dyk S., Su J., McMillan J.D., Saddler J.N.* 'DROP-IN-BIOFUELS': The key role that co-processing will play in its production. IEA Bioenergy. 2019.156 p.
12. *Maniatis K., Weitz M., Zschocke A.* 2 million tons per year: A performing biofuels supply for EU aviation. European Commission. Brussels. 2013. P. 37.
13. *Dahal K., Brynolf S., Xisto C., Hansson J., Grahn M., Grönstedt T., Lehtveer M.* Techno-economic review of alternative fuels and propulsion systems for the aviation sector // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 151. № 111564. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111564>
14. *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 and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 82. P. 3762–3797. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.091>
15. *Neuling U., Kaltschmitt M.* Biokerosene from Vegetable Oils – Technologies and Processes // Biokerosene. 2017. P. 475–496. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53065-8_19
16. *Mawhood R., Gazis E., Jong S., Hoefnagels R., Slade R.* Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects // Biofuels. BioProd. Bioref. 2016. V. 10. № 4. P. 462–484. <https://doi.org/10.1002/bbb.1644>
17. *Sapp M.* Hainan Airlines flight powered by 50% biofuel between Shanghai and Beijing. Biofuels Digest. URL: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/hainan-airlines-flight-powered-by-50-biofuel-between-shanghai-and-beijing/> (дата обращения 01.10.2024)
18. *Sapp M.* Hainan Airways flies to Chicago on UCO blend as part of Sino-US cooperation. Biofuels Digest. URL: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/hainan-airways-flies-to-chicago-on-uco-blend-as-part-of-sino-us-cooperation/> (дата обращения 01.10.2024)
19. *Tomas J.P.* OMV Petrom to invest over \$806 million in biofuel plants in Romania. Biofuels Digest. URL: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/omv-petrom-to-invest-over-806-billion-in-biofuel-plants-in-romania/> (дата обращения 01.10.2024)
20. ASTM D1655-20, Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. 2020.
21. *Li L., Coppola E., Rine J., Miller J.L., Walker D.* Catalytic hydrothermal conversion of triglycerides to non-ester biofuels // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 2. P. 1305–1315. <https://doi.org/10.1021/ef901163a>
22. *Bacovsky D., Dallos M., Wörgetter M.* Status of 2nd Generation Biofuels Demonstration Facilities in June 2010. IEA Bioenergy. 2010. 126 p.
23. *Solena Group, Inc.* USAID–USEA Workshop: renewable energy. 2009.
24. *Balan V., Chiamonti D., Kumar S.* Review of US and EU initiatives toward development, demonstration and commercialization of lignocellulosic biofuels // Biofuel Bioprod. Bioref. 2013. V. 7. № 6. P. 732–759. <https://doi.org/10.1002/bbb.1436>
25. *Viguié J.-Ch., Ullrich N., Porot P., Bournay L., Hecquet M., et al.* BioTfuel project: targeting the development of second-generation biodiesel and biojet fuels // Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles. 2013. V. 68. № 5. P. 953–946.
26. Fulcrum successfully starts its Sierra biofuels plant operations. Biofuel International. 2022. URL: <https://biofuels-news.com/news/fulcrum-successfully-starts-operations-of-its-sierra-biofuels-plant/> (дата обращения 01.10.2024)
27. *Sapp M.* Velocys completes and delivers four reactors to Red Rock Biofuels // Biofuel Digest. 2020. URL: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/velocys-completes-and-delivers-four-reactors-to-red-rock-biofuels/> (дата обращения 01.10.2024)
28. *Sapp M.* Red Rock Biofuels, Frontline BioEnergy successfully test SAF technology. Biofuel Digest. 2022. URL: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/red-rock-biofuels-and-frontline-bioenergy-successfully-test-saf-technology/> (дата обращения 01.10.2024)

29. *Garsia F., Marchand Ph.* Amyris-Total Biojet fuel Breakthrough Solution for Aviation. ICAO HQ. Montreal, Canada. 2014.
30. *Shah Y.T.* Water for Energy and Fuel Production. CRC Press. 2014. 440 p.
31. *Рахманкулов Д.Н., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В.* Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 2. С. 36–50.
32. *Diederichs G.W., Mandegari M.A., Farzad S., Görngens J.F.* Techno-economic comparison of biojet fuel production from lignocellulose, vegetable oil and sugar cane juice // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 216. P. 331–339.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.090>
33. *Wei H., Liu W., Chen X., Yang Q., Li J., Chen H.* Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review // *Fuel*. 2019. V. 254. ID 115599.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.007>
34. *Kennes D., Abubackar H.N., Diaz M., Veiga M.C., Kennes C.* Bioethanol production from biomass: carbohydrate vs syngas fermentation // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2016. V. 91. № 2. P. 304–317.
<https://doi.org/10.1002/jctb.4842>
35. *Pechstein J., Neuling U., Gebauer J., Kaltschmitt M.* Alcohol-to-Jet (AtJ) // *Biokerosene*. Springer Berlin Heidelberg; 2018. P. 543–574.
https://doi.org/10.1007/978-3-662-53065-8_21
36. *Rochón E., Cortizo G., Cabot M.I., García Cubero M.T., Coca M., Ferrari M.D., Lareo C.* Bioprocess intensification for isopropanol, butanol and ethanol (IBE) production by fermentation from sugarcane and sweet sorghum juices through a gas stripping-pervaporation recovery process // *Fuel*. 2020. V. 281. ID 118593.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118593>
37. *Bastian S., Liu X., Meyerowitz J.T., Snow C.D., Chen M.M.Y., Arnold F.H.* Engineered ketol-acid reductoisomerase and alcohol dehydrogenase enable anaerobic 2-methylpropan-1-ol production at theoretical yield in *Escherichia coli* // *Metab. Eng.* 2011. V. 13. № 3. P. 345–352.
<https://doi.org/10.1016/j.ymben.2011.02.004>
38. *Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожницкая А.В., Чудакова М.В.* Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (Обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030017> [*Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V.* Promising Approaches to Carbon Dioxide Processing Using Heterogeneous Catalysts (A Review) // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 445–474.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>]
39. *Kadlecek D.* Methanol to Jet (MTJ) – ASTM D02.0J AC724 Task Force // URL: https://www.caafi.org/resources/pdf/Methanol-to-Jet_CAAFI_Kadlecek_07_25_2023.pdf (дата обращения 10.10.2024)
40. *Beato P.* Methanol to jet fuel (mtj) process // Patent WO N 2022063994A1, 2021.
41. *Matur A., Chakrabarti D., Blommel J.M., Hoehn R.K., Paustian J.S., Serban M.* Process for converting olefins to jet fuel with olefin recycle // Patent US N 2024/0247198A1. 2024.
https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US435746703&_cid=P10-M3MMLT-23554-1
42. *Shahriar M.F., Khanal A.* The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF) // *Fuel*. 2022. V. 325. ID 124905.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124905>
43. *Zemanek D., Champagne P., Mabee W.* Review of life-cycle greenhouse-gas emissions assessments of hydroprocessed renewable fuel (HEFA) from oilseeds // *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 2020. V. 14. № 5. P. 935–949.
<https://doi.org/10.1002/bbb.2125>
44. *Bauen A., Bitossi N., German L., Harris A., Leow Kh.* Sustainable Aviation Fuels. Status, challenges and prospects of drop-in liquid fuels, hydrogen and electrification in aviation // *Johnson Matthey Tech. Review*. 2020. V. 64 (3). P. 263–278.
<https://doi.org/10.1595/205651320X15816756012040>
45. *Wang W.C., Tao L.* Bio-jet fuel conversion technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 53. P. 801–822.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>
46. *Drünert S., Neuling U., Zitscher T., Kaltschmitt M.* Power-to-Liquid fuels for aviation – Processes, resources and supply potential under German conditions // *Appl. Energy*. 2020. V. 277. ID 115578.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115578>
47. *Shahriar F., Khanal A.* The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF) // *Fuel*. 2022. V. 325. ID 124905.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124905>
48. *Peacock J., Cooper R., Waller N., Richardson G.* Decarbonising aviation at scale through synthesis of sustainable e-fuel: A techno-economic assessment // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2024. V. 50. P. 869–890.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.094>

УДК 621.892

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ: ОПЫТ И КОМПЕТЕНЦИИ ИНХС РАН (ОБЗОР)

© 2024 г. А. С. Лядов*, А. А. Кочубеев, Е. Г. Бордубанова,
Э. Ю. Оганесова, О. П. Паренаго**

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

*E-mail: *lyadov@ips.ac.ru,*

***parenago@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 17 июля 2024 г.
После доработки 19 сентября 2024 г.
Принята к публикации 11 ноября 2024 г.

Развитие и усложнение технических средств требует использования смазочных композиций с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Создание современных смазочных материалов невозможно без введения в их состав функциональных присадок различного назначения. В ИНХС РАН работы по получению и исследованию присадок были начаты с момента основания Института и отличались комплексным подходом, высокой научной и практической новизной. За 90-летнюю историю Института и данного направления были получены фундаментальные научные результаты, часть которых впоследствии получила свое внедрение в промышленном масштабе. Сегодня сотрудники Института продолжают развитие направления, созданного академиком С.С. Наметкиным и его учеником профессором П.И. Саниным. Статья посвящена обзору наиболее значимых результатов, полученных в Институте в области химии функциональных присадок для смазочных материалов. Библиография – 59 ссылок.

Ключевые слова: функциональные присадки, смазочные материалы, органический синтез, координационные соединения, ингибиторы окисления, модификаторы трения

DOI: 10.31857/S0028242124040022, **EDN:** MVSRAQ

Химия функциональных присадок – важнейшее направление развития современного смазочного материаловедения. Без использования присадок невозможно создавать товарные смазочные материалы с необходимым набором физико-химических и эксплуатационных свойств, требования к которым постоянно ужесточаются.

Начало развитию химии присадок в ИНХС РАН (с 1934 по 1947 г. – Институт горючих ископаемых АН СССР) было положено академиком С.С. Наметкиным. В 1947 г. из Института горючих ископаемых был выделен Институт нефти АН СССР, в составе которого в 1950 г. была органи-

зована лаборатория смазочных масел и присадок под руководством профессора П.И. Санина. В 1958 г. на базе Института нефти был создан Институт нефтехимического синтеза АН СССР, в составе которого была сформирована лаборатория химии нефти им. С.С. Наметкина. В период с 1958 по 1962 г. лабораторию возглавлял академик А.В. Топчиев, с 1962 по 1989 г. – профессор П.И. Санин, с 1989 по 2009 г. – профессор О.П. Паренаго. Одним из основных направлений деятельности этой лаборатории был синтез и исследование новых типов присадок. Работы в этом направлении отличались новизной, оригинальностью и востребованностью реальными секторами экономики.

В 2000-х гг. академик Н.А. Платэ инициировал работы в области наноразмерных присадок, которые впоследствии были продолжены под руководством академика С.Н. Хаджиева.

В 2024 г. в рамках реализации национально-го проекта „Наука и университеты“ по приоритетному направлению „Малотоннажная химия“ в ИНХС РАН была создана молодежная лаборатория „Функциональные присадки и реагенты для нефтегазовой отрасли“, которую возглавил кандидат химических наук А.С. Лядов. Деятельность новой лаборатории направлена на проведение систематических практико-ориентированных научных исследований, позволяющих разрабатывать оригинальные подходы для получения высокоэффективных функциональных присадок и реагентов, использование которых является критическим при производстве товарных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, а также при реализации технологических процессов добычи и переработки углеводородного сырья.

За 90-летнюю историю по изучению присадок различного функционального действия и смазочных материалов, содержащих такие добавки, сотрудниками Института было опубликовано более ста статей по данному направлению.

В настоящем обзоре обобщены наиболее значимые результаты по синтезу, изучению и применению присадок различного спектра

действия при их введении в состав смазочных композиций.

Фосфор- и хлорфосфорорганические присадки

В 60–70-е гг. прошлого века под руководством профессора П.И. Санина детально изучены трибологические свойства смазочных материалов, содержащих разнообразные фосфор- и хлорфосфорорганические соединения, и предложен химизм их действия (рис. 1) [1–4]. Некоторые хлорфосфорорганические соединения были синтезированы впервые.

В табл. 1 приведены сведения о противозадирных свойствах некоторых фосфор- и хлорфосфорорганических присадок, которые были изучены в ИНХС РАН. Триалкилфосфиты проявляют незначительные противозадирные свойства при значительном износе трущихся поверхностей, что не позволяет использовать такие соединения в качестве модификаторов трения. Сочетание в молекуле присадки фосфорильной (P=O) и эфирной (P–O–C) групп придает соединениям лучшие противозадирные и противоизносные свойства. Введение трихлорметильной группы в молекулу диэфира фосфиновой кислоты позволяет существенно повысить критическую нагрузку на 50–120 кгс в зависимости от строения вводимого органического радикала, содержащего CCl₃-группу; наблюдается также снижение износа поверхностей в присутствии смазочных материалов, содержащих такие эфиры. Установлено влияние взаимного располо-

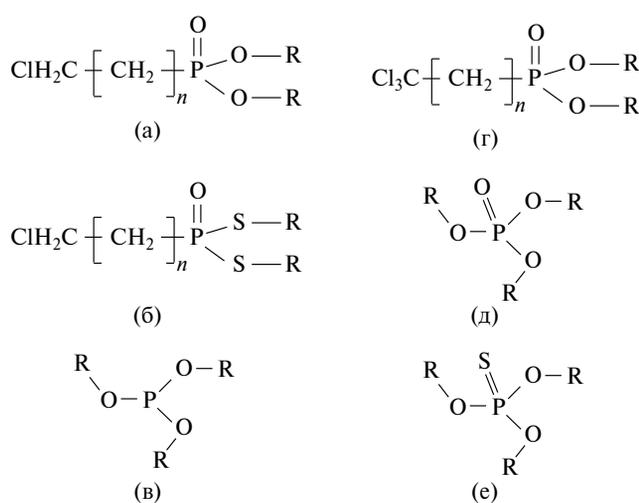


Рис. 1. Фосфор- и хлорфосфорорганические присадки, полученные в ИНХС РАН: а) эфиры хлоралкилфосфиновых кислот; б) тиоэфиры хлоралкилфосфиновых кислот; в) триалкилфосфиты; г) эфиры трихлоралкилфосфиновых кислот; д) триалкилфосфаты; е) триалкилмонофосфаты.

жения CCl_3 -групп по отношению к фосфору на нагрузку сваривания; наиболее эффективными присадками являются эфиры, в которых CCl_3 -группа непосредственно связана с атомом фосфора [5]. Изучена эффективность синтезированных соединений в зависимости от природы масел, в которые вводились присадки. Фосфорорганические соединения, содержащие в составе атомы хлора, обладают исключительными противозадирными свойствами даже при их введении в состав силиконовых масел, однако противоизносные свойства таких композиций остаются недостаточными для использования в узлах трения.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что фосфорорганические эфиры, содержащие трихлорметильную группу, вступают во взаимодействие с железом при относительно низких температурах, еще до их термического разложения [6]. Процесс протекает по ионному механизму и катализируется ионами железа; при этом трихлорметильная группа способствует регенерации ионов железа, тем самым увеличивая скорость химической модификации металлических поверхностей, а также может участвовать в процессе пластификации металлов [7]. Первичные

продукты химического модифицирования трущихся поверхностей – хлорфосфорорганические соли железа, способные образовывать дополнительные координационные связи с атомами кристаллической решетки железа, оказывая тем самым защитное действие в условиях высоких нагрузок. Установлено, что фосфорорганические эфиры с более высокой температурой разложения проявляют более выраженные противозадирные свойства, что косвенно подтверждает вышеописанный механизм модификации поверхностей.

Таким образом, было показано, что хлорфосфорорганические соединения, обладающие хорошими противозадирными свойствами, могут быть рекомендованы в качестве присадок при создании композиций смазочных материалов, применяющихся в высоконагруженных, но при этом низкоскоростных узлах трения, либо же в составе пакетов присадок совместно с противоизносными компонентами. Полученные в ИНХС РАН результаты были положены в основу создания промышленного способа получения противоизносной присадки для трансмиссионных масел „Хлорэф-40“ (дибутиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты).

Таблица 1. Противозадирные свойства некоторых присадок, содержащих фосфор, хлор и серу.

Присадка	Критическая нагрузка (P_k), кгс
Без присадки	69
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	75
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{P}$	95
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PS}$	80
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	100
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)$	110
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	115
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	180
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	162
$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$	118

* В качестве масла использовали очищенное нефтяное масло с кинематической вязкостью 20.8 сСт при 50°C; критическую нагрузку определяли на четырехшариковой машине трения; концентрация присадки во всех случаях составляла 6 ммоль/100 г масла

В лаборатории „Металлоорганического катализа“ ИНХС РАН был предложен простой способ получения разветвленных алкилфосфиновых кислот путем радикального присоединения фосфиновой кислоты к димерам α -олефинов (рис. 2) [8]. Все полученные фосфиновые кислоты проявили противоизносные свойства, что выражалось практически в двукратном уменьшении диаметра пятна износа (при проведении испытаний на четырехшариковой машине трения). Установлено, что оптимальная концентрация присадки находится в диапазоне 0.1–0.2 мас.% при введении в состав полиальфаолефиновых масел.

Тиокарбаматы и тиофосфаты переходных металлов

В 60–70-е гг. в мире активно стали изучать различные комплексные соединения металлов с целью их использования в качестве антиокислительных присадок. Наибольшую эффективность проявили дитиокарбаматы и дитиофосфаты различных переходных металлов (цинк, медь, кадмий, олово и др.) (рис. 3). В это же время в ИНХС РАН были начаты детальные исследования широкой номенклатуры соединений данных классов.

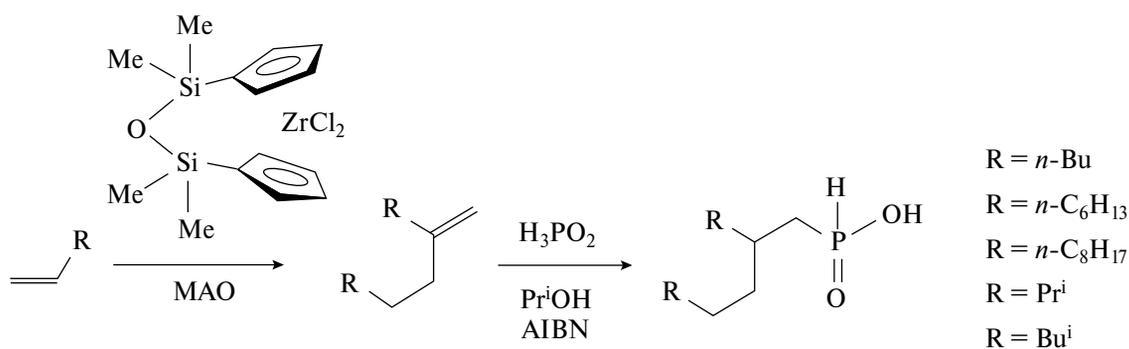


Рис. 2. Схема получения разветвленных алкилфосфиновых кислот [8].

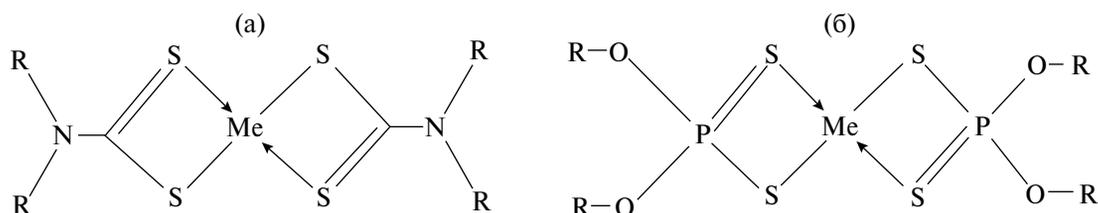


Рис. 3. Диалкилдитиокарбаматы (а) и диалкилдитиофосфаты (б) металлов.

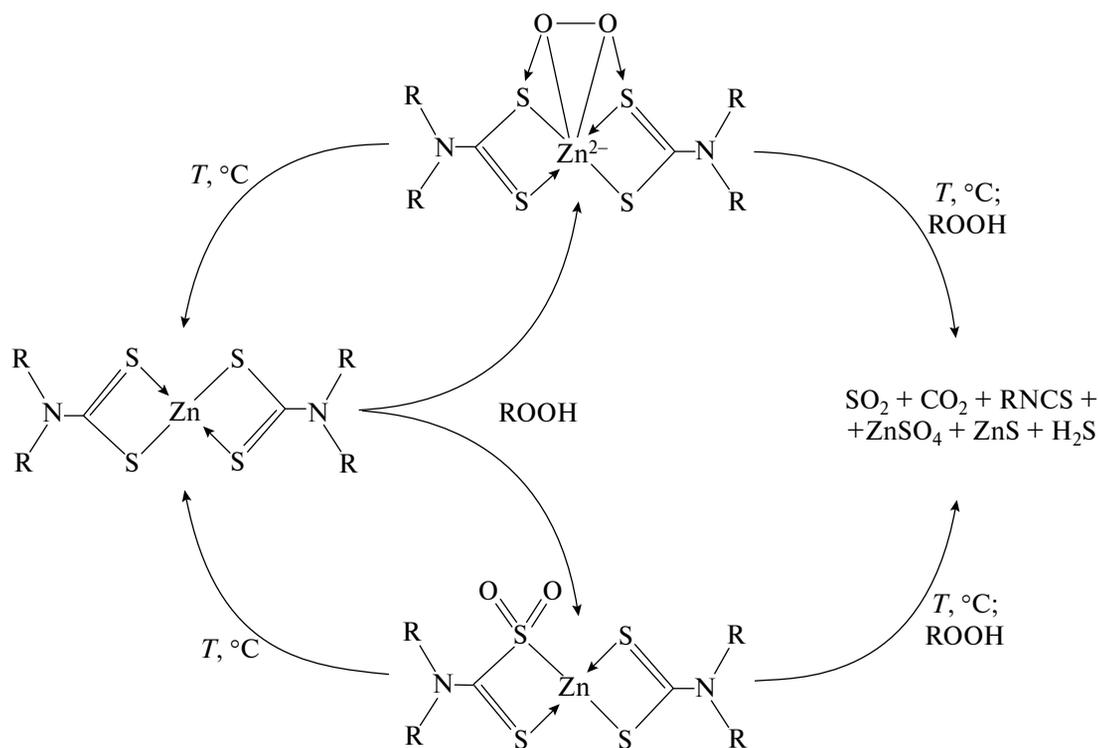
В работах [9–11] получены и изучены диалкилдитиокарбаматы металлов различного строения; при этом часть соединений были синтезированы впервые. Показано, что диалкилдитиокарбаматы металлов являются эффективными ингибиторами процесса окисления углеводородов в широком интервале температур (60–200°C) [12–16]. Сравнительное исследование антиокислительной активности дитиокарбаматов показало, что ингибирование окислительных процессов существенно зависит от природы металла, а также от длины и строения углеводородного радикала в лиганде (табл. 1). По длительности индукционного периода полученные дитиокарбаматы металлов можно расположить следующим образом: $\text{Sb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$. Природа дитиокарбамата металла оказывает влияние не только на длительность индукционного периода, но и на скорость накопления и распада гидропероксидов (табл. 2). В присутствии дитиокарбаматов Cu и Ni в процессе окисления происходит заметное увеличение вязкости и затем осмоление реакционной массы, что обусловлено каталитической активностью данных соединений в процессах окислительной деструкции и дегидрирования с последующей полимеризацией и поликонденсацией продуктов окисления. Использование сурьмы нежелательно ввиду ее крайней токсичности. Таким образом, на основе полученных данных было рекомендовано для создания сма-

зочных композиций с улучшенными антиокислительными свойствами использовать диалкилдитиокарбаматы цинка.

В связи с тем, что в качестве перспективных антиокислительных присадок были выбраны диалкилдитиокарбаматы цинка, обладающие не только хорошими антиокислительными свойствами, но и наименьшей токсичностью, было проведено детальное исследование процесса окисления углеводородных сред, содержащих такие присадки, для установления механизма ингибирующего действия и природы образующихся промежуточных соединений [17]. Для этого были применены различные физико-химические методы анализа (ИК- и ПМР-спектromетрия, термический и элементный анализ). Было достоверно установлено, что в условиях высокотемпературного окисления углеводородов в присутствии диалкилдитиокарбамата цинка из него образуются два кислородсодержащих комплекса. На основании полученных данных была предложена схема антиокислительного действия дитиокарбаматов цинка в условиях высокотемпературного окисления, учитывающая как превращение исходного ингибитора и промежуточных соединений с гидропероксидами, так и их термическое превращение (рис. 4).

Таблица 2. Сравнение ингибирующего действия различных диалкилдитиокарбаматов металлов при окислении вазелинового масла при 170°C

Ингибитор	Индукционный период, мин	Максимальная скорость образования гидропероксидов, моль/л с	Максимальная концентрация гидропероксидов, моль/л
Без ингибитора	5	3.7×10^4	0.23
Дибутилдитиокарбамат Zn	75	3.8×10^4	0.21
Диизооктилдитиокарбамат Zn	120	3.0×10^4	0.21
Диамилдитиокарбамат Ni	3	2.0×10^4	0.10
Диамилдитиокарбамат Cd	43	3.3×10^4	0.24
Диамилдитиокарбамат Cu	70	7.9×10^4	0.11
Диамилдитиокарбамат Sb	180	3.2×10^4	0.15

**Рис. 4.** Схема превращения диалкилдитиокарбамата цинка в ходе высокотемпературного окисления углеводородов.

Продолжением работ в области фосфорсодержащих присадок стали исследования по изучению антиокислительных свойств диалкилдитиофосфатов металлов [18–20]. Наилучшие ингибирующие свойства показали цинковые соли; именно поэтому в дальнейшем был изучен широкий спектр цинковых солей фосфор- и серосодержащих кислот (дитиофосфорных,

монотиофосфорных, фосфорных, дитиофосфиниевых, монотиофосфиниевых, фосфиниевых). Наиболее эффективными ингибиторами окисления оказались соли, содержащие группу $=P(S)S-$, а именно дитиофосфаты, дитиофосфонаты и дитиофосфинаты. Строение алкильных заместителей при этом практически не оказывает влияния на антиокислительную активность. Детально был

изучен также процесс взаимодействия диалкилдитиофосфатов цинка с органическими гидропероксидами. Показано, что при этом образуются цинковые соли диалкилдитиофосфорных кислот и диалкилмонотиофосфаты цинка [21–23]. Кроме того, изучены кинетические особенности термических превращений диалкилдитиофосфатов цинка [24]. Образующиеся при термическом разложении эфиры тиофосфорных кислот и диалкилсульфиды также обладают антиокислительными свойствами, чем и обусловлено ингибирование процесса окисления при высоких температурах эксплуатации смазочных материалов.

В целом диалкилдитиофосфаты цинка несколько уступают диалкилдитиокарбаматам цинка по ингибирующему действию в процессах окисления, но при этом проявляют лучшие трибологические свойства при введении в состав смазочных материалов.

Присадки на основе молибденсодержащих комплексных соединений

В середине 80-х гг. прошлого века в ИХХС РАН начато систематическое изучение соединений молибдена в качестве многофункциональных присадок к смазочным материалам [25].

Предложены подходы к синтезу и исследованы моно- и двухъядерные комплексы Mo(V) и Mo(VI) с диалкилдитиокарбамидовыми и диалкилдитиофосфатными лигандами (рис. 5) [26, 27]. Показано, что данные соединения обладают одновременно противоизносными и антиокислительными свойствами. Полученные комплексы молибдена являются эффективными модификаторами трения и в ряде случаев превосходят широко применяемую присадку ДФ-11 (диалкилдитиофосфат цинка); изучено влияние содержания кислорода в ядре комплекса и длины углеводородного радикала в структуре лиганда на функциональные свойства присадок. Увеличение числа атомов углерода в лиганде в два раза (с 4 до 8) приводит к снижению диаметра пятна износа смазочной композиции с такой присадкой более чем в пять раз, а критическая нагрузка при этом возрастает практически в два раза. Продемонстрировано сохранение трибологических свойств смазочной композиции при значительном тепловом воздействии в процессе проведения испытаний, что позволяет сделать вывод о стабильности молибденсодержащих присадок в процессе длительной эксплуатации. Особое внимание было уделено изучению кинетических особенностей окисления смазочных материалов в присутствии комплексных соеди-

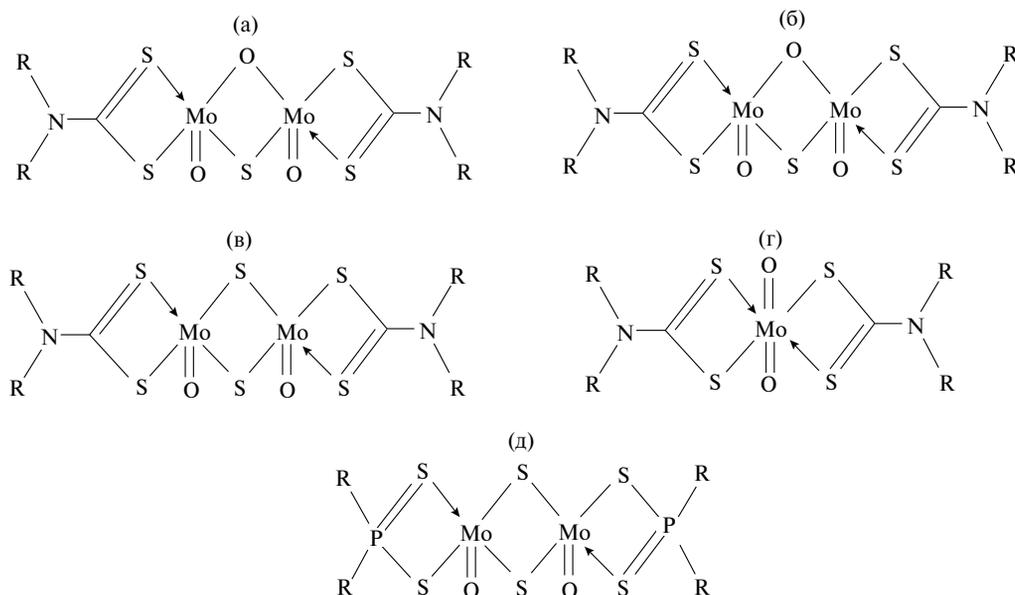


Рис. 5. Функциональные присадки на основе комплексных соединений молибдена: а) ди-μ-оксосульфо-диоксо-диалкилдитиокарбамат димолибдена(V); б) ди-μ-оксосульфо-дисульфидо-диалкилдитиокарбамат димолибдена(V); в) ди-μ-сульфо-дисульфидо-диалкилдитиокарбамат димолибдена(V); г) диоксо-диалкилдитиокарбамат молибдена(VI); д) ди-μ-сульфодиоксо-диалкилдитиофосфат димолибдена(V).

нений молибдена. Показано, что замена атомов кислорода на серу в таких соединениях приводит к увеличению индукционного периода окисления, что соответствует более эффективному антиокислительному действию присадки. Для подтверждения ингибирующего действия присадок был детально исследован процесс разложения гидропероксидов при их присутствии в модельном масле и определены константы скорости разложения гидропероксида кумола в таких системах [28].

Методом вольтамперометрии на вращающемся платиновом дисковом электроде исследовано превращение различных окислителей в присутствии комплексов молибдена [29]. На примере моноядерного комплекса Mo(VI) показано его превращение в биядерную активную форму, которая, в свою очередь, катализирует распад гидропероксидов. Таким образом, биядерные комплексы являются более эффективными антиокислителями, и их использование в качестве многофункциональной присадки более предпочтительно.

Методом электронной микроскопии металлических поверхностей после трибоконтакта в присутствии масла, содержащего изучаемые присадки, были обнаружены поверхностные слои, состоящие из хемосорбированных дисульфида молибдена и серы, которые и способствуют снижению коэффициента трения. Было продемонстрировано, что такие слои прочно связаны с поверхностью металла и способны защищать его от износа даже при удалении смазочного материала (эффект „последствия“) [30].

Изучены трибологические свойства пластичных смазок при введении в их состав комплексов молибдена [31]. Серосодержащие соединения молибдена способны улучшать трибологические свойства смазок на основе полиароматических, полиолефиновых и дистиллятных нефтяных масел. При их введении в состав уретатных пластичных смазок на основе масел нефтяного происхождения (I группы), удается повысить противоизносные свойства смазочного материала более чем в два раза. При введении данных присадок в состав смазок, получаемых на основе синтетических базовых масел, противоизносные свойства менее выражены (снижение диаметра пятна износа составляет 20–30%).

Наноразмерные присадки

В последние 30 лет в мире активно развивается направление в химии присадок, связанное с поиском новых высокоэффективных наноразмерных модификаторов трения [32]. Следуя мировым трендам, в ИНХС РАН был реализован ряд научных проектов, направленных на создание наноразмерных присадок на основе сульфидов различных металлов.

Наиболее изученной присадкой в процессах трения и износа является наноразмерный сульфид молибдена [33]. Было предложено два эффективных способа получения нано-MoS₃: взаимодействие сероводорода с обратными микроэмульсиями молибденовой кислоты, стабилизированных катионными ПАВ [34–40] и термический сольволиз маслорастворимых четвертичных аммонийных солей тетратиомолибдата [41, 42]. Данные способы в зависимости от условий и природы исходных компонентов позволяют получать наноразмерные частицы от 4 до 100 нм. Трибологические исследования наноразмерного MoS₃ продемонстрировали высокую антифрикционную активность при введении в минеральные масла даже в сверхнизких концентрациях (200–500 ppm) [43, 44]. Введение нано-MoS₃ в минеральное масло Т-46 позволило увеличить осевую нагрузку без изменения коэффициента трения при проведении исследований на приборе SRV в 2.2 раза по сравнению с чистым маслом. Помимо трибологической активности для наноразмерного MoS₃ впервые установлено ингибирующее действие при окислительной деструкции углеводородных сред.

Помимо наноразмерных форм сульфидов молибдена большой интерес представляют и сульфиды других металлов, например вольфрама и рения [45–47].

В качестве прекурсоров для получения наноразмерного сульфида вольфрама были использованы различные аммонийные соли тетратиовольфраматов, в которых радикалами в составе аммонийной группы были C₄H₉-, C₈H₁₇- и смешанный радикал C₈-C₁₀. Синтезированные тетратиовольфраматы при введении в смазочные материалы не проявляют значительной трибологической активности, что коррелирует с достаточно высокой термической стабильностью таких соединений (разложение протекает при температурах выше 150°C) и не позволяет

в условиях трения сформировать на поверхностях трибологически активные слои. Термический сольволиз тетраиовольфраматов позволяет получить трибологически активные формы наноразмерного сульфида вольфрама со средним размером частиц около 10 нм.

В работе [47] описан способ получения нано- Re_2S_7 (размер частиц в зависимости от условий получения варьировали в диапазоне 10–110 нм) термосольволизом прекурсора $(\text{R}_4\text{N})\text{ReS}_4$ ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$) и изучены противоизносные и антифрикционные свойства смазочных материалов при введении в их состав наночастиц сульфида рения. Стабильности наночастиц в неполярных органических средах достигали благодаря введению модификатора поверхности частиц, например алкенилсукцинимид. Противоизносное действие нано- Re_2S_7 проявляется уже при концентрациях около 0.2 мас.%; так, например, при введении в вазелиновое масло нано- Re_2S_7 при такой концентрации диаметр пятна износа уменьшается в 2.1 раза по сравнению с чистым маслом. Показано, что нано- WS_3 и нано- Re_2S_7 не проявляют антифрикционную активность, но при этом способствуют снижению износа металлических поверхностей.

Кроме того, сотрудниками Института были также получены наночастицы TiO_2 , модифицированные ди(2-этилгексил)тиурамдисульфидом (ТДС) и тетра(2-этилгексил)тиофосфондисульфидом (ТФДС), и изучена их трибологическая активность при введении в вазелиновое масло [48, 49]. Показано, что для титансодержащих наночастиц, модифицированных ТДС и ТФДС, минимальное значение диаметра пятна износа достигалось при концентрации 0.1 и 0.2 мас.% соответственно, снижение которого в сравнении с чистым маслом составило 45 и 49%. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что противоизносные свойства вазелинового масла, содержащего нано- TiO_2 обеспечиваются за счет модификации поверхностей трения атомами титана в условиях трибоконтакта. Однако в целом было показано, что трибологические свойства наноразмерного оксида титана значительно уступают наноразмерным сульфидам металлов.

Беззольные присадки

В 21 в. особое внимание стали уделять экологическим аспектам использования смазочных материалов. Повсеместное применение тради-

ционных присадок, содержащих в своем составе атомы металлов, серы и фосфора и доказавших свою эффективность, стало оказывать негативное влияние на работу катализаторов дожигания выхлопных газов за счет образования и накопления на поверхности нейтрализаторов сульфатной золы и продуктов разложения дитиофосфатов цинка [50]. По этим причинам возникла и стала активно развиваться химия беззольных присадок, что также нашло отражение в работах ИХХС РАН в период с 2010-х гг. по настоящее время.

В качестве антиокислительной присадки, проявляющей противоизносные свойства, было предложено использовать аммонийные соли диалкилдитиофосфорных кислот с различными алкильными группами (АДТФ, рис. 6а). Их получали практически количественно в две стадии: сначала проводили взаимодействие соответствующего спирта с пентасульфидом фосфора, а затем получаемую кислоту обрабатывали амином [51–53]. Антиокислительные свойства присадок оценивали по скорости накопления гидропероксидов в маслах, содержащих такие присадки. Было показано, что наилучшими свойствами обладают АДТФ, содержащие в своем составе 2-этилгексильный радикал, антиокислительная активность которых сопоставима с промышленной присадкой ДФ-11. Все синтезированные образцы АДТФ проявили противоизносную активность и антифрикционное действие, что выразилось в снижении коэффициента трения для композиций более чем в два раза по сравнению с чистым маслом. Для повышения эффективности присадок на основе АДТФ предложено использовать их совместно с тетраалкилтиурамдисульфидами, так как это позволяет дополнительно на 15–20% уменьшить коэффициент трения и повысить индукционный период окисления смазочных материалов, содержащих такие композиции (рис. 6б) [54].

Разработан оригинальный способ синтеза органических эфиров диалкилдитиокарбаминовых кислот, включающих алкильные группы C_2 – C_5 нормального и изо-строения (рис. 6в), состоящий во взаимодействии исходных реагентов (сероуглерода, вторичного амина, гидроксида натрия и галогенпроизводного алкана) без выделения промежуточных продуктов под действием ультразвука, а также изучены особенности трибологического поведения синтетических масел, содержащих такие присадки [55]. Показано, что

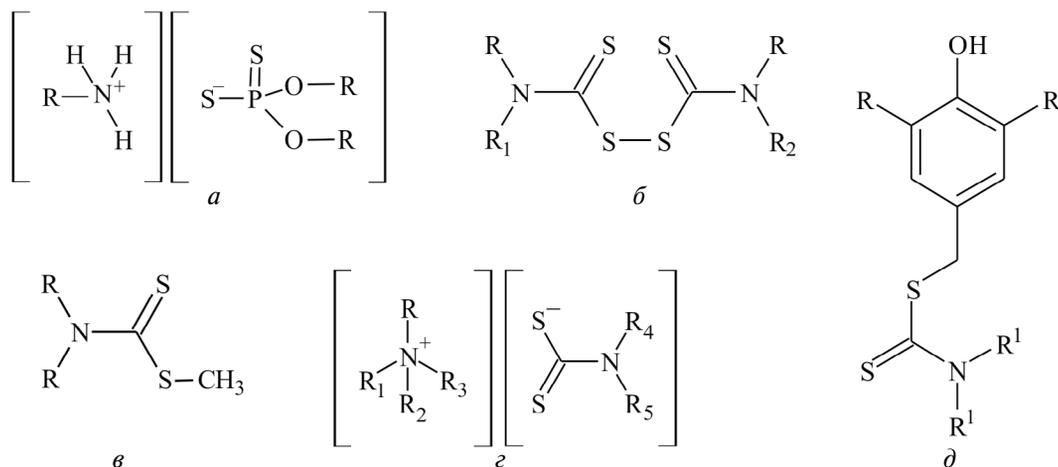


Рис. 6. Беззольные присадки, полученные и исследованные в ИНХС РАН: а) аммонийные соли диалкилдитиофосфорных кислот; б) тетраалкилтиоуромдисульфиды; в) эфиры диалкилдитиокарбаминовых кислот; г) четвертичные аммонийные соли диалкилдитиокарбаминовых кислот; д) диалкилдитиопроизводные 2,6-диметилфенола.

эфиры диалкилдитиокарбаминовых кислот могут быть эффективными модификаторами трения, а оптимальная длина углеводородного радикала в структуре присадки составляет 3–4 атома углерода. Введение полученных присадок в масла различной природы в концентрации 0.5–1.0 мас.% приводит к снижению коэффициента трения на 20–30%, а также заметному снижению диаметра пятна износа (в ряде случаев до 60%). Удалось установить взаимосвязь между строением присадки и ее противозадирными свойствами, а именно было показано, что при введении присадок с углеводородными радикалами, имеющими изо-строение, всегда наблюдается увеличение несущей способности смазочного материала.

Предложен новый тип противоизносных присадок на основе четвертичных аммонийных солей диалкилдитиокарбаминовых кислот (рис. 6г), разработан простой и эффективный способ для их получения, который заключается в некаталитическом взаимодействии стехиометрических количеств соответствующего диамина, сероуглерода и тетраалкиламмонийхлорида в присутствии гидроксида натрия в одну стадию без промежуточного выделения полупродуктов [56]. Полученные таким образом четвертичные соли проявили исключительную противоизносную активность при введении в силиконовые масла [57]. Показано, что увеличение количества атомов углерода в алкильных группах в анионной части присадок приводит к усилению противоизносного действия силиконового смазочного материала, установлено влияние концентрации

присадок на трибологические свойства. Так, при оптимальном строении и содержании добавки в силиконовом масле (в работе использованы силиконовые масла ПМС-300 или 132-24) наблюдается снижение диаметра пятна износа более чем в два раза, что представляет перспективы для их практического использования.

В последнее время активно развивается направление по созданию многофункциональных присадок, имеющих в своем составе несколько функциональных групп, проявляющих различные свойства при введении в состав смазочного материала. Разработка и внедрение в практику таких присадок позволяет уменьшить общее содержание компонентов в смазочных композициях и снизить их себестоимость. В ИНХС РАН получены и изучены новые присадки на основе диалкилдитиопроизводных 2,6-диметилфенола (рис. 6д) [58]. Синтезированные присадки проявляют комплексное антиокислительное и противоизносное действие [59]. Показано, что введение таких присадок в масла позволяет значительно улучшить стабильность к окислению, что выражалось в увеличении индукционного периода окисления в жестких условиях (температура 180°C, скорости подачи кислорода 12.6 л/ч), который составлял более 100 мин при содержании присадки 0.005 мас.%, в то время как индукционный период того же масла, но без присадки, не превышал 20 мин. Изучение противоизносной активности синтезированных присадок в сравнении с промышленно значимой присадкой на основе диалкилдитиофосфата цинка показа-

ло сопоставимый уровень их противоизносного действия в режиме граничного трения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За 90 лет проведения в ИНХС РАН исследований, направленных на поиск и изучение новых высокоэффективных функциональных присадок для смазочных материалов, было получено большое количество фундаментальных, оказавших влияние на развитие смазочного материаловедения и получивших внедрение в промышленное производство. Работы по исследованию в области хлорфосфорорганических присадок позволили создать промышленное производство присадки „Хлорэф-40“, которая была рекомендована для производства трансмиссионных масел, применяемых в автомобилях с гипоидными передачами.

Исследования в области беззольных присадок привели к созданию присадки на основе смеси аминной соли и амида диалкилдитиофосфорной кислоты, которая используется при производстве масел для высокофорсированных бензиновых двигателей и турбонаддувных дизелей.

Проводимые исследования характеризуются комплексным подходом и использованием арсенала современных физико-химических методов, что позволяет решать наиболее актуальные задачи современного смазочного материаловедения. Исследования в области химии присадок, начатые в ИНХС РАН академиком С.С. Наметкиным и его учеником профессором П.И. Саниным, продолжают активно развиваться. Сегодня в ИНХС РАН значительно расширена номенклатура изучаемых функциональных присадок, например предложены композиции антистатических присадок, комплексных топливных присадок, а также ведутся исследования по созданию эффективных вязкостных присадок для масел.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов и О.П. Паренаго 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>

Бордубанова Елена Геннадиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7703-4036>

Оганесова Эмма Юрьевна, к.т.н., <https://orcid.org/0000-0001-6684-6576>

Паренаго Олег Павлович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4869-4035>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanin P.I., Shepeleva E.S., Ulyanova A.V., Kleimenov B.V.* The effect of synthetic additives in lubricating oil on wear under friction // *Wear*. 1960. V. 3. № 3. P. 200–218. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(60\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(60)90138-1)
2. *Санин П.И., Шепелева Е.С., Шер В.В.* Синтетические присадки типа эфиров дитиофосфорной кислоты // *Нефтехимия*. 1963. Т. 3. № 5. С. 781–791.
3. *Лозовой Ю.А., Шепелева Е.С., Санин П.И.* Синтез и свойства некоторых эфиров алкилфосфорных кислот // *Нефтехимия*. 1967. Т. 7. № 5. С. 794–799.
4. *Лозовой Ю.А., Шепелева Е.С., Шипилов Г.В., Санин П.И.* Исследование эфиров алкилфосфоновых кислот как присадок, понижающих износ при трении // *Нефтехимия*. 1972. Т. 12. № 6. С. 901–906.
5. *Санин П.И., Шепелева Е.С., Клейменов Б.В.* Некоторые данные об активности присадок, содержащих группу $-CCl_3$ // *Химия и технология топлив и масел*. 1960. № 8. С. 24–28.
6. *Санин П.И., Ульянова А.В.* Химические превращения фосфорорганических соединений при повышенных температурах и механизм действия этих соединений на износ при трении // *Нефтехимия*. 1963. Т. 3. № 5. С. 775–780.
7. *Клейменов Б.В., Санин П.И., Олейник Д.М., Шишкина М.В.* Взаимодействие хлорфосфорорганических соединений с металлической поверхностью трения. Присадки к маслам. М.: Химия, 1966. С. 228–236.
8. *Nifant'ev I.E., Lyadov A.S., Tavtorkin A.N., Vinogradov A.A., Kochubeev A.A., Ivchenko P.V.* Branched alkylphosphinic acids demonstrate explicit anti-wear ef-

- fect // *Mendeleev Communications*. 2019. V. 29. № 5. P. 558–560.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.027>
9. *Шхиянц И.В., Шер В.В., Нечитайло Н.А., Санин П.И.* Диалкилдителиокарбаматы металлов как антиокислители углеводородов // *Нефтехимия*. 1969. Т. 9. № 4. С. 616–619.
 10. *Афанасова Г.И., Шхиянц И.В., Нечитайло Н.А., Шер В.В., Санин П.И.* Термическая устойчивость диалкилдителиокарбаматов металлов // *Нефтехимия*. 1971. Т. 11. № 6. С. 911–918.
 11. *Маркова Е.И., Шхиянц И.В., Шер В.В., Санин П.И.* Исследование антиокислителей типа диалкилдителиокарбаматов металлов методом ИК-спектроскопии // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 2. С. 294–299.
 12. *Шхиянц И.В., Дзюбина М.А., Воевода И.В., Шер В.В., Санин П.И.* Взаимодействие диалкилдителиокарбаматов металлов с гидроперекисью кумила и роль этой реакции в процессе окисления углеводородов // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 5. С. 749–754.
 13. *Шхиянц И.В., Дзюбина М.А., Шер В.В., Санин П.И.* Влияние диалкилдителиокарбаматов металлов на инициированное окисление этилбензола // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 4. С. 570–573.
 14. *Корневская Р.Г., Кузьмина Г.Н., Маркова Е.И., Санин П.И.* Ингибирующее действие диалкилдителиокарбаматов металлов в процессах окисления углеводородов // *Известия Болгарской АН*. 1986. Т. 26. № 5. С. 685.
 15. *Корневская Р.Г., Кузьмина Г.Н., Маркова Е.И., Санин П.И.* Кинетические закономерности взаимодействия диалкилдителиокарбаматов цинка с пероксидными радикалами и гидропероксидом кумила // *Нефтехимия*. 1982. Т. 22. № 4. С. 477–482.
 16. *Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Санин П.И., Паренаго О.П.* Кинетика высокотемпературного окисления углеводородов, ингибированного диалкилдителиокарбаматами металлов // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. № 5. С. 1246–1250.
 17. *Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Ильин К.В., Паренаго О.П.* О механизме ингибирования диалкилдителиокарбаматами цинка высокотемпературного окисления углеводородов // *Нефтехимия*. 1990. Т. 30. № 2. С. 244–251.
 18. *Кузьмина Г.Н., Шер В.В., Санин П.И.* Цинковые соли диалкилдителиофосфорных кислот как антиокислители углеводородов // *Нефтехимия*. 1965. Т. 5. № 3. С. 406–409.
 19. *Кузьмина Г.Н., Шер В.В., Санин П.И.* Цинковые соли некоторых фосфорорганических кислот и их влияние на окисление углеводородов // *Нефтехимия*. 1970. Т. 10. № 5. С. 723–729.
 20. *Шер В.В., Мелентьева Н.В., Маркова Е.И., Ханакова Л.Г., Санин П.И.* К вопросу о механизме действия антиокислителей типа производных диалкилдителиофосфорных кислот // *Нефтехимия*. 1971. Т. 11. № 3. С. 455–464.
 21. *Шер В.В., Маркова Е.И., Ханакова Л.Г., Кузьмина Г.Н., Санин П.И.* Взаимодействие диалкилдителиофосфатов цинка с гидроперекисями // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 6. С. 876–884.
 22. *Шхиянц И.В., Воевода Н.В., Комиссарова И.И., Чернявская Л.Ф., Шер В.В., Санин П.И.* О реакции взаимодействия антиокислителя ди-*n*-бутилдителиофосфата цинка с гидроперекисью кумила // *Нефтехимия*. 1974. Т. 14. № 2. С. 312–316.
 23. *Шер В.В., Богомолова Л.К., Маркова Е.И., Кузьмина Г.Н., Санин П.И.* Инициированное окисление этилбензола в присутствии антиокислителей типа диалкилдителиофосфатов цинка // *Нефтехимия*. 1981. Т. 21. № 3. С. 424–430.
 24. *Кузьмина Г.Н., Нечитайло Н.А., Шер В.В., Санин П.И.* Исследование термических превращений цинковых солей некоторых фосфорорганических кислот // *Нефтехимия*. 1971. Т. 11. № 3. С. 465–469.
 25. *Санин П.И., Кузьмина Г.Н., Займовская Т.А.* Комплексные соединения молибдена как присадки к смазочным маслам // *Химия и технология топлив и масел*. 1984. № 4. С. 38.
 26. *Санин П.И., Кузьмина Г.Н., Лозовой Ю.А., Займовская Т.А.* Комплексы молибдена – синтетические присадки к смазочным маслам // *Нефтехимия*. 1986. Т. 26. № 6. С. 823–827.
 27. *Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Паренаго О.П.* Новый комплекс молибдена с диизооктилдителиокарбаминавыми лигандами // *Известия АН СССР. Сер. Хим*. 1991. № 9. С. 2151–2153.
 28. *Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Санин П.И., Паренаго О.П.* Исследование антиокислительной эффективности дителиокарбаматов молибдена кинетическим методом // *Нефтехимия*. 1991. Т. 31. № 4. С. 521–527.
 29. *Займовская Т.А., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П., Ниязымбетов М.Е.* Электрохимические свойства дителиокарбаматов молибдена – антиокислителей углеводородов // *Нефтехимия*. 1992. Т. 32. № 1. С. 25–28.
 30. *Paranago O.P., Lozovoi Yu.A., Zaimovskaya T.A., Kuz'mina G.N.* Chemical modification of the friction surfaces and its evaluation based on the carryover effect measurements // *Tribology International*. 2000. V. 33. P. 689–695.
[https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00101-8)
 31. *Zaimovskaya T.A., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Paranago O.P.* Tribological properties of plastic lubricants infused with molybdenum-containing additives // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2016. V. 52. № 4. P. 369–376.
<https://doi.org/10.1007/s10553-016-0717-y>

32. *Oganesova E.Yu., Lyadov A.S., Parenago O.P.* Nanosized additives to lubricating materials // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 10. P. 1559–1573. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100014>
33. *Parenago O.P., Bakunin V.N., Kuz'mina G.N., Suslov A.Yu., Vedeneeva L.M.* Molybdenum sulfide nanoparticles as new-type additives to hydrocarbon lubricants // Doklady Chemistry. 2002. V. 383. P. 86–88. <https://doi.org/10.1023/A:1014791509751>
34. *Суслов А.Ю., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Веденева Л.М., Паренаго О.П.* Синтез и трибологические свойства наночастиц трисульфида молибдена – представителя нового класса модификаторов трения // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 214–218.
35. *Bakunin V.N., Suslov A.Y., Kuz'mina G.N., Vedeneeva L.M., Parenago O.P., Migdal S.A., Stott P.E.* Surface-capped molybdenum sulphide nanoparticles – a novel type of lubricant additive // Lubrication Science. 2004. V. 16. № 3. P. 207–214. <https://doi.org/10.1002/ls.3010160302>
36. *Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuzmina G.N., Parenago O.P., Topchiev A.V.* Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components – a review // J. of Nanoparticle Research. 2004. V. 6. P. 273–284. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000034720.79452.e3>
37. *Суслов А.Ю., Бондаренко Г.Н., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П.* О строении поверхностно-модифицированных трибоактивных наночастиц трисульфида молибдена // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 1. С. 21–24.
38. *Bakunin V.N., Suslov A.Yu., Kuzmina G.N., Parenago O.P.* Recent achievements in the synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components // Lubrication Science. 2005. V. 17. № 2. P. 127–145. <https://doi.org/10.1002/ls.3010170202>
39. *Bakunin V.N., Kuzmina G.N., Kasrai M., Parenago O.P., Bancroft G.M.* Tribological behavior and tribofilm composition in lubricated systems containing surface-capped molybdenum sulfide nanoparticles // Tribology Letters. 2006. V. 22. № 3. P. 289–296. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9095-7>
40. *Bakunin V.N., Kasrai M., Kuzmina G.N., Bancroft G.M., Parenago O.P.* Influence of temperature and ZDDP concentration on tribochemistry of surface-capped molybdenum sulfide nanoparticles studied by XANES spectroscopy // Tribology Letters. 2007. V. 26. № 1. P. 33–43. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9180-y>
41. *Terekhin D.V., Basharina K.Yu., Bordubanova E.G., Khodzhaeva V.L., Kuz'mina G.N., Parenago O.P.* Synthesis and physicochemical properties of tetraalkylammonium thiomolybdates as precursors of triboactive molybdenum sulfides // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 158–161. <https://doi.org/10.1134/S0965544109020108>
42. *Basharina K.Yu., Terekhin D.V., Kuz'mina G.N., Bordubanova E.G., Ezhov A.A., Parenago O.P.* Tribological properties of bis(tetraalkylammonium) tetrathiomolybdates as precursors of molybdenum sulfide nanoparticles // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 339–342. <https://doi.org/10.1134/S0965544109040148>
43. *Parenago O.P., Kuzmina G.N., Terekhin V.D., Basharina K.Y.* Antifriction and antiwear properties of molybdenum sulfides nanosized particles synthesized using nitrogen containing ionic liquids // Scientific Problems of Machines Operation and Maintenance. 2010. V. 45. P. 7–14.
44. *Parenago O.P., Kuz'mina G.N.* Formation and properties of the triboactive nanoparticles of molybdenum sulfides // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. P. 319–324. <https://doi.org/10.1134/S0965544110040109>
45. *Лядов А.С., Максимова Ю.М., Павелко Г.Ф., Куриллов В.В.* Улучшение трибологических свойств уреатных пластичных смазок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 8. С. 8–12.
46. *Oganesova E.Yu., Zaimovskaya T.A., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Litmanovich E.A., Parenago O.P.* Synthesis of tungsten sulfide nanoparticles and their tribological properties as additives for lubricating oils // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. № 5–6. P. 312–316. <https://doi.org/10.1134/S1995078016030137>
47. *Oganesova E.Yu., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Parenago O.P.* Synthesis and tribological behavior of metal sulfide nanoparticles produced by thermosolvolytic sulfur-containing precursors // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 9. P. 1028–1036. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090160>
48. *Oganesova E.Yu., Kuz'mina G.N., Bordubanova E.G., Khodzhaeva V.L., Ezhov A.A., Ivanov V.K., Parenago O.P.* Comparison of antiwear properties of titanium-containing compounds // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. P. 204–207. <https://doi.org/10.1134/S0965544112030085>
49. *Zaimovskaya T.A., Oganesova E.Yu., Kuzmina G.N., Ezhov A.A., Ivanov V.K., Parenago O.P.* Titanium-containing compounds as efficient triboadditives to oils // J. of Friction and Wear. 2013. V. 34. P. 487–493. <https://doi.org/10.3103/S1068366613060135>
50. *Parenago O.P., Oganesova E.Yu., Lyadov A.S., Sharaeva A.A.* Synthesis of environmentally safe antiwear additives to lubricating materials: state

- of the art and prospects // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 11. P. 1629–1637.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220110014>
51. Золотов В.А., Паренаго О.П., Бартко Р.В., Кузьмина Г.Н., Золотов А.В. Новая полифункциональная композиция присадок на основе гетероорганических соединений к маслам с улучшенными экологическими характеристиками // *Трение и смазка в машинах и механизмах.* 2011. № 3. С. 16–20.
52. Золотов В.А., Паренаго О.П., Бартко Р.В., Кузьмина Г.Н., Золотов А.В. Полифункциональная присадка к моторным маслам // Патент РФ № 2442820. Опубликовано: 20.02.2012. Бюл. № 5.
53. Zolotov A.V., Kuz'mina G.N., Zolotov V.A., Bartko R.V., Sipatrov A.G., Parenago O.P. A composition of organic hetero compounds as an antioxidant and antiwear additive for mineral lubricating oils // *Petrol. Chemistry.* 2013. V. 53. P. 262–266.
<https://doi.org/10.1134/S0965544113040142>
54. Zolotov A.V., Sipatrov A.G., Bartko R.V., Zolotov V.A., Kuz'mina G.N., Parenago O.P., Ivanov V.K. Synergism of composition of nitrogen- and sulfur-containing compounds as a tribological active additive to lubricants // *J. of Friction and Wear.* 2013. V. 34. P. 385–390.
<https://doi.org/10.3103/S1068366613050139>
55. Oganessova E.Y., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Parenago O.P. Tribological performance of dialkyldithiocarbamic acid methyl esters in lubricating compositions // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. P. 672–676.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122040132>
56. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Шараева А.А. Способ получения противоизносной присадки для силиконовых смазочных // Патент РФ № 2787372. Опубликовано: 09.01.2023. Бюл. № 1.
57. Lyadov A.S., Oganessova E.Yu., Kochubeev A.A., Parenago O.P. New type of antiwear additives based on quaternary ammonium salts of dialkyldithiocarbamic acids for silicone lubricants // *J. of Friction and Wear.* 2023. V. 44. P. 10–12.
<https://doi.org/10.3103/S1068366623010075>
58. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Оганессова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Паренаго О.П. Способ получения многофункциональной присадки для смазочного материала // Патент РФ № 2813196 С1. Опубликовано: 07.02.2024. Бюл. № 4.
59. Bordubanova E.G., Oganessova E.Yu., Lyadov A.S., Parenago O.P. New polyfunctional lubricating oil additive based on a sulfur-containing derivative of 2,6-dimethylphenol // *Doklady Chemistry.* 2023. V. 512. Part 2. P. 267–271.
<https://doi.org/10.1134/S0012500823600761>

УДК 544.478.02+544.478.1+544.478.01+544.478.41+544.478.42

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. А. С. Федотов^{1, *}, Д. Ю. Грачев¹, Р. Д. Капустин²

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

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

*E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2024 г.

После доработки 25.11.2024 г.

Принята к публикации 26.11.2024 г.

В настоящей статье подробно рассмотрена современная классификация пористых керамических материалов, а также приведены описания различных подходов к их изготовлению и практическому применению. Проиллюстрированы перспективные пути научного и технологического развития для решения поставленных задач. Обзор предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области материаловедения, мембранного разделения и гетерогенного катализа.

DOI: 10.31857/S0028242124040031, EDN: MVQTSV

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГДЭ – газодиффузионный электрод

КТР – коэффициент термического расширения

МТЭ – микробиологический топливный элемент

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПК – поликарбонат

ПКМ – пористые керамические материалы

ПММА – полиметилметакрилат

ППК – протон-проводящая керамика

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы

ЭСФ – электростатический фильтр

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (Международный союз теоретической и прикладной химии)

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире ощутимо возрос интерес к пористым керамическим материалам (ПКМ), что связано с их уникальными физико-химическими свойствами. Важнейшие из них с точки зрения практического использования – механическая прочность и значительная устойчивость к высоким температурам и агрессивным химическим средам [1, 2]. Такое сочетание делает пористые керамические материалы незаменимыми при изготовлении износостойких изделий и термостабильных изоляторов, применении в фильтрационных системах и гетерогенно-каталитических процессах (рис. 1).

К наиболее распространенным ПКМ относят оксиды Si, Al, Ti, Mg и Zr [3]. Определяю-

щую роль в свойствах ПКМ играет морфология их структуры, главным образом пористость, размер пор и их форма, пространственная организация, удельная поверхность, извилистость и протяженность каналов [4, 5]. Принципиальное влияние на формирование этих свойств оказывают природа, дисперсность и характеристики исходных компонентов в порошковой смеси, соотношение заполнителя и связующих (твердых и жидких), параметры компактирования, а также эволюция фазового состава в процессе синтеза при воздействии температур [6]. Как правило, для получения пор требуемого среднего размера, диаметр характерных частиц заполнителя в составе шихты должен отличаться в большую сторону приблизительно в 2–10 раз.

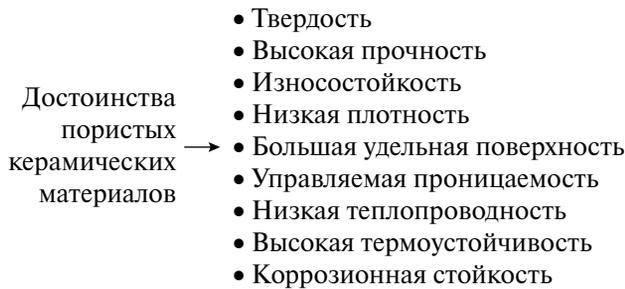


Рис. 1. Главные достоинства и основные свойства пористых керамических материалов.

Природная особенность керамических материалов состоит в том, что по сравнению с полимерами или металлами они содержат большее количество каналов с высокой извилистостью. При этом ПКМ выдерживают тепловые нагрузки до 2000°C, а также обладают высокой коррозионной стойкостью, что значительно расширяет их функциональные области применения [7–9]. Благодаря этому ПКМ сейчас широко используют в сфере энергетики и металлургии, экологии, биологии и медицины в составе различных очищающих фильтров, а также в химической промышленности в качестве носителей катализаторов [10–15].

1. ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Классификация пористых керамических материалов

Пористые керамические материалы не имеют общепринятой классификации, а подразделяются, главным образом, в соответствии с направлениями их практического использования. Но ввиду того, что основные свойства ПКМ все же сильно зависят от их структурных особенностей, можно попытаться провести систематизацию по ряду основных параметров (рис. 2) [6, 15]:

1. По природе происхождения материала ПКМ делятся на натуральные и искусственные. Свойства натуральных керамических материалов определяются их месторождением. Характеристики искусственных керамических материалов зависят от способа производства, поэтому их можно технологически контролировать [16].

2. По химическому составу структурообразующих компонентов ПКМ бывают силикатными, оксидными, алюмосиликатными и др. [16].

3. По характеру пористой структуры керамические материалы бывают волокнистыми, ячеистыми и гранулированными.

4. По пористости ПКМ делятся на: сверхвысокопористые — доля пористости более 75%, высокопористые — от 60 до 75% пор и материалы с умеренной пористостью — от 30 до 50%. При этом пористость бывает двух типов: закрытая и открытая [17]. Закрытые поры не сообщаются с окружающей средой [18]; открытые же поры, напротив, сообщаются с окружающей средой и делятся на сквозные и тупиковые. Сочетание (сумма) открытой и закрытой пористости называется общей пористостью.

5. По размеру пор ПКМ подразделяются на микропористые (менее 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (более 50 нм).

1.1. Способы направленного формирования пористости керамических материалов

На данный момент известны следующие способы управления (направленного формирования) параметрами керамических материалов (такими как пористость, размер пор, удельная поверхность, извилистость и др.) на стадии их приготовления:

1. Подбор компонентов формовочной смеси с фракцией гранул заполнителя требуемого размера и морфологии поверхности частиц, а также их соотношения.

2. Включение в формовочную смесь натуральных или синтетических наполнителей.

3. Введение в формовочную смесь специальных добавок с последующим их удалением путем выпаривания, сублимации, растворения и т.д.

4. Термическая обработка формовочной смеси с целью увеличения ее объема.

5. Механическая обработка формовочной смеси для насыщения воздухом керамической суспензии.

6. Пропитка полимерной ячеистой матрицы приготовленной керамической суспензией с ее последующим прессованием, сушкой и термической обработкой.

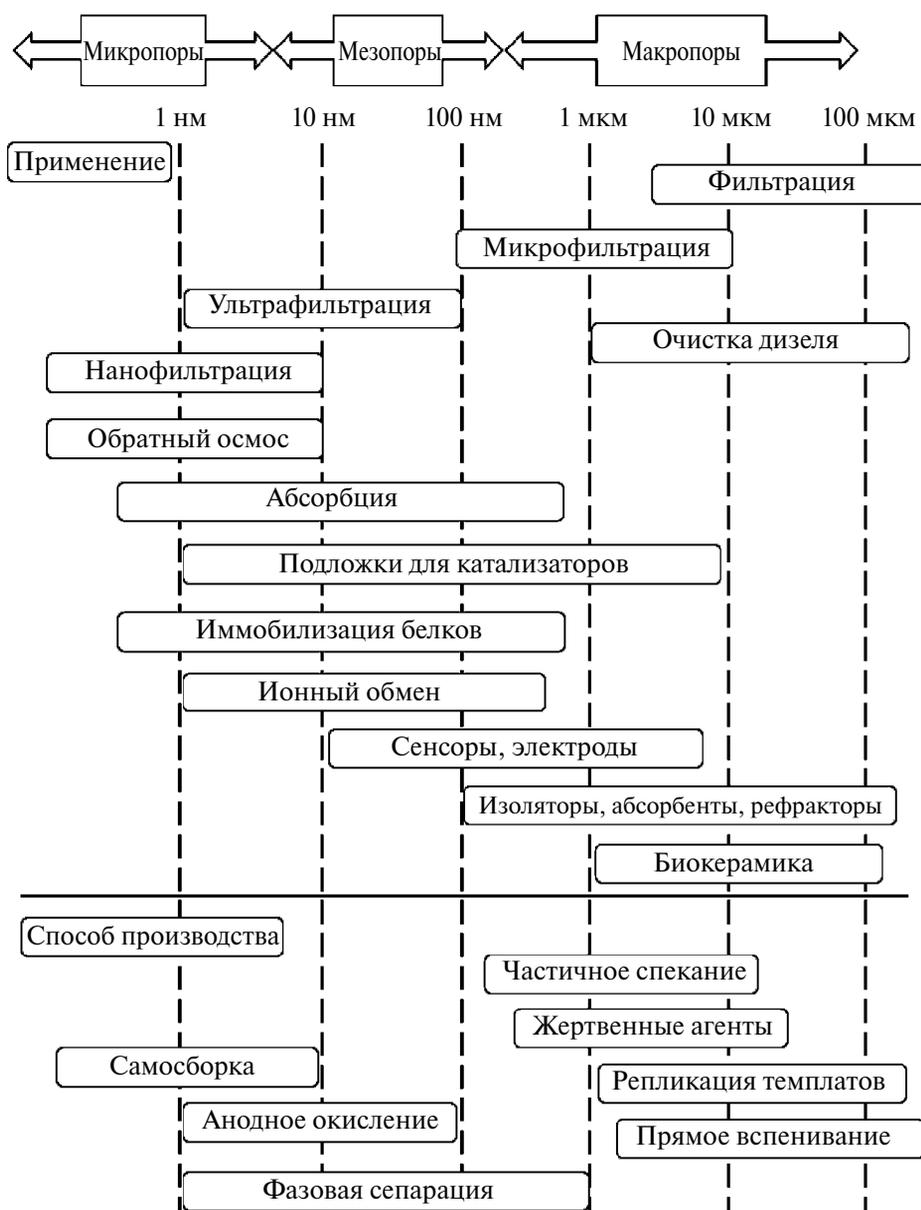


Рис. 2. Классификация пористых керамических материалов по размерам пор, областям применения и способам производства.

7. Добавление керамических волокон в формовочную смесь с ее последующей термической обработкой.

8. Формирование ячеистой структуры экструзией пластифицированной керамической смеси.

9. Осуществление фазовых превращений компонентов формовочной смеси в процессах термохимического синтеза пористых керамических

материалов в заданных условиях (температура, давление и др.).

2. Способы получения пористых керамических материалов

2.1. Введение порообразующих агентов

Порошки

Пористую структуру керамических материалов можно направленно формировать на стадии

их приготовления, в том числе с привлечением различных порообразующих агентов, которые изначально вводятся в формовочную смесь, а потом удаляются из синтезированного материала тем или иным способом. Количество вводимых порообразующих агентов оказывает значительное влияние на размер, объем, извилистость и распределение пор. Чем их содержание больше, тем больше выходная доля открытой пористости.

Так, например, выпаривание летучих порообразователей при высоких температурах позволяет получать ПКМ с высокоразвитой пористой структурой. С этой же целью в шихту можно добавлять углеродные порошки и волокна, отходы деревообработки, такие как древесная мука, опилки, различные виды углей, продукты коксования, шелуха злаков, горючие сланцы, пустотелые полимерные гранулы и др. [19–21]. Введение подобных выгорающих добавок приводит к значительному увеличению пористости материала. Однако при этом необходимо учитывать, что содержание этих добавок не должно быть слишком велико, дабы не допустить разрыхления структуры материала и потому потери им прочности. В то же время увеличение температуры спекания порошков приводит к уменьшению пористости и повышению плотности керамического материала, что, очевидно, увеличивает его прочность.

Примечательно, что в качестве порообразующих агентов могут выступать не только углеродистые вещества, но и неорганические соли. В силу тугоплавкости последних их извлечение из готового материала возможно только путем растворения.

Ввиду того, что керамический материал содержит как крупные поры, так и поры очень малых размеров, введение полимерных порошков не позволяет обеспечивать точный контроль

проницаемости конечного продукта. Схематическое представление процесса порообразования в ходе приготовления пористых керамических материалов показано на рис. 3 [22].

Пористый гидроксипатит получают с использованием таких порообразующих агентов, как олефины, нафталин и полиметилметакрилат (ПММА). В данном случае при подборе порообразователей важно иметь в виду, что с нагреванием коэффициент термического расширения (КТР) некоторых агентов может до 10 раз превышать КТР минерала гидроксипатита при температуре его термического разложения. Это означает, что дальнейшее увеличение КТР может привести к образованию большого количества трещин в керамическом материале и, как следствие, к уменьшению его прочности [23].

Однако в случае углеродных порошков их КТР приблизительно равен КТР гидроксипатита, в результате чего образуется гораздо меньшее количество трещин, что положительно сказывается на механической прочности синтезированного материала. Таким образом, пористый гидроксипатит, обладающий улучшенной спекаемостью и прочностью, получают включением в формовочную смесь порообразующих агентов на основе углерода и органического стекла. Для этого формовочную смесь готовят путем комбинирования связующих компонентов, порошков гидроксипатита, органического стекла, углеродных порошков и диспергаторов с их последующим измельчением в шаровой мельнице, сушкой, прессованием и изостатическим формованием. Как правило, порообразующие агенты имеют размер частиц в пределах 120–150 мкм, а их содержание по объему составляет около 30%. Диспергатором в данном случае, как правило, выступает фосфорорганика с температурой спекания около 1200°C. В качестве порообразующе-

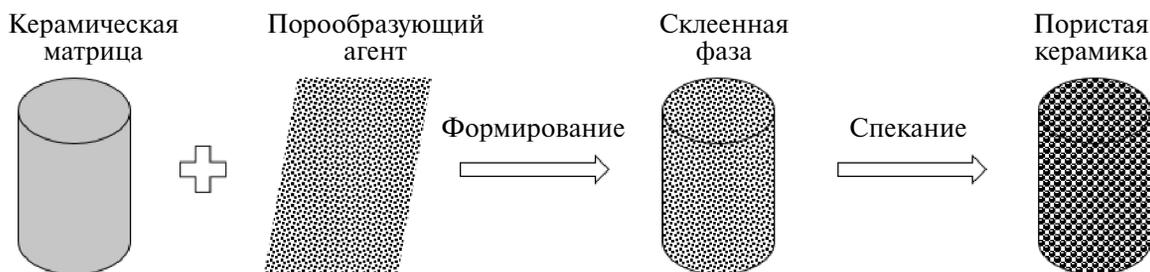


Рис. 3. Схематическое изображение процесса образования пористого керамического материала с применением порообразующего агента.

го агента используют ПММА. Готовый керамический материал обладает порами менее 200 мкм и пористостью менее 50%.

Суспензии

В качестве порообразующих агентов в керамические суспензии можно добавлять углеродные порошки или летучие органические вещества, которые в процессе спекания компакта либо выгорают, либо испаряются. Примером такого порообразующего агента является крахмал. На начальном этапе синтеза ПКМ крахмал замешивают с водной керамической суспензией. Далее полученным раствором заполняют форму, которую нагревают до температуры 50–70°C [24]. В этих условиях крахмал с поглощением воды набухает, а керамическая суспензия затвердевает. В результате получается конечный продукт, пористость и размер пор которого зависят от количества и размера частиц порошка крахмала. Данный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными, а именно простоту исполнения, низкую стоимость и возможность эффективного контроля пористости материала на этапе его приготовления. Вместо крахмала в качестве порообразующего агента также можно рассматривать порошки, приготовленные из риса либо картофеля, или же их комбинацию.

К другим полезным свойствам крахмальных порошков относятся связывание, гелеобразование, уплотнение и способность к образованию мембран. Кроме того, крахмал не растворим в воде при температуре ниже 50°C, поэтому его можно использовать и в данных условиях без влияния эффекта набухания, укрупняющего поры в структуре синтезируемого материала. Данным способом производятся теплоизоляторы и фильтры, камеры сгорания, биокерамика и т.д.

2.2. Метод лиофильной сушки

Лиофильная сушка, также известная как лиофилизация, или криодессикация, — метод, суть которого заключается в удалении воды из керамической суспензии последовательным замораживанием, нагреванием и испарением при низком давлении. В результате получается компакт, спекание которого приводит к образованию ПКС с развитой структурой пор.

Процесс включает в себя три этапа. На этапе предварительной обработки производят концен-

трацию продукта, модификацию состава, уменьшение содержания растворителя или увеличение площади поверхности продукта. На втором этапе осуществляют замораживание материала до температуры ниже его тройной точки, чтобы обеспечить сублимацию без плавления кристаллов. Затем следует первичная сушка, в процессе которой давление в камере понижают до нескольких миллибар, и к материалу подводят количество тепла, необходимого для начала процесса возгонки. На этом этапе сублимируется до 95% воды. При повторной сушке повышают температуру для удаления остатков воды и понижают давление для стимулирования десорбции.

Важно отметить, что температуры заморозки и спекания оказывают непосредственное влияние на формирование структуры образующихся пор и их распределение по размерам. По сравнению с замораживанием растворов данный метод дает лучшие результаты, выражающиеся в малой усадке компакта, хорошей механической прочности готового продукта, широком диапазоне возможностей регулирования его пористости на стадии приготовления. Кроме того, данный подход весьма экологичен. Структура ПКМ, изготовленных методом лиофильной сушки, показана на рис. 4.

2.3. Пропитка пенопластов

Метод пропитки пенопластов запатентован в 1963 г. [25] и по настоящее время является одним из наиболее распространенных способов получения ПКМ с открытой пористой структурой.

В целях синтеза сначала готовят керамическую суспензию на основе керамических порошков, которой затем пропитывают пенопласты. Далее пропитанную матрицу обжигают, в результате чего получают пористый керамический материал. Помимо керамических суспензий также можно использовать и коллоидные растворы.

Схематическое изображение метода пропитки пенопластов приведено на рис. 5. Важное достоинство данного метода — получаемые при этом пористые керамические материалы обладают высокой долей открытой пористости, достигающей 70–95%, и, кроме того, этот способ относительно прост и малозатратен [26]. Отличительной особенностью метода пропитки пенопластов является то, что получаемая пористая структура продукта весьма схожа со структурой пенопласта.

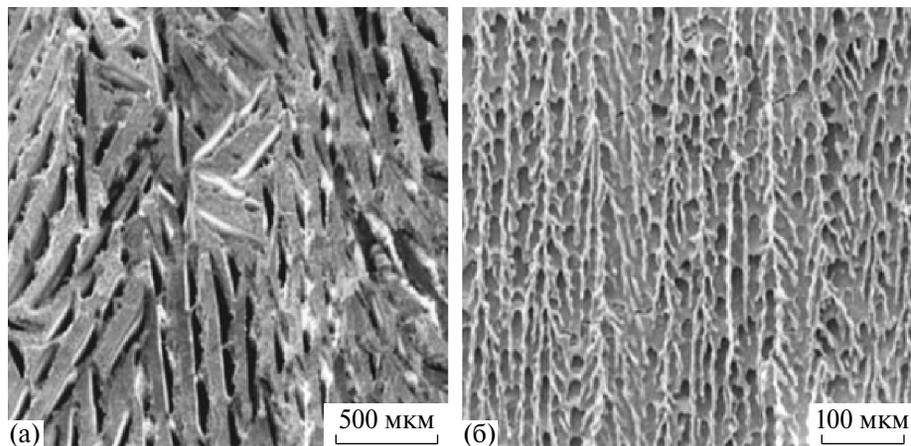


Рис. 4. Микроструктура пористых керамических материалов, полученных методом лиофильной сушки.

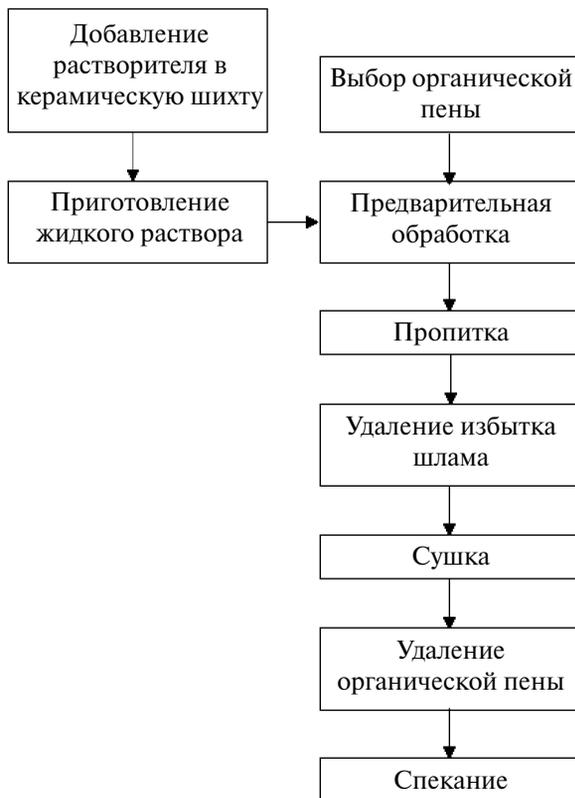


Рис. 5. Стадии получения пористых керамических материалов с использованием метода пропитки пенопластов.

Структура пенопластов и их характеристики определяют размер пор в готовом материале, толщину пористого слоя, скорость высыхания

суспензии, а также ее усадку в пенопластовых порах в процессе спекания.

Выбор формообразующих пенопластов и их предварительная обработка

Размер пор формообразующих пенопластов имеет принципиальное значение, поскольку ими определяются структурные характеристики получаемых керамических изделий [26]. Кроме того, пенопласты достаточно эластичны, а температура их испарения ниже температуры спекания керамической суспензии. Важнейшими характеристиками пенопластов являются:

- достаточная эластичность, что позволяет с легкостью удалять излишки пропиточной керамической суспензии;
- гидрофильный пористый материал с развитой сетью открытых каналов обеспечивает необходимую пропитку керамической суспензией;
- испарение при температуре ниже температуры спекания керамической суспензии позволяет избегать образования примесей в готовом изделии.

К пенопластам, обладающим перечисленными характеристиками, относятся полиуретан, целлюлоза, поливинилхлорид и т.д. [26, 27]. Морфология структуры кремнеземных керамических материалов с порами различных размеров, полученных пропиткой пенопластов, показана на рис. 6 [28].

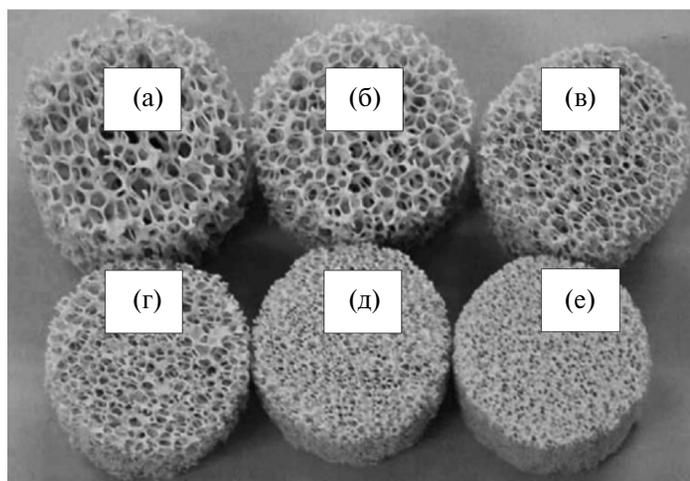


Рис. 6. Морфология пористого кремниевого керамического материала с различным диаметром пор и пористостью: (а) 5.7 мм / 78 об.%; (б) 5.3 мм / 77.8 об.%; (в) 4.4 мм / 77.3 об.%; (г) 3.2 мм / 76.2 об.%; (д) 2.4 мм / 74.9 об.%; (е) 2.2 мм / 74.6 об.%.

Приготовление керамических суспензий и пропитка ими пористых матриц

Подбор керамических порошков, жидких растворителей и добавок для приготовления суспензий — важный этап синтеза пористых материалов [26]. Как правило, в качестве растворителей используют воду и этанол, а из добавок — пластификаторы, поверхностно-активные вещества, связующие компоненты, антивспенивающие агенты и диспенсеры. При этом содержание твердой фазы в керамической суспензии должно быть максимально возможным. Это необходимо в целях контроля усадки сырца и предотвращения растрескивания продукта, которые могут произойти в процессе формования и сушки, а также для повышения содержания структурообразующего материала в формируемом объеме пенопласта. Концентрация твердой фазы в керамической суспензии может составлять от 50 до 70%, а растворителя — от 10 до 40% [26].

Использование связующих агентов повышает механическую прочность компакта в процессе сушки, а также защищает структуру спеченного материала от разрушения при удалении органических компонентов шихты. Связующие агенты бывают органическими и неорганическими. К распространенным органическим связующим относят поливиниловый спирт, а к неорганическим — силикаты калия и натрия, а также фосфаты, бораты и пр. Тип связующего агента влияет на свойства конечных продуктов.

Другим важным фактором является реология суспензии. Суспензия должна быть текучей и тиксотропной. Текучесть суспензии обеспечивает однородность пропитки пористой матрицы, а тиксотропность ускоряет процесс формования. После формования вязкость суспензии увеличивается, в то время как текучесть уменьшается. Благодаря хорошей адгезии керамическая суспензия закрепляется на стенках пористой матрицы и затвердевает.

Поверхностно-активные вещества также играют важную роль в процессе приготовления керамических суспензий. Если материал пенопласта обладает низкой смачиваемостью, в области его поперечного сечения вязкость суспензии будет повышенной. Это может вызвать растрескивание материала при его спекании и снизить прочность ПКМ. Избежать этого помогает использование ПАВ, увеличивающих адгезию [12].

Следующим этапом после приготовления керамической суспензии является пропитка ею пористой матрицы. При этом воздух, содержащийся во внутреннем объеме пенопластов, подлежит предварительному удалению; по завершении пропитки излишки суспензии из пенопласта удаляют [27]. Необходимо отметить, что в данном методе важную роль играет этап формования суспензии в объеме пенопласта.

Сушка и спекание компакта

По завершении экструзии керамической суспензии необходимо удалить ее избыток из пропитываемой формы и высушить полученный компакт, после чего можно приступать к спеканию. Содержание воды в сухом компакте не должно превышать 1%, в противном случае в процессе спекания ее пары вызовут образование микротрещин, что в результате приведет к снижению прочности готового материала.

Спекание сухого компакта осуществляют последовательно в два этапа. На первом этапе компакт медленно нагревают до умеренных температур с целью полного удаления пенопласта. А на втором, высокотемпературном этапе, при быстром нагревании, в результате разложения органических добавок выделяется большее количество газа, который разрыхляет структуру материала [26].

Как уже было сказано, прочность пористого керамического материала является весьма важным фактором. Она может быть повышена путем увеличения концентрации керамической суспензии в пропитываемой форме, закалки и силицирования, а также за счет повторения этих стадий. Ниже приведена последовательность стадий пропитки пористой матрицы суспензией:

- 1) подготовка суспензии;
- 2) нанесение первого слоя и удаление избытка суспензии;
- 3) сушка;
- 4) нанесение второго слоя суспензии;
- 5) удаление избытка суспензии на центрифуге;
- 6) сушка;
- 7) спекание при повышенных температурах в атмосфере азота.

Процесс получения пен

В 70-х гг. XX в. разработан способ получения ПКМ с добавлением вспенивающих агентов, таких как гидроксид кальция, сульфат алюминия, пероксид водорода и др. Изначально вспенивающий агент использовали для приго-

товления полиуретановых пен с однородным распределением в них керамических порошков. Для этого подготовленную форму заполняли керамическим порошком и нагревали до температуры 900–1000°C в воздушной среде под давлением. В этих условиях порошки спекаются, а пенообразующие агенты выделяют газ, разрыхляющий структуру материала. После охлаждения получается пористый керамический материал. Существуют различные варианты проведения этого процесса, как, например, вспенивание компакта, вспенивание суспензии и т.д.

Стоит отметить, что метод вспенивания суспензии является недорогим и наиболее предпочтительным способом получения высокопрочных ПКМ. Для его осуществления готовят керамическую суспензию, в состав которой входит вода, керамические порошки, полимерные связующие, гели и ПАВ. Важно отметить, что применение анионных ПАВ предпочтительно по причине их большей стабильности и хорошей пенообразующей способности. Пена может быть получена механическим вспениванием суспензии, за счет газовыделения экзотермической реакции, применением пенообразующих агентов, испарением растворителя с низкой температурой плавления и т.д.

Метод получения ПКМ при нормальных условиях изобретен в 1978 г. В нем в качестве исходных материалов используют кислоты, фосфаты, щелочи, силикаты металлов, стабилизаторы пены и т.д. Керамические пены получают вспениванием водного раствора карбонатов и фосфатов металлов [29, 30]. Суспензия, образующаяся в результате выделения диоксида углерода из карбонатов и оксидов, выступает в качестве отверждающего агента, вязкость которого определяется количественным содержанием воды. Чем меньше воды содержится в суспензии, тем ниже вероятность усадки компакта.

ПКМ с частично закрытыми порами получают из керамических суспензий с добавлением ПАВ, силикагеля и метанола. Затем в приготовленный раствор вводят вспенивающий агент – фреон, дожидаясь затвердевания, после чего спекают [31]. Увеличивая содержание твердых компонентов, можно добиться улучшения механических свойств продукта. Однако их чрезмерное количество может критически сказаться на вязкости суспензии, что ухудшит ее формуемость и приве-

дет к образованию трещин в готовом материале. Одно из основных преимуществ метода вспенивания — то, что он позволяет легко менять форму, плотность и составготавливаемых ПКМ. На рис. 7 а–в представлены фотомикрографии пористой структуры корундового керамического материала, изображения перегородки поры и ее стенки. Рис. 7 г, д иллюстрирует хорошую проницаемость данного материала по воде и этанолу.

Особенность метода вспенивания заключается в том, что таким образом можно получать ПКМ как с открытыми, так и с закрытыми порами, тогда как пропиткой пенопластов получают только материалы с открытыми порами. Использование ПАВ обусловлено тем, что они стабилизируют границу раздела фаз суспензии. Кроме того, ПАВ влияют на плотность и пористость вспененного керамического материала.

2.4. Золь–гель метод

Применение золь–гель метода позволяет получать керамические материалы с высокорегулярными порами нанометровых размеров. Золь–гель метод состоит из нескольких стадий

[32]. Сперва готовят водно-спиртовые растворы алкоксидов металлов, которые затем подвергают гидролизу, переводя их в оксидный золь. Затем полученный золь превращают в аморфный гель поликонденсацией взвешенных наноразмерных частиц посредством регулирования рН раствора. Далее гель прокачивают через пористый керамический материал, который впоследствии подвергают термообработке для удаления органических лигандов и растворителей (рис. 8). В процессе образуются вспененные продукты, пузырьки в которых стабилизируются за счет увеличения вязкости среды при превращении золя в гель [26].

Вспениванием гелей на основе диоксида кремния можно получить множество видов пористых керамических материалов, например коллоидный диоксид кремния, диоксид циркония (получают путем химической обработки минерала циркония $ZrSiO_4$) и бёмит.

Темплаты

Существует множество видов темплатов, которые играют важную роль при осуществлении золь–гель метода. Ниже приведены два примера с их использованием.

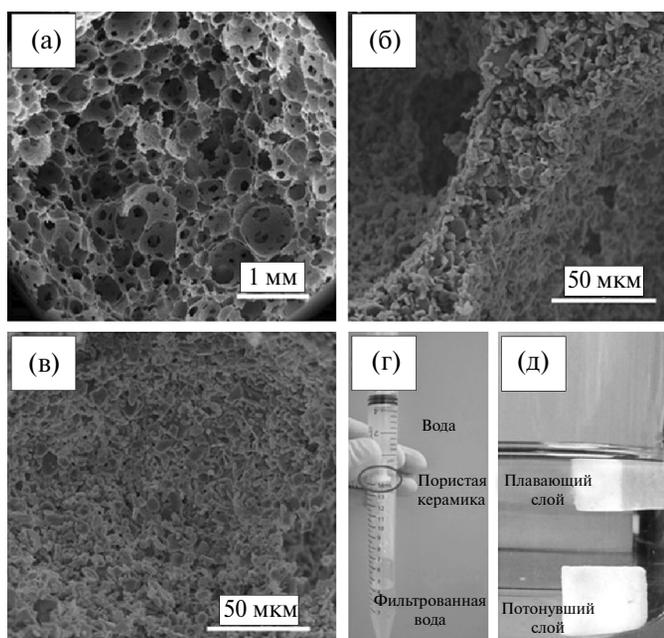


Рис. 7. Фотомикрографии пористого керамического материала на основе Al_2O_3 : (а) структура материала; (б) межпоровая перегородка; (в) стенка пор; а также демонстрация его свойств: (г) хорошая проницаемость по воде; (д) различная плавучесть в этаноле (всплывает) и без наружного силиконового слоя (погружается).

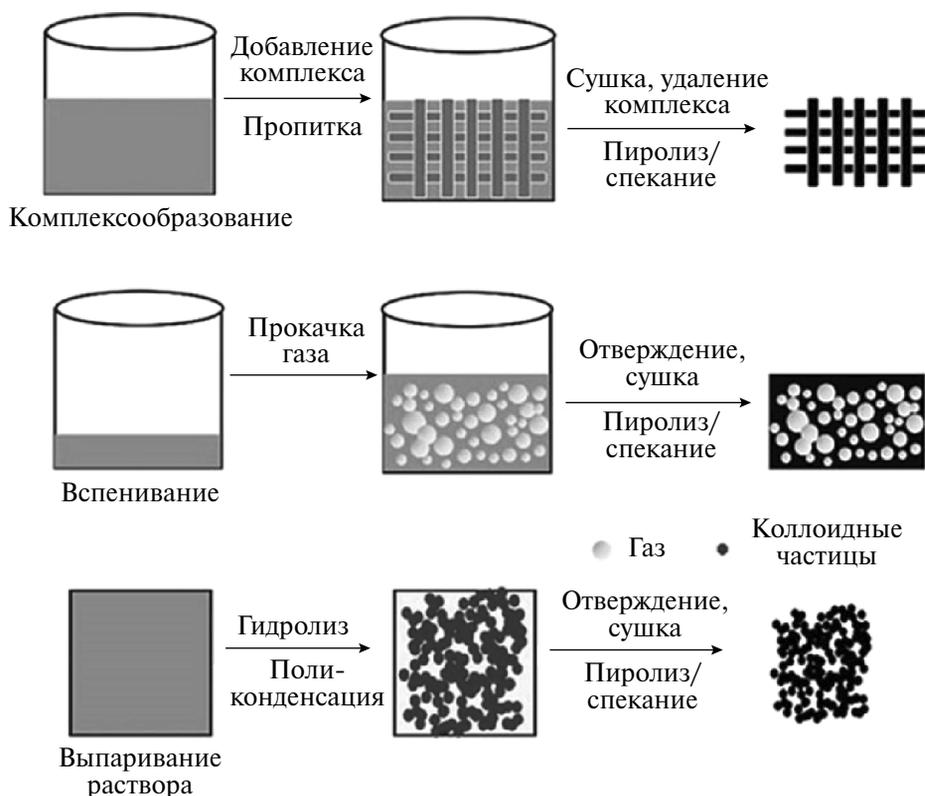


Рис. 8. Схематическое изображение золь-гель метода.

а) Осаждение кристаллов из коллоидных растворов темплатов

В последнее время повышенное внимание уделяется искусственным материалам, имеющим то же строение, что и природные опалы (аморфные кремнеземы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидраты диоксида кремния). В основе их синтеза лежит принцип осаждения кристаллов из коллоидных растворов соответствующих темплатов [33]. Для получения этих темплатов сперва готовят коллоидный раствор, который затем фильтруют на гладкой фильтровальной мембране до момента его кристаллизации. Далее полученный кристаллический слой промывают катионным поверхностно-активным веществом. Таким образом получают пористые материалы на основе циркония, титана, диоксида кремния и пр.

б) Пропитка пенопластов темплатами

Материалы и изделия с пористостью около 97% и размером пор менее 200 мкм могут быть получены золь-гель методом или пропиткой пенопластов коллоидными растворами [34, 35]. Для этого пенопласт погружают в колло-

идный раствор; при этом объем пенопласта увеличивается по мере впитывания раствора. Пропитанный пенопласт отжимают для удаления избытка раствора, а затем высушивают в различных температурных режимах, после чего спекают.

2.5. Другие способы получения пористых керамических материалов

Пропитка пористых заготовок гелем

Данный метод подходит для получения высокоплотных керамических материалов с практически сетчатой структурой [36]. Основные этапы данного метода: приготовление пропиточного геля, заполнение им пористой заготовки, ее сушка и, наконец, спекание. В ходе процесса мономер, введенный в керамическую суспензию, полимеризуется *in situ* с образованием гелевых структур, которые предотвращают разрушение вспененной массы. Благодаря этому пористый материал приобретает высокую прочность. Схематическое изображение данного метода приведено на рис. 9 [37].



Рис. 9. Схематическое изображение метода пропитки гелем пористых заготовок.

Однородную пропиточную суспензию готовят смешиванием керамических порошков, диспергаторов, воды и различных мономеров. Затем в вакуумированную емкость добавляют ПАВ, в результате чего образуется суспензия. Помимо этого, в систему примешивают инициаторы и катализаторы реакций полимеризации. Для реализации данного способа обычно используют керамические порошки на основе гидроксиапатита, алюминия, циркония и др.

Использование ПАВ обусловлено необходимостью стабилизации газовых пузырьков в суспензии. Как известно, молекулы ПАВ содержат гидрофильные и гидрофобные окончания [38]. В процессе спекания эти молекулы располагаются по границе раздела фаз газ–жидкость, при этом гидрофобный компонент ПАВ ориентируется к поверхности газа, тем самым уменьшая поверхностное натяжение, что и приводит к стабилизации пузырьков. В этом методе, как правило, используют неионогенные ПАВ.

Метод гелевой пропитки обладает рядом полезных свойств, такими как управляемость процесса на этапах пропитки и затвердевания, возможность введения большого количества крупнозернистых порошков, высокая прочность и простота формования компакта, а также малая усадка материала при его сушке и спекании [39].

Керамические материалы на древесной основе

Керамические материалы на древесной основе представляют собой пористый композит, получаемый в результате физической или химической обработки древесины [40]. В качестве сырья используют отходы деревообработки, бамбук, макулатуру и пр. Такие керамические материалы бывают двух типов: на углеродной основе и на основе карбида кремния.

Керамические материалы на *углеродной основе* представляют собой пористые материалы, получаемые путем высокотемпературной карбонизации древесины, пропитанной термореактивной фенольной смолой, или древесных порошков с последующей сушкой и отверждением. Высокопрочный аморфный углерод образуется в результате карбонизации пористых древесных порошков.

В настоящее время набирает популярность производство ПКМ *на основе карбида кремния*, полученных высокотемпературным пиролизом древесины в атмосфере инерта с последующим внедрением пиролизата в жидкий кремний при температуре 1600°C. Получаемый термостойкий материал обладает высокой механической прочностью, а также термической и коррозионной стойкостью [5, 60]. По этой причине

его широко применяют в качестве компонентов конструкционных материалов, фильтров и носителей для катализаторов [5].

Спекание полых сфер

Этот простой и широко распространенный способ производства керамических материалов с закрытыми порами (рис. 10) заключается в прессовании полых сферических гранул и их последующем спекании микроволновым нагревом в инертной газовой среде [41, 42].

Спекание на воздухе возможно путем добавления глицерина и различных связующих, увеличивающих поглощение энергии керамической суспензией. На рис. 11 приведена фотомикрография полого сферического кремнезема и летучей золы [43].

Высокотемпературное компактирование гранул

Изготовление ПКМ данным способом осуществляют путем краевого спекания частиц гранулированного заполнителя. Для этого ис-

пользуют гранулированные фракции связующих компонентов, содержащие соразмерные с заполнителем частицы, а также различные добавки с сопоставимым коэффициентом термического расширения, способные вступать в высокотемпературные твердофазные реакции с основными компонентами формовочной смеси. Образование объемной пористой керамической структуры происходит путем пограничного спекания отдельных гранул шихты.

Использование крупных частиц заполнителя приводит к образованию в синтезируемом материале более крупных пор. Чем меньше спекаемые частицы, тем больше распределение пор по размеру в готовом керамическом материале, и наоборот. Твердофазное спекание, то есть когда краевое сплавление гранул происходит ниже температуры плавления материала, возможно в случае работы с порошками низкой плотности. Как правило, процесс спекания реализуется не полностью, поэтому приготовление керамических материалов с размером пор более 50 нм возможно в режиме изотермического статического прессования [32].

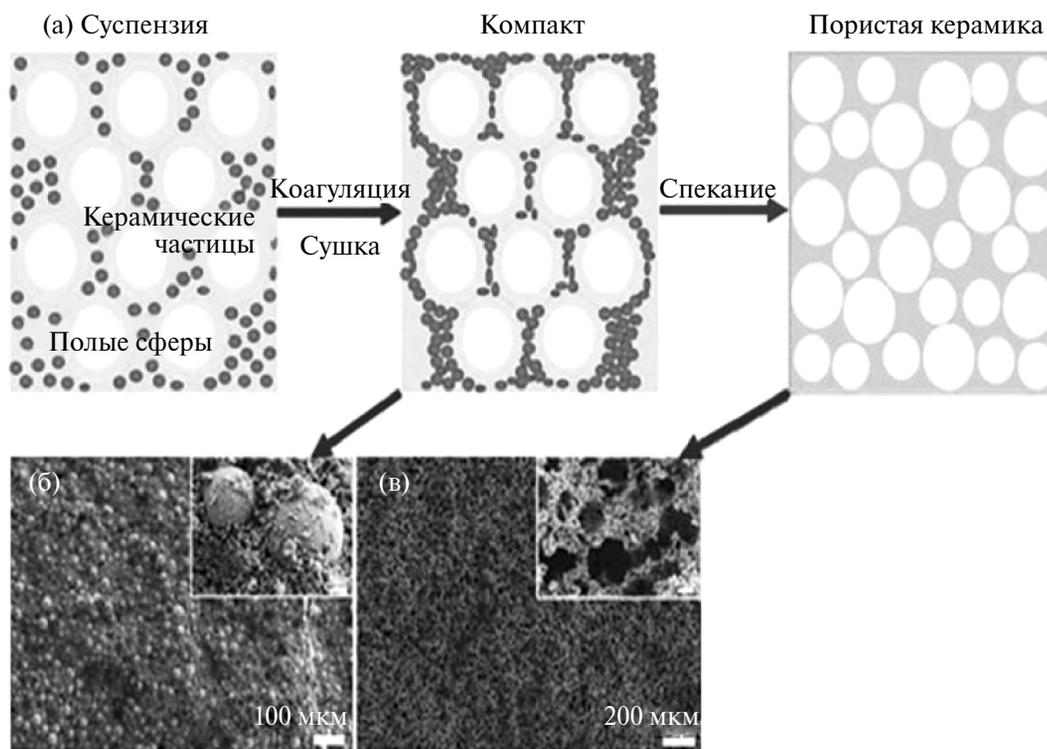


Рис. 10. Схематическое изображение: (а) процесс изготовления пористых керамических материалов методом полых сфер; (б) СЭМ-изображение компакта; (в) СЭМ-изображение готового пористого керамического материала.

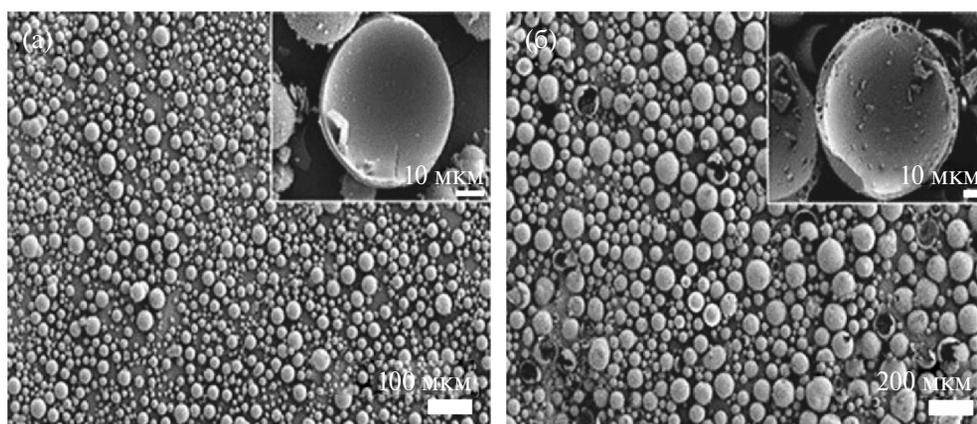


Рис. 11. СЭМ-изображение полого сферического кремнезема (а) и летучей золы (б).

ПКМ, обладающие повышенной устойчивостью к различным деформациям и малым весом, обычно используют в конструкционных материалах [44]. Необходимую для этого низкую пористость (менее 0.4) достигают путем плотного прессования керамических порошков, а плотность корректируется за счет регулирования их количества. Изменения, происходящие с гранулированным материалом в процессе его спекания, изображены на рис. 12 [45].

Компактирование с последующим термохимическим синтезом или самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС)

Сочетание методов компактирования (прессование, экструзия), технологического горения и/или СВС позволяет обеспечивать энергоэффективность синтеза высокопористых керамических мембран с заданным размером пор на основе тугоплавких, инертных к спеканию компонентов. Комбинация методик позволяет получать материалы высокой чистоты и изделия

на их основе наиболее эффективным образом без применения высоких температур для их спекания и упрочнения. В зависимости от условий осуществления синтеза спекание частиц заполнителя может происходить во всем объеме сразу (в режиме технологического горения или теплового взрыва) или послойно (в фронте волнового горения). В компактах на основе порошковых смесей, обеспечивающих высокую экзотермичность и реализацию процессов твердопламенного горения, синтез пористых керамических материалов может производиться в режиме СВС-спекания в чистом виде.

На начальной стадии реализации большинства механизмов спекания порошковых компактов подобного состава формируются первичные связи между частицами исходной порошковой смеси и растет число контактов между ними. Затем зоны контакта между частицами, возникшие на начальной стадии, увеличиваются в размере за счет поверхностной диффузии. Дальнейшая активизация процессов синтеза приводит к образованию жидких фаз, которые смачивают по-

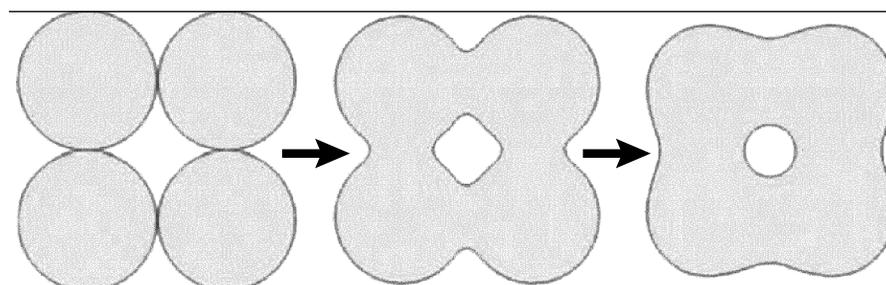


Рис. 12. Этапы образования пористого материала в процессе спекания гранулированных частиц шихты.

верхность зерен наполнителя. С понижением температуры в процессах кристаллизации образуется прочный каркас структуры пористого керамического материала.

В процессах синтеза некоторых материалов в среде воздуха формирование пор в образцах происходит в результате действия двух процессов: созревания Оствальда [46] и объемного расширения частиц. В результате первого процесса наиболее окисленные ультрадисперсные частицы прикрепляются к крупным частицам наполнителя в виде сателлитов, в результате чего в образцах формируются более крупные поры. Второй процесс по мере повышения температуры спекания инспирирует объемное расширение частиц за счет образования оксидов на их поверхности, что приводит к уменьшению пустот между ними.

3. Керамические сотовые структуры

Керамические сотовые структуры получают с использованием технологии экструзионного формования, которая состоит из стадий подготовки сырья, экструзии, сушки и обжига. На этапе подготовки сырья готовят порошковую смесь, состоящую из связующих, пластификаторов, оксидных керамических и смазочных материалов. Затем компакт некоторое время выдерживают до образования однородной жидкой фазы. Далее методом экструзии с использованием сотовой формирующей головки выдавливают компакт, после сушки и спекания которого получают керамические соты правильной формы. Основным недостатком таких материалов является их низкая прочность, приводящая к быстрой деформации изделий в результате образования в них пузырьков и трещин.

Топология экструдированных и спеченных керамических [47] и железо-хром-алюминиевых сот [48] показана на рис. 13. Изготавливаемые керамические соты имеют параллельные каналы, которые, как правило, бывают квадратной, треугольной и шестиугольной формы. В качестве сырья для производства керамических сот используют титанат алюминия, кордиерит, цеолиты и др. Сотовые керамические материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом теплового расширения. Впрочем, металлические соты предпочтительней керамических, поскольку обладают высокой теплопроводностью и устойчивостью к образованию трещин [47].

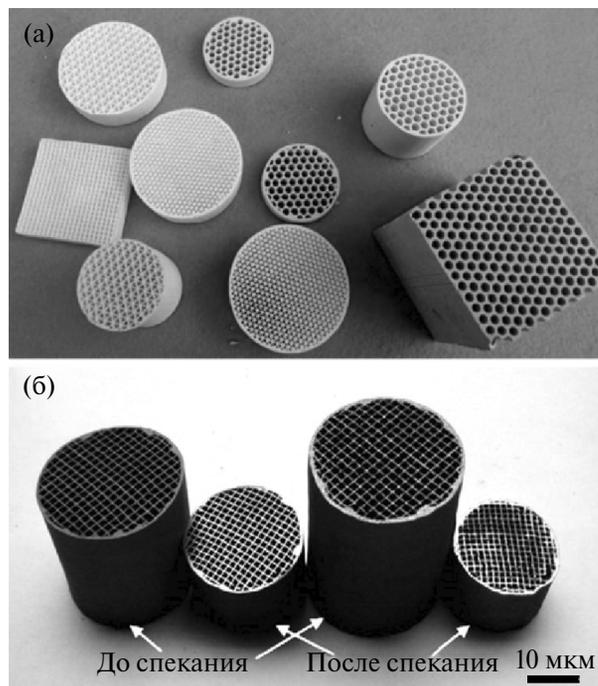


Рис. 13. Топология экструдированных и спеченных керамических (а) и фехральных (б) сот.

4. Пористые керамические композиты

Пористые керамические композиты бывают простыми и армированными. Армированные композиты получают внедрением некоторых добавок в керамическую основу ПКМ, обладающих открытыми порами. Как правило, в качестве таких добавок используют медь, карбид кремния, графит.

II. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

К настоящему времени ПКМ получили довольно широкое применение благодаря своим уникальным свойствам, главными из которых являются химическая и термическая стабильность, высокая механическая прочность и значительная устойчивость к истиранию [49, 50]. Кроме того, большая проницаемость и высокая селективность пористых керамических материалов по смесям, а в некоторых случаях и по индивидуальным компонентам, указывает на возможности их практического использования в процессах селективного разделения и фильтрации. Как было сказано выше, ПКМ обладают как открытой, так и закрытой пористостью [51, 52]. Их соотношение, а также размер и структура пор являются ключевыми элементами при выборе

технологии изготовления пористых керамических материалов, главными из которых являются следующие:

1. Прямое вспенивание керамической шихты газом, подаваемым из внешних источников или же получаемым непосредственно в процессе синтеза в результате протекания химической реакции.
2. Частичное спекание пористого материала в особых условиях термической обработки (например, пониженная температура или же небольшое время спекания).
3. Использование вспенивающих темплатов.
4. Аддитивное производство, такое как 3D-печать, — новая развивающаяся технология, позволяющая создавать легкие и прочные изделия с необходимой пористой структурой.

На рис. 14 приведены вышеперечисленные методы синтеза пористых керамических материалов в соответствии с размером получаемых пор и долей открытой пористости [53]. Дополнительно указаны возможные области их применения.

1. Ионный обмен

В условиях интенсивного роста промышленности проблемы, связанные с защитой окружаю-

щей среды, становятся все более актуальными. Одной из важнейших экологических опасностей является биоаккумуляция водорастворимых токсичных загрязнителей живыми организмами [54, 55]. Продолжительное воздействие тяжелых металлов, таких как мышьяк (As), свинец (Pb), кадмий (Cd), ртуть (Hg) и хром (Cr), может оказывать крайне негативное влияние на функционирование нервной и пищеварительной систем, а также вызывать различные кожные заболевания, в том числе и онкологические [56–59]. В связи с этим извлечение тяжелых металлов из водной среды является крайне важным вопросом. В этих целях ионный обмен считается одним из наиболее эффективных методов.

Впервые фундаментальные принципы ионного обмена описаны английскими учеными Уэйем и Томпсоном в 1850 г. Ими установлено, что: (i) ионный обмен отличается от физической адсорбции, (ii) он происходит в эквивалентном количестве, (iii) ионный обмен обратим, (iv) обмен одними ионами протекает предпочтительнее, чем другими. Однако в начале становления этой технологии возникли серьезные осложнения, связанные с поиском ионообменных смол, устойчивых к агрессивным химическим средам. Восемьдесят пять лет спустя английские химики Адамс и Холмс получили первые катионообменные смолы на органической основе, что



Рис. 14. Данные по пористости (отмечено цветом) и распределению пор (стрелки) по размерам в пористых керамических материалах для различных технологий изготовления и областей применения.

дало старт интенсивному развитию процессов ионного обмена.

Поверхность ионообменных смол несет на себе одноименно заряженные ионы, которые, будучи погруженными в водную среду, электрически нейтрализуются находящимися в ней подвижными противоионами.

В ионообменном комплексе одноименно заряженные ионы, также называемые ионогенными или функциональными группами, ковалентно присоединяются к нерастворимой фазе, а противоионы, способные к обмену, проникают через нерастворимую фазу, где комплекс нейтрален по отношению к со- и противоионам; емкость ионообменного комплекса обусловлена фиксированной концентрацией соионов. На рис. 15 показана схема катионообменных смол с функциональной группой сульфоновой кислоты и противоионами натрия.

1.1. Мышьяк, цинк, кадмий, цезий

Мышьяк и его водорастворимые соединения представляют собой повышенную опасность здоровью человека [60]. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), самый высокий уровень содержания мышьяка в питье-

вой воде составляет 10 нг/л [61]. В работах [62] и [63] показана возможность извлечения ионов мышьяка, кадмия, цезия и цинка в нормальных условиях с использованием плоских керамических мембран с ионообменными волокнами.

1.2. Литий

В последние годы огромное внимание уделяется поиску новых эффективных способов извлечения лития, потребность в котором продолжает расти в связи со значительным увеличением спроса на изготавливаемые из него аккумуляторные батареи [64, 65]. В решении поставленной задачи весьма успешно себя показали оригинальные стеклокерамические литий-ионпроводящие мембраны, коэффициент селективности которых для Li^+/Na^+ и Li^+/K^+ при температуре $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ составляет 376 и 364 соответственно [66]. На рис. 16 приведена селективность по извлечению ионов лития с применением такой мембраны. Прочие же ионы, например натриевые, при этом отбраковываются.

1.3. Натрий

Одним из наиболее важных применений метода ионного обмена является удаление ионного материала из пенокерамики для повыше-

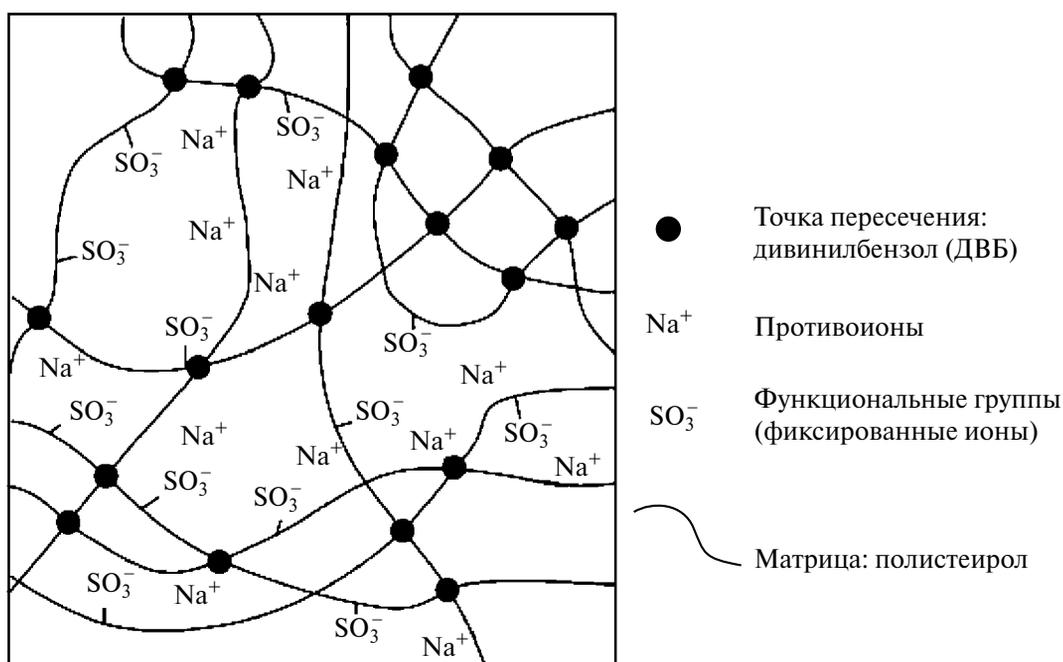


Рис. 15. Схема катионного обмена.

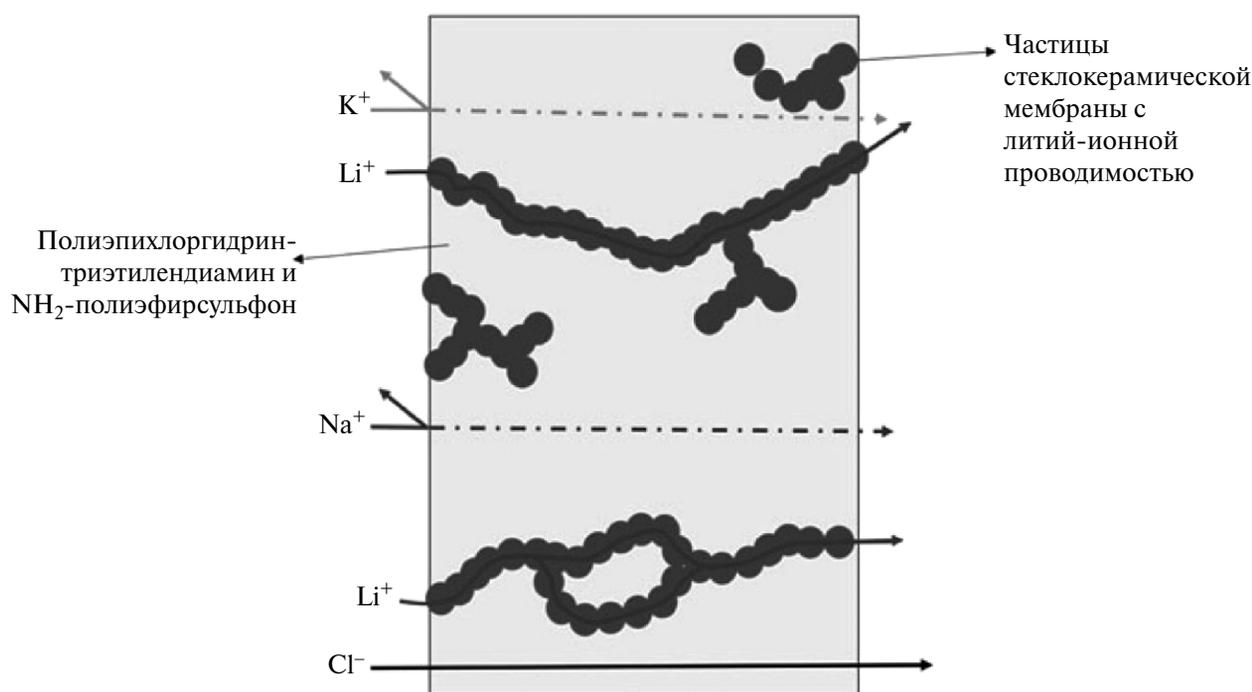


Рис. 16. Селективность литиевых ионов через частицы стеклокерамической мембраны.

ния ее эксплуатационных характеристик. Ионы некоторых щелочных металлов, такие как Na^+ и K^+ , могут занимать пустоты в кристаллической структуре, что приводит к образованию фельдшпатоидной фазы. Так, ионы Na^+ удаляют из сырых пенопластов в процессе получения высокопористых кордиеритовых пенопластов. Для этого в работе [67] использовали 0.1 М раствор NH_4NO_3 , в который погружали пенопласт, состоящий из метакаолина, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и порошка талька, на 24 ч перед сушкой и керамизацией. Керамические материалы на основе кордиерита $(\text{Mg, Fe})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ продемонстрировали превосходные соотношения прочности и плотности.

1.4. Аммоний

Другим серьезным загрязнителем водных ресурсов, который не только пагубно влияет на водную среду обитания живых организмов, но и снижает эффективность обеззараживания воды, а также ускоряет коррозию конструктивных металлов, является аммиак [68, 69]. Природные цеолиты, представляющие собой недорогие керамические мембраны, являются подходящим вариантом для удаления аммиака [70]. Керамические полволоконные мембраны на основе

натуральных цеолитов с ионообменным наполнителем обеспечивают адсорбцию аммиака с селективностью более 96%. Есть данные, что этот показатель может быть повышен путем уменьшения размера формовочного цеолитного порошка [71].

1.5. Ион кислорода

Еще одно современное и интенсивно развивающееся направление — очистка кислорода, необходимая в фармацевтике, медицине и наноэлектронике. Внедрение ионообменных технологий позволяет понизить рабочую температуру процесса без потери производительности [72]. В свою очередь в работе [73] показана возможность выделения кислорода из воздуха при температуре 790°C на пористом керамическом материале состава Co_2SiO_4 с нанесенным тонкопленочным слоем плотного композита на основе Co_3O_4 и V_2O_3 . В другом исследовании этой же научной группы достигнута селективность кислород/азот, равная 1000, с использованием композита состава $\text{NiO} - 30 \text{ мас.}\%$, $\text{Ag} - 40 \text{ мас.}\%$ V_2O_3 при температуре 725°C [74]. В исследовании [75] использована мембрана Руддлсдена–Поппера (RP), состоящая из $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{4+\delta}$ и работающая при температуре 900°C с повышенной

степенью извлечения кислорода из смесей с CO_2 . Полученные результаты продемонстрировали высокие кислородпроводящие качества керамических материалов, легированных Мо, а также стабильность мембран.

2. Носители для катализаторов

В настоящее время разработка керамических подложек и носителей вызывает большой интерес благодаря повышенной термической и химической стабильности материалов на основе керамики, а также их многофункциональности, низкой стоимости и безопасности для окружающей среды [76]. Результаты последних научных исследований в области синтеза керамических материалов повысили их практическую значимость. Несмотря на то что без катализаторов невозможно эффективное осуществление большинства химических процессов, не следует пренебрегать и ролью их носителей. Для большинства каталитических процессов используют носители с высокой удельной поверхностью, для максимально возможного размещения на ней каталитического компонента. Сложная микроструктура носителей обеспечивает большую площадь поверхности и, следовательно, высокую скорость массообмена, что имеет большое значение в случае работы с газообразными реагентами. Хотя основными целями использования носителей считаются диспергирование и стабилизация катализатора, их физико-химическое взаимодействие с активными центрами также влияет на процесс [77]. На рис. 17 изображен носитель, на котором каталитические центры равномерно распределены для увеличения площади активной поверхности.

Различные керамические композиции, такие как муллит, оксид алюминия и кордиерит,



Рис. 17. Каталитические центры, распределенные по поверхности носителя.

используют в качестве керамических подложек как в стационарных, так и в мобильных каталитических установках [78]. Из-за своей большой площади удельной поверхности ПКМ являются одними из лучших вариантов подложек и носителей для катализаторов.

Ниже рассмотрены некоторые области применения ПКМ в качестве носителей катализаторов.

Стирол – мономер, который играет важнейшую роль в производстве таких полимеров, как пенопласт, АБС-пластик, модифицированные полиэфир. Годовые объемы производства полистирола составляют более 30 млн т. В настоящий момент оптимальным способом получения стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола. Так, Федотов и соавторы [79] использовали ПКМ на основе корунда, содержащие вольфрамовый катализатор, нанесенный методом пропитки, для получения стирола дегидрированием этилбензола. В другом исследовании ими использованы такие же системы, но уже для дегидрирования кумола в α -метилстирол [80].

Каталитическая переработка зарекомендовала себя как эффективный способ очистки отходящих промышленных газов и сточных вод от различных органических загрязнителей и парниковых газов. Коррозионная стойкость, высокая термическая стабильность, низкая насыпная плотность и средняя теплопроводность делают ПКМ отличным выбором в качестве носителей для катализаторов [81–86]. Нанесение наночастиц золота на гранулированные ПКМ из гидроксипапитовой нанопроволоки при комнатной температуре позволяет эффективно разлагать нитробензолные соединения до соответствующих аминопроизводных [87].

Для удаления масел из сточных вод синтезированы карбид-кремниевые керамические материалы на муллитовой основе, которые получают методом твердофазной каталитической реакции в присутствии MoO_3 [88]. Донг и соавторы [89] применили углеродные нанотрубки в качестве катализатора, нанесенного на пористые сепиолитовые керамические материалы для отделения масла от воды как при высоких, так и при низких температурах. В другом исследовании для обработки нефтесодержащего осадка при температуре 500°C использовали мембрану из никелевого керамического материала [90].

В других работах для водоочистки применяли каталитическую керамическую мембрану состава $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, на которой разложение бензофенона-4 (BP-4) и бромата (BrO_3^-) протекает при температуре окружающей среды [91].

На рис. 18 приведена схема процесса каталитического озонирования с использованием каталитической керамической мембраны для очистки воды. Предложен вариант использования оксида титана, нанесенного на керамическую мембрану в качестве катализатора десульфурзации и разложения родамина [92, 93]. Катализатор на основе оксида меди, нанесенный на керамическую мембрану, состоящую из 96% Al_2O_3 и 4% TiO_2 [94], применяли в реакции активации пероксимоносульфата при очистке питьевой воды. На рис. 19 проиллюстрировано разложение загрязняющих веществ.

Как известно, различные летучие органические соединения также могут быть весьма токсичны [95, 96]. Каталитическое окисление представляет собой один из наиболее эффективных способов их разложения [97]. Так, например, толуол разлагается в присутствии оксидов Cu-Mn-Се , нанесенных на пористую керамическую мембрану, изображенную на рис. 20 [98]. В дру-

гом исследовании никель-фосфорный катализатор использовали на алюмооксидном керамическом материале, полученном методом 3D-печати при температуре 800°C для риформинга метана и смолы, а также для каталитического разложения различных летучих органических соединений. Кривошапкина и др. [99] использовали $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ на основе каолинита (с пористостью 40%) и кордиерита (с пористостью 25%) для окисления монооксида углерода

3. Пористые электроды и мембраны

Протон-проводящая керамика (ППК) — класс материалов, обеспечивающих протонную проводимость при относительно высоких температурах ($400\text{--}700^\circ\text{C}$). ППК может обладать смешанной протон-электронной проводимостью или же тройной проводимостью, то есть обеспечивать перенос протонов, ионов кислорода и электронных дырок [100]. ППК имеет различные варианты практического применения и используется, например, в газовых датчиках [101, 102], водородселективных мембранах [103, 104], топливных элементах [101, 105–108], а также в сравнительно новом электрохимическом способе синтеза аммиака [109], превращении метана в ароматические углеводороды [110] и термоэлектрохимиче-

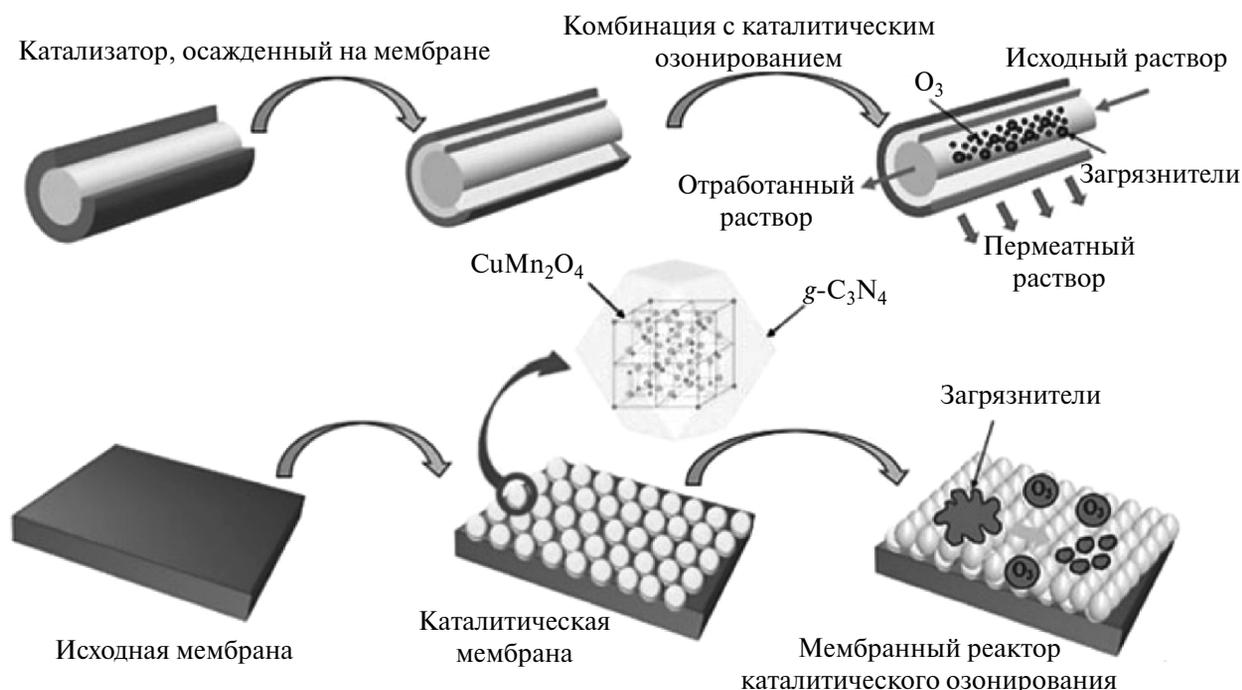


Рис. 18. Каталитическая озонирующая керамическая мембрана для очистки воды.

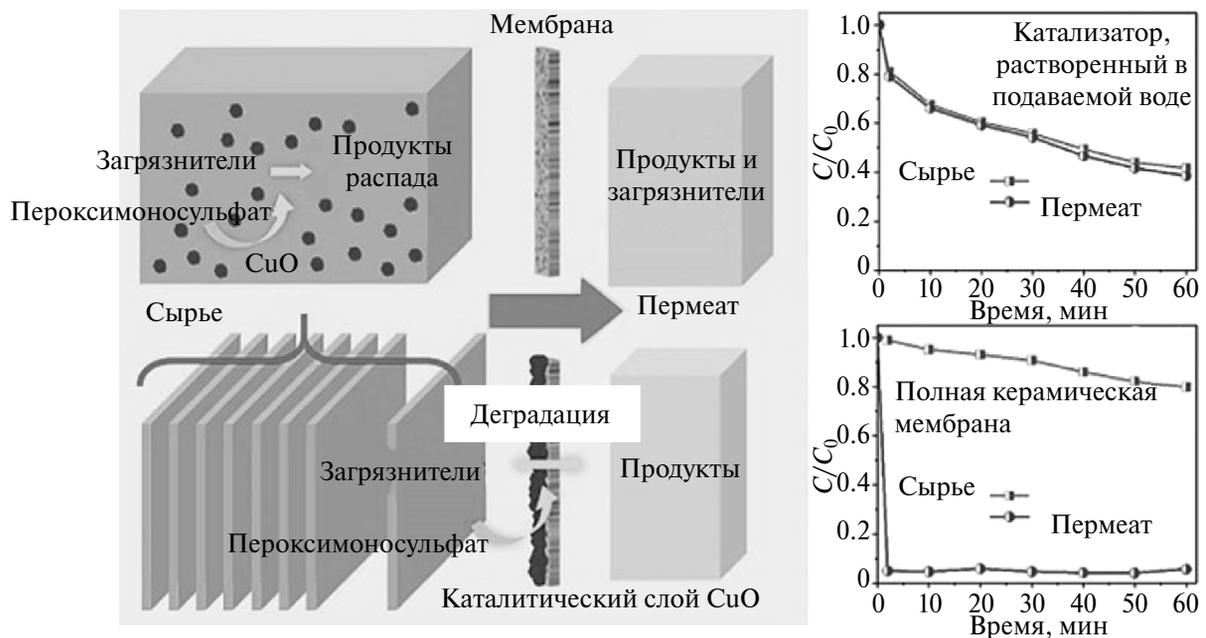


Рис. 19. Сравнение процессов разложения загрязнителей с использованием катализатора, диспергированного в исходной воде, и катализатора, иммобилизованного на керамической полволоконной мембране.

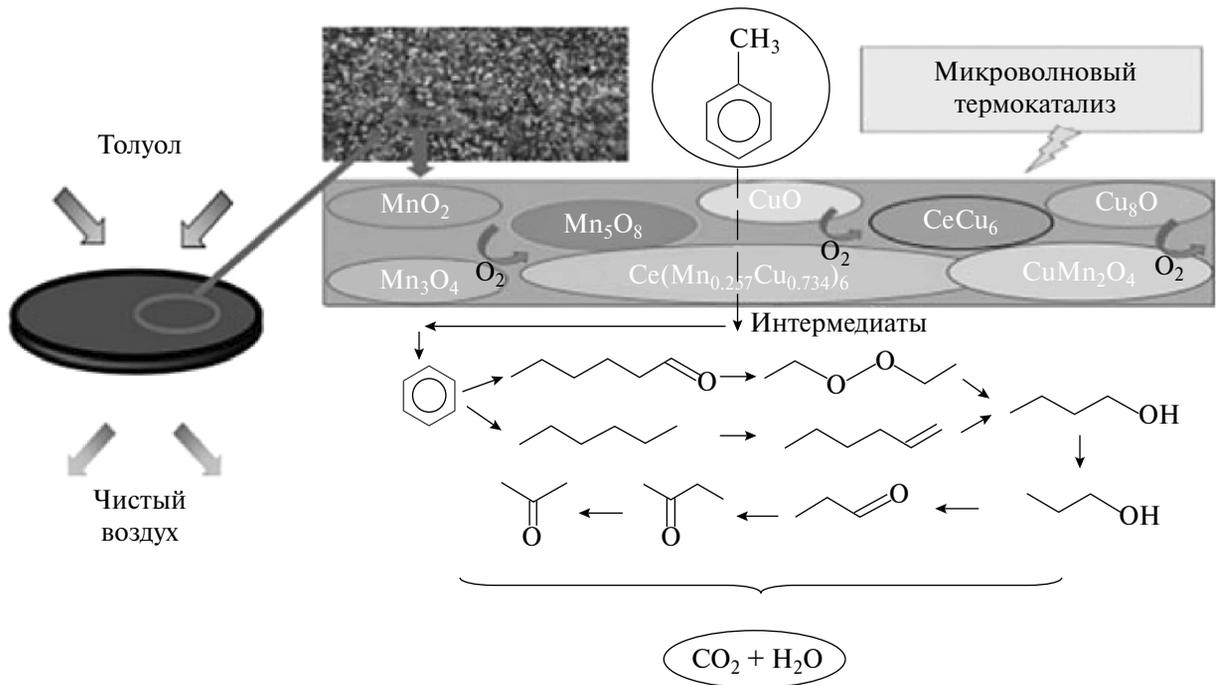


Рис. 20. Механизм каталитического окисления толуола.

ском разложении метана на водород и углерод [111]. Отдельный интерес представляет направление получения водорода для водородных автомобилей. Протоно-керамические

топливные элементы обеспечивают повышенную эффективность и меньшую стоимость по сравнению с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ) в отношении рабочих

температур (300–600°C) и (800–1000°C) соответственно [112].

К основным проблемам ППК относятся повышенное сопротивление на границе раздела фаз, пониженная стабильность электролита и химическое сопротивление системы электрод-электролит, которые играют ключевую роль в разработке протон-проводящих электролизеров [113, 114] и протон-проводящих топливных элементов [115, 116]. Решение этих задач находится в приоритете разработки эффективных энергоёмких материалов [117].

4. Аккумуляторы

С момента открытия литий-ионных аккумуляторов в 1991 г. они стали наиболее распространёнными системами хранения энергии, главным образом благодаря своей высокой энергоёмкости и низкой стоимости [118, 119]. Несмотря на то что данные аккумуляторы обладают рядом преимуществ, в то же время их использование сопряжено с серьёзной опасностью, а именно, возможности самовоспламенения органического электролита из-за внутреннего короткого замыкания или перегрузки [120, 121].

С другой стороны, окислительное разложение и образование твердой непроницаемой поверхности раздела на катоде, что сокращает срок службы батареи, а также нехватка Li^+ в жидком электролите привели к тому, что вместо этого стали использоваться твердополимерные аккумуляторы, в которых твердый электролит представляет собой физический барьер между анодом и катодом, позволяя ионам Li^+ проникать внутрь. Твердый электролит обладает способностью работать в широком диапазоне температур, что является его важным преимуществом. Также важна и высокая химическая стабильность, позволяющая избежать нежелательных реакций на электродах и обеспечить хорошую устойчивость при работе с высоким напряжением [122].

Хотя полимерные материалы обладают многими преимуществами, в то же время у них есть и ряд серьёзных ограничений. Ионная проводимость и электронная изоляция являются двумя обязательными свойствами твердых электролитов, в то время как большинство полимерных материалов обладают невысокой электронной проводимостью и при этом демонстрируют низкую величину катионного переноса. Более того, низкая механическая прочность, быстрый из-

нос в случае соединения с литий-металлическими анодами и ограниченный перенос катионов, которые могут привести к локальным неоднородностям на границе раздела электродов, что, следовательно, может привести к образованию дендритов и последовательной потере проводимости [123], являются другими ограничениями для использования полимеров в качестве твердого электролита.

Проведена серия исследований, направленная на улучшение механических свойств полимерных электролитов. В результате было отмечено, что чем выше механические свойства, тем ниже ионная проводимость [124]. С целью решения данной проблемы могут быть задействованы неорганические твердые электролиты, например оксиды ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [125], $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-3x}\text{TiO}_3$ [126]), а также сульфиды ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [127], $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [128]) и фосфаты ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [129], $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [130]), являющиеся разновидностью ПКМ, которые обладают свойством литий-ионной проводимости, обеспечивая при этом лучшую механическую прочность [122].

Железо-воздушные аккумуляторы – еще один тип батарей, в которых газодиффузионный электрод (ГДЭ) управляет процессом переноса кислорода [131]. Большинство коммерческих ГДЭ представляют собой двухслойную структуру, одна из которых макропористая, а другая микропористая, с нанесенным электрокатализатором [132–134]. Использование пористых проводящих керамических материалов из оксикарида кремния в качестве катодного газодиффузионного слоя вместо углеродных нанотрубок позволяет увеличить скорость диффузии кислорода и срок службы батареи [135].

5. Фотокаталитический процесс Фентона

Увеличение количества микрозагрязнителей в сточных, грунтовых и поверхностных водах, а также на свалках в настоящее время является серьёзной проблемой [136–140]. Устойчивость некоторых микрозагрязнителей к разложению заставила ученых искать способы усовершенствования процессов окисления этих загрязнителей с образованием неселективных и высокореактивных радикалов, таких как OH^\cdot , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и Cl^\cdot [141–143]. В настоящее время фотокаталитический процесс Фентона является одним из наиболее продвинутых процессов окисления. Для его осуществления используют фотореактивную

мембрану Фентона, представляющую собой пористую керамическую мембрану с покрытием из фотокатализатора – гётита ($\alpha\text{-FeOOH}$). Данная мембрана позволяет удалить до 16% 1,4-диоксиана в присутствии H_2O_2 и ультрафиолетового излучения [144].

6. Топливные элементы

Топливные элементы потенциально применимы как в стационарных, так и в транспортных, а также портативных источниках питания. Они бывают разных типов, работают в различных температурных условиях и обычно называются в соответствии с типом используемого электролита или же топлива. Повышенная эффективность, обусловленная высокой плотностью энергии, низким уровнем выбросов загрязнителей и широкой вариативностью топлив – вот некоторые из их преимуществ [145]. Пористые керамические мембраны идеально подходят для использования в ячейках топливных элементов из-за их ионопроводящей способности, а также стабильности при высоких температурах.

7. Твердооксидные топливные элементы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – разновидность термохимических источников электроэнергии, использующих в качестве топливных газов H_2 и CO . Рабочая температура топливных элементов данного типа составляет от 700 до 1000°C. При этих темпера-

турах ионы кислорода переносятся через электролит к аноду и вступают в реакцию с H_2 и/или CO с образованием воды и CO_2 , как показано на рис. 21. Так, повышение эффективности ТОТЭ на металлической основе возможно путем использования тонкого пористого керамического материала с повышенной проводимостью $10\text{Sc}1\text{CeSZr}$ (цирконий, стабилизированный скандием) с добавлением 10% скандия (Sc) и 1% церия (Ce) вместо обычного, стабилизированного иттрием диоксида циркония. Замена катодного катализатора на модифицированный никелем Pr_6O_{11} позволит достичь пиковой мощности в 1.56 Вт/см^2 в воздушной среде при температуре 700°C [146].

8. Микробиологический топливный элемент

Благодаря воздействию экзоэлектрогенов с применением микробиологических топливных элементов возможна выработка электроэнергии из загрязнителей сточных вод [147], что, следовательно, способствует их очистке. Самой большой проблемой при использовании данных топливных элементов является высокая стоимость их производства [148]. В связи с этим был разработан экономичный микробиологический топливный элемент с катодом-катализатором, не содержащим ртути, в котором использован трубчатый микробиологический топливный элемент с пористым керамическим материалом, приготовленным методом литья под давлением,

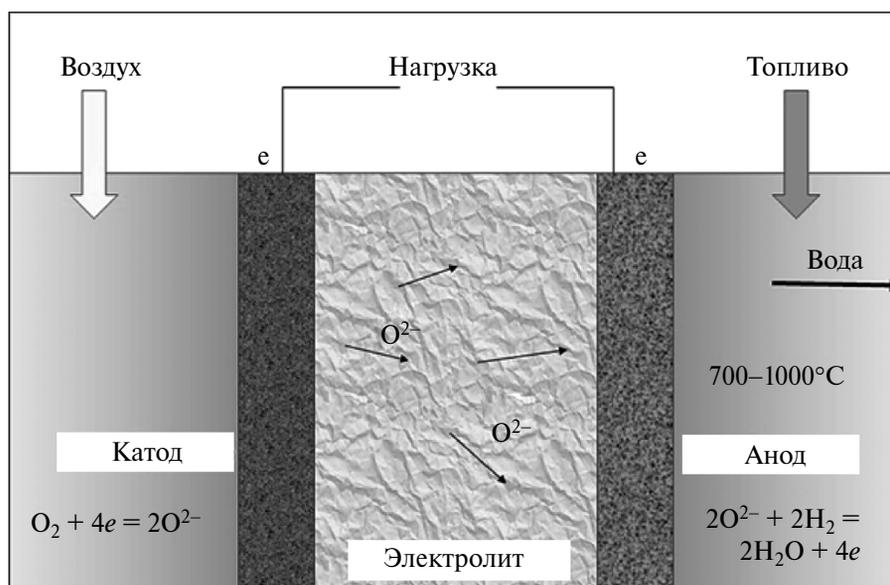


Рис. 21. Схема работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ).

и катализатором на основе CuO . Как было показано, данное устройство обладает на 40% большей удельной мощностью, чем существующие альтернативные варианты [149].

9. Фильтрация и разделение

Фильтрация и разделение — два основных направления практического применения керамических материалов, как пористых, так и плотных. Данные возможности обуславливаются размерами пор, толщиной пористого слоя и пористостью поверхности. Пористость материала определяет механизм фильтрации.

Согласно классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), керамические мембраны бывают четырех типов: в макропористых мембранах с размером пор более 100 нм просеивание является доминирующим механизмом фильтрации, в то время как в мезопористых (с размером пор от 2 до 50 нм), микропористых (с размером пор менее 2 нм) и плотных керамических мембранах (не обладающих пористостью) механизмами фильтрации соответственно являются кнудсеновская, вязкостная и твердофазная диффузия [150].

Керамические мембраны, как правило, состоят из макропористого слоя, являющегося подложкой, одного или двух слоев мезопористого материала, необходимого для компенсации разницы в пористости, и микропористого селективного или же плотного ион-проводящего слоя. Эти мембраны могут быть изготовлены либо из одного материала, либо из комбинации разных; наиболее распространенными веществами для изготовления керамических мембран являются Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 и др. оксиды. Получение таких многослойных мембран осуществляют в многоступенчатом процессе.

В зависимости от назначения керамические мембраны изготавливают в различных форм-факторах, таких как пластины, диски, трубки и т.д. Одна из целей применения различных форм — увеличение отношения площади поверхности к объему для достижения более высокой эффективности разделения. Одним из подходов к увеличению площади поверхности является создание многоканальных мембран [151]. Другие способы увеличения поверхности — изготовление керамических трубок, ячеистых каналов, многослойных листов с прокладками и волоконных модулей, с различным соот-

ношением площадей внешней и внутренней поверхности [152].

10. Фильтрация горячего газа

В последнее время отмечается повышенный интерес к разработке способов удаления твердых частиц из горячего газа ввиду существования ряда преимуществ по сравнению с холодной фильтрацией, к которым относятся: (1) очень высокая точка росы; (2) энергосбережение; (3) защита блоков рекуперации тепла ниже по потоку; (4) простота реализации процесса [153]. Кроме того, есть и другие плюсы, например пониженный перепад давления во время фильтрации, а также возможность удаления прочих загрязняющих веществ и примесей, таких как SO_2 и HCl [154, 155]. Предпочтительно также использование катализаторов для увеличения функциональности процессов, удаления летучих органических загрязнителей, продуктов их окисления, а также оксидов азота. По причине высоких температур горячих газов, достигающих 1000°C , традиционные методы, такие как пылеудаление и фильтрация циклонами, тканевыми рукавными фильтрами и электростатическими фильтрами (ЭСФ), не могут обеспечить требуемую эффективность удаления и рекуперацию энергии. По этим причинам разработка новых подходов и фильтрационных материалов для очистки горячих газов является очень важным вопросом. Одними из материалов, обладающими как необходимыми фильтрационными свойствами, так и достаточной термоустойчивостью, являются ПКМ. С этой целью были разработаны мембраны для одновременного пылеудаления и адсорбции загрязняющих веществ из синтез-газа. Процесс осуществляют при температуре $350\text{--}500^\circ\text{C}$, а перепад давления между входом и выходом с фильтра составляет около $1\text{--}2$ кПа. Оценка производительности данных показала, что их можно использовать на первых стадиях очистки синтез-газа [156].

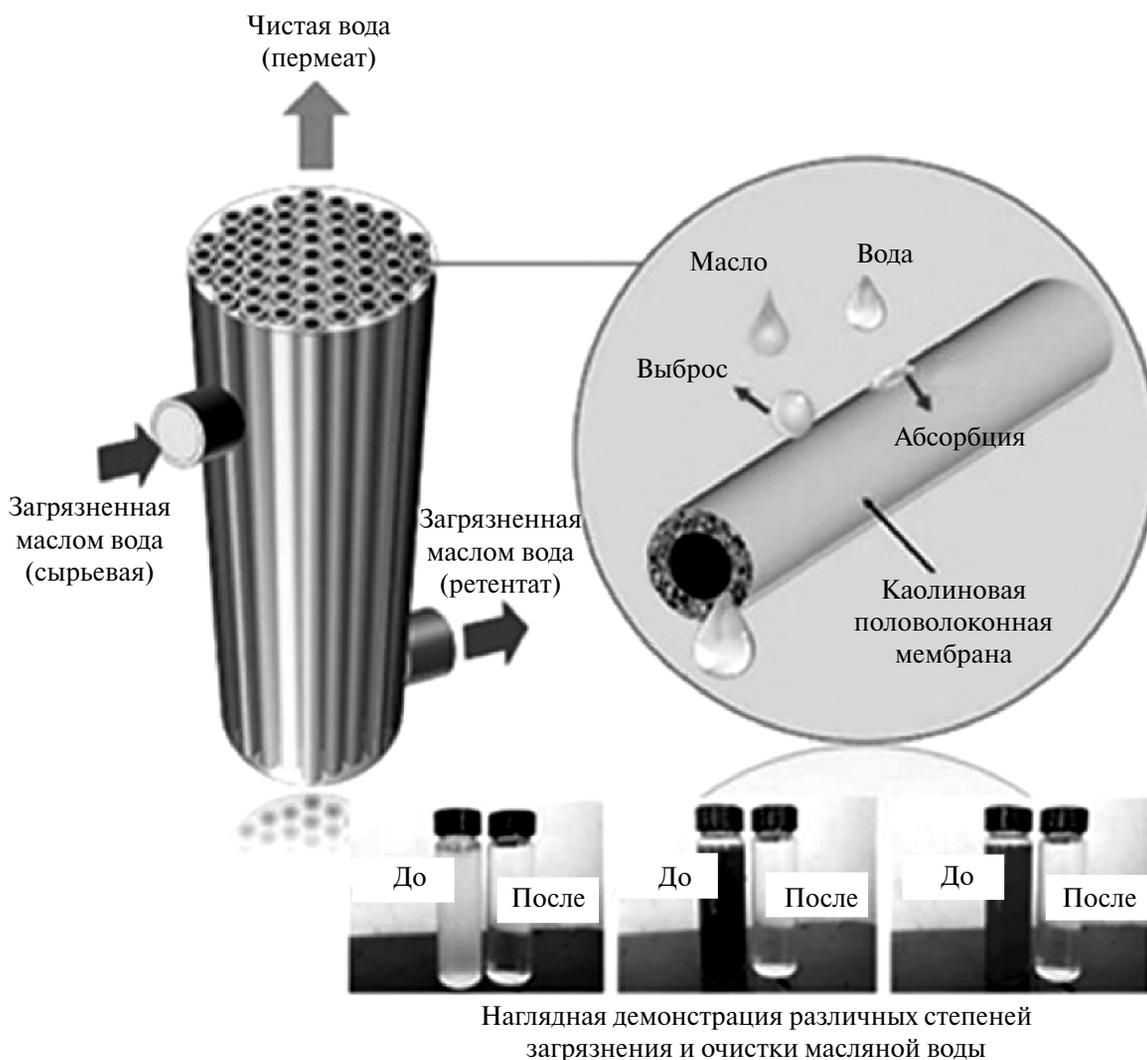
В работе по разделению смесей H_2/CO_2 использована нанокompозитная трубчатая мембрана содалит / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{NaCl}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученная путем гидротермального синтеза с закупоркой пор. Эксперименты проводили при разных температурах как для монокомпонентных, так и для различных бинарных смесей. В результате опытов установлена температурная зависимость проницаемости водорода для данных систем [157].

Другое направление применения фильтрации горячего газа с использованием пористых керамических мембран связано с повышенным спросом на очищенный кислород. Извлечение кислорода из различных газовых сред, таких как воздух и CO_2 , осуществляют при температурах выше 800°C . В данных условиях использование пористых керамических материалов позволяет выделять кислород с высокой селективностью.

11. Разделение жидкостей

Разделение жидкостей – основное направление использования пористых керамических мембран. В последние годы одной из серьезных проблем является загрязнение воды разливами

нефти [158, 159]. Среди традиционных методов разделения наибольшее распространение получили деэмульгирование, воздушная флотация, гравитационное разделение, коагуляция и флокуляция [160–163]. Однако низкая эффективность, сложность осуществления и высокие затраты обращают внимание на возможность потенциального применения пористых, главным образом керамических, мембран [164]. Для разделения нефтесодержащих сточных вод эффективно применение каолиновых полуволоконных мембран, работающих при комнатной температуре и давлении 0.2 МПа, что позволяет извлекать до 99.99% масла из воды. Схема процесса и использованные в работе образцы приведены на рис. 22 [165].



Наглядная демонстрация различных степеней загрязнения и очистки масляной воды

Рис. 22. Очистка воды, загрязненной маслом, с применением каолиновых полуволоконных мембран.

В другом исследовании Лю и соавт. [166] использовали двухслойную керамическую композитную полволоконную мембрану, чтобы добиться удаления 97.5% нефти из воды. Раджи и др. [167] с использованием недорогой керамической полволоконной мембраны из магний-бентонитового волокна смогли удалить из воды около 97% масла. Процесс осуществляли при давлении 0.35 МПа с производительностью около 544 л/м² ч. Создание керамической полволоконной мембраны с использованием метакаолина и золы кукурузных початков позволило увеличить производительность до 1359.93 л/м² ч при эффективности удаления масла 74.73% [168].

С точки зрения минимализации негативных последствий от сжигания ископаемого топлива важное значение имеет поиск возобновляемых источников энергии, разработка процессов с пониженными выбросами загрязняющих веществ и улавливанием горячих газов [169]. Биодизель, представляющий собой биоразлагаемое и нетоксичное топливо, при этом имеет большое сходство с нефтяным, а его низкая стоимость и доступность сделали его хорошим выбором для использования в энергетике будущего [170–172]. В своем исследовании Морейра и соавторы [173] использовали пористую керамическую мембрану состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; процесс разделения, проводимый при температуре 50°C и скорости потока 700 л/ч, показал высокую эффективность разделения и значительное снижение расхода воды на очистку 1 г биодизельного топлива в сравнении с традиционными методами.

В других областях применения разделения жидкостей с помощью пористой керамической мембраны были использованы цеолитовые мембраны для разделения этанола и воды при температуре 75°C [174].

Перенос воды через пористые керамические среды аналогичен естественным процессам [175]. Почвы и горные породы являются типичными примерами таких природных систем. В промышленных процессах водоочистки методом мембранной дистилляции с использованием пористых гидрофобных мембран осуществляют опреснение океанской воды [176–177].

В одном из последних исследований проведена оценка потенциала супергидрофобных нанопористых керамических материалов для мембранной дистилляции при прямом контак-

те. С этой целью использовали нанопористую керамическую мембрану из анодированного оксида алюминия для опреснения морской воды при температуре 70°C с подачей деионизированной воды при температуре 19°C с обратной стороны [178].

12. Фильтрация расплавов металлов и сплавов

Как известно, неметаллические включения могут влиять на такие механические свойства металлов, как прочность, вязкость и обрабатываемость. Поэтому удаление этих включений из расплавов металлов является важным шагом на пути к получению высококачественных изделий [179]; к сожалению при этом высокая температура рабочей среды ограничивает использование многих методов фильтрации.

Пенокерамические фильтры представляют собой открытую систему соединенных между собой ячеек (сот). При течении металла в пенокерамическом фильтре происходит образование местных завихрений и частое изменение направления течения. В результате этого присутствующие включения часто вступают в контакт со стенками фильтра и налипают на них. Данная система предназначена для проведения глубокой фильтрации, при которой улавливаются мелкие частицы размером до 3–5 мкм. Включения, размеры которых значительно меньше размеров пор, улавливаются стенками и соединяются друг с другом, образуя „мостики“, которые налипают на стенки фильтра.

Благодаря своей высокой термостойкости и механической прочности пенокерамические фильтры подходят для очистки различных расплавов металлов. Пористость материалов, из которых изготавливают пенокерамические фильтры, довольно высока и составляет 80–90% при диаметре пор 1–5 мм и их плотности на дюйм от 4 до 60. Ниже представлены некоторые аспекты практического применения различных пенокерамических фильтров.

12.1. Алюминий

Для фильтрации расплавленного алюминия и алюминиевых сплавов подходит пенокерамический фильтр на основе Al_2O_3 с бентонитом. Сетчатая керамическая мембрана, изготовленная с использованием технологии репликации, с включением бентонита в качестве связующего агента, показала лучшие ха-

рактеристики, относительно сотовых керамических фильтров [180].

Существуют различные способы удаления примесей, такие как введение некоторых реагентов, использование форсунок для отжима, обработка флюсом в печи и т.д. [181]. Эффективное извлечение щелочных и щелочноземельных металлов из расплавленного алюминия возможно с использованием AlF_3 [180].

При сравнении керамических фильтров, изготовленных на основе карбида кремния и оксида алюминия, показано, что смачиваемость фильтров из SiC выше, чем у фильтров из Al_2O_3 , в то время как фильтрующие свойства мембран из оксида алюминия лучше, чем у фильтров из карбида кремния. Несмотря на это, карбид-кремниевые керамические фильтры требуют меньшего перепада давления в процессе фильтрации, что делает очевидным выбор в их пользу [182].

12.2. Сталь

Пенокерамические мембраны, изготовленные из диоксида циркония и оксида алюминия со связующим углеродом, уже много лет используются для фильтрования расплавленной стали. Однако известный недостаток, проявляющийся в ползучести в фильтрах из диоксида циркония и усадкой в фильтрах со связующим углеродом, приводит к снижению проницаемости стали [183]. Комбинирование керамических материалов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$ и MgO—C приводит к образованию шпинели, которая, благодаря расширению материала, противодействует усадке фильтра [184—187]. Разработанный метод образования шпинели *in situ* из керамических пен Cb—MgO—C для фильтрации расплавленной стали показал, что образование шпинели в результате повышения температуры в процессе фильтрации уменьшает общую усадку фильтра и предотвращает снижение проницаемости. С другой стороны, это позволяет нормализовать скорость потока относительно существующих фильтров и упрощает задачу по изготовлению термостойких мембран большего размера и большей производительности [183].

Как упоминалось ранее, керамический фильтр на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$ является одним из наиболее часто применяемых для очистки расплавленной стали. Его главные достоинства — высокая устой-

чивость к ползучести, малый вес и теплоемкость. Однако химическая реакция между материалом фильтра и фильтруемой сталью приводит к образованию углекислого газа, а также поглощению сталью углерода и образованию новой фазы [188]. Чтобы преодолеть эту проблему, Гере и соавторы [189] представили два покрытия для пенокерамических фильтров на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$. Они сравнили пористый оксид алюминия, покрытый методом шликерного напыления, и плотный оксид алюминия, покрытый методом газопламенного напыления. Результаты показали, что в шликерном покрытии оксида алюминия появились трещины, небольшие кристаллы пластинчатой структуры, а также стекловидный слой, содержащий оксид алюминия, в то время как в покрытии, нанесенном методом газопламенного напыления, такие проблемы отсутствовали. В обоих случаях в расплаве наблюдалось снижение содержания кислорода, и это снижение было значительней для покрытия, полученного методом газопламенного напыления. Все это позволило использовать алюмооксидное покрытие, синтезированное методом газопламенного напыления, для получения алюмографитовых керамических пенофильтров, востребованных в сталелитейной промышленности.

13. Микрофильтрация

В большинстве водоемов содержится большое количество органических и неорганических примесей, потенциально опасных для здоровья человека, что порождает повышенный спрос на качественную водоочистку. Создание централизованных водоочистных сооружений, особенно необходимых для питьевых целей, является сложной задачей из-за их дороговизны, потребности в обслуживающем персонале, особенностей эксплуатации и технического обеспечения [190]. Для этих целей наиболее эффективными, недорогими и простыми в эксплуатации материалами являются пористые керамические мембраны [191—194]. Так, авторы статьи [195] при изготовлении антибактериального фильтра для очистки речной воды, используемой в питьевых целях, применяли пористую керамическую мембрану на основе глины и летучей золы с различными добавками. Для этого они спекали различные формовочные смеси при температуре 700°C и фильтровали воду через приготовленную таким образом мембрану при различных давлениях. Эксперименты показали, что смесь, состоящая из 40% глины и 60% золы, позволяет удалять до 99.048% кишечной палочки при рабочем давлении около 0.25 бар.

Несмотря на то что использование пористых керамических мембран весьма перспективно, оно также сопряжено с рядом серьезных трудностей. Одна из них – удержание в фильтре микрозагрязнителей [196]. Ситуация усугубляется тем, что со временем засоренность фильтров только усиливается, что резко снижает их проницаемость, а значит, и производительность. В исследовании [197] высокопроницаемая алюмооксидная керамическая мембрана, синтезированная с применением метода ультрафиолетовой сушки, была использована для фильтрации суспензии TiO_2 . Результаты показали, что, несмотря на высокую проницаемость, с течением времени проникающий поток заметно уменьшался. По этой причине преодоление этой проблемы является важной задачей.

В работе [198] для удаления кишечной палочки из питьевой воды использовали пористый керамический дисковый фильтр, модифицированный наноккомпозитом Fe/TiO_2 . Наночастицы TiO_2 представляют собой полупроводники с фотокаталитическими характеристиками, которые обладают бактерицидными свойствами [199]. Композит Fe/TiO_2 получен путем химического восстановления NaBH_4 [200, 201], который наносили на пористый керамический фильтр, изготовленный из рисовой шелухи и глины. Эксперименты, проведенные с использованием и без использования ультрафиолетового излучения (300–800 нм), показали, что применение моди-

фицированных фильтров может повысить эффективность удаления бактерий благодаря пористой среде и бактерицидному действию Fe/TiO_2 . Механизм извлечения показан на рис. 23.

В другом исследовании Сайфуллин и др. [202], работали над усовершенствованием пористой мембраны, изготовленной из глины и модифицированной активированным углем и цеолитом, и использовали ее для удаления Fe , Mn и бактерий *E. coli* из торфяной воды. Сочетание цеолита и активированного угля, улучшающих химические и механические свойства пористой керамической мембраны, позволило практически полностью удалять ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} , при этом мутность раствора снизилась на 95.65% [202].

Авторами исследования [203] разработана пористая керамическая мембрана, в которую введены наночастицы серебра, обладающие антимикробным действием. Показано, что наночастицы серебра размером 50–80 нм равномерно распределяются по поверхности, что повышает антибактериальную активность, а также стабильность серебра и устойчивость мембраны к биологическому обрастанию при фильтрации сквозь нее бычьего сывороточного альбумина и кишечной палочки.

Необходимым условием для фильтрующих мембран является высокая проницаемость и селективность. Получение высокой проницае-

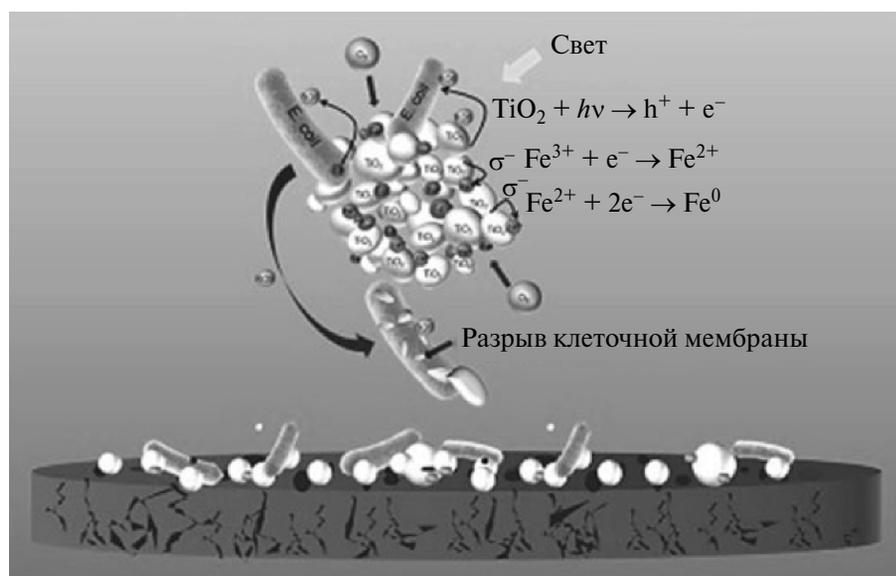


Рис. 23. Механизм удаления кишечной палочки на пористой керамической мембране, функционализированной Fe/TiO_2 .

мости возможно путем использования крупнозернистого материала на стадии изготовления пористой мембраны [204]. При этом нужно иметь в виду, что спекание крупнозернистого материала требует повышенной температуры и приводит к образованию более рыхлого и менее прочного материала, в то время как применение мелкодисперсных частиц позволяет заметно улучшить его механические свойства. Авторами работы [204] проведено исследование влияния размера частиц алюмооксидного порого волокна на характеристики мембраны, используемой в процессе отделения белка. Было показано, что использование крупнодисперсных частиц приводит к образованию высокопористой среды в мембране, а применение более мелких частиц способствует улучшению ее механических свойств. В результате достигнута степень выделения бычьего сывороточного альбумина в 66%. Упомянутый процесс схематично изображен на рис. 24.

Рост загрязнения атмосферы в крупных городах и промышленных зонах — одна из важнейших проблем, со временем приобретающая все большее значение. Увеличение концентрации вредных газов и твердых частиц во вдыхаемом воздухе оказывает серьезное негативное влияние на здоровье людей [205]. В связи с этим качественная фильтрация частиц пыли, выбрасываемых цементными заводами, металлургическими предприятиями и тепловыми электростанциями, крайне необходима. Однако в некоторых услови-

ях применение традиционных очистных систем не представляется возможным [206, 207]. В этих случаях применяют некоторые другие методы, такие как электрофильтрация [208]. Стоимость таких систем достаточно высока, однако они обеспечивают необходимую степень очистки.

Альтернативным высокоэффективным и недорогим способом решения этой проблемы является использование пористых керамических мембран. Так, для удаления твердых частиц из газа хорошо подходят керамические мембраны с низким сопротивлением газовому потоку и высокой эффективностью фильтрации, приготовленные с использованием коротких волокон. Так, при сравнении двух различных керамических мембран, изготовленных из порошков Al_2O_3 и керамических волокон $CaO-MgO-SiO_2$, покрытых карбоксиметилцеллюлозой, показано, что мембрана, изготовленная из коротких керамических волокон, обладает отличными фильтрующими свойствами, а ее регенерация значительно проще, чем для мембран, изготовленных из керамических порошков [209].

14. Функциональные материалы

По направлению применения ПКМ делятся на две основные группы: структурные и функциональные. При этом в развитии современных технологий очистки ключевая роль отводится именно функциональной группе. Объемы ее производства втрое превышают объемы строительной керамики. Функциональные керамические материалы изготавливают с добавлением цинка, кремния, титана, лития, марганца, галлия, индия, меди, алюминия и бора и используют в различных отраслях промышленности, таких как производство смарт-этикеток, печатных плат компьютерных компонентов, телекоммуникационных устройств и приборов космической техники.

С другой стороны, учитывая растущее использование ПКМ в различных областях — от авиации и аэрокосмической промышленности до химических процессов и фильтрации — возникает необходимость улучшения свойств этих мембран для достижения наилучших характеристик. Несмотря на неоспоримо полезные качества, такие как легкий вес, высокая прочность [210, 211] и термостойкость, сложные процессы формования, а также низкая ударная вязкость относятся к их основным и существенным недостаткам [212–214]. Высокоточные методы 3D-печати облегчают изготовление пористых керамиче-

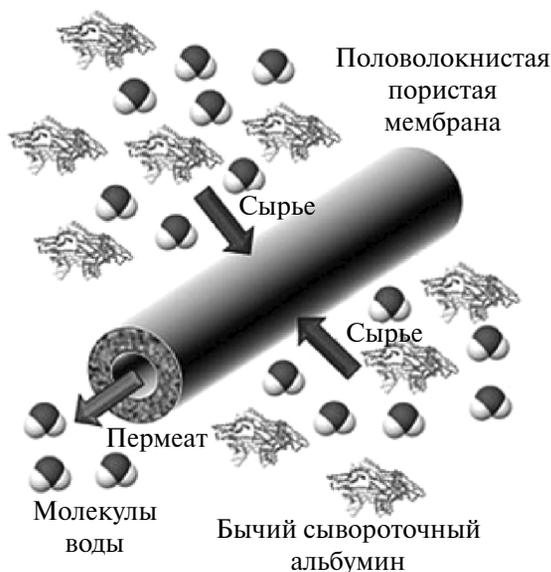


Рис. 24. Фильтрация бычьего сывороточного альбумина на половолоконной пористой мембране.

ских мембран сложной структуры [215–219]. Мей и соавторы [220] занимались исследованием структуры и температуры спекания пористой керамической мембраны, напечатанной на 3D-принтере, с целью увеличения ее прочности, а также оценки перспективности данного способа для изготовления изделий высокого качества. В работе отмечено, что с повышением температуры спекания прочность получаемых керамических материалов значительно улучшается. Они также показали, что прочность на сжатие конструкций с координационным числом 6 выше, чем у прочих, а также треугольная пусто-

тая конструкция с углом поворота 0° продемонстрировала наилучшую несущую способность среди других [220]. На рис. 25 показаны трехмерные пористые структуры с различными координационными числами, а на рис. 26 приведены структуры с различными углами поворота.

Для улучшения структуры и свойств пористых керамических мембран Юань и др. [221] представили новый метод сублимационной сушки геля на основе пектина для получения гексаалюмината кальция. Они исследовали влияние содержания твердых веществ на свойства конечного продук-

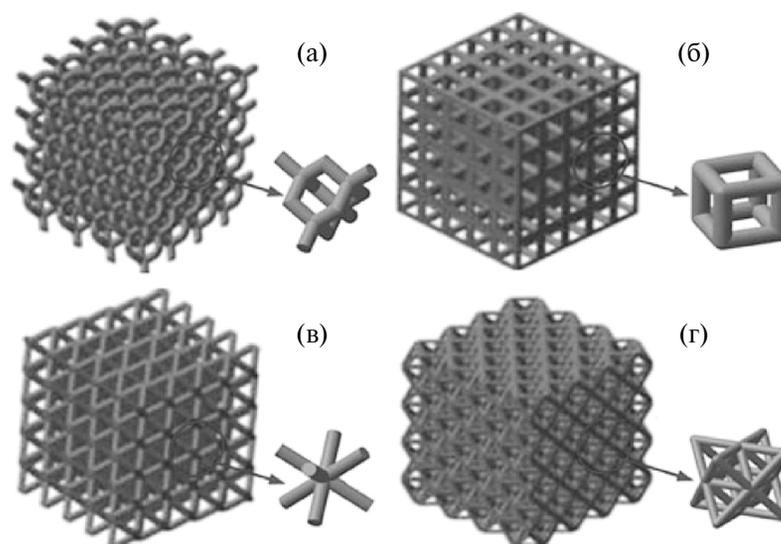


Рис. 25. Различные структуры с координационными числами 4, 6, 8 и 12 соответственно, изготовленные методом 3D-печати.

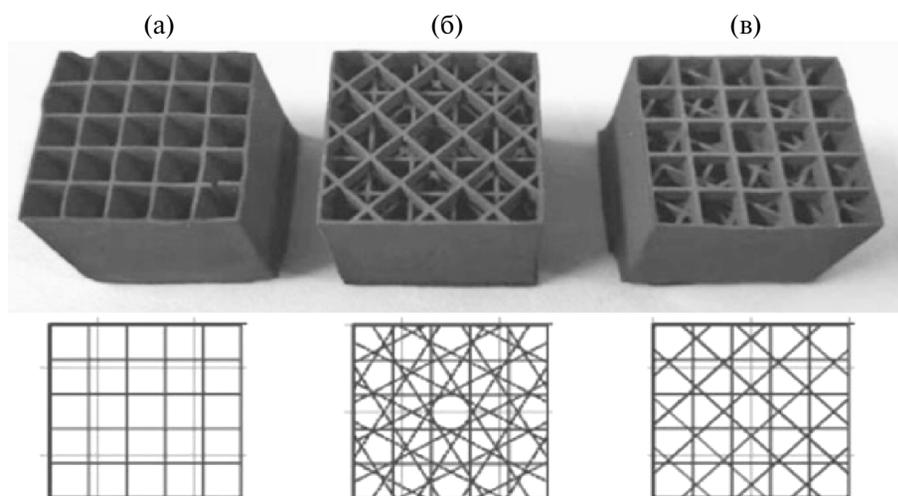


Рис. 26. 3D-печатные структуры с углами поворота (а) 0° , (б) 30° и (в) 45° .

та и обнаружили, что мембрана обладает высокой степенью пористости и при этом низкой теплопроводностью и хорошей прочностью на сжатие [221].

Одной из областей применения ПКМ, вызывающих повышенный интерес, является ортодонтическая техника. Ортодонтические изделия из поликристаллического и монокристаллического оксида алюминия в настоящее время активно используются для изготовления несъемных ортодонтических брекетов [222]. Здесь керамические материалы заняли место полимерных материалов, в связи с их склонностью обесцвечиваться с поглощением воды, а также по причине низкой износостойкости и ползучести [223–226]. С другой стороны, высокая твердость и износостойкость керамических материалов [227–229] имеет неблагоприятные последствия для зубной эмали, разрушая ее поверхность [223, 231]. Для минимизации негативных эффектов Аль-Джавуш и др. [222] разработали композиционный материал на основе оксида алюминия и поликарбоната (Al_2O_3 –ПК), чтобы добиться удачного сочетания прочности и пластичности. Результаты показали, что новый композит достаточно износостойкий и обеспечивает надежную фиксацию по месту использования. Это также позволило повысить надежность и устранить ползучесть, которая наблюдалась в полимерных материалах.

15. Гибкие пористые керамические материалы

Поскольку ПКМ редко бывают гибкими, перспективным является поиск способа функционализации керамических мембран для одновременного обеспечения гибкости, а также таких свойств, как термическая стабильность, износостойкость, устойчивость к ползучести и коррозии. Нитрид кремния (Si_3N_4) относится к классу керамических материалов, обладающих сбалансированными прочностными и механическими характеристиками [232–234]. Кроме того, он также обладает гибкостью, которая, однако, снижается при спекании, высоком давлении и высокой температуре, что приводит к охрупчиванию [235, 236]. Объединение твердого нитрида кремния с эластичными нановолокнами MnO_2 позволяет получать гибкие керамические мембраны. Гибкие мембраны изготавливают с применением простого метода вакуумной фильтрации. Они обладают высокой пористостью, хорошей гибкостью и высокой стабильностью границы раздела [237].

16. Диэлектрический, сегнетоэлектрический и пьезоэлектрический эффекты

Применение пористых керамических мембран в микроэлектронике требует наличия у материалов ряда специфических свойств [238]. Так, например, пористость уменьшает акустическое сопротивление, что необходимо в медицинской ультразвуковой диагностике и гидролокаторах [239, 240]. В приводах с высокой нагрузкой и сегнетоэлектрической памятью пористость влияет на усталостные характеристики материала при многократных изменениях поляризации [241]. Функциональные свойства не содержащей свинца пьезоэлектрической пористой керамики $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ изучены Куречериу с соавт. Исследование, в ходе которого пористый материал был получен с использованием полиметилметакрилатных микросфер, показало, что путем контроля взаимосвязанности пор и анизотропии можно влиять на характеристики диэлектрической проницаемости и перестраиваемости пористых керамических материалов [242].

17. Применение пористых керамических материалов в процессах горения

Энергоэффективность – актуальный вопрос современности. В этой связи использование пористых сред в процессах горения представляет собой интересную и востребованную задачу. Однако подбор термостойкого материала со стабилизирующими пламя свойствами представляет собой определенную трудность [243–247]. Несмотря на это, выигрыш от решения данной проблемы весьма значителен, ибо позволяет увеличить глубину переработки опасных загрязнителей, неизбежно образующихся в результате производственных химических процессов, и значительно уменьшить их выбросы в окружающую среду.

Есть два подхода к решению проблемы опасных выбросов. Первый, более сложный и дорогостоящий, предполагает извлечение опасных веществ из загрязненного воздуха, а второй (более дешевый и простой) способ заключается в их сжигании. Бубнович и соавторы, чтобы решить эту проблему, представили двухслойную пористую керамическую горелку. Они исследовали различные типы пористых сред для достижения лучшей производительности горелки. В результате они достигли минимального соотношения пропан–воздух, равного 0.5 для стабилизации пламени. При этом не происходило значительных выбросов CO и NO_x , поскольку они

практически полностью сгорали в ходе процесса [248, 249].

18. Повышение огнестойкости композитов

Коэффициент теплопроводности пенопласта отвечает за его огнестойкость. Увеличение времени выдержки материала до критической температуры обусловлено его низкой теплопроводностью, и это дает больше времени не подвергшейся воздействию части материала для достижения высоких температур. Например, оксидные покрытия на поверхности алюминиевых пен при воздействии высокой температуры действуют как тепловой барьер и предотвращают разрушение структуры материала, даже если температура внутри материала превышает температуру плавления твердой фазы пенопласта [250].

Рашад в своем подробном обзоре [251] исследовал пористый керамзитобетон, используемый в качестве строительного материала. Он представляет собой негорючую керамическую пену, обладающую повышенной огнестойкостью, а также хорошими теплоизоляционными свойствами благодаря своей низкой теплопроводности. С другой стороны, при комбинировании керамзитобетона с другими материалами возможно повышение огнестойкости получаемого композита. Помимо этого, хорошей огнестойкостью обладают и керамические пенопласты. Они хорошо гасят взрывную волну, что делает их пригодными для использования в тех областях, где есть потребность в применении материалов подобного типа [252].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальные свойства пористых керамических материалов, такие как простота изготовления, механическая прочность, химическая стойкость и пр., делают их весьма востребованными во многих практических областях. При этом пористость является одной из важнейших характеристик материалов данного типа.

Существует множество методов изготовления пористых керамических материалов, как, например, спекание частиц, добавление пенообразователей, пропитка пенопластов, золь–гель метод, вспенивание, гелевое формование, лиофильная сушка и т.д. Среди них наиболее востребованным методом изготовления пористых керамических материалов является метод пропитки пенопластов. Каждый метод обладает своими преимуществами и недостатками.

Одной из основных проблем при изготовлении керамических материалов, требующих повышенного внимания исследователей, является экология производства. Сочетание методов компактирования (прессование, экструзия), технологического горения и/или СВЧ позволяет обеспечивать энергоэффективность синтеза высокопористых керамических мембран с заданным размером пор на основе тугоплавких, инертных к спеканию, компонентов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Алексей Станиславович, д.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-7921>

Грачев Данил Юрьевич, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4548-6051>

Капустин Роман Дмитриевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8932-7709>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eom J.H., Kim Y.W., Raju S.* Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review // *J. of Asian Ceramic Societies*. 2013. V. 1. № 3. P. 220–242. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.07.003>
2. *Colombo P.* In praise of pores // *Science*. 2008. V. 322. № 5900. P. 381–383. <https://doi.org/10.1126/science.1162962>
3. *Colombo P.* Ceramic foams: fabrication, properties and applications // *Key Engineering Materials*. 2002. V. 206–213. P. 1913–1918. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.1913>
4. *Sakka Y., Tang F., Fudouzi H., Uchikoshi T.* Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005. V. 6. № 8. P. 915. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.07.006>
5. *Liu P.S., Chen G.F.* Fabricating porous ceramics // *Porous materials*. 2014. P. 221–302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407788-1.00005-8>

6. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *Int. Materials Reviews*. 2012. V. 57. № 2. P. 115–131.
<https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>
7. *Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J.* Processing routes to macroporous ceramics: a review // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1771–1789.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>
8. *Guzman I.Y.* Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (a review) // *Glass and Ceramics*. 2003. V. 60. P. 280–283.
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000008227.85944.64>
9. *Gauckler L.J., Studart A.R., Tervoort E., Gonzenbach U.T., Akartuna I.* Ultrastable particle-stabilized foams and emulsions // Patent USA № 897530. 2015.
<https://patents.google.com/patent/US8975301B2/en> tecture, manufacturing, properties and applications. – John Wiley & Sons, 2006.
<https://doi.org/10.1002/3527606696>
10. *Scheffler M., Colombo P.* (ed.). Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. – John Wiley & Sons, 2006.
<https://doi.org/10.1002/3527606696>
11. *Pokhrel A., Seo D.N., Lee S.T., Kim I.J.* Processing of porous ceramics by direct foaming: a review // *J. of the Korean Ceramic Soc.* 2013. V. 50. № 2. P. 93–102.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2013.50.2.093>
12. *Uthaman A., Lal H.M., Thomas S.* Fundamentals of silver nanoparticles and their toxicological aspects // *Polymer nanocomposites based on silver nanoparticles: synthesis, characterization and applications*. 2021. P. 1–24.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-44259-0_1
13. *Ly Y., Liu H., Wang Z., Liu S., Hao L., Sang Y., Liu D., Wang J., Boughton R.I.* Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment // *J. of Membrane Science*. 2009. V. 331. № 1–2. P. 50–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.007>
14. *Lal H.M., Thomas S., Li T., Maria H.J.* In: *Polymer Nanocomposites Based on Silver Nanoparticles*. Springer, 2021. P. 247–265.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-44259-0>
15. *Al-Naib U.M.B.* Introd. A brief introduction to porous ceramic. Recent advances in porous ceramics. *IntechOpen*, 2018.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.74747>
16. *Gaydardzhiev S., Gusovius H., Wilker V., Ay P.* Gel-casted porous Al₂O₃ ceramics by use of natural fibres as pore developers // *J. of Porous Materials*. 2008. V. 15. P. 475–480.
<https://doi.org/10.1007/s10934-007-9099-1>
17. *German R.M., Suri P., Park S. J.* Liquid phase sintering // *J. of materials science*. 2009. V. 44. P. 1–39.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>
18. *Misyura S.Y.* The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 1. P. 30324.
<https://doi.org/10.1038/srep30324>
19. *Nishida T., Morimoto A., Yamamoto Y., Kubuki S.* Waste water purification using new porous ceramics prepared by recycling waste glass and bamboo charcoal // *Applied Water Science*. 2017. V. 7. № 8. P. 4281–4286.
<https://doi.org/10.1007/s13201-017-0561-1>
20. *Gregorová E., Pabst W.* Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent // *Ceramics International*. 2007. V. 33. № 7. P. 1385–1388.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.05.019>
21. *Mocciaro A., Lombardi M.B., Scian A.N.* Ceramic material porous structure prepared using pore-forming additives // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. V. 58. № 1. P. 65–68.
<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0055-6>
22. *Ribeiro G.C., Fortes B.A., Silva L.D., Castro J.A., Ribeiro S.* Evaluation of mechanical properties of porous alumina ceramics obtained using rice husk as a porogenic agent // *Cerâmica*. 2019. V. 65. P. 70–74.
<https://doi.org/10.1590/0366-6913201965S12604>
23. *Yao X.M., Tan H.T., Jiang D.L.* Preparation of porous hydroxyapatite ceramics // *J. Inorg. Mater.* 2000. V. 15. P. 467–472.
<https://doi.org/10.3321/j.issn:1000-324X.2000.03.016>
24. *Bowden M.E., Rippey M.S.* Porous ceramics formed using starch consolidation // *Key Engineering Materials*. 2002. V. 206. P. 1957–1960.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.1957>
25. *Karl S., Somers A.V.* Method of making porous ceramic articles // Patent USA № 3090094. 1963.
<https://patents.google.com/patent/US3090094A/en>
26. *Zhu X.W., Jiang D.L.* The Polymeric sponge impregnation process. A Type of economic and suitable process for preparing porous ceramics // *Bull. Chin. Ceram. Soc.* 2000. V. 19. № 3. P. 45–51.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1625.2000.03.012>
27. *Montanaro L., Jorand Y., Fantozzi G., Negro A.* Ceramic foams by powder processing // *Journal of the European Ceramic Society*. 1998. V. 18. № 9. P. 1339–1350.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00063-6)
28. *Wen Z., Han Y., Liang L., Li J.* Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low-cost way // *Materials characterization*. 2008. V. 59. № 9. P. 1335–1338.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.11.010>

29. *Hirschfeld D.A., Li T.K., Liu D.M.* Processing of porous oxide ceramics // *Key Engineering Materials*. 1995. V. 115. P. 65–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.65>
30. *Yoshino A., Iwami I.* Inorganic foam and preparation thereof // Patent USA № 4207113. 1980. <https://patents.google.com/patent/US4207113A/en>
31. *Fujiu T., Messing G.L., Huebner W.* Processing and properties of cellular silica synthesized by foaming sol-gels // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 1990. V. 73. № 1. P. 85–90. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05095.x>
32. *Nettleship I.* Applications of porous ceramics // *Key Engineering Materials*. 1996. V. 122. P. 305–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.305>
33. *Velev O.D., Kaler E.W.* Structured porous materials via colloidal crystal templating: from inorganic oxides to metals // *Advanced Materials*. 2000. V. 12. 7. P. 531–534. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<531::AID-ADMA531>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<531::AID-ADMA531>3.0.CO;2-S)
34. *Brown J.J., Hirschfeld D.A., Li T.K.* Alkali corrosion resistant coatings and ceramic foams having a superfine cell structure and method of processing // Patent USA № 5268199 США. 1993. <https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/bda1b5f0-f39c-4437-96d7-5193f254c4fd/content>
35. *Hirschfeld D.A., Li T.K., Liu D.M.* Processing of porous oxide ceramics // *Key Eng. Mater.* 1996. V. 115. P. 65–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.65>
36. *Yanagisawa K., Ioku K., Yamasaki N.* Formation of anatase porous ceramics by hydrothermal hot-pressing of amorphous titania spheres // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 1997. V. 80. № 5. P. 1303–1306. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02982.x>
37. *Hooshmand S., Nordin J., Akhtar F.* Porous alumina ceramics by gel casting: Effect of type of sacrificial template on the properties // *Int. J. of Ceramic Engineering & Science*. 2019. V. 1. № 2. P. 77–84. <https://doi.org/10.1002/ces2.10013>
38. *Uthaman A., Lal H. M., Li C., Xian G., Thomas S.* Mechanical and water uptake properties of epoxy nanocomposites with surfactant-modified functionalized multiwalled carbon nanotubes // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 5. P. 1234. <https://doi.org/10.3390/nano11051234>
39. *Wang H.T., Liu X.Q., Meng G.Y.* Porous α -Al₂O₃ ceramics prepared by gelcasting // *Materials research bulletin*. 1997. V. 32. № 12. P. 1705–1712. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00152-9](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00152-9)
40. *Qian J.-M., Jin Z.-H., Qiao G.-J.* Recent Progress in Research on Woodceramics // *J. Inorg. Mater.* 2003. V. 18. P. 716–724. <https://doi.org/10.3321/j.issn:1000-324X.2003.04.002>
41. *Hirschfeld D.A., Li T.K., Liu D.M.* Processing of porous oxide ceramics // *Key Eng. Mater.* 1996. V. 115. P. 65–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.65>
42. *Green D.J.* Fabrication and mechanical properties of lightweight ceramics produced by sintering of hollow spheres // *J. of Am. Ceramic Soc.* 1985. V. 68. № 7. P. 403–409. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb10153.x>
43. *Zhang X., Huo W., Lu Y., Gan K., Yan S., Liu J., Yang J.* Porous Si₃N₄-based ceramics with uniform pore structure originated from single-shell hollow microspheres // *J. Materials Science*. 2019. V. 54. P. 4484–4494. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3118-2>
44. *Yang J.F., Zhang G.J., Ohji T.* Porosity and microstructure control of porous ceramics by partial hot pressing // *J. Materials Research*. 2001. V. 16. № 7. P. 1916–1918. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0262>
45. *Dorozhkin S.V.* Calcium orthophosphate-based bio-ceramics // *Materials*. 2013. V. 6. № 9. P. 3840–3942. <https://doi.org/10.3390/ma6093840>
46. *Sigl L.S., Kleebe H.* Core/Rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. P. 773–776. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03677.x>
47. *Zhang Q., Yang X., Li P., Huang G., Feng S., Shen C., Han B., Zhang X., Jin F., Xu F., Lu T.J.* Bioinspired engineering of honeycomb structure—Using nature to inspire human innovation // *Progress in Materials Science*. 2015. V. 74. P. 332–400. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.05.001>
48. *Zhou Y., Zuo X.Q., Sun J.H., Mei J., Sun J.L.* Effects of sintering parameters on the structures of Fe–Cr–Al extruded honeycombs // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. V. 457. № 1–2. P. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.117>
49. *Obada D.O., Doodoo-Arhin D., Dauda M., Anafi F.O., Ahmed A.S., Ajayi O.A.* Pressureless sintering and gas flux properties of porous ceramic membranes for gas applications // *Results in physics*. 2017. V. 7. P. 3838–3846. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.10.002>
50. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *Int. Materials Reviews*. 2012. V. 57. № 2. P. 115–131. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>

51. *German R.M., Suri P., Park S.J.* Liquid phase sintering // *J. of materials science*. 2009. Т. 44. P. 1–39.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>
52. *Misyura S.Y.* The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 1. P. 30324.
<https://doi.org/10.1038/srep30324>
53. *He X., Su B., Tang Z., Zhao B., Wang X., Yang G., Qiu H., Zhang H., Yang J.* The comparison of macroporous ceramics fabricated through the protein direct foaming and sponge replica methods // *J. of Porous Materials*. 2012. V. 19. P. 761–766.
<https://doi.org/10.1007/s10934-011-9528-z>
54. *Miretzky P., Cirelli A.F.* Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review // *J. Hazardous Materials*. 2010. V. 180. № 1–3. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>
55. *Sarin V., Pant K.K.* Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark // *Bioresource technology*. 2006. V. 97. № 1. P. 15–20.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.010>
56. *Dong H., Lin Z., Wan X., Feng L.* Risk assessment for the mercury polluted site near a pesticide plant in Changsha, Hunan, China // *Chemosphere*. 2017. V. 169. P. 333–341.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.084>
57. *Rehman Z.U., Khan S., Brusseau M.L., Shah M.T.* Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of Avena monida (Oat) biomass // *J. of Hazardous Materials*. 2000. V. 80. № 1–3. P. 175–188.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00301-0)
58. *Rehman Z.U., Khan S., Brusseau M.L., Shah M.T.* Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan // *Chemosphere*. 2017. V. 168. P. 1589–1596.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.152>
59. *Vo T.S., Hossain M.M., Jeong H.M., Kim K.* Heavy metal removal applications using adsorptive membranes // *Nano convergence*. 2020. V. 7. № 1. P. 36.
<https://doi.org/10.1186/s40580-020-00245-4>
60. *Pilicita V., Pérez Fajardo G.J., Ormaza R., Piper L.F.J., Silva-Yumi J.* Filter design for arsenic species in aqueous environments: An ab initio optimization of the absorbing capacity of magnetite-based arsenic filters // *Materials Letters*. 2021. V. 295. ID 129794.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129794>
61. USEPA. Federal Register, 2001. P. 6976–7066.
<https://www.govinfo.gov/app/details/FR-2001-01-22/01-1668>
62. *Choi N.C., Cho K.H., Kim M.S., Park S.J., Lee C.G.* A hybrid ion-exchange fabric/ceramic membrane system to remove As(V), Zn (ii), and turbidity from wastewater // *Applied Sciences*. 2020. V. 10. № 7. P. 2414.
<https://doi.org/10.3390/app10072414>
63. *Chen J.H., Liu P.S., Cheng W.* PBA-loaded albite-base ceramic foam in application to adsorb harmful ions of Cd, Cs and As(V) in water // *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*. 2019. V. 15. № 3. P. 659–672.
<https://doi.org/10.1108/MMMS-07-2018-0140>
64. U.S. Geological Survey: Mineral Commodity Summaries 2019. <https://pubs.usgs.gov/publication/70202434>
65. *Choubey P.K., Kim M.S., Srivastava R.R., Lee J.C., Lee J.Y.* Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources // *Minerals Engineering*. 2016. V. 89. P. 119–137.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
66. *Ounissi T., Damak L., Larchet C., Fauvarque J.-F., Selmane Bel Hadj Hmida E.* Novel lithium selective composite membranes: synthesis, characterization and validation tests in dialysis // *J. of Materials Science*. 2020. V. 55. P. 16111–16128.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05147-8>
67. *Romero A.R., Elsayed H., Bernardo E.* Highly porous cordierite ceramics from engineered basic activation of metakaolin/talc aqueous suspensions // *J. of the European Ceramic Society*. 2020. P. 40. № 15. P. 6254–6258.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.072>
68. *Atkins Jr P.F., Scherger D.A.* A review of physical-chemical methods for nitrogen removal from wastewaters // *Proceedings of the conference on nitrogen as a water pollutant*. – Pergamon, 2013. P. 713–719.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-1344-6.50051-4>
69. *Adam M.R., Othman M.H.D., Hubadillah S.K., Abd Aziz M.H., Jamalludin M.R.* Corrosion behavior of bulk nanocrystalline copper in ammonia solution // *Materials Letters*. 2011. P. 65. № 5. P. 857–859.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.014>
70. *Kouvelos E., Kesore K., Steriotis T., Grigoropoulou H., Bouloubasi D., Theophilou N., Tzintzos S., Kanelopoulos N.* High pressure N₂/CH₄ adsorption measurements in clinoptilolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. P. 99. № 1–2. P. 106–111.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.036>

71. Adam M.R., Othman M.H.D., Kurniawan T.A., Puteh M.H., Ismail A.F., Khongnakorn W., Rahman M.A., Jaafar J. Influence of the natural zeolite particle size toward the ammonia adsorption activity in ceramic hollow fiber membrane // *Membranes*. 2020. P. 10. № 4. P. 63. <https://doi.org/10.3390/membranes10040063>
72. Yaroslavtsev A.B. Solid electrolytes: main prospects of research and development // *Russian Chemical Reviews*. 2016. V. 85. № 11. P. 1255. <https://doi.org/10.1070/RCR4634>
73. Solovieva A.A., Kulbakin I.V. The obtaining and properties of asymmetric ion transport membrane for separating of oxygen from air // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2018. V. 347. № 1. ID 012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012036>
74. Kulbakin I.V., Fedorov S.V. Promising NiO–30 wt% Ag–40 wt% Bi₂O₃ membrane material for separation of oxygen from air // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018. V. 9. P. 868–872. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050180>
75. Han N., Wei Q., Zhang S., Yang N., Liu S. Rational design via tailoring Mo content in La₂Ni_{1-x}Mo_xO_{4+δ} to improve oxygen permeation properties in CO₂ atmosphere // *J. of Alloys and Compounds*. 2019. V. 806. P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.209>
76. Bardhan P. Ceramic honeycomb filters and catalysts // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1997. V. 2. № 5. P. 577–583. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80048-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80048-4)
77. Labhsetwar N., Daggali P., Rayalu S., Yadav R., Mistushashi T., Haneda H. Ceramics in environmental catalysis: applications and possibilities // *Chinese J. of Catalysis*. 2012. V. 33. № 9–10. P. 1611–1621. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60440-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60440-3)
78. Cerri I., Saracco G., Specchia V. Methane combustion over low-emission catalytic foam burners // *Catalysis today*. 2000. V. 60. № 1–2. P. 21–32. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00313-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00313-8)
79. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter // *Chem. Engineering and Processing-Process Intensification*. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
80. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Dehydrogenation of cumene to α -methylstyrene on [Re, W]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ and [Fe, Cr]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converters // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 1268–1283. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110080>
81. Fraga M.C., Sanches S., Crespo J.G., Pereira V.J. Assessment of a new silicon carbide tubular honeycomb membrane for treatment of olive mill wastewaters // *Membranes*. 2017. V. 7. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.3390/membranes7010012>
82. Fraga M.C., Sanches S., Crespo J.G., Pereira V.J. Morphological, chemical surface and filtration characterization of a new silicon carbide membrane // *J. of the European Ceramic Society*. 2017. V. 37. № 3. P. 899–905. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.007>
83. Judkins R.R., Stinton D.P., DeVan J.H. A review of the efficacy of silicon carbide hot-gas filters in coal gasification and pressurized fluidized bed combustion environments // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 1996. V. 118. № 3. P. 500–506. <https://doi.org/10.1115/1.2816676>
84. Ledoux M.J., Hantzer S., Huu C.P., Guille J., Desaneaux M.P. New synthesis and uses of high-specific-surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance // *J. of Catalysis*. 1988. V. 114. № 1. P. 176–185. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90019-X)
85. Taslicukur Z., Balaban C., Kuskonmaz N. Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene // *J. of the European Ceramic Soc.* 2007. V. 27. № 2–3. P. 637–640. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.129>
86. Wei G.C. Method for forming fibrous silicon carbide insulating material. – Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States) // Patent US № 4481179. 1984. <https://patents.google.com/patent/US4481179A/en>
87. Li J., Wu M., Du H., Wang B., Li Y., Huan W. Highly effective catalytic reduction of nitrobenzene compounds with gold nanoparticle-immobilized hydroxyapatite nanowire-sintered porous ceramic beads // *New J. of Chemistry*. 2021. V. 45. № 10. P. 4601–4610. <https://doi.org/10.1039/D0NJ06209J>
88. Das D., Nijhuma K., Gabriel A.M., Daniel G.P.F., Murilo D.D.M.I. Recycling of coal fly ash for fabrication of elongated mullite rod bonded porous SiC ceramic membrane and its application in filtration // *J. of the European Ceramic Soc.* 2020. V. 40. № 5. P. 2163–2172. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.034>
89. Dong L., Zhang H., Zhang J., Wu W., Jia Q. Carbon nanotube modified sepiolite porous ceramics for high-efficient oil/water separation. Wuji Cailiao Xuebao // *J. Inorg. Mater.* 2020. V. 35. P. 689–696. <https://doi.org/10.15541/jim20190382>
90. Gao N., Li J., Quan, C., Wang X., Yang Y. Oily sludge catalytic pyrolysis combined with fine particle removal

- using a Ni-ceramic membrane // *Fuel*. 2020. V. 277. ID 118134.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118134>
91. *Liu Y., Song Z., Wang W., Wang Z., Zhang Y., Liu C., Wang Y., Li A., Xu B., Qi F.* A CuMn₂O₄/g-C₃N₄ catalytic ozonation membrane reactor used for water purification: Membrane fabrication and performance evaluation // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 265. ID 118268.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118268>
 92. *de Araujo Scharnberg A.R., de Loreto A.C., Wermuth T.B., Alves A.K., Arcaro S., dos Santos P.A.M., Rodriguez A.D.A.L.* Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2020. V. 59. № 6. P. 230–238.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.12.001>
 93. *Wu Z., Hou Y., Li X., Li Y., Cao H.* Pilot study on catalyzed oxidation-ceramic membrane-high pressure reverse osmosis for desulfurization wastewater recovery // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – IOP Publishing, 2021. V. 668. № 1. ID 012033.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/668/1/012033>
 94. *Wang S., Tian J., Jia L., Jia J., Shan S., Wang Q., Cui F.* Removal of aqueous organic contaminants using submerged ceramic hollow fiber membrane coupled with peroxymonosulfate oxidation: Comparison of CuO catalyst dispersed in the feed water and immobilized on the membrane // *J. of Membrane Science*. 2021. V. 618. ID 118707.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118707>
 95. *Bari M.A., Kindziński W.B.* Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 631. P. 627–640.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.023>
 96. *Gallon V., Le Cann P., Sanchez M., Dematteo C., Le Bot B.* Emissions of VOCs, SVOCs, and mold during the construction process: Contribution to indoor air quality and future occupants' exposure // *Indoor air*. 2020. V. 30. № 4. P. 691–710.
<https://doi.org/10.1111/ina.12647>
 97. *Zagoruiko A.N., Mokrynskiy V.V., Veniaminov S.A., Noskov A.S.* On the performance stability of the MnO_x/Al₂O₃ catalyst for VOC incineration under forced adsorption-catalytic cycling conditions // *J. of environmental chemical engineering*. 2017. V. 5. № 6. P. 5850–5856.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.019>
 98. *Feng S., Liu J., Gao B., Bo L., Cao L.* The filtration and degradation mechanism of toluene via microwave thermo-catalysis ceramic membrane // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9. № 2. ID 105105.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105105>
 99. *Krivoshapkina E.F., Vedyagin A.A., Krivoshapkin P.V., Desyatykh I.V.* Carbon monoxide oxidation over microfiltration ceramic membranes // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 901–908.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115100096>
 100. *Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., Ricote S., Almansoori A., O'Hayre R.* Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures // *Science*. 2015. V. 349. № 6254. P. 1321–1326.
<https://doi.org/10.1126/science.aab3987>
 101. *Iwahara H.* Proton conducting ceramics and their applications // *Solid State Ionics*. 1996. V. 86. P. 9–15.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00087-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00087-2)
 102. *Molenda J., Kupecki J., Baron R., Blesznowski M., Brus G., Brylewski T., Bucko M., Chmielowiec J., Cwieka K., Gazda M.* Status report on high temperature fuel cells in Poland—Recent advances and achievements // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 7. P. 4366–4403.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.087>
 103. *Phair J.W., Badwal S.P.S.* Review of proton conductors for hydrogen separation // *Ionics*. 2006. V. 12. № 2. P. 103–115.
<https://doi.org/10.1007/s11581-006-0016-4>
 104. *Tao Z., Yan L., Qiao J., Wang B., Zhang L., Zhang J.* A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation // *Progress in Materials Science*. 2015. V. 74. P. 1–50.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.04.002>
 105. *Coors W.G.* Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane // *J. of Power Sources*. 2003. V. 118. № 1–2. P. 150–156.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00072-7)
 106. *Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., Ricote S., Almansoori A., O'Hayre R.* Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures // *Science*. 2015. V. 349. № 6254. P. 1321–1326.
<https://doi.org/10.1126/science.aab3987>
 107. *Norby T.* Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects // *Solid State Ionics*. 1999. V. 125. № 1–4. P. 1–11.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00152-6)
 108. *Sakai T., Matsushita S., Matsumoto H., Okada S., Hashimoto S., Ishihara T.* Int. temperature steam electrolysis using strontium zirconate-based protonic conductors // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 1. P. 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.011>

109. *Marnellos G., Stoukides M.* Ammonia synthesis at atmospheric pressure // *Science*. 1998. V. 282. № 5386. P. 98–100.
<https://doi.org/10.1126/science.282.5386.98>
110. *Morejudo S.H., Zanón R., Escolástico S., Yuste-Tirados I., Malerød-Fjeld H., Vestre P.K., Coors W.G., Martínez A., Norby T., Serra J.M.* Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor // *Science*. 2016. V. 353. № 6299. P. 563–566.
<https://doi.org/10.1126/science.aag0274>
111. *Malerød-Fjeld H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanón R., Catalán-Martínez D., Beeaff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Norby T., Haugrud R.* Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss // *Nature Energy*. 2017. V. 2. № 12. P. 923–931.
<https://doi.org/10.1038/s41560-017-0029-4>
112. *Løken A., Ricote S., Wachowski S.* Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes // *Crystals*. 2018. V. 8. № 9. P. 365.
<https://doi.org/10.3390/cryst8090365>
113. *Lei L., Zhang J., Yuan Z., Liu J., Ni M., Chen F.* Progress report on proton conducting solid oxide electrolysis cells // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 37. ID 1903805.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201903805>
114. *Medvedev D.* Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 49. P. 26711–26740.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.130>
115. *Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R.* Proton-conducting oxides for energy conversion and storage // *Applied Physics Reviews*. 2020. V. 7. № 1. ID 011314.
<https://doi.org/10.1063/1.5135319>
116. *Kim J., Sengodan S., Kim S., Kwon O., Bu Y., Kim G.* Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 109. P. 606–618.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.042>
117. *Chiara A., Giannici F., Pipitone C., Longo A., Aliotta C., Gambino M., Martorana A.* Solid–solid interfaces in protonic ceramic devices: a critical review // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V. 12. № 50. P. 55537–55553.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.0c13092>
118. *Ortiz-Vitoriano N., Drewett N.E., Gonzalo E., Rojo T.* High performance manganese-based layered oxide cathodes: overcoming the challenges of sodium ion batteries // *Energy & Environmental Science*. 2017. V. 10. № 5. P. 1051–1074.
<https://doi.org/10.1039/C7EE00566K>
119. *Terada N., Yanagi T., Arai S., Yoshikawa M., Ohta K., Nakajima N., Yanai A., Arai N.* Development of lithium batteries for energy storage and EV applications // *J. of Power Sources*. 2001. V. 100. № 1–2. P. 80–92.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00885-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00885-0)
120. *Li W., Dahn J.R., Wainwright D.S.* Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes // *Science*. 1994. V. 264. № 5162. P. 1115–1118.
<https://doi.org/10.1126/science.264.5162.1115>
121. *Liu D., Zhu W., Trottier J., Gagnon C., Barray F., Guerfi A., Mauger A., Groult H., Julien C.M., Goodenough J.B.* Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries // *Rsc Advances*. 2014. V. 4. № 1. P. 154–167.
<https://doi.org/10.1039/C3RA45706K>
122. *Campanella D., Belanger D., Paolella A.* Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries // *J. of Power Sources*. 2021. V. 482. P. 228949.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228949>
123. *Brissot C., Rosso M., Chazalviel J.-N., Lascaud S.* Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells // *J. of power sources*. 1999. V. 81. P. 925–929.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0)
124. *Snyder J.F., Carter R.H., Wetzel E.D.* Electrochemical and mechanical behavior in mechanically robust solid polymer electrolytes for use in multifunctional structural batteries // *Chemistry of materials*. 2007. V. 19. № 15. P. 3793–3801.
<https://doi.org/10.1021/cm070213o>
125. *Murugan R., Thangadurai V., Weppner W.* Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angewandte Chemie-International Edition in English*. 2007. V. 46. № 41. P. 7778.
<https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
126. *Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M.* High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate // *Solid State Communications*. 1993. V. 86. № 10. P. 689–693.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
127. *Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K.* A lithium superionic conductor // *Nature materials*. 2011. V. 10. № 9. P. 682–686.
<https://doi.org/10.1038/nmat3066>
128. *Braga M.H., Murchison A.J., Ferreira J.A., Singh P., Goodenough J.B.* Glass-amorphous alkali-ion solid electrolytes and their performance in symmetrical cells // *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9. № 3. P. 948–954.
<https://doi.org/10.1039/C5EE02924D>

129. *Fu J.* Fast Li⁺ ion conducting glass-ceramics in the system Li₂O–Al₂O₃–GeO₂–P₂O₅ // *Solid State Ionics*. 1997. V. 104. № 3–4. P. 191–194. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00434-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00434-7)
130. *Fu J.* Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li₂O–Al₂O₃–TiO₂–P₂O₅ // *Solid State Ionics*. 1997. V. 96. № 3–4. P. 195–200. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00018-0)
131. *Dhanushkodi S.R., Capitano F., Biggs T., Merida W.* Understanding flexural, mechanical and physico-chemical properties of gas diffusion layers for polymer membrane fuel cell and electrolyzer systems // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 46. P. 16846–16859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.033>
132. *Jayakumar A., Singamneni S., Ramos M., Al-Jumaily A.M., Pethaiah S.S.* Manufacturing the gas diffusion layer for PEM fuel cell using a novel 3D printing technique and critical assessment of the challenges encountered // *Materials*. 2017. V. 10. № 7. ID 796. <https://doi.org/10.3390/ma10070796>
133. *Omrani R., Shabani B.* Gas diffusion layers in fuel cells and electrolyzers: A novel semi-empirical model to predict electrical conductivity of sintered metal fibres // *Energies*. 2019. V. 12. № 5. P. 855. <https://doi.org/10.3390/en12050855>
134. *Ozden A., Alaefour I.E., Shahgaldi S., Li X., Colpan C.O., Hamdullahpur F.* Gas diffusion layers for PEM fuel cells: ex-and in-situ characterization // *Exergetic, energetic and environmental dimensions*. 2018. P. 695–727. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813734-5.00040-8>
135. *Moni P., Deschamps A., Schumacher D., Rezwan K., Wilhelm M.* A new silicon oxycarbide based gas diffusion layer for zinc-air batteries // *J. of colloid and interface science*. 2020. V. 577. P. 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.041>
136. *Adamson D.T., Piña E.A., Cartwright A.E., Rauch S.R., Anderson R.H., Mohr T., Connor J.A.* 1,4-Dioxane drinking water occurrence data from the third unregulated contaminant monitoring rule // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 596. P. 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.085>
137. *Karges U., Becker J., Püttmann W.* 1,4-Dioxane pollution at contaminated groundwater sites in western Germany and its distribution within a TCE plume // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 619. P. 712–720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.043>
138. *McElroy A.C., Hyman M.R., Knappe D.R.U.* 1, 4-Dioxane in drinking water: emerging for 40 years and still unregulated // *Current opinion in environmental science & health*. 2019. V. 7. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.01.003>
139. *Sun M., Lopez-Velandia C., Knappe D.R.U.* Determination of 1, 4-dioxane in the Cape Fear River watershed by heated purge-and-trap preconcentration and gas chromatography–mass spectrometry // *Environmental Science & Technology*. 2016. V. 50. № 5. P. 2246–2254. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05875>
140. *Tian G.-P., Wu Q.-Y., Li A., Wang W.-L., Hu H.-Y.* Promoted ozonation for the decomposition of 1, 4-dioxane by activated carbon // *Water Science and Technology: Water Supply*. 2017. V. 17. № 2. P. 613–620. <https://doi.org/10.2166/ws.2016.071>
141. *Mao J., Quan X., Wang J., Gao C., Chen S., Yu H., Zhang Y.* Enhanced heterogeneous Fenton-like activity by Cu-doped BiFeO₃ perovskite for degradation of organic pollutants // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2018. V. 12. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1060-9>
142. *Varanasi L., Coscarelli E., Khaksari M., Mazzoleni L.R., Minakata D.* Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes // *Water Research*. 2018. V. 135. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.015>
143. *Wei S., Zeng C., Lu Y., Liu G., Luo H., Zhang R.* Degradation of antipyrine in the Fenton-like process with a La-doped heterogeneous catalyst // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2019. V. 13. P. 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1149-9>
144. *Xue S., Sun S., Qing W., Huang T., Liu W., Liu C., Yao H., Zhang W.* Experimental and computational assessment of 1, 4-Dioxane degradation in a photo-Fenton reactive ceramic membrane filtration process // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2021. V. 15. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1341-y>
145. *Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A.* Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells // *ChemInform*. 2014. V. 50. № 1. P. 23–37. <https://doi.org/10.1002/chin.201531316>
146. *Dogdibegovic E., Wang R., Lau G.Y., Tucker M.C.* High performance metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes // *J. of Power Sources*. 2019. V. 410. P. 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.004>
147. *Do M.H., Ngo H.H., Guo W., Chang S.W., Nguyen D.D., Liu Y., Varjani S., Kumar M.* Microbial fuel cell-based biosensor for online monitoring wastewater quality: a critical review // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 712. ID 135612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135612>

148. *Gajda I., Obata O., Salar-Garcia M.J., Greenman J., Ieropoulos I.A.* Long-term bio-power of ceramic microbial fuel cells in individual and stacked configurations // *Bioelectrochemistry*. 2020. V. 133. ID 107459. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107459>
149. *Rodríguez J., Mais L., Campana R., Piroddi L., Mascia M., Gurauskis J., Vacca A., Palmas S.* Comprehensive characterization of a cost-effective microbial fuel cell with Pt-free catalyst cathode and slip-casted ceramic membrane // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 51. P. 26205–26223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.066>
150. *Koros W.J., Ma Y.H., Shimidzu T.* Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996) // *Pure and Applied Chemistry*. 1996. V. 68. № 7. P. 1479–1489. <https://doi.org/10.1351/pac199668071479>
151. *Hsieh H.P., Bhave R.R., Fleming H.L.* Microporous alumina membranes // *J. of membrane science*. 1988. V. 39. № 3. P. 221–241. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80931-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80931-X)
152. *Dyer P.N., Richards R.E., Russek S.L., Taylor D.M.* Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production // *Solid State Ionics*. 2000. V. 134. № 1–2. P. 21–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00710-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00710-4)
153. *Li S., Baeyens J., Dewil R., Appels L., Zhang H., Deng Y.* Advances in rigid porous high temperature filters // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 139. ID 110713. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110713>
154. *Deng Y., Ansart R., Baeyens J., Zhang H.* Flue gas desulphurization in circulating fluidized beds // *Energies*. 2019. V. 12. № 20. ID 3908. <https://doi.org/10.3390/en12203908>
155. *Sobolewski A., Iluk T., Szul, M.* SRF gasification in GazEla pilot fixed bed gas generator for CHP units // *J. Power Technol.* 2017. V. 97. № 2. P.158–162. <https://papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/view/984>
156. *Szul M., Iluk T., Sobolewski A.* High-temperature, dry scrubbing of syngas with use of mineral sorbents and ceramic rigid filters // *Energies*. 2020. V. 13. № 6. P. 1528. <https://doi.org/10.3390/en13061528>
157. *Eterigho-Ikelegbe O., Bada S.O., Daramola M.O.* Preparation and evaluation of nanocomposite sodalite/ α - Al_2O_3 tubular membranes for H_2/CO_2 separation // *Membranes*. 2020. V. 10. № 11. V. 312. <https://doi.org/10.3390/membranes10110312>
158. *Dong H., Li J., Li Y., Hu L., Luo D.* Improvement of catalytic activity and stability of lipase by immobilization on organobentonite // *Chem. Engineering J.* 2012. V. 181. P. 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.095>
159. *Hofs B., Ogier J., Vries D., Beerendonk E.F., Cornelissen E.R.* Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water // *Separation and Purification Technology*. 2011. V. 79. № 3. P. 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.025>
160. *Bensadok K., Belkacem M., Nezzal G.* Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation // *Desalination*. 2007. V. 206. № 1–3. P. 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.070>
161. *Binner E.R., Robinson J.P., Kingman S.W., Lester E.H., Azzopardi B.J., Dimitrakis G., Briggs J.* Separation of oil/water emulsions in continuous flow using microwave heating // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. № 6. P. 3173–3178. <https://doi.org/10.1021/ef400634n>
162. *Stack L.J., Carney P.A., Malone H.B., Wessels T.K.* Factors influencing the ultrasonic separation of oil-in-water emulsions // *Ultrasonics sonochemistry*. 2005. V. 12. № 3. P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.10.008>
163. *Zhong J., Sun X., Wang C.* Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration // *Separation and Purification Technology*. 2003. V. 32. № 1–3. P. 93–98. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00067-4)
164. *Koros W.J., Mahajan R.* Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? // *J. of Membrane Science*. 2000. V. 175. № 2. P. 181–196. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00418-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00418-X)
165. *Hubadillah S.K., Othman M.H.D., Rahman M.A., Ismail A.F., Jaafar J.* Preparation and characterization of inexpensive kaolin hollow fibre membrane (KHFM) prepared using phase inversion/sintering technique for the efficient separation of real oily wastewater // *Arabian J. of Chemistry*. 2020. V. 13. № 1. P. 2349–2367. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.018>
166. *Liu J., Zhang Y., Hong Z., Liu H., Wang Sh., Gu X.* Fabrication of dual-layer hollow fiber ceramic composite membranes by Co-extrusion // *J. of Inorg. materials*. 2020. V. 35. № 12. P. 1333–1339. <https://doi.org/10.15541/jim20200182>
167. *Raji Y.O., Othman M.H.D., Nordin N.A.H.S.M., ShengTai Z., Usman J., Mamah S.C., Ismail A.F., Rahman M.A., Jaafar J.* Fabrication of magnesium bentonite hollow fibre ceramic membrane for oil-water

- separation // *Arabian J. of Chemistry*. 2020. V. 13. № 7. P. 5996–6008.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.001>
168. *Kamarudin N.H., Harun Z., Othman M.H.D., Abdullahi T., Syamsul Bahri S., Kamarudin N.H., Yunos M.Z., Wan Salleh W.N.* Waste environmental sources of metakaolin and corn cob ash for preparation and characterisation of green ceramic hollow fibre membrane (h-MCa) for oil-water separation // *Ceramics Int. J.* 2020. V. 46. № 2. P. 1512–1525.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.118>
169. *Shuit S.H., Ong Y.T., Lee K.T., Subhash B., Tan S.H.* Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review // *Biotechnology advances*. 2012. V. 30. № 6. P. 1364–1380.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.009>
170. *Atadashi I.M., Aroua M.K., Aziz A.A.* Biodiesel separation and purification: a review // *Renewable Energy*. 2011. V. 36. № 2. P. 437–443.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>
171. *di Bitonto L., Pastore C.* Metal hydrated-salts as efficient and reusable catalysts for pre-treating waste cooking oils and animal fats for an effective production of biodiesel // *Renewable Energy*. 2019. V. 143. P. 1193–1200.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.100>
172. *Fonseca J.M., Teleken J.G., de Cinque Almeida V., da Silva C.* Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification // *Energy Conversion and Management*. 2019. V. 184. P. 205–218.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>
173. *Moreira W.M., da Igreja G., Viotti P.V., Baptista C.M.S.G., Gimenes M.L., Gomes M.C.S., Pereira N.C.* Soybean biodiesel purification through an acid-system membrane technology: effect of oil quality and separation process parameters // *J. of Chem. Tech. & Biotechnology*. 2020. V. 95. № 7. P. 1962–1969.
<https://doi.org/10.1002/jctb.6395>
174. *Wang X.-L., Zhang Y.-T., Gao B., Zhang C., Gu X.-H.* Preparation and characterization of NaA zeolite membranes on inner-surface of four-channel ceramic hollow fibers // *J. Inorg. Mater.* 2018. V. 33. P. 339–344.
<https://doi.org/10.15541/jim20170174>
175. *Fisher J.B., Melton F., Middleton E., Hain C., Anderson M., Allen R., McCabe M. F., Hook S., Baldocchi D., Townsend P.A.* The future of evapotranspiration: Global requirements for ecosystem functioning, carbon and climate feedbacks, agricultural management, and water resources // *Water resources research*. 2017. V. 53. № 4. P. 2618–2626.
<https://doi.org/10.1002/2016WR020175>
176. *Drioli E., Ali A., Macedonio F.* Membrane distillation: Recent developments and perspectives // *Desalination*. 2015. V. 356. P. 56–84.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.028>
177. *Khayet M.* Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review // *Advances in colloid and interface science*. 2011. V. 164. № 1–2. P. 56–88.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>
178. *Wang P., Chung T.S.* Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring // *J. of Membrane Science*. 2015. V. 474. P. 39–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016>
179. *Hoppach D., Werzner E., Demuth C., Löwer E., Lehmann H., Ditscherlein L., Ditscherlein R., Peuker U.A., Ray S.* Experimental investigations of the depth filtration inside open-cell foam filters supported by high-resolution computed tomography scanning and pore-scale numerical simulations // *Advanced Engineering Materials*. 2020. V. 22. № 2. ID 1900761.
<https://doi.org/10.1002/adem.201900761>
180. *Demir A.* Fabrication of alumina ceramic filters and performance tests for aluminium castings // *Polish Acad Sciences Inst Physics*. 2018.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.332>
181. *Damoah L.N.W., Zhang L.* AlF₃ reactive Al₂O₃ foam filter for the removal of dissolved impurities from molten aluminum: Preliminary results // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. № 3. P. 896–913.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.064>
182. *Bao S., Syvertsen M., Nordmark A., Kvithyld A., Engh T., Tangstad M.* Plant scale investigation of liquid aluminium filtration by Al₂O₃ and SiC ceramic foam filters // *Light Metals 2013*. 2016. P. 981–986.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-65136-1_166
183. *Emmel M., Aneziris C.G., Sponza F., Dudezic S., Colombo P.* In situ spinel formation in Al₂O₃–MgO–C filter materials for steel melt filtration // *Ceramics International*. 2014. V. 40. № 8. P. 13507–13513.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.033>
184. *Bavand-Vandchali M., Sarpoolaky H., Golestani-Fard F., Rezaie H.R.* Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO–C refractories matrix // *Ceramics International*. 2009. V. 35. № 2. P. 861–868.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.009>
185. *Mazzoni A.D., Sainz M. A., Caballero A., Aglietti E.F.* Formation and sintering of spinels (MgAl₂O₄) in reducing atmospheres // *Materials chemistry and physics*. 2003. V. 78. № 1. P. 30–37.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00333-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00333-4)

186. *Sainz M.A., Mazzoni A.D., Aglietti E.F., Caballero A.* Thermochemical stability of spinel ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) under strong reducing conditions // *Materials Chemistry and physics*. 2004. V. 86. № 2–3. P. 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.04.007>
187. *Tripathi H.S., Ghosh A.* Spinelisation and properties of Al_2O_3 – MgAl_2O_4 –C refractory: Effect of MgO and Al_2O_3 reactants // *Ceramics International*. 2010. V. 36. № 4. P. 1189–1192. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.011>
188. *Khanna R., Kongkarat S., Seetharaman S., Sahajwalla V.* Carbothermic reduction of alumina at 1823 K in the presence of molten steel: a sessile drop investigation // *ISIJ international*. 2012. V. 52. № 6. P. 992–999. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.992>
189. *Gehre P., Schmidt A., Dudezic S., Hubáľková J., Aneziris C.G., Child N., Delaney I., Rancoule G., DeBastiani D.* Interaction of slip-and flame-spray coated carbon-bonded alumina filters with steel melts // *J. of Am. Chem. Soc.* 2018. V. 101. № 7. P. 3222–3233. <https://doi.org/10.1111/jace.15431>
190. *Mkandawire T., Banda E.* Assessment of drinking water quality of Mtopwa village in Bangwe Township, Blantyre // *Desalination*. 2009. V. 248. № 1–3. P. 557–561. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.101>
191. *Abebe L.S., Chen X., Sobsey M.D.* Chitosan coagulation to improve microbial and turbidity removal by ceramic water filtration for household drinking water treatment // *Int. J. of Environmental Research and Public Health*. 2016. V. 13. № 3. P. 269. <https://doi.org/10.3390/ijerph13030269>
192. *Huang J., Huang G., An C., He Y., Yao Y., Zhang P., Shen J.* Performance of ceramic disk filter coated with nano ZnO for removing Escherichia coli from water in small rural and remote communities of developing regions // *Environmental Pollution*. 2018. V. 238. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.008>
193. *Farrow C., McBean E., Huang G., Yang A., Wu Y., Liu Z., Dai Z., Fu H., Cawte T., Li Y.* Ceramic water filters: A point-of-use water treatment technology to remove bacteria from drinking water in Longhai City, Fujian Province // *J. of Environmental Informatics*. 2018. V. 32. № 2. P. 63–68. <https://doi.org/10.3808/jei.201800388>
194. *Thuy P.T., Anh N.V., Van der Bruggen B.* Low-cost technologies for safe drinking water in south-east asia: overview and application to the north of vietnam // *Environmental Engineering and Management J.* 2013. V. 12. № 11. P. 2051–2060. <https://doi.org/10.30638/eemj.2013.256>
195. *Diana S., Fauzan R., Elfiana E.* Removing Escherichia coli bacteria in river water using ceramic membrane from mixed clay and fly ash material // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. V. 536. № 1. ID 012089. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/536/1/012089>
196. *Murphy H.M., McBean E.A., Farahbakhsh K.* A critical evaluation of two point-of-use water treatment technologies: can they provide water that meets WHO drinking water guidelines? // *J. of water and health*. 2010. V. 8. № 4. P. 611–630. <https://doi.org/10.2166/wh.2010.156>
197. *Liu Y., Zhu W., Guan K., Peng C., Wu J.* Preparation of high permeable alumina ceramic membrane with good separation performance via UV curing technique // *RSC advances*. 2018. V. 8. № 24. P. 13567–13577. <https://doi.org/10.1039/C7RA13195J>
198. *Zhao Y., Huang G., An C., Huang J., Xin X., Chen X., Hong Y., Song P.* Removal of Escherichia Coli from water using functionalized porous ceramic disk filter coated with Fe/TiO₂ nano-composites // *J. of Water Process Engineering*. 2020. V. 33. ID 101013. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101013>
199. *Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 125. P. 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
200. *Diao Z.-H., Xu X.-R., Jiang D., Liu J.-J., Kong L.-J., Li G., Zuo L.-Z., Wu Q.-H.* Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and ciprofloxacin oxidation over TiO₂/Fe₀ composite under aerobic conditions: performance, durability, pathway and mechanism // *Chem. Engineering J.* 2017. V. 315. P. 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.006>
201. *Liu L., Chen F., Yang F., Chen Y.* Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂ // *Chem. Engineering J.* 2012. V. 181. P. 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.060>
202. *Saifuddin S., Lisa A., Amalia Z., Faridah F., Elfiana E.* Applications of micro size anorganic membrane of clay, zeolite and active carbon as filters for peat water purification // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2020. V. 1450. № 1. ID 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1450/1/012010>
203. *Peng S., Chen Y., Jin X., Lu W., Gou M., Wei X., Xie J.* Polyimide with half encapsulated silver nanoparticles grafted ceramic composite membrane: Enhanced silver stability and lasting anti-biofouling performance // *J. of Membrane Science*. 2020. V. 611. ID 118340. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118340>

204. *Awang Chee D.N., Ismail A.F., Aziz F., Mohamed Amin M.A., Abdullah N.* The influence of alumina particle size on the properties and performance of alumina hollow fiber as support membrane for protein separation // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 250. ID 117147.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117147>
205. *Shi Y., Matsunaga T., Yamaguchi Y., Li Z., Gu X., Chen X.* Long-term trends and spatial patterns of satellite-retrieved PM_{2.5} concentrations in South and Southeast Asia from 1999 to 2014 // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 615. P. 177–186.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.241>
206. *Saleem M., Krammer G.* Optical in-situ measurement of filter cake height during bag filter plant operation // *Powder Technology*. 2007. V. 173. № 2. P. 93–106.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.12.008>
207. *Zhou R., Shen H., Zhao M.* Simulation studies on protector of pulse-jet cleaning filter bag // *Energy Procedia*. 2012. V. 16. P. 426–431.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.069>
208. *Gallimberti I.* Recent advancements in the physical modelling of electrostatic precipitators // *J. of electrostatics*. 1998. V. 43. № 4. P. 219–247.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(98)00009-6)
209. *Song X., Jian B., Jin J.* Preparation of porous ceramic membrane for gas-solid separation // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 16. P. 20361–20366.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.026>
210. *Hwa L.C., Rajoo S., Noor A.M., Ahmad N., Uday M.B.* Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2017. V. 21. № 6. P. 323–347.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.002>
211. *Zocca A., Elsayed H., Bernardo E., Gomes C.M., Lopez-Heredia M.A., Knabe C., Colombo P., Günster J.* 3D-printed silicate porous bioceramics using a non-sacrificial preceramic polymer binder // *Biofabrication*. 2015. V. 7. № 2. ID 025008.
<https://doi.org/10.1088/1758-5090/7/2/025008>
212. *Ben Y., Zhang L., Wei S., Zhou T., Li Z., Yang H., Wong C., Chen H.* Improved forming performance of β -TCP powders by doping silica for 3D ceramic printing // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. V. 28. P. 5391–5397.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6199-1>
213. *Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A.J., Carter W.B., Schaedler T.A.* Additive manufacturing of polymer-derived ceramics // *Science*. 2016. V. 351. № 6268. P. 58–62.
<https://doi.org/10.1126/science.aad2688>
214. *Li S., Duan W., Zhao T., Han W., Wang L., Dou R., Wang G.* The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology // *J. of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38. № 14. P. 4597–4603.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.046>
215. *An D., Li H., Xie Z., Zhu T., Luo X., Shen Z., Ma J.* Additive manufacturing and characterization of complex Al₂O₃ parts based on a novel stereolithography method // *Intern. J. of Applied Ceramic Technology*. 2017. V. 14. № 5. P. 836–844.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12721>
216. *Doreau F., Chaput C., Chartier T.* Stereolithography for ceramic part manufacturing // *Ceramics—Processing, Reliability, Tribology and Wear*. 2000. V. 12. P. 69–74.
<https://doi.org/10.1002/3527607293.ch12>
217. *Mei H., Huang W., Zhao Y., Cheng L.* Strengthening three-dimensional printed ultra-light ceramic lattices // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 2019. V. 102. № 9. P. 5082–5089.
<https://doi.org/10.1111/jace.16403>
218. *Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // *Composites Part B: Engineering*. 2018. V. 143. P. 172–196.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
219. *Owen D., Hickey J., Cusson A., Ayeni O.I., Rhoades J., Deng Y., Zhang Y., Wu L., Park H.-Y., Hawaldar N.* 3D printing of ceramic components using a customized 3D ceramic printer // *Progress in additive manufacturing*. 2018. V. 3. P. 3–9.
<https://doi.org/10.1007/s40964-018-0037-3>
220. *Mei H., Tan Y., Huang W., Chang P., Fan Y., Cheng L.* Structure design influencing the mechanical performance of 3D printing porous ceramics // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 6. P. 8389–8397.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.203>
221. *Yuan L., Jin E., Li C., Liu Z., Tian C., Ma B., Yu J.* Preparation of calcium hexaluminate porous ceramics by novel pectin based gelcasting freeze-drying method // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 7. P. 9017–9023.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.024>
222. *Al-Jawoosh S., Ireland A., Su B.* Characterisation of mechanical and surface properties of novel biomimetic interpenetrating alumina-polycarbonate composite materials // *Dental Materials*. 2020. V. 36. № 12. P. 1595–1607.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.09.016>
223. *Arici S., Regan D.* Alternatives to ceramic brackets: the tensile bond strengths of two aesthetic brackets compared ex vivo with stainless steel foil-mesh bracket

- bases // British journal of orthodontics. 1997. V. 24. № 2. P. 133–137.
<https://doi.org/10.1093/ortho.24.2.133>
224. *Faltermeier A., Behr M., Müßig D.* In vitro colour stability of aesthetic brackets // European J. of Orthodontics. 2007. V. 29. № 4. P. 354–358.
<https://doi.org/10.1093/ejo/cjm020>
225. *Feldner J.C., Sarkar N.K., Sheridan J.J., Lancaster D.M.* In vitro torque-deformation characteristics of orthodontic polycarbonate brackets // Am. J. of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. 1994. V. 106. № 3. P. 265–272.
[https://doi.org/10.1016/S0889-5406\(94\)70046-X](https://doi.org/10.1016/S0889-5406(94)70046-X)
226. *Göhring T.N., Gallo L., Lüthy H.* Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site of placement of glass-fibers on the flexural strength of veneering composite // Dental Materials. 2005. V. 21. № 8. P. 761–772.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.01.013>
227. *Eliades T.* Orthodontic materials research and applications. Part 2. Current status and projected future developments in materials and biocompatibility // Am. J. of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. 2007. V. 131. № 2. P. 253–262.
<https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2005.12.029>
228. *Karamouzos A., Athanasiou A.E., Papadopoulos M.A.* Clinical characteristics and properties of ceramic brackets: a comprehensive review // American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics. 1997. V. 112. № 1. P. 34–40.
[https://doi.org/10.1016/S0889-5406\(97\)70271-3](https://doi.org/10.1016/S0889-5406(97)70271-3)
229. *Meguro D., Hayakawa T., Kawasaki M., Kasai K.* Shear bond strength of calcium phosphate ceramic brackets to human enamel // Angle Orthodontist. 2006. V. 76. № 2. P. 301–305.
[https://doi.org/10.1043/0003-3219\(2006\)076\[0301:SBSOCP\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1043/0003-3219(2006)076[0301:SBSOCP]2.0.CO;2)
230. *Buzzitta V.A.J., Hallgren S.E., Powers J.M.* Bond strength of orthodontic direct-bonding cement-bracket systems as studied in vitro // Am. J. of Orthodontics. 1982. V. 81. № 2. P. 87–92.
[https://doi.org/10.1016/0002-9416\(82\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0002-9416(82)90031-8)
231. *Douglass J.B.* Enamel wear caused by ceramic brackets // American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. 1989. V. 95. № 2. P. 96–98.
[https://doi.org/10.1016/0889-5406\(89\)90387-9](https://doi.org/10.1016/0889-5406(89)90387-9)
232. *Qin H., Li Y., Nie X., Yan M., Jiang P., Xue W.* Combined effect of Fe-Si alloys and carbon on Si₃N₄ stability at elevated temperatures // Ceramics International. 2019. V. 45. № 3. P. 3290–3296.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.238>
233. *Yuan Y., Li Z., Cao L., Tang B., Zhang S.* Modification of Si₃N₄ ceramic powders and fabrication of Si₃N₄/PTFE composite substrate with high thermal conductivity // Ceramics International. 2019. V. 45. № 13. P. 16569–16576.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.194>
234. *Zeuner M., Pagano S., Schnick W.* Nitridosilicates and oxonitridosilicates: from ceramic materials to structural and functional diversity // Ceramics Science and Technology. 2013. P. 373–413.
<https://doi.org/10.1002/9783527631971.ch10>
235. *Li B., Li G., Chen J., Chen H., Xing X., Hou X., Li Y.* Formation mechanism of elongated β-Si₃N₄ crystals in Fe-Si₃N₄ composite via flash combustion // Ceramics International. 2018. V. 44. № 8. P. 9395–9400.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.155>
236. *Zhang T., Kong L., Dai Y., Yue X., Rong J., Qiu F., Pan J.* Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO₂ nanowires // Chemical Engineering J.. 2017. V. 309. P. 7–14.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.085>
237. *Yue X., Zhang T., Yang D., Qiu F.* Fabrication of flexible ceramic membranes derived from hard Si₃N₄ and soft MnO₂ nanowires // Ceramics International. 2020. V. 46. № 6. P. 8478–8482.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.226>
238. *Khachatryan R., Zhukov S., Schultheiß J., Galassi C., Reimuth C., Koruza J., Von Seggern H., Genenko Y.A.* Polarization-switching dynamics in bulk ferroelectrics with isometric and oriented anisometric pores // J. of Physics D: Applied Physics. 2016. V. 50. № 4. ID 045303.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa519c>
239. *Bosse P.W., Challagulla K.S., Venkatesh T.A.* Effects of foam shape and porosity aspect ratio on the electromechanical properties of 3-3 piezoelectric foams // Acta Materialia. 2012. V. 60. № 19. P. 6464–6475.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.051>
240. *Challagulla K.S., Venkatesh T.A.* Electromechanical response of piezoelectric foams // Acta Materialia. 2012. V. 60. № 5. P. 2111–2127.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.12.036>
241. *Jiang Q.Y., Cross L.E.* Effects of porosity on electric fatigue behaviour in PLZT and PZT ferroelectric ceramics // J. of materials science. 1993. V. 28. P. 4536–4543.
<https://doi.org/10.1007/BF01154968>
242. *Curecheriu L., Lukacs V.A., Padurariu L., Stoian G., Ciomaga C.E.* Effect of porosity on functional properties of lead-free piezoelectric BaZrO₃ 15TiO₃ porous ceramics // Materials. 2020. V. 13. № 15. P. 3324.
<https://doi.org/10.3390/ma13153324>
243. *Gao H.B., Qu Z.G., Feng X.B., Tao W.Q.* Methane/air premixed combustion in a two-layer porous burn-

- er with different foam materials // *Fuel*. 2014. V. 115. P. 154–161.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.023>
244. *Howell J.R., Hall M.J., Ellzey J.L.* Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media // *Progress in Energy and Combustion Science*. 1996. V. 22. № 2. P. 121–145.
[https://doi.org/10.1016/0360-1285\(96\)00001-9](https://doi.org/10.1016/0360-1285(96)00001-9)
245. *Trimis D.* Stabilized combustion in porous media-applications of the porous burner technology in energy-and heat-engineering // *Fluids 2000 conference and exhibit*. 2000. C. 2298.
<https://doi.org/10.2514/6.2000-2298>
246. *Trimis D., Durst F.* Combustion in a porous medium-advances and applications // *Combustion science and technology*. 1996. V. 121. № 1–6. P. 153–168.
<https://doi.org/10.1080/00102209608935592>
247. *Zheng C.-H., Cheng L.-M., Li T., Luo Z.-Y., Cen K.-F.* Filtration combustion characteristics of low calorific gas in SiC foams // *Fuel*. 2010. V. 89. № 9. P. 2331–2337.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.020>
248. *Bubnovich V., Hernandez H., Toledo, M., Flores C.* Experimental investigation of flame stability in the premixed propane-air combustion in two-section porous media burner // *Fuel*. 2021. V. 291. ID 120117.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120117>
249. *Hashemi S.A., Alsulaiei Z.M.A., Mollamahdi M.* Experimental analysis of the effects of porous wall on flame stability and temperature distribution in a premixed natural gas/air combustion // *Heat Transfer*. 2020. V. 49. № 4. P. 2282–2296.
<https://doi.org/10.1002/htj.21720>
250. *Coquard R., Rochais D., Baillis D.* Conductive and radiative heat transfer in ceramic and metal foams at fire temperatures: contribution to the special issue “materials in fire” Guest Editor K. Ghazi Wakili // *Fire technology*. 2012. V. 48. P. 699–732.
<https://doi.org/10.1007/s10694-010-0167-8>
251. *Rashad A.M.* Lightweight expanded clay aggregate as a building material—An overview // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 170. P. 757–775.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.009>
252. *Saremi O., Ghaani M.R., Keshavarz L.* English Niall J. Application of Porous Ceramics. A. Uthaman et al. (eds.). *Advanced Functional Porous Materials, Engineering Materials*. Springer Nature Switzerland AG? 2022. P. 499–537.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-85397-6_17

КОБАЛЬТ-САМАРИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА: ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ОТ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА

© 2024 г. А. Г. Дедов^{1,2}, А. С. Локтев^{1,2,*}, М. А. Быков³, А. А. Садовников¹,
К. А. Чередниченко², Г. А. Шандрюк¹

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

²Российский государственный университет нефти и газа

(Научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

*E-mail: al57@rambler.ru, genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 7 августа 2024 г.

После доработки 26 сентября 2024 г.

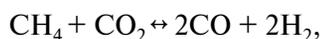
Принята к публикации 11 ноября 2024 г.

Исследовано поведение в катализе углекислотной (УКМ) конверсии метана в синтез-газ кобальт-самариевых оксидных композитов, содержащих 0.5 и 1 мас.% кобальта. Показано, что использование оксидных композитов с содержанием кобальта менее 1 мас.% не приводит к получению стабильного катализатора УКМ, демонстрирующего количественные выходы синтез-газа. Содержание кобальта 1–2 мас.% является оптимальным и позволяет получать высокоэффективные, стабильные и не подверженные зауглероживанию катализаторы УКМ.

Ключевые слова: синтез-газ, углекислотная конверсия метана, кобальт-самариевые сложные оксиды

DOI: 10.31857/S0028242124040045, EDN: MVQKVY

Процесс углекислотной конверсии метана – УКМ (уравнение 1) широко исследуется в качестве подхода к утилизации парниковых газов – CH₄ и CO₂, и к производству водородсодержащего газа (синтез-газа) из биогаза, являющегося возобновляемым видом сырья [1–14]:



$$\Delta H_{298}^0 = +247 \text{ кДж/моль.} \quad (1)$$

Реализация процесса УКМ осуществлена только в пилотном масштабе или в сочетании с процессами паровой и кислородной конверсии метана [14, 15], поскольку процесс является высокоэндотермичным, требующим активации стабильных молекул CO₂ и CH₄.

Многие известные катализаторы УКМ, большинство которых содержат никель, характеризуются склонностью к закоксуыванию и „спеканию“ активных центров. Большинство публикаций по процессу УКМ посвящено созданию катализаторов, не подверженных „спеканию“ активных центров и формированию стабильных форм поверхностного углерода (графит, углеродные волокна и нанотрубки), блокирующих активные центры и прохождение реагентов через реактор [4–9, 13, 14]. При этом количество публикаций, описывающих кобальтовые катализаторы, не содержащие других переходных металлов, сравнительно невелико [2, 3, 5, 6, 8–13].

В то же время в публикациях [16, 17] мы сообщали о синтезе кобальт-самариевых оксидных

композитов – эффективных предшественников катализаторов получения водорода и монооксида углерода реакцией УКМ. Было установлено, что фазовый состав и устойчивость к зауглероживанию зависят от количества кобальта, введенного в состав прекатализаторов. Синтезированные образцы, содержавшие в матрице Sm_2O_3 2, 5 и 10% Co , при испытании при 900°C на протяжении 50 ч показывали близкие к количественным выходы CO и H_2 . Однако было показано, что отработанные катализаторы содержали разное количество коксовых отложений. Наименее подверженным зауглероживанию оказался катализатор, содержавший наименьшее количество Co – 2 мас.%. Согласно данным термогравиметрического анализа, этот катализатор, после использования в УКМ, содержал 0.3 мас.% углерода, существенно меньшее, чем аналоги с более высоким содержанием Co . В связи с этим представляло интерес изучение влияния дальнейшего уменьшения содержания кобальта в этих материалах на их физико-химические свойства и каталитические свойства в реакции УКМ.

Цель данной работы – синтез и исследование в реакции УКМ катализаторов на основе кобальт-самариевых оксидных систем, содержащих малое количество кобальта – 0.5 и 1 мас.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных каталитических материалов проводили с использованием реагентов фирмы Sigma-Aldrich: самарий(III) нитрат гексагидрат (CAS 13759-83-6); кобальт(II) нитрат гексагидрат (CAS 10026-22-9) без дополнительной очистки.

Обозначения синтезированных материалов и массы реагентов, использованных для синтеза, приведены в табл. 1.

Массы реагентов соответствовали указанному в табл. 1 содержанию кобальта в полученном материале. Навески $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании в стеклянном стакане. Полученные растворы при перемешивании нагревали до испарения воды. Полученную массу переносили в алундовый тигель и нагревали в муфельной печи 3 ч при 300°C . Образовавшуюся твердую массу измельчали и нагревали в муфельной печи в течение 2.5 ч до 800°C , после чего выдерживали 2 ч при данной температуре.

Фазовый состав порошков полученных материалов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku, Япония), CuK_α излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$. Обработку данных проводили с использованием базы данных International Center for Diffraction Data – ICDD.

Определение элементного состава выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой (АЭС ИСП) с использованием спектрометра ICPE-9000 (SHIMADZU, Япония). Образцы растворяли в смеси HNO_3 (65–68 мас.%) и HCl (32–35 мас.%) в соотношении 1 : 3 по объему.

Термогравиметрический анализ (ТГА) отработанных катализаторов проводили на синхронном термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария) в потоке воздуха при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ от 30 до 1000°C . Обработку данных ТГА выполняли с использованием программного обеспечения STARe Excellence.

Морфологию частиц катализаторов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000 \times . Использовали детекторы вторичных электронов (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных электронов (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ).

Таблица 1. Шифр синтезированных материалов, массы реагентов, взятых для синтеза, и содержание кобальта в синтезированных образцах

Шифр	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Содержание Co^* , мас.%
1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.247	12.616	0.5 ± 0.1
0.5% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.124	12.679	0.9 ± 0.1

* По данным АЭС ИСП

Для изучения микроструктуры и элементного состава отработанных катализаторов использован просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEOL JEM-2100 UHR, работающий при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы порошков были диспергированы в этаноле, а затем нанесены на медную сетку TEM соорег (Ted Pella, Inc.). Микрофотографии ПЭМ были получены в режиме яркого поля с использованием 11-мегапиксельной ПЗС-камеры Olympus Quemesa. Изображения образцов в темном поле, а также элементное картирование были выполнены в режиме STEM.

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) катализаторов водородом проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101/МЗ (ООО „УНИСИТ“, Россия). Навеску образца массой 0.1 г помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе аргона (скорость подачи – 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Образец охлаждали до 60°C, замещали ток аргона на смесь 5% H₂ + 95% Ar (скорость подачи – 30 мл/мин) и нагревали образец со скоростью 10°C/мин. Поглощение водорода регистрировали детектором по теплопроводности.

Реакцию УКМ проводили в обогреваемом электропечи кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм) с аксиально расположенным карманом для термопары диаметром 8 мм. Температуру реакции определяли хромель-алюмелевой термопарой (К-тип) диаметром 1 мм в бронированном чехле. Конец термопары помещали в центре слоя катализатора.

Каталитические материалы массой 0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм, помещали на подложку из кварцевого волокна и нагревали до 900°C в потоке азота (производство ООО „НИИ КМ“, Россия; содержание азота 99.999%). После достижения 900°C подачу азота прекращали и подавали в реактор неразбавленную инертным газом смесь CH₄ с CO₂ (производство ОАО „Московский газоперерабатывающий завод“, Россия; чистота газов не менее 99.9%). Соотношение CH₄/CO₂ = 1, скорость подачи газовой смеси 15–16 (л/г кат.) ч⁻¹. Скорости газовых смесей на входе и выходе из реактора измеряли пенными расходомерами. При фиксированной температуре проводили анализ продуктов и приводили температуру к другим заданным значениям, не прекращая подачу реагентов. Изменение температуры в реакторе осуществляли

с помощью программируемого регулятора температуры.

Анализ состава подаваемых газовых смесей и продуктов выполняли методом ГЖХ, с использованием хроматографов ГАЛС 311 („Люмэкс“, Россия). Газ-носитель – гелий, детектор по теплопроводности. Насадочную стальную колонку длиной 2 м и диаметром 5 мм с порпаком Q использовали для детектирования метана, CO₂, этилена и этана, а также суммарного содержания водорода, кислорода, азота, СО. Температура анализа 70°C. Для детектирования водорода, кислорода, азота, метана и СО использовали аналогичную колонку с цеолитом NaX при 30°C. Данные хроматографического анализа обрабатывали с использованием программно-аппаратного комплекса „ЭКОПРОМ“ (Россия).

Конверсию метана (%) $X(\text{CH}_4)$ рассчитывали по формуле:

$$X(\text{CH}_4) = (\text{Win}(\text{CH}_4) - \text{Wout}(\text{CH}_4)) \times 100\% / \text{Win}(\text{CH}_4),$$

где Win(CH₄) – количество (моль) поданного метана, Wout(CH₄) – количество (моль) метана на выходе из реактора.

Конверсию углекислого газа (%) $X(\text{CO}_2)$ рассчитывали аналогичным образом.

Выход водорода (%) $Y(\text{H}_2)$ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{H}_2) = (\text{Wout H}_2) \times 100\% / (2\text{WinCH}_4),$$

где WoutH₂ – количество (моль) водорода на выходе из реактора, WinCH₄ – количество (моль) поданного в реактор метана.

Выход СО (%) $Y(\text{CO})$ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = (\text{WoutCO}) \times 100\% / (\text{WinCH}_4 + \text{WinCO}_2),$$

где WoutCO – количество (моль) СО на выходе из реактора, WinCH₄ и WinCO₂ – соответственно, количества (моль) поданных в реактор метана и углекислого газа.

В специально проведенных холостых экспериментах наблюдали небольшое зауглероживание стенок реактора и кварцевого волокна.

В отходящих газах кроме непрореагировавших реагентов присутствовали следовые количества CO и H₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, синтезированный образец 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 1), содержит фазы Sm₂O₃ (ICDD 96-101-0341) и SmCoO₃ (ICDD 96-412-4856). Дифрактограмма порошка 0.5% Co/Sm₂O₃ содержит те же рефлексы, но рефлексы SmCoO₃ менее интенсивны. Описанные нами ранее [16, 17] аналогичные материалы с более высоким содержанием кобальта, помимо указанных, также содержали фазы Sm₂CoO₄ и Co₃O₄.

Термопрограммированное восстановление водородом образца 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 2а) выявило наличие двух областей поглощения водорода. Широкий пик с максимумами при 434°C, вероятно, соотносим с восстановлением содер-

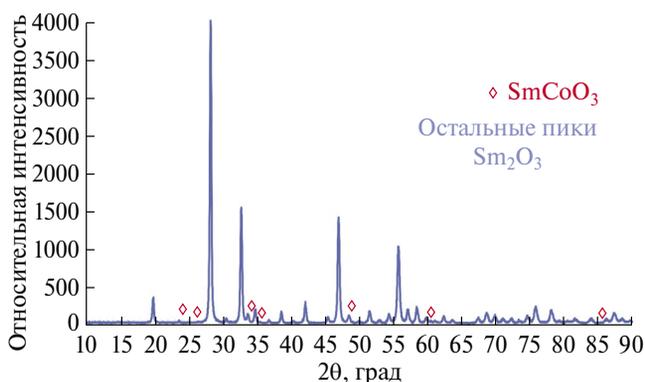


Рис. 1. Дифрактограмма порошка свежеприготовленного композита 1% Co/Sm₂O₃.

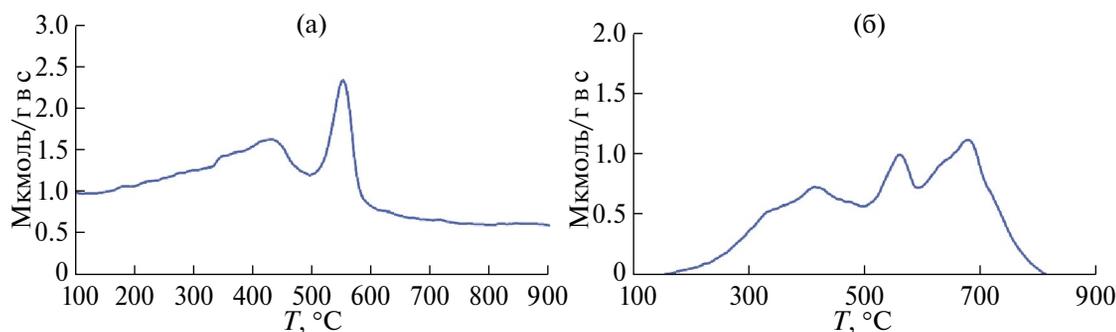
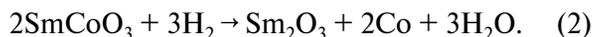


Рис. 2. Результаты термопрограммированного восстановления водородом свежеприготовленных 1% Co/Sm₂O₃ (а) и 0.5% Co/Sm₂O₃ (б).

жащегося в катализаторе небольшого количества Co₃O₄ [18], который не удалось зафиксировать на дифрактограмме. Интенсивный пик с максимумом при 552°C согласно [6, 19, 20] можно соотнести с восстановлением кобальтата самария по уравнению (2):



Термопрограммированное восстановление 0.5% Co/Sm₂O₃ (рис. 2б), показало наличие трех областей менее интенсивного поглощения водорода с максимумами при 430, 550 и 700°C. Первая область соотносима с восстановлением, вероятно, содержащегося в катализаторе небольшого количества Co₃O₄ [18], который не удалось зафиксировать на дифрактограмме. Два последующих пика согласно [6, 19, 20] можно соотнести со стадийным восстановлением кобальтата самария по уравнениям (3, 4):

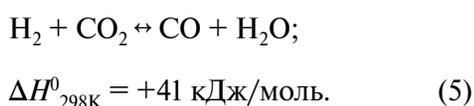


Можно предположить, что при содержании кобальта в образце 0.5%, восстановление водородом кобальтата самария в значительной степени тормозится затрудненной диффузией водорода к ионам кобальта, диспергированным в матрице оксида самария.

Результаты углекислотной конверсии метана

Первая серия экспериментов по УКМ на катализаторе 1% Co/Sm₂O₃ была проведена в режиме варьирования температуры. Результаты приведены на рис. 3. В отличие от ранее испытанных катализаторов аналогичного состава

с более высоким содержанием кобальта [16], данный катализатор, разогретый в потоке высокочистого азота до 900°C, после подачи в реактор смеси CH_4 и CO_2 не показал высокого выхода синтез-газа. Через 0.5 ч после подачи реагентов конверсия CH_4 составляла 48%, конверсия CO_2 – 66%, выходы CO – 49%, H_2 – 34%. Продолжение эксперимента при 900°C привело к улучшению показателей и через 3 ч были достигнуты конверсия CH_4 – 89%, конверсия CO_2 – 94%, выходы CO – 91%, H_2 – 88% при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1.04$. Несколько более высокий выход CO может быть связан с параллельным протеканием обратной реакции равновесия водяного газа (5):



Через 14 ч проведения УКМ были достигнуты конверсия CH_4 и CO_2 – 96%, выходы CO и H_2 также 96%, что соответствует 100%-ной селективности и соотношению $\text{CO} : \text{H}_2 = 1$.

После снижения температуры до 800°C наблюдались конверсия CH_4 78–79%, конверсия CO_2 – 90–91%, выходы CO – 82%, H_2 – 78–79%. То есть, при 800°C реакция УКМ протекала менее интенсивно и менее селективно. При 700 и 600°C эта реакция практически не протекала. Но последующее повышение температуры до 900°C восстановило эффективность катализатора: наблюдались одинаковые значения конверсии CH_4 и CO_2 , выходов CO и H_2 96–97%.

При оптимальной температуре 900°C были проведены испытания катализатора на стабильность. Результаты показаны на рис. 4.

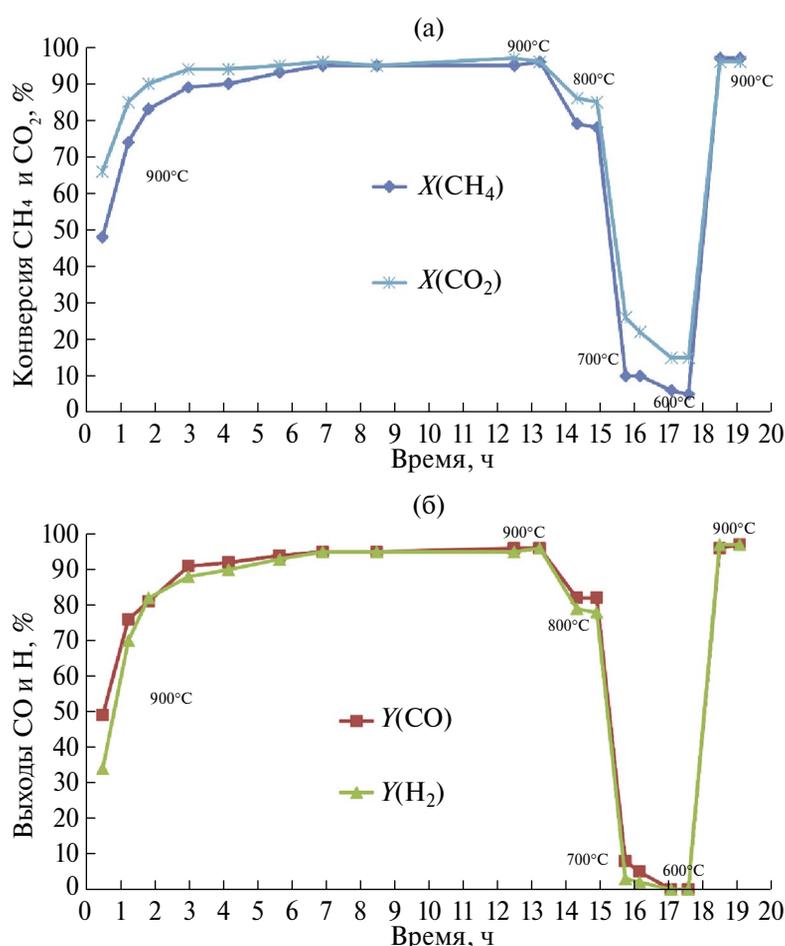


Рис. 3. Зависимость результатов УКМ (а, б) от температуры в присутствии катализатора 1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$: (а) конверсия CH_4 и CO_2 ; (б) выходы CO и H_2 .

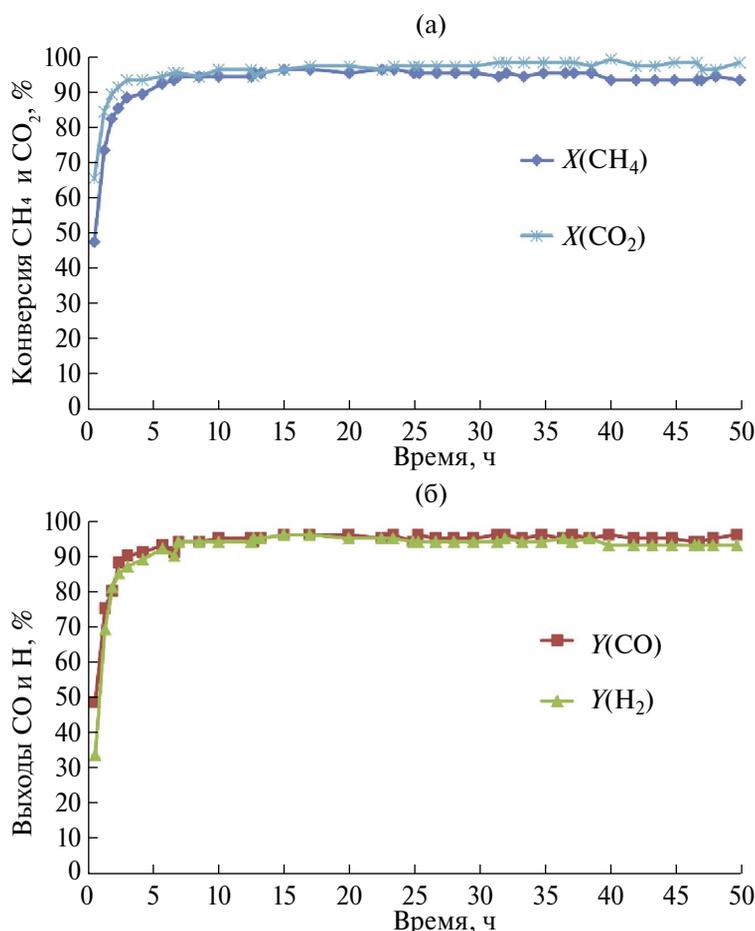


Рис. 4. Зависимость результатов УКМ (а, б) от продолжительности эксперимента в присутствии катализатора 1% Co/Sm₂O₃ при 900°C: (а) конверсия CH₄ и CO₂; (б) выходы CO и H₂.

Катализатор в течение 7 ч увеличивал показатели процесса и далее на протяжении 50 ч демонстрировал стабильные значения конверсии CH₄ (94–97%), конверсии CO₂ (96–100%), выходов CO (92–97%) и H₂ (94–97%). При этом также наблюдался несколько более высокий выход CO, вероятно, связанный с незначительным протеканием обратной реакции равновесия водяного газа (5).

В аналогичных условиях были проведены испытания катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃. Результаты показаны на рис. 5. Катализатор работал нестабильно и при 900°C так и не показал высоких выходов CO и H₂ на протяжении 39 ч. Выходы целевых продуктов периодически возрастали и снижались на протяжении испытаний и через 32 ч достигли сравнительно стабильных значений: выход CO 41–42%, выход H₂ 31–33%. Полученные результаты показывают, что проведение

экспериментов на данном катализаторе при более низких температурах нецелесообразно.

Дифрактограммы отработанных катализаторов приведены на рис. 6.

На дифрактограмме отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 6а) фиксируются интенсивные Sm₂O₃ (ICDD 96-901-5549) и малоинтенсивные пики металлического кобальта (ICDD 96-901-0969). Размер частиц кобальта по формуле Дебая–Шеррера в данном случае корректно оценить не удалось. Дифрактограмма отработанного 0.5% Co/Sm₂O₃ содержит только пики оксида самария. Отсутствие рефлексов кобальта и его соединений может быть связано как с малым количеством кобальта, так и с малыми размерами его частиц.

Данные ТГА отработанных катализаторов, приведенные на рис. 7а, б, показывают

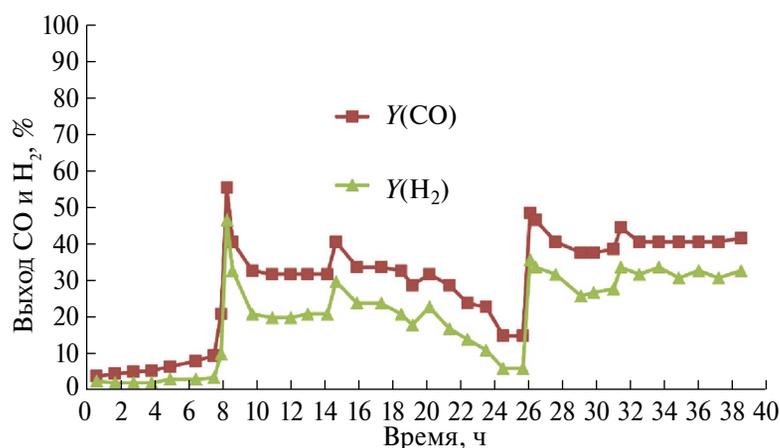


Рис. 5. Зависимость выходов CO и H₂ от продолжительности эксперимента в присутствии катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃ при 900°C.

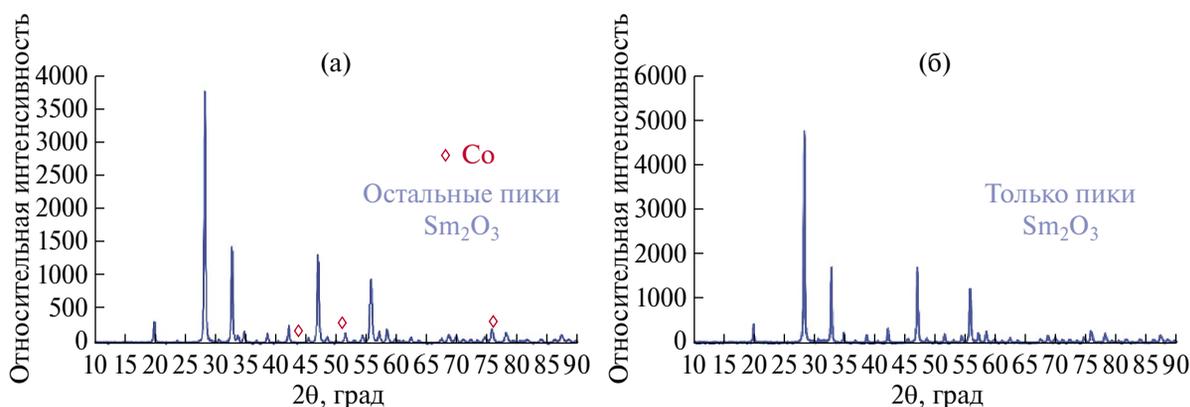
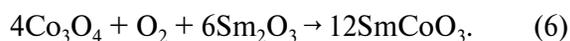


Рис. 6. Дифрактограммы порошков катализаторов: (а) 1% Co/Sm₂O₃; (б) 0.5% Co/Sm₂O₃, отработанных в реакции УКМ при 900°C.

незначительное изменение массы. В случае отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 7а), при нагреве до 350°C происходит уменьшение массы на 0.27%, вероятно, связанное с десорбцией воды и сорбированных газов. При 350–500°C фиксируется незначительное увеличение массы, видимо, обусловленное окислением металлического кобальта. При 500–720°C происходит уменьшение массы на 0.17%, которое можно связать как со сгоранием углеродистых отложений, так и с разложением стабильных карбонатов. Последующее незначительное увеличение массы можно объяснить образованием кобальтата самария по реакции (6):



ТГА отработанного катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃ (рис. 7б), показывает, что при нагреве до 400°C фиксируется потеря массы 0.2%, видимо, обусловленная десорбцией газов и влаги. При более высоких температурах существенного изменения массы не происходит. Данные ТГА показывают, что оба катализатора практически не подверглись зауглероживанию. Отсутствие пика окисления металлического кобальта в случае отработанного 0.5% Co/Sm₂O₃ указывает на крайне малое его содержание, что, вероятно, и объясняет низкую эффективность данного катализатора в УКМ.

Результаты ТГА, показавшие отсутствие зауглероживания отработанных катализаторов, согласуются с данными РЭМ. РЭМ-микрофотографии (рис. 8а, б) наглядно демонстрируют

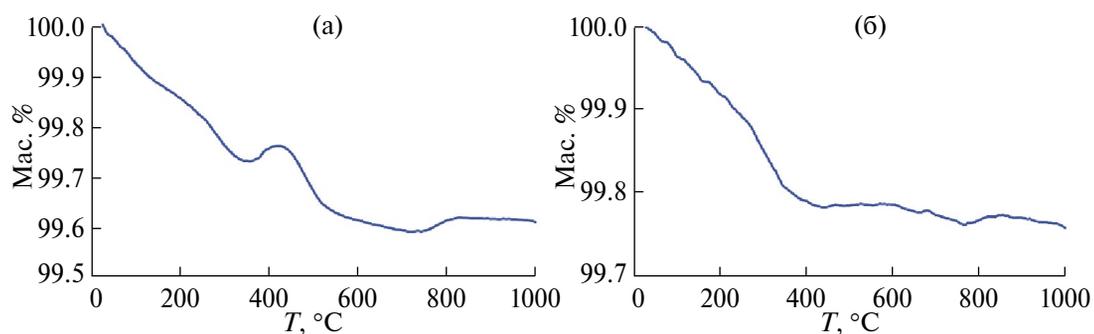


Рис. 7. Кривые изменения массы отработанных в УКМ катализаторов при нагреве в токе воздуха: (а) 1% Co/Sm₂O₃, (б) 0.5% Co/Sm₂O₃.

отсутствие углеродистых отложений на поверхности отработанных катализаторов.

Отработанные катализаторы были также исследованы методом ПЭМ. ПЭМ-микрофотогра-

фия отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 9а) демонстрирует образование наноразмерных металлических частиц. На ПЭМ-микрофотографии 0.5% Co/Sm₂O₃ (рис. 9б) металлические частицы зафиксировать не удалось.

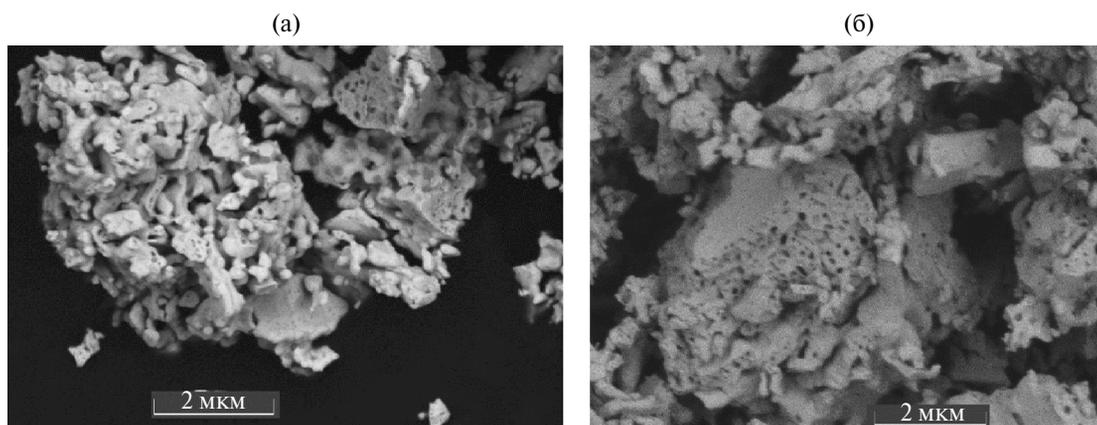


Рис. 8. РЭМ-микрофотографии отработанных катализаторов: (а) 1% Co/Sm₂O₃; (б) 0.5% Co/Sm₂O₃.

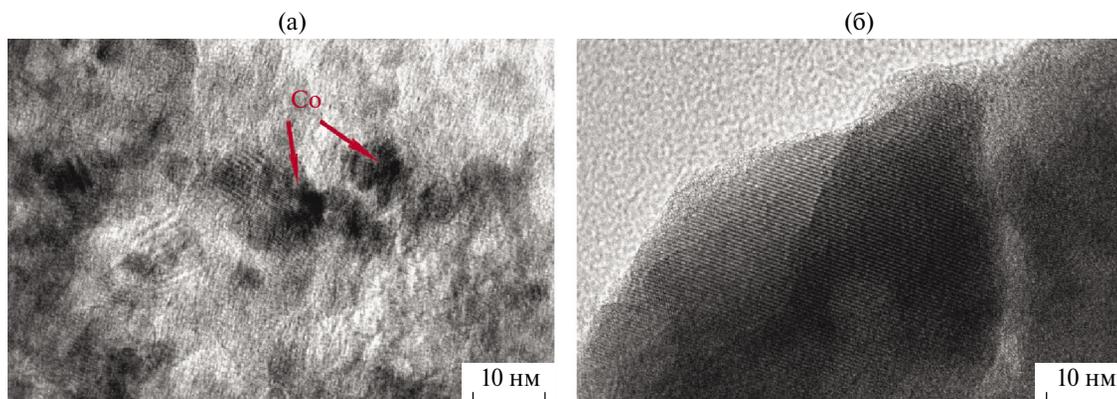


Рис. 9. ПЭМ-микрофотографии отработанных катализаторов: (а) 1%Co/Sm₂O₃, (б) 0.5%Co/Sm₂O₃.

Рисунки 10 и 11 демонстрируют данные по элементному составу и элементному картированию распределения кобальта и самария в отработанных катализаторах. В случае катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 10), наблюдаются локальные максимумы концентрации кобальта, вероятно, в виде металлических частиц, катализирующих УКМ. В случае 0.5% Co/Sm₂O₃ (рис. 11) атомы кобальта равномерно распределены в оксиде самария и не образуют заметного количества частиц, соотносимых с присутствием металлического кобальта. Это предположение согласуется с результатами ТГА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы показано, что материалы, полученные простым методом выпаривания водных растворов нитратов кобальта и самария с последующим прокаливанием, демонстрируют различную эффективность

в катализе реакции УКМ в зависимости от содержания кобальта. Так, катализатор 0.5% Co/Sm₂O₃ практически не подвергается зауглероживанию в процессе УКМ и характеризуется стабильным равномерным распределением атомов кобальта и самария в отработанном образце. Однако данный катализатор не показал высокой эффективности и стабильности в УКМ. Согласно ТГА, данный образец практически не содержит металлического кобальта.

Катализатор 1% Co/Sm₂O₃ после индукционного периода проявил высокую селективность и стабильность в реакции УКМ и не подвергался зауглероживанию. После длительных испытаний в реакции УКМ катализатор характеризовался неравномерным распределением кобальта в матрице оксида самария, что может указывать на формирование активных в УКМ агрегатов металлических наноразмерных частиц. Образование металлического кобальта подтверждается

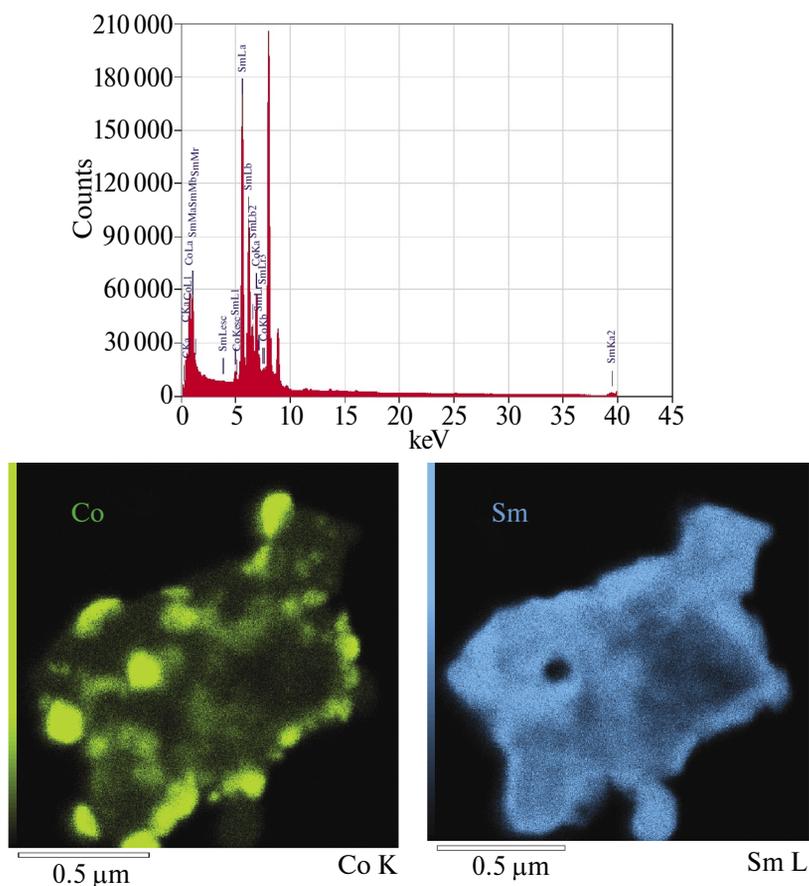


Рис. 10. Результаты ПЭМ-ЭДА отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃: обзорный спектр элементов, картирование элементов.

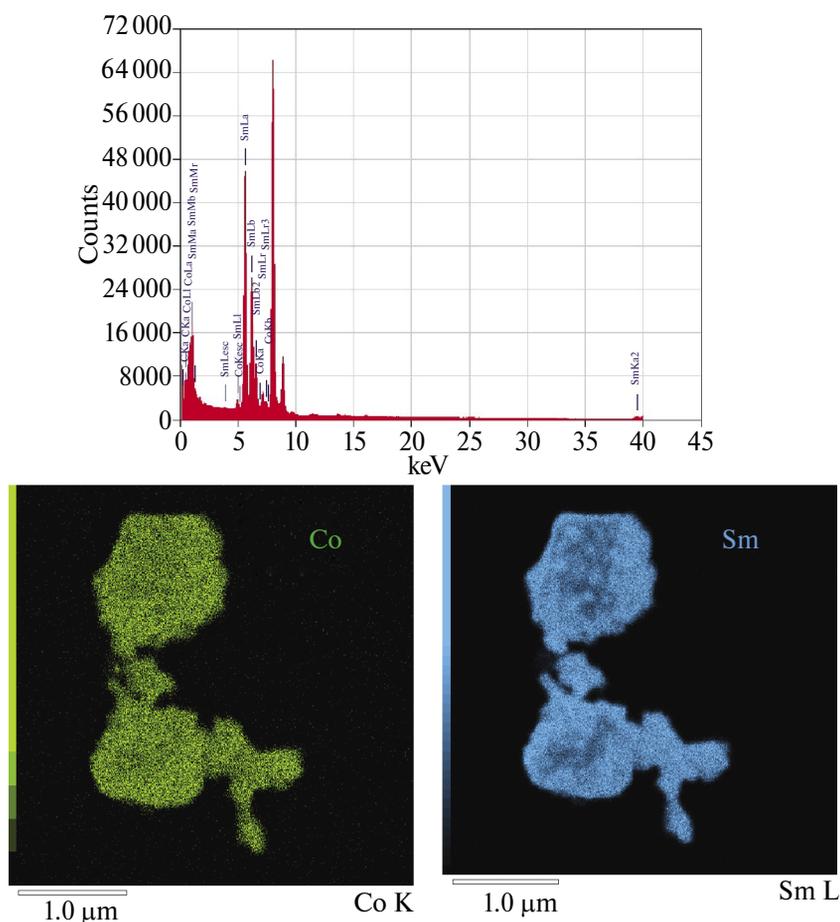


Рис. 11. Результаты ПЭМ-ЭДА отработанного катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃: обзорный спектр элементов, картирование элементов.

результатами ТГА. В отличие от ранее испытанного катализатора 2% Co/Sm₂O₃ [16], данный катализатор, разогретый в потоке высокочистого азота до 900°C, после подачи в реактор смеси CH₄ и CO₂ не сразу показал высокий выход синтез-газа, но после выдержки в смеси реагентов демонстрировал столь же высокие показатели в УКМ.

Полученные результаты показывают, что использование в катализе УКМ кобальт-самариевых оксидных композитов с содержанием кобальта менее 1 мас.% не приводит к получению стабильного катализатора УКМ, демонстрирующего количественные выходы синтез-газа. Результаты проделанной работы и предшествующей публикации [16] позволяют утверждать, что содержание кобальта 1–2 мас.% в этих материалах является оптимальным и позволяет получать высокоэффективные, стабильные

и не подверженные зауглероживанию катализаторы УКМ. Разработанные катализаторы потенциально могут быть использованы не только в реакции УКМ, но и для получения „зеленого“ водорода конверсией возобновляемого сырья — биогаза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-13-00098 (синтез катализатора, каталитические эксперименты) и в рамках государственного задания ИХС РАН (исследования методов РФА, РЭМ, ТГА, ТПВ, АЭС ИСП).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, зав. лаб. № 3 ИНХС РАН, зав. кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8086-2345>

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., проф., г.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-8085>

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5000-9199>

Садовников Алексей Александрович, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Чердниченко Кирилл Алексеевич, к.х.н., с.н.с. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

Шандрюк Георгий Александрович, с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4349-5296>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Stenina I., Yaroslavtsev A.* Modern technologies of hydrogen production // *Processes*. 2023. V. 11. № 1. ID 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
- Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A.* Catalytic hydrogen production from methane: a review on recent progress and prospect // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 858. <https://doi.org/10.3390/catal10080858>
- Hussien A.G.S., Polychronopoulou K.* A review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 3400. <https://doi.org/10.3390/nano12193400>
- Salaev M.A., Liotta L.F., Vodyankina O.V.* Lanthanoid-containing Ni-based catalysts for dry reforming of methane: a review // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. ID 4489–4535. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.086>
- Ranjekar A.M., Yadav G.D.* Dry reforming of methane for syngas production: a review and assessment of catalyst development and efficacy // *J. of the Indian Chemical Soc.* 2021. V. 98. Iss. 1. ID 100002. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>
- Bhattar S., Abedin Md.A., Kanitkar S., Spivey J.J.* A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts // *Catal. Today*. 2021. V. 365. P. 2–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041>
- Jung S., Lee J., Moon D.H., Kim K.-H., Kwon E.E.* Upgrading biogas into syngas through dry reforming // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 143. ID 110949. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110949>
- Li Z., Lin Q., Li M., Cao J., Liu F., Pan H., Wang Z., Kawi S.* Recent advances in process and catalyst for CO₂ reforming of methane // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. V. 134. ID 110312. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110312>
- Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G.* A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 296. ID 120210. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120210>
- Wang C., Wang Y., Chen M., Liang D., Yang Z., Cheng W., Tang Z., Wang J., Zhang H.* Recent advances during CH₄ dry reforming for syngas production: a mini review // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. Iss. 7. P. 5852–5874. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.240>
- Gao Y., Jiang J., Meng Y., Yan F., Aihemaiti A.* A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming // *Energy Conversion and Management*. 2018. V. 171. P. 133–155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
- le Saché E., Reina T.R.* Analysis of dry reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022. V. 89. I. ID 100970. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100970>
- Guo S., Sun Y., Zhang Y., Zhang C., Li Y., Bai J.* Bimetallic nickel-cobalt catalysts and their application in dry reforming reaction of methane // *Fuel*. 2024. V. 358. Part B. ID 130290. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130290>
- Cai Y., Zhang Y., Zhang X., Wang Y., Zhao Y., Li G., Zhang G.* Recent advances in Ni-based catalysts for CH₄-CO₂ reforming (2013–2023) // *Atmosphere*. 2023. V. 14. ID 1323. <https://doi.org/10.3390/atmos14091323>
- Mortensen P.M., Dybkjær I.* Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas // *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 495. P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.022>

16. *Dedov A.G., Loktev A.S., Arkhipova, V.A., Bykov, M.A., Sadovnikov A.A., Cherednichenko K.A., Shandryuk G.A.* A new approach to the preparation of stable oxide-composite cobalt–samarium catalysts for the production of hydrogen by dry reforming of methane // *Processes*. 2023. V. 11. Iss 8. 2296. <https://doi.org/10.3390/pr11082296>
17. *Локтев А.С., Архипова В.А., Быков М.А., Садовников А.А., Дедов А.Г.* Кобальт-самариевый оксидный композит – новый эффективный катализатор кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 1. С. 88–99. <https://doi.org/10.31857/S0028242123010082>
[*Loktev A.S., Arkhipova V.A., Bykov M.A., Sadovnikov A.A., Dedov A.G.* Cobalt-samarium oxide composite as a novel high-performance catalyst for partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 317–326. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010048>].
18. *Olusola J.O., Sudip M.* Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ -alumina supported cobalt catalysts // *J. of Petrol. Technol. and Alternative Fuels*. 2016. V. 7. P. 1–12. <https://doi.org/10.5897/JPTAF2015.0122>
19. *Osazuwa O.U., Cheng C.K.* Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst // *J. of Cleaner Production*. 2017. V. 148. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177>
20. *Ma F., Chen Y., Lou H.* Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO_3 by TPR // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 31. P. 47–53.

УДК 542.973

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ТЕРМОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПАРАФИНОВ И ОЛЕФИНОВ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2024 г. М. И. Иванцов, О. С. Дементьева, М. В. Куликова*

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

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

Поступила в редакцию 07 октября 2024 г.

После доработки 15 ноября 2024 г.

Принята в печать 15 ноября 2024 г.

В работе впервые показана возможность смещения селективности синтеза Фишера–Тропша в сторону образования олефинов и изопарафинов путем направленного синтеза композитного катализатора на основе железа и поливинилового спирта (ПВС). Композиты, представляющие собой нитрат железа, иммобилизованный на термолизованном поливинилово спирте, охарактеризованы несколькими физико-химическими методами (РФА, БЭТ, ИК-Фурье-спектроскопия). Показано влияние температуры формирования композита на фазовый состав металлсодержащих частиц. Полученные композитные материалы являются высокоактивными катализаторами синтеза Фишера–Тропша, конверсия СО в их присутствии достигала 96% без стадии предварительной активации. Впервые установлено, что состав жидких продуктов синтеза в значительной степени зависит от условий формирования контактов (катализаторов) и селективность реакции может быть сдвинута в сторону образования олефинов и изопарафинов (до 90%). Зафиксировано нестандартное распределение спиртов в оксигенатах с существенным преобладанием этанола.

Ключевые слова: композитные материалы, нитрат железа, поливиниловый спирт, термолиз, конверсия синтез-газа

DOI: 10.31857/S0028242124040052, **EDN:** MVOQJA

Композитные материалы представляют собой высокодисперсные системы „твердое в твердом“ и находят широкое применение в различных областях, в том числе в качестве катализаторов химических реакций [1]. Наличие в их составе наноразмерных металлсодержащих частиц существенно расширяет их возможности [2, 3]. В последнее время большое количество работ посвящено катализаторам синтеза Фишера–Тропша (СФТ) с высокоразвитой поверхностью на основе углеродных материалов или полимеров [4]. Актуальность применения подобных каталитических систем именно для этого процесса обусловлена особенностями протекания гетерогенно-каталитиче-

ской реакции поликонденсации синтез-газа [5]. В первую очередь катализаторы такого типа позволяют снять внутридиффузионные ограничения, во вторую — их преимуществом является отсутствие необходимости предварительного активирования образцов, поскольку активная фаза металла образуется на стадии формирования композита с участием полимерного компонента системы [6, 7].

Существуют разные методы синтеза композитных материалов для получения катализаторов, активных в процессе СФТ. Особый интерес представляет совместный термолиз смесей полимеров и солей металлов VIII группы ввиду

простоты и универсальности этого способа [8]. Полученные таким образом композиты представляют собой наночастицы металлсодержащей фазы, диспергированные в органической матрице, подвергнутой пиролизу выше температуры ее разложения [9]. Протекающее в процессе термообработки разрушение полимера происходит с выделением газообразных продуктов, способных восстанавливать металлсодержащий компонент [10, 11]. Наличие матрицы препятствует окислению наночастиц, что позволяет получать непирофорные материалы с восстановленными частицами [12]. Формирующиеся композиты с ПВС представляют собой дисперсные системы „твердое в твердом“, где образующиеся металлсодержащие наночастицы распределены в углеродсодержащей матрице. Таким образом, в процессе приготовления катализаторов происходит образование активной в СФТ металлсодержащей фазы.

Ранее была исследована зависимость физико-химических и каталитических свойств композита от природы полимерной матрицы [13–16]. Было обнаружено, что система на основе ИК пиролизованного ПВС активна в процессе СФТ. Так как СФТ может быть представлен как восстановительная олигомеризация СО, то данный процесс подчиняется формальной кинетике полимеризации. Известно, что молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов может быть определено соотношением констант роста и обрыва цепи и описывается математическим уравнением Андерсона–Шульца–Флори, которое наглядно демонстрирует значительные ограничения, накладываемые на селективность процесса [17]. Самым интересным с научной и практической точки зрения остается возможность регулирования селективности реакции, что может быть реализовано с использованием направленного генезиса каталитической системы, в результате чего сформированные контакты будут демонстрировать повышенную селективность по конкретным продуктам, например олефинам или изопарафинам [18]. Так, способом направленного конструирования каталитической системы может быть осуществлен синтез композитных материалов с заданным составом активной каталитической фазы. Надо отметить, что в литературе практически отсутствуют данные по направленному варьированию селективности синтеза Фишера–Тропша с использованием композитных катализаторов. Одним из способов влияния на фазовый состав наноча-

стиц композита является варьирование температуры его формирования

Цель данной работы – изучение зависимости активности и селективности композитов на основе поливинилового спирта и железа(III) в образовании олефинов и изопарафинов в процессе СФТ от условий термической деструкции их прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для приготовления композитных катализаторов использовали нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., Sigma-Aldrich) и поливиниловый спирт (х. ч., ГОСТ 10779-78).

Приготовление катализатора. 10 г поливинилового спирта (ПВС) с мол. массой 26.3–30.0·10³ г/моль растворили в дистиллированной воде при нагревании. К полученному раствору добавили 14.4 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (из расчета 20% Fe от массы полимера). Раствор поместили в чашку Петри и высушили в сушильном шкафу при 80°C до постоянной массы, а затем сухую смесь подвергли термообработке в токе азота при 250, 350 и 500°C. Полученный катализатор представляет собой мелкозернистый порошок черного цвета, негигроскопичный, непирофорный.

Физико-химические исследования

РФА проводили при комнатной температуре с использованием рентгеновского дифрактометра „Дифрей-401“ (Россия). Применяли CrK_α -излучение с фокусировкой по Бреггу–Брентано.

Регистрацию ИК-спектров проводили методом отражения на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с ИК-Фурье спектрометром IFS-66 v/s Bruker (диапазон 600–4000 см⁻¹), Германия.

Площадь поверхности образцов определяли после их тестирования как катализаторов конверсии синтез-газа. Для этой цели использовали анализатор ASAP 2020 V4.00 (США). Температура адсорбции –195.7°, адсорбат – азот. Удельную поверхность рассчитали по методу БЭТ, диаметр и объем пор – по методу ВЖН.

Для тестирования использовали катализаторы, не подвергнутые предварительному восстановлению. Катализатор предварительно

разбавляли кварцем фракции 0.25–0.5 мм в соотношении 1/1. В реактор загружали 5 мл катализатора (фракция 0.5–1.0 мм); при этом масса образца зависела от условий термообработки и изменялась в диапазоне 0.31–0.52 г.

Конверсию синтез-газа осуществляли в проточном трубчатом реакторе, выполненном из нержавеющей стали с внутренним диаметром 12 мм. Условия синтеза: 220–400°C, 2 МПа, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ (мол), объемная скорость подачи сырья (GHSV) 1000 ч⁻¹. Подъем температуры осуществляли ступенчато (20°C каждые 12 ч). В конце каждого изотермического режима осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ.

Анализ исходных веществ и продуктов реакции

Синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе „Кристаллюкс-4000“. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. Использовали две колонки (3 м × 3 мм): для разделения CO и N₂ колонку заполняли молекулярными ситами СаА (температурный режим – изотермический, 80°C); для разделения CO₂ и углеводородов C₁–C₄ колонку заполняли Hayesep R (температурный режим – программированный, 80–200°C, 8°C/мин).

Жидкие углеводороды анализировали на хроматографе „Кристаллюкс-4000М“, детектор – пламенно-ионизационный. Скорость подачи газов: азот – 30 мл/мин, водород – 25 мл/мин, воздух – 250 мл/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку OV-351 (50 м × 0.32 мм). Температурный режим: 50°C (2 мин) – 50–260°C, 6°C/мин – 260–270°C, 5°C/мин – 270°C (10 мин).

Кислородсодержащие продукты, содержащиеся в водной фазе, анализировали методом ГЖХ на хроматографе „Кристаллюкс-4000М“, детектор – пламенно-ионизационный. Скорость подачи газов: гелий – 20 мл/мин, водорода – 25 мл/мин, воздух – 250 мл/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку HP-FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой) (50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм). Объем пробы – 0.3 мкл. Температурный режим: программируемый, 70°C (8 мин), 70–110°C, 10°C/мин, 110–220°C, 15°C/мин – 220°C (10 мин). Для количественного расчета использовали метод внутреннего стандарта (стандарт – изобутиловый спирт).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Композитные материалы Fe-ПВС, полученные на основе нитрата железа(III) и поливинилового спирта представляют собой мелкозернистые порошки черного цвета, негигроскопичные, непирофорные. При приготовлении данного композитного материала протекают два процесса: разрушение полимерной молекулы до углеродного каркаса и образование наночастиц железосодержащей фазы. Таким образом, материал представляет собой частицы железосодержащей фазы, распределенные внутри углеродсодержащей матрицы. Структура и свойства композитного материала на стадии получения зависят от температуры его термообработки.

Удельная поверхность и пористость. Установлено, что форма изотерм адсорбции азота на композитных катализаторах соответствует типу Н-3 и характерна для щелевых мезопор (рис. 1). Такая природа поверхности объясняется тем, что прекурсор композитного материала был получен из раствора в виде полимерной пленки, которая при воздействии температуры преобразуется в углеродсодержащий материал слоистой структуры.

Удельная поверхность образцов, полученных термообработкой при 250 и 500°C, составляла 18 и 8 м²/г (табл. 1), что свидетельствует о заметном уменьшении поверхности при повышении температуры. Симбатно изменяется и объем мезопор образцов. В общем, наличие такой небольшой поверхности характерно для углеродных материалов, получаемых из органического сырья, например из растительной биомассы [19, 20]. По-видимому, основная причина – относительно низкая температура обработки (ниже 500°) и отсутствие окислительного агента [21]. Несмотря на разницу в площади поверхности и объеме пор образцов, полученных при 250 и 500°C, средний диаметр практически

Таблица 1. Результаты исследования поверхностных характеристик образцов Fe/ПВС-250 и Fe/ПВС-500

Показатель	Fe/ПВС-250	Fe/ПВС-500
$S_{уд}$, м ² /г	18	8
$V_{пор}$, см ³ /г	0.041	0.018
$d_{пор}$, нм	9.2	9.4

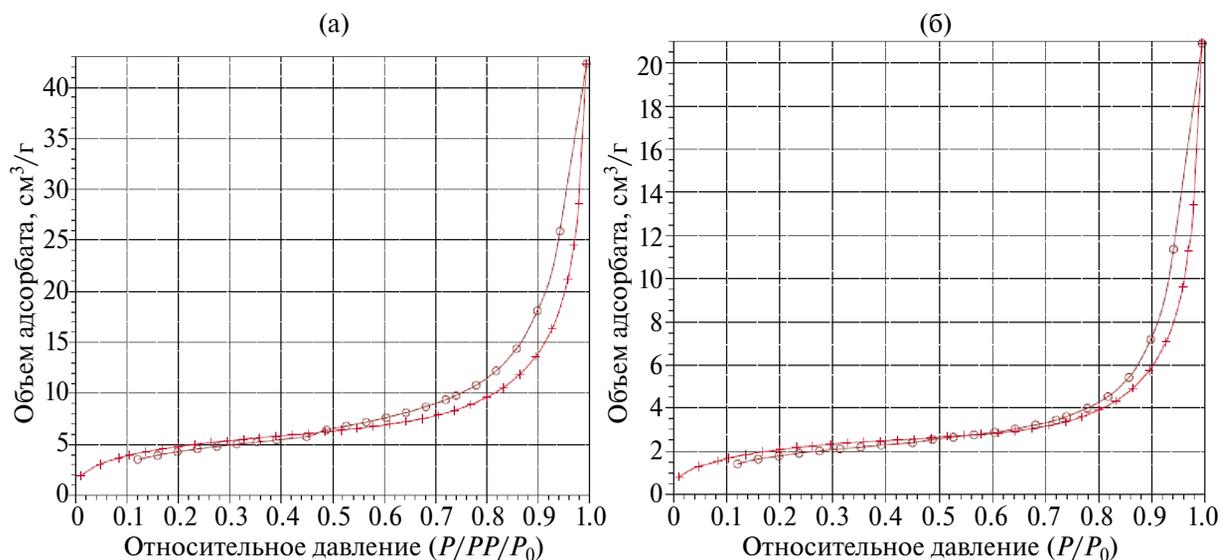


Рис. 1. Изотерма адсорбции N_2 на образцах Fe-ПВС-250 (а) и Fe-ПВС-500 (б).

не изменяется при повышении температуры обработки, а, следовательно, он зависит только от природы прекурсора. Данный факт согласуется с литературными данными [22, 23].

Рентгенофазовый анализ. На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов, полученных термообработкой нитрата железа, иммобилизованного на ПВС. Можно видеть, что образец, полученный термообработкой при 250°C , является рентгеноаморфным. В его дифрактограмме не наблюдаются рефлексы от кристаллических фаз. Это может свидетельствовать о равномерном распределении зародышей кристаллической железосодержащей фазы в углеродсодержащей матрице, которая препятствует слипанию частиц и формированию более крупных кристаллических структур. При 350°C в материале формируется кристаллическая фаза магнетита Fe_3O_4 (2θ 30.09° ; 35.44° ; 43.07° ; 56.96° ; 62.55°). Повышение температуры термообработки до 500°C приводит к формированию помимо фазы Fe_3O_4 также фазы Fe_3C (2θ 37.63° ; 37.74° ; 39.79° ; 40.63° ; 42.88° ; 43.74° ; 39.79° ; 40.63° ; 42.88° ; 43.74° ; 44.57° ; 44.99° ; 45.86° ; 48.58° ; 49.11°). Следует отметить, что в этом случае наблюдается сдвиг характеристических пиков магнетита ($2\theta = 30.09^\circ$; 35.44°). Измерение области когерентного рассеяния методом Дебая–Шеррера позволило оценить размер частиц дисперсной фазы: методом РФА установлено, что термообработка смеси нитрата железа и поливинилового спирта приводит к формиро-

ванию композиционного материала с размером частиц дисперсной фазы (в основном, магнетита) $\sim 1\text{--}2$ нм.

ИК-Фурье-спектроскопия. Изменения, происходящие с органическим компонентом композитного материала железо–поливиниловый спирт, исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3). Установлено, что ИК-спектры

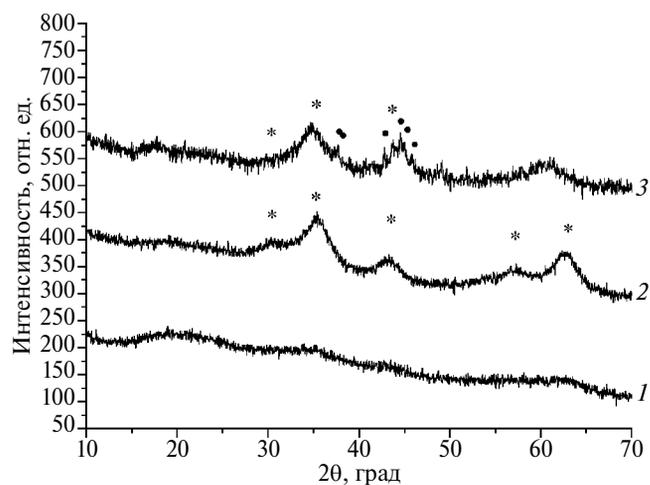


Рис. 2. Дифрактограммы композитов Fe-ПВС, полученных термообработкой смесей нитрата железа и поливинилового спирта при различной температуре, $^\circ\text{C}$: (1) – 250, (2) – 350, (3) – 500 (* – рефлексы, относящиеся к магнетиту; • – рефлексы, относящиеся к цементиту).

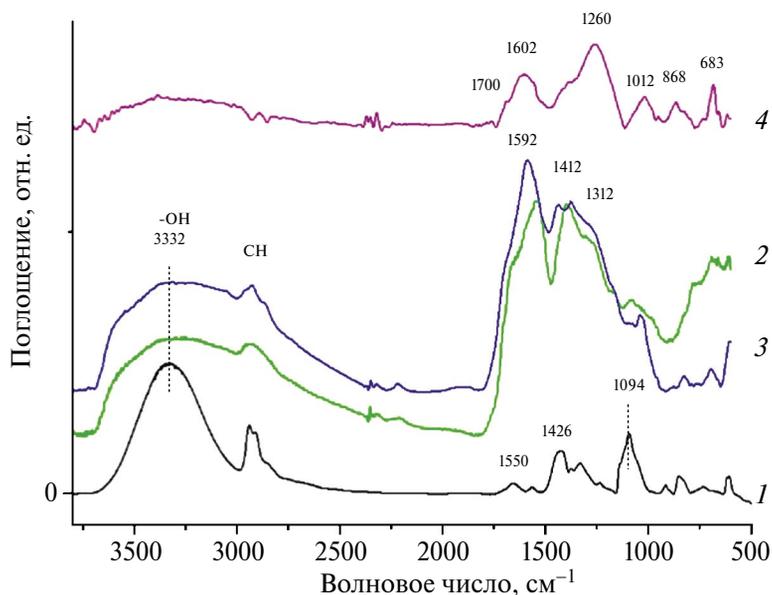


Рис. 3. ИК-спектры исходного ПВС (1) и образцов, полученных термообработкой при различной температуре, °С: (2) – 250; (3) – 350; (4) – 500.

образцов, полученных термообработкой при 250 и 350°C, имеют схожий профиль (рис. 3, спектры 2 и 3) – ярко выраженные полосы поглощения системы линейно-сопряженных связей, а также полосы полисопряженных ароматических фрагментов (соответственно, 1580–1590 и 1480–1490 см^{-1}). В обоих спектрах также наблюдаются полосы от связей –СН–, –С–О– и –ОН полимерной молекулы исходного поливинилового спирта (рис. 3, спектр 1).

В ИК-спектре образца, синтезированного при 500°C (рис. 3, спектр 4), отсутствуют полосы поглощения, соответствующие для ПВС, что свидетельствует о полном разрушении макромолекулы спирта. В то же время, в спектре проявляются полосы поглощения 1260 и 1700 см^{-1} , характерные для окисленных структур типа Ph–O–C(=O)–O–Ph (где Ph – фенильная группа на конце конденсированной системы ароматических колец), что позволяет предполагать наличие таких же структур в синтезированных композитных материалах. Можно предположить, что в процессе термообработки наряду с отщеплением молекул воды с образованием ненасыщенных связей С=С и систем сопряженных связей, происходит также формирование эфирных связей С–О–С (п.п. 1050 см^{-1} асс.), =С–О–С– (п.п. 1033 см^{-1}) и связей –С=С–С(О)– (п.п. 1690 см^{-1} , валентные колебания). Следует отметить,

что с ростом температуры термообработки в ИК-спектре наблюдается уменьшение интенсивности поглощения кислородсодержащих групп. В образце, полученном при 500°C, кислород содержится только в полиароматических фрагментах.

Наличие гетероатомов в углеродной структуре композитного материала может способствовать взаимодействию наночастиц железосодержащей фазы и остатков полимерного материала. Возможно, взаимодействие легче осуществимо с менее совершенной углеродной структурой, образующейся при более низких температурах синтеза. Также обнаружено, что катализаторы, полученные при более низких температурах, имеют в составе свободные графитовые фрагменты, что делает их похожими на нанесенные катализаторы Fe/C. В такой структуре может происходить взаимодействие между *d*-уровнями железа и „изобилующими“ электронной плотностью, гибкосочленными фрагментами разрушающейся полимерной молекулы.

Каталитические испытания. Композитные материалы на основе нитрата железа и поливинилового спирта были испытаны как катализаторы превращения синтез-газа при давлении 2 МПа и температурах 260–380°C. В процессе

испытаний были обнаружены газообразные (углеводороды C_1 – C_4 и CO_2) и жидкие (углеводороды C_{5+} , алифатические спирты и вода) продукты синтеза. На рис. 4 показано влияние условий термообработки катализатора на стадии его приготовления на характер изменения конверсии CO (X_{CO}) в диапазоне температур 260–380°C.

Установлено, что X_{CO} равномерно увеличивается с повышением температуры синтеза до практически исчерпывающей для образцов, сформированных при 250 и 350°C и до 87% в случае катализатора, полученного при 500°C. На катализаторе Fe-ПВС-250 заметная конверсия CO (20%) наблюдается при 280°C. Повышение температуры синтеза приводит к ее равномерному возрастанию до 94–95%. Характер увеличения X_{CO} при повышении температуры для двух других образцов характеризуется более длинным индукционным периодом. Образец Fe-ПВС-500 проявляет заметную активность при 320°C и сразу демонстрирует высокие значения X_{CO} . Возможно, что индукционный эффект связан с капсулированием активной фазы катализатора в процессе его приготовления.

Перед каталитическими испытаниями композитные материалы не подвергали предварительному высокотемпературному восстановлению, но все изученные образцы проявили активность в превращениях синтез-газа. В оптимальных ус-

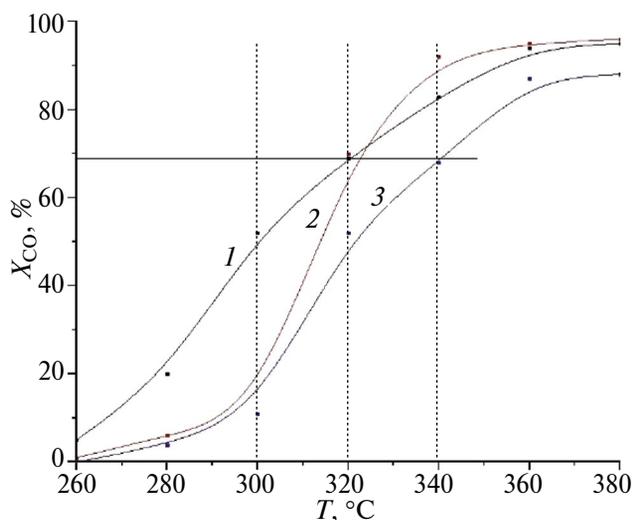


Рис. 4. Зависимость конверсии монооксида углерода от температуры осуществления процесса СФТ для композитных катализаторов: (1) – Fe-ПВС-250; (2) – Fe-ПВС-350; (3) – Fe-ПВС-500.

ловиях синтеза конверсия CO на них была близка к 100%. По своему составу изучаемые композиционные материалы формально соответствуют нанесенным катализаторам Fe/C. Однако активность катализаторов Fe/C, не подвергнутых предварительному восстановлению, значительно ниже активности композитов [16], что свидетельствует о взаимодействии углеродной матрицы и частиц активной фазы.

Композитные катализаторы Fe-ПВС позволяют получать из синтез-газа газообразные и жидкие углеводороды и алифатические спирты (табл. 2). Кроме того, в качестве побочных продуктов наблюдали образование диоксида углерода (селективность 34–41%) и воды. Поскольку основной задачей было установление влияния условий формирования катализатора на распределение образующихся в ходе реакции углеводородов и спиртов, селективности по CO_2 в тексте статьи не обсуждаются.

Показано, что увеличение температуры формирования каталитической системы приводит к повышению селективности образования метана при одной и той же степени превращения сырья ($\approx 70\%$) от 9.5 до 16.0%, селективность по углеводородам C_2 – C_4 при этом существенно не изменяется и составляет 29–30%. Сравнение показателей синтеза при оптимальных температурах осуществления процесса (температура, при которой достигается наибольшая производительность катализатора по жидким углеводородам) показало, что для образца, сформированного при 350°C, наблюдали минимальные селективности по метану и газообразным углеводородам – 7.7 и 27.0%, соответственно, тогда как продукты C_{5+} в присутствии данного образца образовывались с максимальной селективностью (61.6%). Стоит отметить, что повышение температуры деструкции прекурсора каталитической системы от 250 до 500°C приводила к подавлению селективности образования кислородсодержащих продуктов реакции от 6.8 до 2.5%.

Конверсия синтез-газа на композитных катализаторах Fe-ПВС характеризуется проявлением ряда температурных зависимостей, необычных для реакций образования углеводородов. Так, для всех изученных катализаторов селективность по метану была довольно низкой для обычно наблюдаемой при конверсиях выше 50%, что свидетельствует о практически полном отсутствии центров метанирования CO ($CO + 3H_2 \rightarrow$

→ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) на поверхности композитных материалов и образовании метана исключительно как первого члена ряда углеводородов СФТ ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-] + \text{H}_2\text{O}$). Низкое образование метана можно также объяснить отсутствием в катализаторе фазы металлического железа.

Фракционный состав жидких углеводородов, полученных при оптимальных температурах (табл. 3) практически не зависит от условий осуществления процесса и способа получения катализатора, тогда как групповой состав значительно изменяется при варьировании указанных параметров. Так, с увеличением температуры деструкции прекурсора катализатора от 250 до 500°C наблюдалось двукратное увеличение содержания нормальных парафинов (от 9 до 21%), сопровождающееся уменьшением количества образовавшихся олефинов и изоалканов от 36 до 31% и с 54 до 49% соответственно.

Высокое содержание олефинов в углеводородных смесях, полученных при СФТ, характерно для катализаторов Fe/C [24]. Высокая концентрация изомерных структур в составе углеводородных смесей (50% и более) может быть объяснена наличием в структуре катализатора льюисовского центра, в роли которого выступает Fe_3O_4 (рис. 2). Механизм образования изоалканов в этом случае может быть аналогичен процессу, протекающему в присутствии катализаторов СФТ на основе цеолитов, кислотные центры которых обеспечивают изомеризацию нормальных алканов. Это предположение согласуется с результатами анализа группового состава полученных продуктов – повышение содержания изомерных структур наблюдали при одновременном снижении концентрации нормальных парафинов [25].

Жидкие углеводороды состояли в основном из углеводородов бензиновой фракции, доля которых составляла около 60% (табл. 3), что свидетельствует о довольно низкой полимеризующей активности композитных материалов Fe-ПВС. Твердые углеводороды образовывались в незначительных количествах (10% и менее). Содержание дизельной фракции заметно возросло с повышением температуры термообработки образца, однако, не превышало 40%.

Установлено, что в состав жидких углеродсодержащих продуктов превращения синтез-газа на композитных катализаторах Fe-ПВС входят также кислородсодержащие соединения (табл. 2). Вода, образующаяся при синтезе углеводородов из синтез-газа, содержит значительное количество одноатомных алифатических спиртов. Однако селективность композитных катализаторов Fe-ПВС в отношении образования спиртов значительно ниже селективности по углеводородам.

Процесс образования кислородсодержащих соединений можно отнести к одному из основных процессов, протекающих при конверсии синтез-газа в жидкие продукты на железных катализаторах [26]. Наиболее вероятным механизмом роста углеродной цепи в случае образования спиртов представляется внедрение CO между активным центром и адсорбированным на нем углеводородным фрагментом с последующим гидрированием образовавшегося промежуточного продукта в спирт [27]. Однако ММР спиртов, полученных в присутствии катализаторов Fe-ПВС, не соответствует стандартному распределению продуктов полимеризации, как этого можно

Таблица 2. Основные показатели конверсии синтез-газа в присутствии композитных материалов Fe-ПВС

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{CO}}, \%$	$P, \Gamma_{\text{C}_{5+}}/\text{кг}_{\text{кат}}/\text{ч}$	Селективность, %			
				CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	Oxy
Fe-ПВС-250	320	69	858	9.5	29.4	54.3	6.8
	360 _(опт)	94	1175	9.2	31.8	53.7	5.3
Fe-ПВС-350	320	70	629	10.3	29.6	56.1	4.0
	380 _(опт)	96	914	7.7	27.0	61.6	3.7
Fe-ПВС-500*	340	68	302	16.0	30.1	51.4	2.5

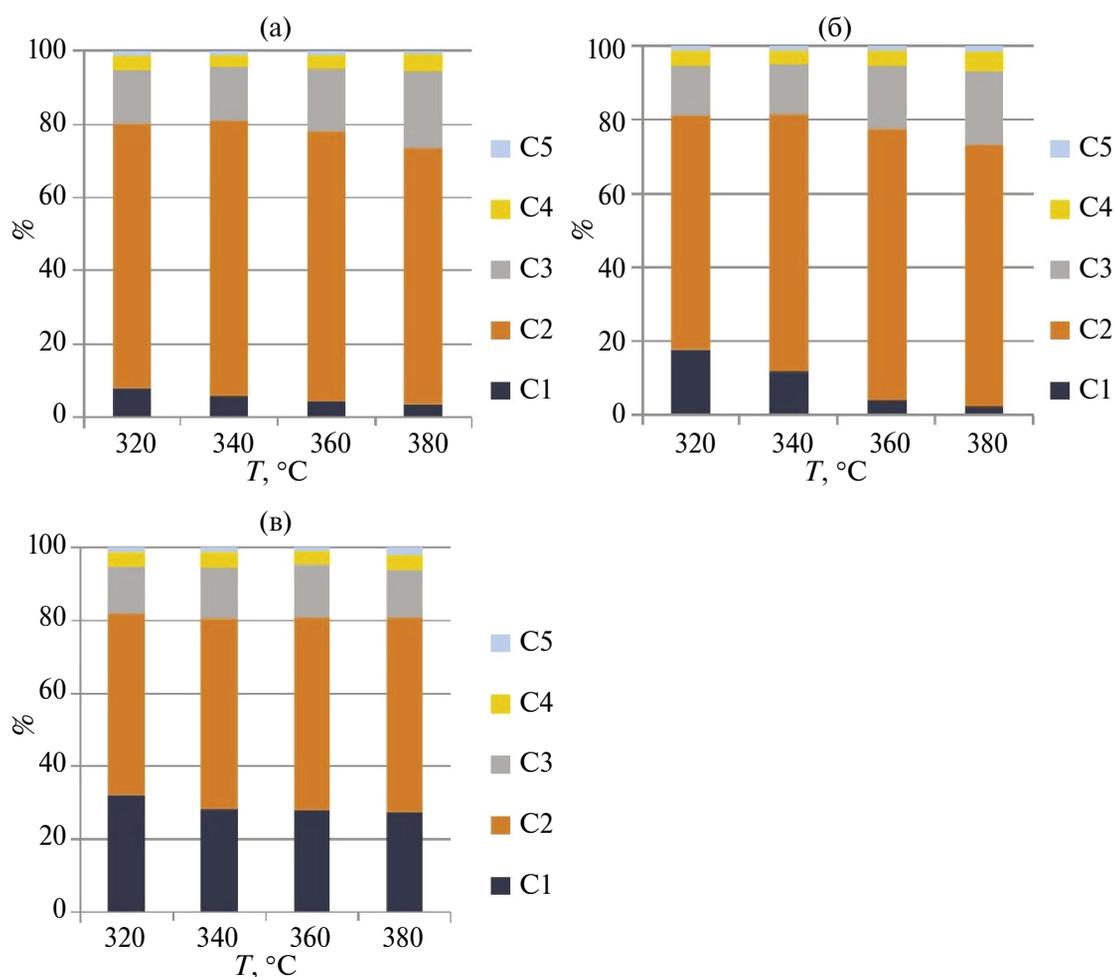
* Для Fe-ПВС-500 оптимальная температура совпадает с изо-конверсионной температурой T ($X \approx 70\%$).

Таблица 3. Групповой и фракционный состав углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии композитных катализаторов Fe-ПВС

Образец	Температура синтеза (опт), °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%		
		<i>n</i> -парафины	изопарафины	олефины	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}
Fe-ПВС-250	360	9	54	36	62	29	9
Fe-ПВС-350	380	15	52	33	62	28	10
Fe-ПВС-500	340	21	49	31	57	38	5

было бы ожидать; похожий эффект наблюдали и для кобальтовых композитных катализаторов [28]. Основным компонентом спиртовой смеси является этанол (рис. 5). Его относительное содержание в несколько раз превышает значения, установленные для других оксигенатов. В сме-

сях, полученных в присутствии катализаторов Fe-ПВС-250 и Fe-ПВС-350 содержание метанола не превышало 20% (в среднем менее 10%). Доля этанола заметно снижалась (до ~45%) в спиртовых смесях, полученных в присутствии Fe-ПВС-500, при этом доля метанола возрастала до ~30%.

**Рис. 5.** Влияние температуры синтеза на состав одноатомных алифатических спиртов, образующихся в присутствии композитных катализаторов Fe-ПВС-250 (а), Fe-ПВС-350 (б) и Fe-ПВС-500 (в).

Можно предположить, что изменение доли метанола в продукте реакции свидетельствует об изменении природы активного центра. Образование спиртов на катализаторе Fe-ПВС может протекать не по реакции поликонденсации, а в результате гидроксиметилирования метанола ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$). Такой механизм предполагается, в частности, для образования этанола на медь-цинковых катализаторах синтеза спиртов [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом органических матриц на основе нитрата железа и поливинилового спирта могут быть получены композитные материалы Fe-ПВС. Изменяя температуру синтеза композитного материала можно регулировать их физико-химические свойства, т.е. управлять процессом восстановления железосодержащего компонента и, следовательно, составом образующихся фаз, размером частиц, их магнитными характеристиками. Из полимерного компонента (ПВС) формируется углеродный каркас, состав и свойства которого зависят от температуры обработки и который оказывает влияние на активность композитного катализатора Fe-ПВС в синтезе Фишера–Тропша. При этом, как показано в данной работе, возможность управления селективностью образования отдельных групп углеводородов и оксигенатов напрямую зависит от возможности направленного синтеза композита с определенным фазовым составом. На примере образования спиртов в условиях СФТ с использованием описанного Fe-композитного катализатора показано, что изменяя фазовый состав композитного катализатора можно влиять на маршруты образования оксигенатов. Описанная совокупность свойств композитов на основе железа и поливинилового спирта безусловно делает эти системы перспективными научными объектами для гетерогенного катализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования „Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы“. Работа выполнена с использованием

оборудования ЦКП „Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии“ ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Куликова М.В. является ответственным секретарем журнала „Нефтехимия“, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванцов Михаил Иванович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2528-3978>

Дементьева Оксана Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>

Куликова Майя Валерьевна, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yingshuo L., Shuaishuai L., Fuli W., Weixuan N., Shuqing W.* Polymer-encapsulated metal complex catalysts: An emerging and efficient platform for electrochemical CO_2 reduction // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. V. 172. P. 33–50. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.08.002>
2. *Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E.* Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices // *J. Polym. Res.* 2018. V. 25. № 255. P. 1–65. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1646-8>
3. *Nhi B.D., Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Samuilov Y.D., Aghajanian S.I.* Polymeric heterogeneous catalysts of transition-metal oxides: surface characterization, physicomechanical properties, and catalytic activity // *Chemphyschem.* 2013. V.14. № 18. P. 4149–4157. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300733>
4. *Chen Y., Wei J., Duyar M.S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y., Liu J.* Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 2337–2366. <https://doi.org/10.1039/D0CS00905A>
5. *Zhang Y., Yang X., Yang X., Duan H., Qi H., Su Y., Liang B., Tao H., Liu B., Chen D., Su X., Huang Y., Zhang T.* Tuning reactivity of Fischer–Tropsch synthesis by regulating TiO_x overlayer over Ru/ TiO_2 nanocatalysts // *Nat Commun.* 2020. V. 11. № 3185. P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17044-4>

6. *Khadzhiev S.N., Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Bondarenko G.N., Oknina N.V.* Fischer–Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron-polymer catalysts in a fixed-bed reactor // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. P. 522–528.
<https://doi.org/10.1134/S0965544116060049>
7. *Kulikova M.V., Al Khazradji A.Kh., Dement'eva O.S., Ivantsov M.I., Flid V.R., Khadzhiev S.N.* Influence of dispersion medium composition on Fischer–Tropsch synthesis in three-phase system in the presence of iron-containing catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 537–541.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115070087>
8. *Помогайло А.Д., Рузенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: „Химия“. 2000. 237 с.
9. *Castelo-Quibén J., Elmouwahidi A., Maldonado-Hódar F.J., Carrasco-Marín F., Pérez-Cadenas A.F.* Metal-Carbon-CNF composites obtained by catalytic pyrolysis of urban plastic residues as electro-catalysts for the reduction of CO₂ // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 198. P. 1–11.
<https://doi.org/10.3390/catal8050198>
10. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Dzidziguri E.L., Sheverdiyev K.A., Karpacheva G.P.* Conversion of polyethylene terephthalate waste in the presence of cobalt compound into highly-porous metal-carbon nanocomposite (c-PET-Co) // *Composites Communications*. 2022. V. 33. ID 101200.
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101200>
11. *Karpacheva G., Ozkan S.* Polymer-metal hybrid structures based on polydiphenylamine and Co nanoparticles // *Procedia Materials Science*. 2013. V. 2. P. 52–59.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2013.02.007>
12. *Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E.* Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices // *J. Polym. Res.* 2018. V. 25. № 255.
<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1646-8>
13. *Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А., Ефимов М.Н., Крылова А.Ю., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н.* Синтез Фишера–Тропша в присутствии Со-содержащих композиционных материалов на основе углерода // *Химия твердого топлива*. 2014. № 2. С. 32–38.
<https://doi.org/10.7868/s0023117714020078>
14. *Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Иванцов М.И., Бондаренко Г.Н., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П.* Металл-углеродные наноконпозиты на основе моно- и биметаллических наночастиц Fe, Со и ИК-пирилизированного хитозана // *IV междисциплинарный научный форум с международным участием „Новые материалы и перспективные технологии“*. 2018. С. 98–103.
15. *Чудакова М.В., Куликова М.В., Иванцов М.И., Бондаренко Г.Н., Ефимов М.Н., Васильев А.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н.* Физико-химические и каталитические свойства в синтезе спиртов Cu–Со-содержащих твердо-дисперсных композиционных контактов на основе целлюлозы // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 431–437.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117040025>
16. *Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И., Земцов Л.М., Карпачева Г.П.* Синтез Фишера–Тропша в присутствии наноразмерных железополимерных катализаторов в реакторе с фиксированным слоем // *Наногетерогенный катализ*. 2016. Т. 1. № 1. С. 63–69.
<https://doi.org/10.1134/S2414215816010044>
17. *Глебов Л.С., Клугер Г.А.* Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 2. С. 192–202.
18. *Ivantsov M.I., Krysanova K.O., Grabchak A.A., Kulikova M.V.* Influence of the phase composition of the Fe/Biochar catalysts on the composition of Fischer–Tropsch synthesis products: The Lapidus theory of bifunctional catalytic centers // *Solid Fuel Chem.* 2023. V. 57. P. 367–372.
<https://doi.org/10.3103/S0361521923060010>
19. *Yi H., He D., Tang X., Wang H.* Effects of preparation conditions for active carbon-based catalyst on catalytic hydrolysis of carbon disulfide // *Fuel*. 2012. V. 97. P. 337–343.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.009>
20. *Cao Y., Wang K., Wang X., Gu Zh.* Preparation of active carbons from corn stalk for butanol vapor adsorption // *J. of Energy Chemistry*. 2017. V. 26. № 1. P. 35–41.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.08.009>
21. *Золотаренко А.Д., Перекос А.Е., Дубовой А.Г.* Свойства металлоуглеродных наноконпозитов железа и никеля, синтезированных с использованием дугового разряда в жидкости // *Труды XI международной конференции „Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов“*. 2009. С. 775–779.
22. *Liu G., Chen Q., Oyunkhand E., Ding Sh.* Nitrogen-rich mesoporous carbon supported iron catalyst with superior activity for Fischer–Tropsch synthesis // *Carbon*. 2018. V. 130. P. 304–314.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.015>

23. *Yang Y., Xiang H.-W., Xu Y.-Y., Bai L.* Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 266. № 2. P. 181–194.
[https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(04\)00143-7](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(04)00143-7)
24. *Stenger Jr. H.G., Askonas Ch.F.* Thermodynamic product distributions for the Fischer–Tropsch synthesis // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1986. V. 25. № 3. P. 410–413.
<https://doi.org/10.1021/i100023a018>
25. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводов из СО и Н₂ // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 11. С. 1032–1043.
26. *Spivey J.J., Egbeki A.* Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1514–1528.
<https://doi.org/10.1039/b414039g>
27. *Aho A., Lind N., Virtanen P., Maki-Arvela P., Eranen K., Granroth S., Korpelin V., Honkala K., Russo V., Simakova I., Murzin D.Yu.* Influence of Cu : Fe ratio in synthesis of higher alcohols from syngas over CuFeCoK/attapulgitite catalysts // *Applied Catalysis O: Open*. 2024. V. 193. P. 206972.
<https://doi.org/10.1016/j.apcato.2024.206972>
28. *Kulikova M.V., Chudakova M.V., Ivantsov M.I., Kuz'min A.E., Krylova A.Yu., Maksimov A.L.* Properties of Cu-Co composite catalysts for synthesis of aliphatic alcohols // *J. Braz. Chem. Soc.* 2021. V. 32. № 2. P. 287–298.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200179>
29. *Xiong Zh., Guo J., Chaiwat W., Deng W., Hu X., Han H., Chen Y., Xu K., Su Sh., Hu S., Wang Y., Xiang J.* Assessing the chemical composition of heavy components in bio-oils from the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin at slow and fast heating rates // *Fuel Processing Technology*. 2020. V. 199. № 106299.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106299>

УДК 547.326:544.478

ЖИДКОФАЗНОЕ И ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ НА РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2024 г. Н. В. Колесниченко*, К. Б. Голубев, Т. И. Батова, А. Н. Стащенко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д. 29

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

Поступила в редакцию 27 августа 2024 г.

После доработки 13 октября 2024 г.

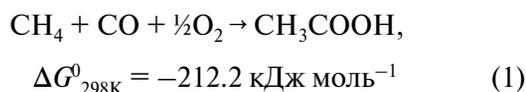
Принята в печать 17 ноября 2024 г.

Систематизированы и обобщены наиболее важные и интересные результаты, полученные в ИНХС РАН за период 2019–2024 г., по окислительному карбонилированию метана в уксусную кислоту в жидкофазных и газофазных условиях на одноатомных родиевых катализаторах на основе цеолита ZSM-5 разных торговых марок и с разным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что повышению выхода уксусной кислоты способствуют высокая бренстедовская кислотность цеолита, одноатомное распределение родия, близкое взаимное расположение сильных кислотных центров Бренстеда и атомов родия, а также увеличение доли атомов родия на пересечении каналов цеолита. Показано, что в газофазных условиях добавление в исходную смесь воды приводит к многократному увеличению удельной производительности образования уксусной кислоты.

Ключевые слова: окислительное карбонилирование метана, уксусная кислота, одноатомное распределение родия, цеолит ZSM-5, кислотный центр

DOI: 10.31857/S0028242124040067, **EDN:** MVNEHB

Одностадийная переработка метана в уксусную кислоту (УК) весьма привлекательна с экономической точки зрения, поскольку предполагает сокращение числа технологических стадий и является очень эффективным способом monetизации природного газа. В последнее время большой интерес представляет способ получения УК из метана в присутствии кислорода и монооксида углерода, осуществляемый по реакции окислительного карбонилирования метана (ОКМ) (1):



Нанесенные катализаторы на основе благородных металлов ранее серьезно не рассматривались по причине легкой глубокой диссоциации

связи С–Н и переокисления молекулы метана до диоксида углерода их на металлических центрах. Тем не менее, одностадийное превращение метана в метанол или УК было осуществлено на гомогенных катализаторах на основе Pt, Pd или Rh, однако с использованием агрессивных окислителей или сред [1–4]. Более того, теоретические исследования показали, что металлические центры с более низким значением координационного числа могут стабилизировать метильные группы $-\text{CH}_3$, что позволяет избежать последующего дегидрирования метана [5].

Использование цеолитов в качестве подложки в последнее время привлекает большое внимание благодаря непосредственному участию бренстедовских кислотных центров (БКЦ) цеолита в активации метана и образовании УК [6–13]. Было показано, что в случае присутствия следовых ко-

личеств БКЦ активность катализатора в реакции повышается. Предположительно, реакция ОКМ на цеолитах протекает через метоксигруппы, образующиеся на БКЦ цеолита. Такие группы могут служить промежуточными соединениями во многих других типах реакций с получением промышленно значимых продуктов.

Для повышения выхода УК и снижения температуры реакции исследователи пытаются применять разные стратегии, но наибольшего эффекта удалось достичь при переходе к одноатомным каталитическим системам типа SAC (single atom catalyst) с благородными металлами [14–19]. Такие системы, особенно на основе родия, обладают уникальными каталитическими свойствами и способны даже при низких температурах активировать молекулу метана, что говорит о потенциальной возможности разработки высокоэффективных катализаторов прямой конверсии метана.

Авторы работы [6] впервые осуществили окислительное превращение метана не только в метанол, но и в УК в мягких условиях на гетерогенном цеолитном катализаторе, содержащем одноатомные частицы родия. Катализаторы этого нового класса, особенно на основе родия, могут в мягких условиях эффективно активировать молекулу метана. Кроме того, авторы демонстрируют преимущества использования микропористых цеолитов в качестве носителей для одноатомных центров родия, указывая на способность цеолитов прочно удерживать в своей структуре частицы металлов.

Использование инструментальной техники нового поколения с высоким разрешением, позволяющим определять структуру катализаторов на атомном уровне, создает необходимую научную базу для полноценного фундаментального исследования катализаторов типа SAC и плодотворной работы по их созданию [19].

Весьма перспективным является способ организации процесса ОКМ в непрерывном режиме, где все реагирующие вещества находятся в газовой фазе. Однако в литературе отсутствуют работы в этом направлении.

Авторами настоящей работы разработан комплекс подходов к синтезу одноатомных родиевых цеолитных катализаторов превращения метана в УК, включающих применение ультразвуковой

обработки цеолита типа ZSM-5 с целью улучшения его морфологии и использование азотсодержащих полимеров в качестве матрицы для диспергирования родия на поверхности цеолита [20, 21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В работе были использованы микропористые цеолиты ZSM-5 (CBV 3024E (далее CBV30), CBV 8014 (далее CBV80) и CBV 30014G (далее CBV300) производства Zeolyst International с мольными отношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 33, 85 и 307 соответственно, а также цеолиты ЦВМ (АО „АЗКиОС“) и ИК-17-1 (далее ИК-17) (ПАО „НЗХК“), имеющие мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$. Исходные цеолиты, выпускаемые в аммонийной форме, прокаливали при 500°C в муфельной печи в течение 4 ч в среде воздуха с целью получения протонированной формы (H-форма).

Ультразвуковую обработку цеолитов проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (ELMA GmbH & Co. KG) (частота 80 кГц, мощность 130 Вт) в течение 1 ч. Концентрация цеолита в воде составляла 1 мас.%. Размер полученных частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе частиц Zetasizer NANO SZ (Malvern Instruments Co.).

Для нанесения родия на цеолит предварительно были приготовлены композиты Rh*полимер с использованием водного раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ОАО „Аурат“) и азотсодержащих полимеров разной природы – гидрохлорида хитозана (ГХХ) с молекулярной массой 10000, полиэтиленimina (ПЭИ) с молекулярной массой 25000 и поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой 12600. Структура азотсодержащих полимеров приведена на рис. 1.

Композит наносили на цеолит методом пропитки с последующим пиролитическим разрушением полимера при 500°C .

Образец Rh/CBV30 готовили на основе наноразмерного микропористого цеолита CBV30 методом пропитки, в ходе которой к цеолиту при перемешивании добавляли водный раствор $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Смесь выдерживали в течение 3 ч, затем выпаривали. Полученные образцы сушили и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

происходило в диапазоне температур 250–300°C, выше 300°C в области поглощения связей гидроксильных групп проявлялись только полосы от связей –ОН в составе БКЦ или гидроксониевых катионов (H_3O^+). С целью наибольшего приближения условий регистрации спектра и условий протекания каталитического эксперимента спектры всех катализаторов были получены после предварительного прокалывания до 450°C и последующего остывания в токе сухого аргона до 350°C. Спектры были обработаны в программном пакете OPUS-7: приведены к одинаковой базовой линии и отнормированы по полосе при 1870 cm^{-1} , проявляющейся во всех спектрах цеолитов и имеющей одинаковую относительную интенсивность к полосе от каркасных связей Si–O–Si при 1000–1100 cm^{-1} , что дает основание для использования полосы при 1870 cm^{-1} в качестве внутреннего стандарта при оценке относительных интенсивностей аналитических полос от ν_{OH} БКЦ. Относительные интенсивности были получены путем деления интегральной интенсивности аналитической полосы на интегральную интенсивность полосы при 1870 cm^{-1} .

ИКДО адсорбированного монооксида углерода. Спектры регистрировали на спектрометре Инфралюм ФТ–801 (ООО НПФ „Люмэкс-Сибирь“), оснащенный насадкой для измерения коэффициента диффузного отражения в диапазоне 900–6000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} (количество сканирований 256) при комнатной температуре. Гранулы модифицированного цеолита или исходного носителя (0.4–0.6 мм) помещали в кварцевую трубку с оптическим окном, выполненном из фторида кальция, и подвергали термообработке при 200°C в течение 2 ч и при 400°C в течение 2 ч в вакууме (остаточное давление 0.01 Па или ниже). Монооксид углерода адсорбировался на термообработанных образцах при комнатной температуре. Давление газа в оптическом реакторе варьировали от 0.006 до 3.9 кПа.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS). Спектры EXAFS/XANES образцов (навеска ~100 мг для порошкообразных образцов) были сняты на экспериментальной станции „Структурное материаловедение“ Курчатовского источника синхротронного излучения. XAS спектры на K-крае родия регистрировали в режиме флуоресценции при помощи полупроводникового детектора Amptek X123 (энергетическое разрешение ~100 эВ). Для сканирования по энергии использовали однокристалльный

монохроматор Si(220) с вырезом („бабочка“), энергетическое разрешение составляло приблизительно 1 эВ. Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измеряли ионизационной камерой, заполненной чистым аргоном. Первичную обработку спектров выполняли с помощью программного пакета IFEFFIT [22, 23]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали в диапазоне значений $k = 2–12 \text{ \AA}^{-1}$ (твердые образцы), либо $k = 2–10 \text{ \AA}^{-1}$ (растворы) с весовым коэффициентом k^3 .

Расчеты методом теории функционала плотности (DFT). Расчеты структур цеолита для моделирования EXAFS проведены в рамках DFT с периодическими граничными условиями с использованием функционала электронной плотности Пердью–Бурк–Эрнзерхоф (ПБЭ) [24] и ультрамягких псевдопотенциалов для остовных электронов, взятых из библиотеки GBRV 1.5 [25]. Использованы программы из пакета Quantum Espresso 6.4.1 [26]. Базисным набором для волновых функций валентных состояний служил набор плоских волн с кинетической энергией обрезания 40 Ry для волновых функций [27] и 200 Ry для плотности заряда [28]. Одноэлектронные уравнения решались в точке Γ зоны Бриллюэна. Для обеспечения сходимости уравнений самосогласованного поля использовали метод спрединга первого порядка Метфесселя–Пакстона [29] с шириной спрединга 0.1 Ry.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения РФЭС проводили с использованием электронного спектрометра PREVAC EA15. В текущей работе в качестве первичного источника излучения использовали AlK_{α} ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Давление в аналитической камере во время получения спектров не превышало 5×10^{-9} мбар. Шкала энергии связи (BE) была предварительно откалибрована с использованием позиций $Ag3d5/2$ (368.3 эВ) и $Au4f7/2$ (84.0 эВ) из серебряной и золотой фольги соответственно. Порошкообразные образцы катализатора были нанесены на двухсторонний проводящий скотч. Для учета эффекта поверхностной зарядки в качестве внутреннего стандарта использовали $C1s$ at ($E_b = 284.8$ эВ) из углеродного загрязнения.

Каталитическая активность

Экспериментальные исследования ОКМ проводили в двух режимах – жидкофазном и газофазном. В жидкофазном режиме в автоклав периоди-

ческого действия объемом 250 мл, выполненном из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, помещали суспензию катализатора в деионизированной воде, предварительно обработанную ультразвуком в течение 1 ч. Концентрация катализатора в суспензии составляла 1.0 мас.%. Исходную газовую смесь, состоящую из 63.2 об.% метана, 13.5 об.% монооксида углерода, 5.0 об.% кислорода и 18.3 об.% азота, вводили в реактор при комнатной температуре до достижения давления 5.0 МПа. Для приготовления смесей газов использовали следующие компоненты: метан (99.99 об.%, ТУ 51-841-87), оксид углерода (98 об.%, ТУ 6-02-7-101-86), воздух сжатый (ГОСТ 17433-80). Автоклав закрывали и нагревали до заданной температуры. В ходе каталитического эксперимента водный раствор с диспергированными частицами катализатора постоянно и интенсивно перемешивали механической мешалкой со скоростью 650 об/мин.

Эксперименты проводили при температуре 150°C и давлении 6.5 МПа. Время проведения эксперимента 24 ч. Температуру реакционной среды измеряли термопарой, погруженной в водно-каталитическую суспензию, и регулировали с помощью автоматического измерителя/регулятора температуры ТРМ-210 (ООО „Производственное объединение ОВЕН“, Россия).

После завершения эксперимента автоклав охлаждали до температуры 15°C при помощи водно-ледяной бани. Каждый каталитический эксперимент повторяли не менее трех раз.

Экспериментальные исследования ОКМ в газофазном режиме осуществляли в условиях непрерывной подачи реагирующих веществ в проточном реакторе (внутренний диаметр 16 мм) на стационарном слое катализатора. Для проведения эксперимента катализатор в количестве 3 г смешивали с кварцем в равном объемном соотношении и помещали в изотермическую зону реактора. Эксперименты проводили в диапазоне температур 250–450°C и давлении 6.5 МПа в присутствии исходной смеси газов, не содержащей паров воды (сухая смесь), так и с добавлением воды в исходную газовую смесь (влажная смесь). Соответствующие составы смесей приведены ниже:

– сухая смесь (65 об.% метана, 4 об.% кислорода, 16 об.% монооксида углерода и 15 об.% азота);

– влажная смесь (55 об.% метана, 4 об.% кислорода, 11 об.% монооксида углерода, 10 об.% азота и 20 об.% воды).

Подачу исходной смеси варьировали в интервале $GHSV = 1250–40000 \text{ ч}^{-1}$.

Количественный состав продуктов определяли методом газовой хроматографии с помощью комплексов Кристаллюкс-4000М (ООО „Научно-производственная фирма Мета-Хром“, Россия). Колонку насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (1 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм) использовали для анализа газообразных продуктов (кроме кислорода). Кислород определяли на насадочной колонке с неподвижной фазой цеолита NaX (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 0.18–0.25 мм). Колонку капиллярного типа, заполненную фазой Poraplot Q (25 м × 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм), использовали для обнаружения жидких продуктов (оксигенатов). Газохроматографический анализ выполняли в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C в токе аргона с расходом 50 мл/мин (газ-носитель). Количество газообразных и жидких компонентов оценивали по площадям пиков сигналов детекторов. Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Выход продуктов (жидкофазный режим) и удельную производительность образования продуктов (ρ) (газофазный режим) рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$\text{Выход} = \frac{n_{\text{продукт}}}{m_{\text{кат}}}, \text{ моль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{n_{\text{продукт}}}{m_{\text{кат}} \cdot t}, \text{ моль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}, \quad (3)$$

где $n_{\text{продукт}}$, $m_{\text{кат}}$ и t – количество продукта (моль), масса катализатора (г) и время проведения эксперимента (ч) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным EXAFS/XANES и ИК-спектрокопии адсорбированного монооксида углерода было показано, что при нанесении композита ГХХ с родием с последующим пиролизом

полимера на цеолит CBV30, предварительно обработанный ультразвуком, наблюдается одноатомное распределение изолированных катионов родия (Rh^+). Такие катализаторы проявили достаточно высокую активность в окислительном карбонилировании метана в УК [21, 30].

С целью повышения эффективности катализатора было исследовано влияние природы полимера на физико-химические и каталитические свойства родиевых катализаторов в реакции ОКМ в жидкофазных условиях [31]. Полученные образцы были исследованы методами NH_3 -ТПД и спектроскопии EXAFS. Общая кислотность образцов и содержание кислотных центров средней силы меняется в зависимости от природы полимера. Наибольшей кислотностью обладает образец, полученный на основе ПВП.

Электронные состояния моноатомного родия в образцах исследовали методом РФЭС [31]. Было показано, что независимо от структуры используемого полимера для диспергирования родия наблюдается одноатомное распределение изолированных катионов Rh^+ . На основании литературных данных [8] и проведенного моделирования EXAFS в сочетании с DFT расчетами [31], активной формой моноатомного родия является частица Rh_1O_5 , в которой изолированные атомы родия иммобилизуются на пересечении каналов цеолита, координируясь с четырьмя атомами кислорода цеолита и одной гидроксильной группой. Однако, в зависимости от природы полимера, со-

держание родия в верхнем поверхностном слое цеолита различно. В случае образца $Rh(ПВП)/CBV30$, массовое содержание родия в верхнем поверхностном слое почти в два раза меньше, чем в образцах $Rh(ГХХ)/CBV30$ и $Rh(ПЭИ)/CBV30$.

Каталитические свойства исследуемых катализаторов в жидкофазной реакции ОКМ также заметно отличаются (табл. 1).

По сравнению с традиционной пропиткой цеолита из водного раствора хлорида родия, при использовании полимеров в качестве среды для диспергирования родия выход УК увеличивается, в то время как выход метанола уменьшается. Такое изменение каталитических свойств, по всей видимости, связано с увеличением кислотности образцов, что способствует образованию УК в реакции ОКМ [21].

Однако использование ГХХ и ПЭИ позволяет повысить выход УК на 170–200 $\mu\text{моль г}_{\text{кат}}^{-1}$, тогда как использование ПВП – на 800 $\mu\text{моль г}_{\text{кат}}^{-1}$, при этом кислотность образцов увеличивается незначительно в ряду $Rh(ГХХ)/CBV30 < Rh(ПЭИ)/CBV30 < Rh(ПВП)/CBV30$. Вероятно, существенная разница в выходе УК связана не только с кислотностью, но и с пространственным расположением активных центров родия. В случае использования ПВП массовое содержание родия в верхнем поверхностном слое цеолита почти в два раза меньше, чем в случае использования ГХХ и ПЭИ. С помощью DFT расчетов в сочетании с моделированием EXAFS показано, что родий, расположенный на пересечении

Таблица 1. Влияние структуры азотсодержащего полимера, используемого для диспергирования родия на цеолите, на каталитические свойства образца $Rh/CBV30$ в реакции ОКМ. Условия: исходная газовая смесь – 63.2 об.% метана, 13.5 об.% монооксида углерода, 5.0 об.% кислорода и 18.4 об.% азота; водная суспензия с концентрацией катализатора 1 мас.%, $T = 150^\circ\text{C}$, $P = 6.5$ МПа, 24 ч

Катализатор	Конверсия, %			Выход, $\mu\text{моль г}_{\text{кат}}^{-1}$		УК/метанол, мол мол^{-1}
	кислород	монооксид углерода	метан	метанол	УК	
$Rh/CBV30$	88.5	56.9	10.3	198	780	3.9
$Rh(ГХХ)/CBV30$	88.5	55.1	5.2	140	950	7.5
$Rh(ПЭИ)/CBV30$	89.9	55.8	8.0	110	980	8.6
$Rh(ПВП)/CBV30$	88.5	52.5	4.0	160	1575	9.9

каналов цеолита, координируется с четырьмя атомами кислорода цеолита и одной гидроксильной группой [31]. Электронная структура металлоцентров, координированных на поверхности цеолита отличается, при этом родий координирован с двумя или тремя атомами кислорода поверхности цеолита, что влияет на электронное состояние родия.

Таким образом, высокий выход УК зависит не только от кислотности цеолита и моноатомного распределения родия, но и от его пространственного расположения. Повышение доли атомов родия на пересечении каналов способствует образованию УК.

Цеолиты типа ZSM-5 с одинаковым мольным отношением ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$), выпускаемые разными производителями, имеют не только разную морфологию, но и существенно отличаются силой кислотных центров, в первую очередь составом БКЦ. Это различие в свойствах цеолитов оказывает существенное влияние на их активность в синтезе оксигенатов из метана. Катализатор на основе цеолита ИК-17 содержит очень сильный кислотный центр типа иона гидроксония (H_3O^+), наличие которого позволило существенно повы-

сить выход УК, по сравнению с катализаторами на основе цеолитов, не содержащих таких центров [32].

В связи с тем, что возможный механизм ОКМ на цеолитном катализаторе связан с силой БКЦ, была установлена взаимосвязь природы исходного цеолита и выхода целевых продуктов синтеза.

Распределение кислотных центров по силе на поверхности исследуемых образцов катализаторов изучали методом ИКСДО в атмосфере аргона в диапазоне температур от 100 до 450°C. Спектры ИКСДО исходных обработанных ультразвуком (УЗО) и модифицированных родием цеолитов приведены в работе [32]. В табл. 2 представлена концентрация кислотных центров разной силы, полученная по результатам ИКСДО, исходя из того, что суммарное количество центров разных типов составляет 100%.

Серия полученных родийсодержащих катализаторов на основе цеолитов разных марок была исследована методами XANES и EXAFS, которые показали, что родий на поверхности модифицированных цеолитов представлен в виде изолированных ионов [32].

Таблица 2. Распределение кислотных центров разной силы на поверхности исследуемых образцов при 450°C, определенное методом ИКСДО

Образец	Концентрация кислотных центров разной силы, %			
	слабые	средние	сильные	сверхсильные
CBV30	31	31	38	0
CBV30(УЗО)	27	21	52	0
Rh/CBV30(УЗО)	26	19	55	0
ЦВМ	14	25	61	0
ЦВМ(УЗО)	14	26	60	0
Rh/ЦВМ(УЗО)	18	12	70	0
ИК-17	15	21	51	13
ИК-17(УЗО)	8	10	43	39
Rh/ИК-17(УЗО)	9	0	91	0

Таблица 3. Конверсия исходных реагентов, выход оксигенатов и соотношение УК/метанол в реакции ОКМ в присутствии цеолитов разных марок. Условия: исходная газовая смесь – 63.2 об.% метана, 13.5 об.% монооксида углерода, 5.0 об.% кислорода и 18.4 об.% азота; водная суспензия с концентрацией катализатора 1 мас.%, $T = 150^{\circ}\text{C}$, $P = 6.5$ МПа, 24 ч

Катализатор	Конверсия, %			Выход, мкмоль г^{-1}		УК/метанол, мол мол $^{-1}$
	кислород	монооксид углерода	метан	метанол	УК	
CBV30(УЗО)	91.5	55.0	8.5	86	157	1.8
Rh/CBV30(УЗО)	92.0	57.0	9.0	198	780	3.9
ЦВМ(УЗО)	92.5	61.5	9.0	122	148	1.2
Rh/ЦВМ(УЗО)	92.5	62.0	9.5	312	975	3.1
ИК-17(УЗО)	92.5	62.5	9.0	121	141	1.2
Rh/ИК-17(УЗО)	93.0	63.0	9.5	89	2194	24.7

Результаты экспериментов по каталитической активности исходных цеолитов, обработанных ультразвуком и цеолитов, модифицированных родием, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, все образцы проявляют достаточно высокую активность в образовании оксигенатов (метанол и УК). При этом, как выход оксигенатов, так и соотношение УК/метанол приблизительно одинаковы для исследуемых цеолитов. Модифицирование родием приводит к значительному повышению выхода оксигенатов, главным образом за счет роста выхода УК. При этом на образце Rh/ИК-17 (УЗО) выход УК увеличивается более чем на по-

рядок и существенно возрастает соотношение УК/метанол от 1.2 до 24.7. Значительное увеличение выхода УК на родийсодержащих цеолитах, по всей видимости, связано с синергизмом действия сильных БКЦ и одноатомных родиевых центров. С ростом концентрации сильных БКЦ и дисперсности родиевых центров увеличивается вероятность их близкого взаимного расположения. Предполагается, что близкое расположение сильных БКЦ и карбонила родия способствует образованию УК (рис. 2). Такое взаимодействие легко происходит при высокодисперсном распределении одноатомного родия и высокой концентрации сильных БКЦ, что в большей степени наблюдается для образца Rh/ИК-17.

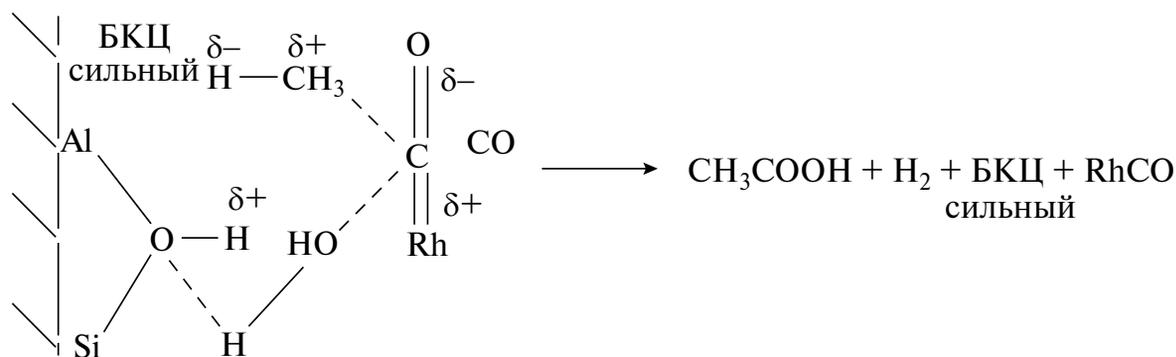


Рис. 2. Предполагаемый механизм окислительного карбонилирования метана одновременно на сильных БКЦ и атомах родия на поверхности цеолита.

Таблица 4. Кислотные свойства исходных катализаторов

Образец	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Количество десорб. аммиака, мкмоль г ⁻¹			I/II	Концентрация, мкмоль г ⁻¹		БКЦ/ЛКЦ
		I	II	всего		БКЦ	ЛКЦ	
CBV30	33	593	500	1093	1.19	180	48	3.7
CBV80	85	270	297	567	0.91	142	14	10.1
CBV300	307	97	146	243	0.66	80	5	16.0

Реакцию ОКМ в газовой фазе исследовали в присутствии катализаторов на основе цеолитов CBV30, CBV80 и CBV300, обладающих разным соотношением SiO₂/Al₂O₃ и, соответственно отличающихся концентрацией кислотных центров (табл. 4).

Как следует из табл. 4, с уменьшением SiO₂/Al₂O₃ от 307 до 33 растет концентрация средних (I) и сильных (II) кислотных центров, что приводит к повышению общей кислотности. При этом соотношение I/II также увеличивается (от 0.66 до 1.19). Следует отметить, что, по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, используемые в работе катализаторы

характеризуются разным распределением БКЦ и ЛКЦ, причем доля БКЦ значительно превышает долю ЛКЦ, которая в свою очередь увеличивается с ростом SiO₂/Al₂O₃. Так, повышение SiO₂/Al₂O₃ от 33 до 307 сопровождается увеличением соотношения БКЦ/ЛКЦ от 3.7 до 16.0.

Исследование активности катализатора окислительного карбонилирования метана проводили в широком интервале температур с использованием сухой и влажной смесей [33]. Как видно из рис. 3, повышение температуры до 350°C способствует монотонному росту удельной производительности по УК до 0.18 мкмоль г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Последующее увеличение температуры до 450°C

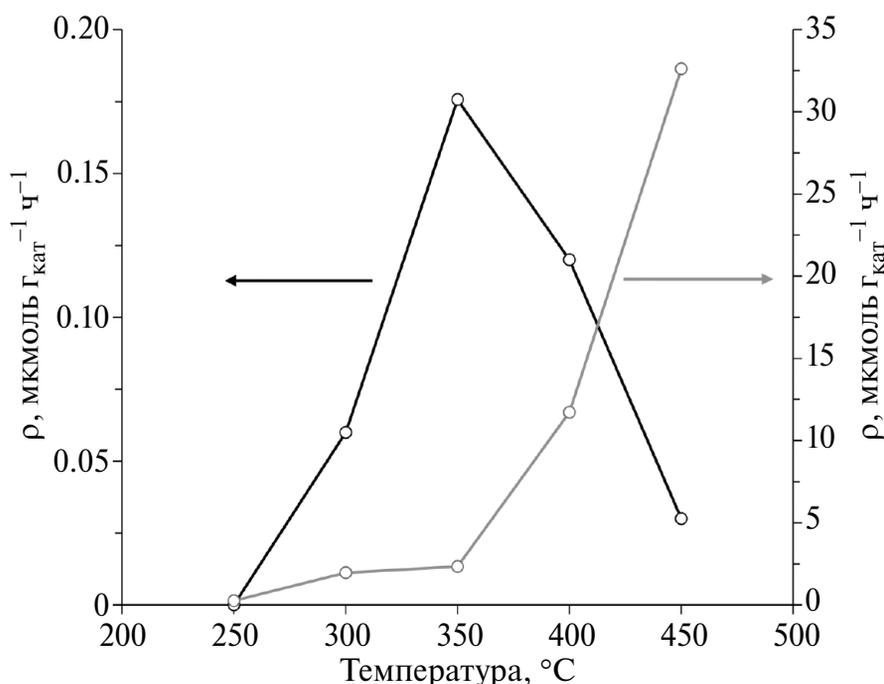


Рис. 3. Зависимость удельной производительности (ρ) образования УК от температуры в случае подачи сухой (черная линия) и влажной (серая линия) смесей. Условия: катализатор CBV30, P = 6.5 МПа, GHSV = 1250 ч⁻¹.

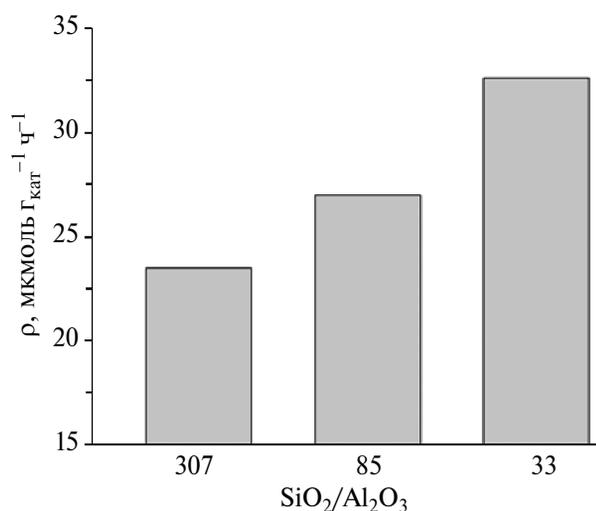


Рис. 4. Зависимость удельной производительности (ρ) по УК от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита. Условия: влажная смесь, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 6.5$ МПа и $\text{GHSV} = 1250$ ч⁻¹.

сопровождается понижением выхода целевого продукта до 0.3 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ вследствие ускорения вторичных превращений УК, приводящих к образованию полициклических ароматических соединений, являющихся предшественниками кокса [34]. Напротив, при добавлении в исходную смесь воды выход УК резко возрастает. В интервале температур $250\text{--}450^\circ\text{C}$ удельная производительность увеличивается от 0.3 до

32.6 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. Конверсия воды варьируется в диапазоне $5\text{--}10\%$. Повышение удельной производительности по УК (на 2 порядка) при подаче влажной смеси объясняется тем, что присутствие водяного пара ускоряет хемодесорбцию УК через гидролиз ацильного интермедиа-та, что согласуется с экспериментальными [6, 35] и расчетными данными [36].

Окислительное карбонилирование метана протекает практически с исчерпывающей конверсией кислорода ($90\text{--}92\%$). В связи с тем, что метан находится в большом избытке по отношению к остальным компонентам реагирующей смеси, его конверсия незначительна и не превышает 3% .

Следует отметить, что в газофазных условиях проведения процесса, так же, как и в жидкофазных [37], повышенная кислотность цеолита коррелирует с выходом УК (рис. 4). Эксперименты, проведенные на цеолитах с разным $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, продемонстрировали, что уменьшение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 307 до 33 приводит к росту скорости образования целевого продукта. Образец CBV30 демонстрирует наибольшую удельную производительность по УК (32.6 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$), по сравнению с CBV80 (27.0 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$) и CBV300 (23.5 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$). Более высокая активность CBV30 связана с высокой кислотно-

Таблица 5. Удельная производительность по оксигенатам при разных температурах. Условия: влажная смесь, $P = 6.5$ МПа и $\text{GHSV} = 1250$ ч⁻¹

Удельная производительность, мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$			
$T, ^\circ\text{C}$	метанол	ацетон	УК
CBV30			
250	7.3	0.0	0.3
300	19.1	0.0	2.0
350	24.9	0.0	2.3
400	273.2	0.3	11.7
450	138.4	0.4	32.6
Без катализатора			
450	113.3	0.0	0.0

стью образца и в первую очередь с концентрацией БКЦ, что согласуется с выводами в работе [7], где авторы утверждают о прямой связи брэнстедовской кислотности морденита с синтезом УК из метана, монооксида углерода и кислорода. БКЦ цеолита ответственны за формирование ацетильных интермедиатов, являющихся предшественниками УК. Чем выше концентрация БКЦ, тем более активно превращение метана в УК [38].

Для подтверждения этой гипотезы при 450°C был проведен эксперимент без катализатора, который показал отсутствие УК в продуктах окисления. Однако было получено 113.3 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ метанола, что указывает на то, что метанол образуется преимущественно некаталитическим окислением метана (табл. 5). Наличие УК в экспериментах с катализатором и ее отсутствие в некаталитическом опыте свидетельствует о непосредственном участии кислотных центров цеолита в окислительной конверсии метана.

На основании исследования влияния режимных параметров на протекание процесса ОКМ

в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора был найден наиболее эффективный режим, соответствующий следующим условиям: температура 450°C, давление 6.5 МПа.

Было исследовано влияние родия на каталитические свойства цеолита CBV30. Результаты представлены на рис. 5. Эксперименты проводили при 450°C и 6.5 МПа в условиях повышенных скоростей подачи смеси ($GHSV = 2500\text{--}40000 \text{ ч}^{-1}$). Повышение $GHSV$ от 2500 до 40000 ч^{-1} приводит к многократному увеличению удельной производительности по УК на обоих каталитических системах. Следует отметить, что существенная разница каталитической активности между Rh/CBV30 и CBV30 наблюдается только при $GHSV$, превышающей 10000 ч^{-1} . При 40000 ч^{-1} удельная производительность на Rh/CBV30 составляет 1198 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, на CBV30 — 798 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, что значительно превышает аналогичные показатели в ряде работ [8, 36, 39]. Кроме того, введение родия в цеолит CBV30 в количестве 0.5 мас.% приводит к значительному увеличению селективности образования УК. При 40000 ч^{-1} селективность по УК в присутствии образца Rh/CBV30 достигает 52.4%,

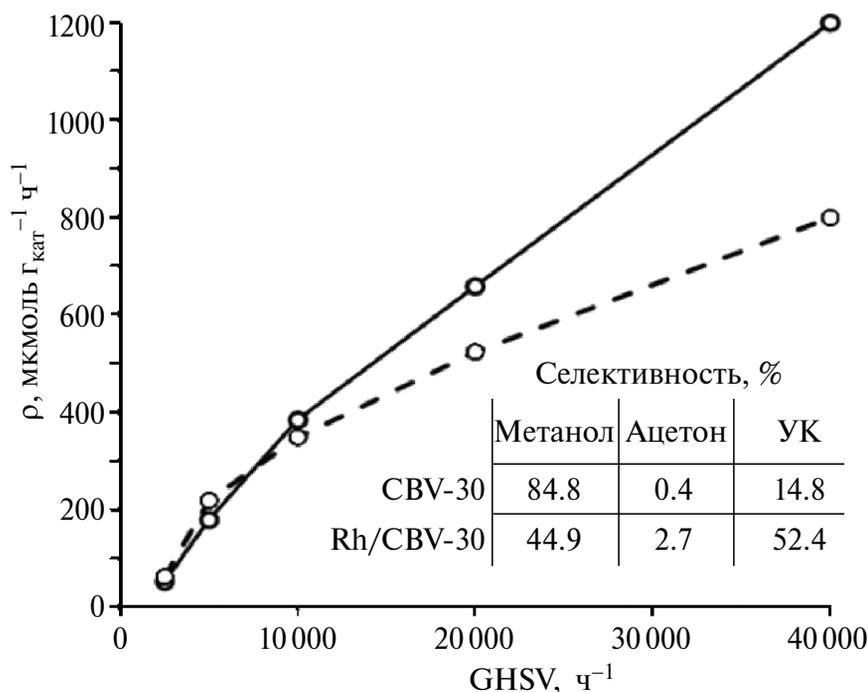


Рис. 5. Зависимость удельной производительности по УК (ρ) от $GHSV$ и селективность по оксигенатам при 40000 ч^{-1} на катализаторах CBV30 (пунктирная линия) и Rh/CBV30 (сплошная линия). Условия: влажная смесь, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 6.5 \text{ МПа}$.

в то время как на немодифицированном образце значение селективности составляет 14.8% [40].

Таким образом, для роста активности родий-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окислительного карбонилирования метана в УК необходимо, как в случае жидкофазного, так и газофазного процесса, сочетание одноатомного распределения родиевых центров и наличия сильных БКЦ, ответственных за образование метоксильных групп, что позволяет повысить выход УК. При этом ключевую роль играет близкое расположение сильных БКЦ и атомов родия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе систематизированы и обобщены наиболее важные и интересные результаты, полученные за период 2019–2024 гг., по изучению реакции ОКМ на одноатомных родиевых катализаторах на основе цеолита ZSM-5, в том числе впервые представлены результаты осуществления реакции ОКМ в газовой фазе в условиях проточного реактора.

Разработан высокоэффективный катализатор на основе цеолита типа ZSM-5 отечественного производства марки ИК-17 (ПАО „НЗХК“) окислительного карбонилирования метана в УК. Выход УК составляет 2190 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$, что соответствует мировому уровню.

С помощью методов ИКСДО и EXAFS/XANES установлено, что повышение эффективности родийсодержащих цеолитных катализаторов в реакции окислительного карбонилирования метана в УК связано с наличием сильных БКЦ цеолита, одноатомным распределением родиевых центров и локализацией атомов родия внутри „полостей“ пересечений каналов цеолита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20042).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Голубев Константин Борисович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-7324>

Батова Татьяна Игоревна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9253-8523>

Стащенко Антон Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0588-9147>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.H., 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>
- Zerella M., Mukhopadhyay S., Bell A.T.* Direct oxidation of methane to acetic acid catalyzed by Pd²⁺ and Cu²⁺ in the presence of molecular oxygen // *Chem. Comm.* 2004. № 17. P. 1948–1949. <https://doi.org/10.1039/B405549G>
- Periana R., Mironov O., Taube D.* Catalytic, oxidative condensation of CH₄ to CH₃COOH in one step via CH activation. *Science.* 2003. V. 301. № 5634. P. 814–818. <https://doi.org/10.1126/science.1086466>
- Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* Изотопные эффекты в окислительной функционализации метана в присутствии родийсодержащих гомогенных каталитических систем // *Кинетика и катализ.* 2006. Т. 47. № 1. С. 16–23. [*Chepaikin, E.G., Bezruchenko, A.P., Boiko, G.N., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* Isotope effects in the oxidative functionalization of methane in the presence of rhodium-containing homogeneous catalytic systems // *Kinet. Catal.* 2006. V. 47. № 1. P. 12–19. <https://doi.org/10.1134/S0023158406010034>]
- Kokalj A., Bonini N., Sbraccia C., de Gironcoli S., Baroni S.* Engineering the reactivity of metal catalysts: a model study of methane dehydrogenation on Rh(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 51. P. 16732–16733. <https://doi.org/10.1021/ja045169h>
- Shan J., Li M., Allard L. F., Lee S., Flytzani-Stephanopoulos M.* Mild oxidation of methane

- to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts // *Nature*. 2017. V. 551. P. 605–608. <https://doi.org/10.1038/nature24640>
7. *Narsimhan K., Michaelis V.K., Mathies G., Gunther W.R., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y.* Methane to acetic acid over Cu-exchanged zeolites: mechanistic insights from a site-specific carbonylation reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 5. P. 1825–1832. <https://doi.org/10.1021/ja5106927>
 8. *Tang Y., Li Y., Fung V., Jiang D., Huang W., Zhang S., Iwasawa Y., Sakata T., Nguyen L., Zhang X., Frenkel A.I., Tao F.* Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild conditions // *Nat Comm.* 2018. V. 9. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03235-7>
 9. *Moteki T., Tominaga N., Ogura M.* CO-assisted direct methane conversion into C₁ and C₂ oxygenates over ZSM-5 supported transition and platinum group metal catalysts using oxygen as an oxidant // *Chem. Cat. Chem.* 2020. V. 12. № 11. P. 2957–2961. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000168>
 10. *Moteki T., Tominaga N., Ogura M.* Mechanism investigation and product selectivity control on CO-assisted direct conversion of methane into C₁ and C₂ oxygenates catalyzed by zeolite-supported Rh // *Appl. Catal. B: Env.* 2022. V. 300. 120742. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120742>
 11. *Oda A., Horie M., Murata N., Sawabe K., Satsuma A.* Highly efficient CO-assisted conversion of methane to acetic acid over Rh-encapsulated MFI zeolite prepared using RhCl₃ molten salt // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. № 18. P. 5488–5494. <https://doi.org/10.1039/d2cy01471h>
 12. *Wang C.-W., Sun Y., Wang L.-J., Feng W.-H., Miao Y.-T., Yu M.-M., Wang Y.-X., Gao X.-D., Zhao Q., Ding Z., Feng Z., Yu S.-M., Yang J., Hu Y., Wu J.-F.* Oxidative carbonylation of methane to acetic acid on an Fe-modified ZSM-5 zeolite // *Appl. Catal. B: Env.* 2023. V. 329. 122549. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122549>
 13. *Wang S., Guo S., Luo Y., Qin Z., Chen Y., Dong M., Li J., Fan W., Wang J.* Direct synthesis of acetic acid from carbon dioxide and methane over Cu-modulated BEA, MFI, MOR and TON zeolites: a density functional theory study // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 23. P. 6613–6626. <https://doi.org/10.1039/c9cy01803d>
 14. *Samantaray M.K., D'Elia V., Pump E., Falivene L., Harb M., Chikh S.O., Cavallo L., Basset J.-M.* The comparison between single atom catalysis and surface organometallic catalysis // *Chem. Rev.* 2019. V. 120. № 2. P. 734–813. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00238>
 15. *Kumar P., Al-Attas T.A., Hu J., Kibria M.G.* Single atom catalysts for selective methane oxidation to oxygenates // *ACS Nano*. 2022. V. 16. № 6. P. 8557–8618. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02464>
 16. *Bunring R.J., Thompson J., Hu P.* The mechanism and ligand effects of single atom rhodium supported on ZSM-5 for the selective oxidation of methane to methanol // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 11686–11694. <https://doi.org/10.1039/D0CP01284J>
 17. *Wu L., Fan., Wang X., Lin H., Tao J., Liu Y., Deng J., Jing L., Dai H.* Methane oxidation over the zeolites-based catalysts // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 3. 604. <https://doi.org/10.3390/catal13030604>
 18. *Kwon Y., Kim T.Y., Kwon G., Yi J., Lee H.* Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 48. P. 17694–17699. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010>
 19. *Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М.* „Одноатомные“ катализаторы в химии метана // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. № 5. RCR5079. <https://doi.org/10.57634/RCR5079> [*Kolesnichenko N.V., Ezhova., Snatenkova Yu.M.* Single-atom catalysts in methane chemistry // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92 № 5. RCR5079. <https://doi.org/10.57634/RCR5079>]
 20. *Batova T.I., Stashenko A.N., Obukhova T.K., Snatenkova Yu.M., Khramov E.V., Sadovnikov A.A., Golubev K.B., Kolesnichenko N.V.* Oxidative carbonylation of methane into acetic acid: Effect of metal (Zn, Cu, La, and Mg) doping on Rh/ZSM-5 activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2024. V. 366. 112953. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112953>
 21. *Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M., Batova T.I., Yashina O.V., Golubev K.B.* Oxidative carbonylation of methane to acetic acid over micro-mesoporous rhodium-modified zeolites // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 330. 111581. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111581>
 22. *Ravel B., Newville M.* ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron. Rad.* 2005. V. 12. P. 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>

23. *Neville M.* ATHENA, ARTEMIS, HERAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Rad.* 2001. V. 8. 322–324.
24. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
25. *Garrity K.F., Bennett J.W., Rabe K.M., Vanderbilt D.* Pseudopotentials for highthroughput DFT calculations // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 81. P. 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>
26. *Giannozzi P., Barone A., Bonfanti P., Bruneau C., Car R., Carnimeo I., Cavazzoni C., de Gironcoli S., Delugas P., Ruffino F.F., Ferretti A., Marzari N., Timrov I., Urru A., Baroni S.* QUANTUM ESPRESSO toward the exascale // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 15. 154105. <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
27. *Pasquarello A., Laasonen K., Car R., Lee C., Vanderbilt D.* Ab initio molecular dynamics for *d*-electron systems: Liquid copper at 1500 K // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 1982–1985. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1982>
28. *Laasonen K., Pasquarello A., Car R., Lee C., Vanderbilt D.* Car–Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 10142–10153. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.10142>
29. *Methfessel M., Paxton A.T.* High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. P. 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
30. *Шилина М.И., Обухова Т.К., Батова Т.И., Колесниченко Н.В.* Влияние хитозана на электронное состояние и распределение родия на поверхности цеолитного катализатора по данным ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 7. С. 944–951. <https://doi.org/10.31857/S0044453723070269>
[*Shilina M.I., Obukhova T.K., Batova T.I., Kolesnichenko N.V.* Effect of chitosan on the electronic state and distribution of rhodium on the zeolite catalyst surface according to data on IR spectroscopy of adsorbed carbon monoxide // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2023. V. 97. № 7. P. 1387–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036024423070269>]
31. *Kolesnichenko N.V., Batova T.I., Stashenko A.N., Obukhova T.K., Khratov E.V., Sadovnikov A.A., Zavelev D.E.* The role of the spatial arrangement of single rhodium sites on ZSM-5 in the oxidative methane carbonylation to acetic acid // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 344. 112239. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112239>
32. *Колесниченко Н.В., Сташенко А.Н., Батова Т.И., Яшина О.В., Колесникова Е.Е., Голубев К.Б.* Окислительное карбонилирование метана в уксусную кислоту на модифицированных родием промышленных цеолитах ZSM-5 // *Наногетер. катализ.* 2023. Т. 8. № 1. С. 18–25. <https://doi.org/10.56304/S2414215823010021>
[*Kolesnichenko N.V., Stashenko A.N., Batova T.I., Yashina O.V., Kolesnikova E.E., Golubev K.B.* Oxidative carbonylation of methane to acetic acid over commercial rhodium-modified ZSM-5 zeolites // *Petrol. Chemistry*]. 2023. V. 63. № 6. P. 648–654. <https://doi.org/10.1134/S0965544123060075>]
33. *Golubev K.B., Yashina O.V., Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V.* // *Mend. Comm.* 2021. V. 31. P. 712–714. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.040>
34. *Wen F., Zhang J., Chen Z., Zhou Z., Liu H., Zhu W., Liu Z.* Coupling conversion of methane with carbon monoxide via carbonylation over Zn/HZSM-5 catalysts // *Cat. Sci. Tech.* 2021. V. 11. № 4. P. 1358–1364. <https://doi.org/10.1039/D0CY01983F>
35. *Vanelderen P., Snyder B.E.R., Tsai M.-L., Hadt R.G., Vancauwenbergh J., Coussens O., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I.* Spectroscopic definition of the copper active sites in mordenite: selective methane oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 19. P. 6383–6392. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02817>
36. *Montejo-Valencia B.D., Pagan-Torres Y.J., Martinez-Inesta M.M., Curet-Arana M.C.* Density functional theory (DFT) study to unravel the catalytic properties of M-exchanged MFI, (M = Be, Co, Cu, Mg, Mn, Zn) for the conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 10. P. 6719–6728. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00844>
37. *Голубев К.Б., Яшина О.В., Батова Т.И., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н.* Прямое низкотемпературное окислительное превращение метана в уксусную кислоту на модифицированных родием цеолитах // *Наногетер. катализ.* 2021. Т. 6. № 1. С. 17–23. <https://doi.org/10.1134/S2414215821010020>
[*Golubev K.B., Yashina O.V., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N.* Direct low-temperature oxidative conversion of methane to acetic acid on rhodium-modified zeolites // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. № 6. P. 663–669. <https://doi.org/10.1134/S0965544121040058>]

38. *Rahman A.K.M.L., Kumashiro M., Ishihara T.* Direct synthesis of formic acid by partial oxidation of methane on H-ZSM-5 solid acid catalyst // *Catal. Comm.* 2011. V. 12. № 13. P. 1198–1200.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.001>
39. *Sun M., Abou-Hamad E., Rossini A.J., Zhang J., Lesage A., Zhu H., Pelletier J., Emsley L., Caps V., Basset J.-M.* Methane reacts with heteropolyacids chemisorbed on silica to produce acetic acid under soft conditions // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 2. P. 804–810.
<https://doi.org/10.1021/ja309966j>
40. *Голубев К.Б., Колесниченко Н.В., Обухова Т.К., Ежова Н.Н., Яшина О.В.* Способ получения уксусной кислоты (варианты) // Патент РФ № 2757738 С1. Заявлен 12.03.2021. Опубл. 21.10.2021. Бюл. № 30 [*Golubev K.B., Kolesnichenko N.V., Obukhova T.K., Ezhova N.N., Yashina O.V.* Method for producing acetic acid (options) // Patent RF № 2757738 C1 Field 12.03.2021. Issued on 21.10.2021. Bull. № 30]

УДК 543.51+662.75

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В МОТОРНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© 2024 г. Н. Ю. Половков¹, Н. В. Давидовский¹, С. Л. Зенина²,
М. У. Султанова¹, Р. С. Борисов^{1, 3, *}

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

²АО ГНЦ „Центр Келдыша“, Москва, 125438 Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 19 августа 2024 г.

После доработки 17 сентября 2024 г.

Принята к публикации 11 ноября 2024 г.

Разработана методика количественного определения антиокислительных присадок 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенола, 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенола и 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-(N,N-диметиламинометил)фенола в топливах для реактивных двигателей, дизельных топливах и автомобильных бензинах с использованием сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии с ионизацией электронами. Предложенный подход не требует предварительной пробоподготовки и анализируемое моторное топливо после добавки внутреннего стандарта может непосредственно дозироваться в газовый хроматограф с масс-селективным детектором, в качестве которого в работе использовался прибор отечественного производства. Применение мониторинга характеристичных ионов позволило обеспечить пределы детектирования аналитов до 0.4 мг/кг (0.00004 мас.%), а диапазон концентраций для количественного анализа находится в пределах от 0.5 до 250 мг/кг (от 0.00005 до 0.250 мас.%). Валидация разработанной методики позволила определить внутрисерийные и межсерийные коэффициенты вариации, которые не превышали 5 и 6% соответственно, а также точность, которая во всех случаях находилась в диапазоне от 87% до 113%. Методика апробирована на различных промышленно выпускаемых топливах.

Ключевые слова: моторные топлива, бензин, дизельное топливо, реактивное топливо, антиокислительные присадки, газовая хромато-масс-спектрометрия, Агидол

DOI: 10.31857/S0028242124040073, **EDN:** MVLNUX

Окислительная стабильность моторных топлив имеет важное значение при их хранении, транспортировании и применении [1–3]. В результате окисления углеводородов и остаточных гетероатомных соединений происходит образование полярных веществ, что может приводить к появлению нерастворимых отложений в емкостях для хранения и в двигательных установках [4]. В случае углеводородов вероятность их участия в таких окислительных процессах напрямую зависит от строения, приобретая максимальные свои значения для не-

предельных соединений [5]. Поэтому если компоненты прямогонных моторных топлив наименее склонны к окислению, то продукты таких вторичных процессов переработки нефти как различные разновидности крекинга и риформинга обладают гораздо меньшей окислительной стабильностью [6]. Значительное влияние на окислительную стабильность оказывают и добавки биотоплив [7].

Для замедления или предотвращения окисления моторных топлив в процессах хранения,

транспортирования и применения используют различные антиокислительные присадки [8]. Одним из наиболее распространенных классов таких присадок являются способные прерывать радикально-цепные процессы фенолы: 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенол (Агидол-0), 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенол (Агидол-1) и др. [9]. Также в России широко применяется антиокислительная присадка Агидол-12, представляющая собой продукт, получаемый растворением кубовых остатков производства Агидола-1. Еще одним используемым соединением является 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-диметиламинометилфенол (Агидол-3, основание Манниха), обладающий синергизмом действия с другими топливными присадками [10]. Рекомендуемое содержание антиокислительных присадок в моторных топливах в зависимости от их вида обычно составляет от 30 до 250 мг/кг.

Количество антиокислительных присадок, вводимых в горюче-смазочные материалы (ГСМ), определяется в большинстве случаев расчетным путем. При этом проверки однородности распределения присадок по объему партии обычно не проводят, что создает возможность поставки продукции, не соответствующей требованиям качества. Также содержание присадок может изменяться при хранении и транспортировании моторных топлив [11]. Поэтому определение наличия и содержания этих соединений имеет важное значение при контроле качества ГСМ.

Для решения этой задачи разработан большой набор разнообразных методик, включая использование импульсной вольтамперометрии [12], инфракрасной спектроскопии [13], высокоэффективной жидкостной хроматографии с электрохимическим [14] или фотометрическим [15] детекторами. Недостатки перечисленных методов – либо малая селективность и высокие пределы обнаружения, либо необходимость использования трудоемких способов пробоподготовки.

Гораздо более селективны и чувствительны являются методы на основе сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии с ионизацией электронами (ГХ-МС) [16]. Использование простейших приборов с одинарным квадрупольным масс-анализатором, функционирующим в режиме мониторинга характеристических ионов, позволяет легко достигать пределов обнаружения менее 1 мг/кг без какого-либо концентрирования или

сложных процедур пробоподготовки [17]. Применение более сложных подходов на основе наблюдения выбранных реакций и масс-спектрометрии высокого разрешения дают возможность детектирования этих соединений с еще более низкими пределами обнаружения и высокой селективностью [18], что, однако, сопровождается значительным увеличением стоимости необходимого для этого оборудования.

С нашей точки зрения оптимальным решением для детектирования антиокислительных присадок на основе замещенных фенолом является использование классических ГХ-МС-систем с одним квадруполем, которые в настоящее время серийно производятся в России. При этом ни одна из опубликованных в открытой печати методик количественного анализа не включает в себя весь набор применяемых в России соединений такого рода. Еще одним недостатком существующих методов является отсутствие критерия соотношения интенсивностей определяемых ионов в регистрируемом масс-спектре, который позволяет повысить селективность анализа и свести к минимуму вероятность ложноположительной идентификации соединений. Наша работа посвящена созданию и валидации методики количественного определения перечисленных соединений, лишенной указанных недостатков и реализуемой на отечественном оборудовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ряд антиокислительных присадок производства АО „Стерлитамакский нефтехимический завод“ (Россия): 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенол (Агидол-0); 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенол (Агидол-1) марки „А“ (содержание основного вещества не менее 99.7%); 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(диметиламинометил)фенол (Агидол-3) марки „Высший сорт“ (содержание основного вещества не менее 97%); смесь алкилфенолов, выпускаемых под маркой Агидол-12. В качестве внутреннего стандарта для проведения количественного анализа был использован диметилфенилкарбинол (ДМФК) с чистотой 99.7% производства ООО „ХромЛаб“ (Россия). При приготовлении калибровочных растворов антиокислительных присадок использован ацетон марки „х. ч.“ производства ООО „Химмед“ (Россия). Для апробации методики использовали коммерчески доступные образцы моторных топлив, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Образцы моторных топлив, использованные для апробации методики

Шифр образца	Образцы моторных топлив		
	марка	нормативный документ	производитель
Топлива для реактивных двигателей			
ТРД-1	ТС-1	ГОСТ 10227-86	АО „ННК-Хабаровский ПНЗ“
ТРД-2	ТС-1	ГОСТ 10227-86	АО „ТАНЕКО“
ТРД-3	ТС-1	ГОСТ 10227-86	ООО „КИНЕФ“
ТРД-4	ТС-1	ГОСТ 10227-86	ООО „ЛУКОЙЛ“-„Нижегороднефтеоргсинтез“
ТРД-5	РТ	ГОСТ 10227-86	ПАО „Орскнефтеоргсинтез“
ТРД-6	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“
ТРД-7	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „ННПЗ“
ТРД-8	РТ	ГОСТ 10227-86	ПАО „Орскнефтеоргсинтез“
ТРД-9	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „ТАНЕКО“
ТРД-10	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „ННК-Хабаровский НПЗ“
ТРД-11	РТ	ГОСТ 10227-86	ПАО АНК „Башнефть“ „Башнефть- Новойл“
ТРД-12	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“
ТРД-13	РТ	ГОСТ 10227-86	ООО „ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез“
ТРД-14	ТС-1	ГОСТ 10227-86	АО „АНХК“
Дизельное топливо			
ДТ-1	ДТ-А-К4	ГОСТ 32511-2013	АО „ТАНЕКО“
ДТ-2	ДТ-А-К4 оп	–	ИНХС РАН (опытный образец)
Автомобильный бензин			
АБ-1	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „РНПК“ – Роснефть
АБ-2	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „Башнефть-УНПЗ“
АБ-3	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	ПАО „Саратовский НПЗ“ – Роснефть
АБ-4	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	ПАО „Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез“
АБ-5	Регуляр -92-К5 АИ-92-К5	ГОСТ Р 51105-2021	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“
АБ-6	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	ПАО „Саратовский НПЗ“-Роснефть
АБ-7	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „ННК-Хабаровский НПЗ“
АБ-8	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „Куйбышевский НПЗ“ – Роснефть
АБ-9	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“

Анализ ГХ-МС проводили с использованием хроматографа Кристалл 5000 с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ЗАО СКБ „Хроматэк“, Россия). Для хроматографического разделения компонентов использовали капиллярную колонку Agilent HP5-MS (США) длиной 15 м, диаметр капилляра 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм; режим работы хроматографа: начальная температура 50°C, затем изотерма в течение 4 мин, после чего нагрев до 310°C со скоростью 17°C/мин, газ-носитель – гелий, режим поддержания постоянного потока гелия со скоростью 1.5 мл/мин, температура инжектора 300°C, линии соединения с детектором 300°C. Пробу вводили в количестве 0.5 мкл в режиме деления потока 1 : 5. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура источника ионов 230°C, режим детектирования характеристичных ионов (табл. 2): время регистрации каждого иона 100 мс, ширина окна 0.5 Да.

Исходные растворы для приготовления калибровочных смесей определяемых соединений и ДМФК готовили путем растворения рассчитанного количества стандартов в ацетоне с получением растворов с концентрацией 10 мг/г. Рабочий раствор готовили путем смешивания исходных растворов для приготовления калибровочных смесей Агидола-0, Агидола-1 и Агидола-3 (по 3 г каждого раствора) с последующим добавлением 6 г ацетона и гомогенизацией на вихревой мешалке в течение 20 с.

Концентрация аналитов в рабочем растворе составляла 2 мг/г. Методом последовательного 2.5-кратного разбавления рабочего раствора готовили семь стандартных растворов. Растворы для приготовления двух уровней контролей качества высокой и низкой концентрации готовили путем разбавления рабочего раствора в 5 раз и 50 раз. Калибровочные растворы для построения градуировки, а также образцы контроля качества готовили путем смешивания 100 мг стандартного раствора с 900 мг бланковой матрицы, в качестве которой был использован образец авиационного топлива высокой степени очистки, не содержащий антиокислительных присадок. В результате получали семь калибровочных растворов, охватывающих диапазон концентраций от 0.81 до 200 мг/кг и два раствора контроля качества с высокой и низкой концентрацией определяемых соединений с концентрациями 50 и 5 мг/кг соответственно. Раствор внутреннего

стандарта готовили пятикратным разбавлением исходного раствора внутреннего стандарта.

Для проведения анализа к 1 г исследуемого топлива бланкового образца, калибровочного раствора или раствора для контроля качества добавляли 20 мг раствора внутреннего стандарта, после чего полученную смесь гомогенизировали с помощью вихревой мешалки в течение 20 с. В систему анализа ГХ-МС вводили 0.5 мкл раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий проведения анализа

Одним из основных вопросов при разработке способов количественного определения аналитов с использованием масс-спектрометрических детекторов является выбор способа сканирования. Так как в нашей работе был использован масс-спектрометр, оснащенный одинарным квадрупольным масс-анализатором, в качестве таких способов возможно применение сканирования по полному ионному току или мониторинга выбранных характеристичных ионов. Первый из вариантов обеспечивает бóльшую информативность и селективность за счет охвата широкого набора ионов, а второй — меньшие пределы детектирования в результате селективного пропускания целевых ионов. Поскольку одной из целей разработки методики являлось отслеживание изменения содержания антиокислительных присадок в ходе хранения топлив, важным ее параметром являлась возможность достижения низких пределов детектирования и определения аналитов. Поэтому в качестве метода сканирования нами был выбран режим мониторинга выбранных ионов (МВИ).

Использование МВИ подразумевает, что идентификация соединения достигается за счет совпадения времени выхода и детектирования одного или нескольких характеристичных ионов. Несмотря на то что одновременный мониторинг нескольких ионов снижает чувствительность методики, этот подход позволяет заметно уменьшить вероятность ложноположительных результатов. Поэтому в работе использовали подтверждение по дополнительному иону, а также отслеживали соотношение их интенсивностей.

При выборе внутреннего стандарта опирались на доступность используемого соединения и ве-

роятность его наличия в анализируемых топливах. Безусловно, наилучшим для проведения количественного анализа является использование изотопно-меченных аналогов самих аналитов, обеспечивающих получение наиболее воспроизводимых и точных результатов. Однако доступность таких соединений, к сожалению, невелика, поэтому в это роли был использован диметилэфир фталевой кислоты.

В качестве основных ионов, используемых как для детектирования, так и для количественного определения аналитов, были выбраны ионы, пики которых имеют максимальную интенсивность в масс-спектрах ионизации электронами (ИЭ) целевых соединений. В случае Агидола-0 и Агидола-1 образование этих ионов было связано с элиминированием метильной группы из *трет*-бутильного заместителя, а в случае Агидола-3 – иона, формирующегося в результате разрыва связи между атомом азота и бензильным положением ароматического кольца. Для подтверждения правильности идентификации использовали молекулярные ионы аналитов. Для внутреннего стандарта использовали ион-продукт элиминирования метокси-группы из молекулярного иона и сам молекулярный ион соответственно. Характеристичные соотношения интенсивностей ионов приведены в табл. 2. Следует отметить, что, несмотря на высокую воспроизводимость масс-спектров ИЭ, различия в конструкциях источников ионов и параметрах масс-анализаторов требуют определения этих величин для каждого из используемых приборов.

Валидация методики измерений

Для проверки разработанного способа анализа были определены следующие параметры методики: линейность, предел обнаружения, точность, прецизионность, среднеквадратичное отклонение полученных значений концентраций приса-

док в образцах контроля качества, внутрисерийные и межсерийные коэффициенты вариации, доверительный интервал определяемых концентраций, эффект переноса, а также была оценена стабильность всех рассмотренных соединений, в том числе внутреннего стандарта, в матрице и проверена возможность выполнения повторного анализа большого набора проб. Интеграция во всех случаях выполнена в автоматическом режиме без ручной коррекции. Тесты на матричные эффекты, эффективность экстракции и линейность разбавления не были проведены ввиду их неприменимости к предложенной методике.

Диапазон линейности методики был определен для Агидола-0, Агидола-1 и Агидола-3 с использованием калибровочных растворов, приготовленных на основе бланковой матрицы, не содержащей определяемых аналитов. В качестве такой матрицы был задействован образец дизельного топлива высокой степени очистки, предварительно проверенный на отсутствие определяемых соединений, и внутреннего стандарта. Коэффициент детерминации (R^2) для всех определяемых соединений находился в диапазоне от 0.9993 до 0.9999 (табл. 3).

При определении предела обнаружения калибровочный раствор с наименьшей концентрацией аналитов, являющийся пределом количественного определения, был разбавлен в два раза с получением концентрации 0.41 мг/кг для каждого из соединений и введен в ГХ-МС систему. Для сигналов аналитов на полученной хроматограмме по характеристичному иону было рассчитано соотношение сигнал/шум, которое во всех случаях было более 10, что соответствует критериям приемлемости. Таким образом, предел обнаружения (ПО) Агидола-0, Агидола-1, Агидола-3 в предложенной методике составил 0.4 мг/кг.

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

Название	Основной ион, m/z	Относительная интенсивность, %	Подтверждающий ион, m/z	Относительная интенсивность, %
Агидол-0	191	100	206	23
Агидол-1	205	100	220	18
Агидол-3	219	100	263	28
ДМФК	163	100	194	6

Точность количественного анализа определяли как отклонение полученного результата от реальной концентрации, выраженное в процентах. В случае калибровочных растворов точность определялась после обратного расчета концентраций в стандартных растворах. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения диапазона линейности и точности количественного определения

Номер серии	Аналит	Добавлено, мг/кг								
		1.03	2.56	6.40	16.00	40.00	100.00	250.00	5.00	50.00
		Найдено, мг/кг								
Серия 1	Агидол-0	1.15	2.73	6.11	16.14	40.24	104.93	246.04	5.50	56.36
	Агидол-1	0.98	2.50	6.05	15.48	40.93	105.54	253.53	5.08	56.91
	Агидол-3	1.24	2.29	5.73	14.24	38.69	113.56	247.08	4.64	57.74
Серия 2	Агидол-0	0.99	2.49	5.76	17.19	46.78	102.29	254.75	5.41	54.51
	Агидол-1	0.89	2.25	6.95	17.20	34.89	109.55	284.29	5.39	53.73
	Агидол-3	1.01	2.20	5.76	15.96	36.39	112.41	273.83	4.94	56.69
Серия 3	Агидол-0	0.99	2.41	4.80	16.55	43.09	103.40	257.66	5.46	54.50
	Агидол-1	0.86	2.46	6.38	16.23	43.76	103.43	257.60	5.20	53.19
	Агидол-3	1.09	2.63	6.15	15.34	42.79	105.39	273.71	4.91	51.39
Коэффициент детерминации калибровочной прямой, R ²										
Серия 1	Агидол-0	0.9994								
	Агидол-1	0.9998								
	Агидол-3	0.9994								
Серия 2	Агидол-0	0.9998								
	Агидол-1	0.9999								
	Агидол-3	0.9999								
Серия 3	Агидол-0	0.9993								
	Агидол-1	0.9999								
	Агидол-3	0.9993								
Правильность, %										
Серия 1	Агидол-0	112	106	96	101	101	105	98	110	113
	Агидол-1	95	98	95	97	102	106	101	101	114
	Агидол-3	121	89	89	89	97	114	99	93	115
Серия 2	Агидол-0	96	97	90	107	117	102	102	108	109
	Агидол-1	87	88	109	107	87	110	114	108	107
	Агидол-3	99	86	90	100	91	112	110	99	113
Серия 3	Агидол-0	97	94	75	103	108	103	103	109	109
	Агидол-1	85	96	100	101	109	103	103	104	106
	Агидол-3	107	102	96	96	107	105	109	98	103

Под прецизионностью методики понимают степень близости друг к другу результатов измерений, а вычисляется она как среднеквадратичное отклонение (СКО) в серии из нескольких результатов для проб с одинаковыми концентрациями. В нашем случае внутри каждой серии СКО было оценено для образцов контроля качества с низкой и высокой концентрациями, которые вводили в систему дважды; СКО между сериями определяли для шести образцов контроля качества с низкой и высокой концентрациями. Результаты определения прецизионности приведены в табл. 4. Следует отметить, что прецизионность не всегда является удобным критерием для оценки аналитической методики, поскольку получаемое значение СКО является относительной величиной. Поэтому нами были рассчитаны коэффициенты вариации (CV) внутри одной серии и между сериями по следующей по формуле:

$$CV(\%) = \left(\frac{\text{СКО}}{\text{Среднее значение}} \right) \times 100\%. \quad (1)$$

Полученные величины также приведены в табл. 4.

Стабильность аналитов K_{ca} , а также внутреннего стандарта в матрице определяли по формуле:

$$K_{ca} = \frac{S_{\text{пика}}(\text{свежего раствора}) - S_{\text{пика}}(\text{раствора после хранения})}{S_{\text{пика}}(\text{свежего раствора})}, \quad (2)$$

где $S_{\text{пика}}$ – площадь хроматографического пика определяемого соединения на хроматограмме по характеристичному иону.

Стабильность проверяли с использованием растворов контроля качества высокой (ВК) и низкой концентрации (НК). Первый раз анализ образцов проводили непосредственно после приготовления, затем образцы в течение 12 дней хранили при комнатной температуре в герметично закрытом сосуде, после чего их анализировали повторно. Площадь пика усредняли для серии из трех последовательных анализов. Снижением

Таблица 4. Результаты определения прецизионности методики

Номер серии и аналит		Найдено при добавлении 5 мг/кг аналита, мг/кг		CV внутри серии, %	Найдено при добавлении 50 мг/кг аналита, мг/кг		CV внутри серии, %
Серия 1	Агидол-0	5.50	5.20	4.93	56.36	56.30	5.50
	Агидол-1	5.08	5.21	2.46	56.91	56.29	5.08
	Агидол-3	4.64	4.70	1.25	57.74	59.58	4.64
Серия 2	Агидол-0	5.41	5.18	3.93	54.51	55.40	5.41
	Агидол-1	5.39	5.78	5.99	53.73	54.63	5.39
	Агидол-3	4.94	5.13	3.46	56.69	57.91	4.94
Серия 3	Агидол-0	5.46	5.16	5.11	54.50	54.30	5.46
	Агидол-1	5.20	5.21	0.23	53.19	51.39	5.20
	Агидол-3	4.91	5.10	3.18	51.39	53.19	4.91
СКО	Агидол-0	0.15			0.93		
	Агидол-1	0.25			2.04		
	Агидол-3	0.20			3.13		
CV, %	Агидол-0	2.96			1.69		
	Агидол-1	4.66			3.76		
	Агидол-3	4.1			5.58		

чувствительности прибора за счет его загрязнения пренебрегали в связи с относительно небольшим числом введенных в него за этот период проб. Оценка стабильности показала, что в течение не менее 12 дней результаты анализа целевых соединений не претерпевают значительных изменений (табл. 5).

Кроме стабильности также была проверена возможность повторного анализа всей аналитической серии. Этот параметр необходим в случае возникновения сбоев при анализе серии образцов. Было показано, что последовательность может быть проанализирована повторно без заметных отклонений в получаемых результатах и аналитических характеристиках в течение не менее 48 ч (табл. 6).

Как известно автоматическая система пробоотбора в процессе выполнения аналитической последовательности, может контаминировать (загрязнить) пробы определяемыми аналитами из других исследуемых образцов. Для оценки этого фактора в систему ГХ-МС был трижды введен раствор с максимальной концентрацией определяемых аналитов 200 мг/кг, затем бланковый образец и после этого калибровочный образец с минимальной определяемой концентрацией, составляющей 0.8 мг/кг для всех аналитов. Степень контаминации (K_c , %) определяли по формуле 3:

$$K_c = \frac{S_{\text{пика}}(\text{холостая проба})}{S_{\text{пика}}(\text{LLOQ})} \quad (3)$$

В результате было установлено, что кросс-перенос не вносит значимых погрешностей в разработанную методику. Степень контаминации (K_c , %) не превышала 0.3% ни для одного из рассмотренных аналитов и внутреннего стандарта.

Доверительные границы погрешности оценки измерения содержания антиокислительных присадок в моторных топливах, включая не исключенную систематическую погрешность приготовления калибровочных растворов, стабильности аналитов и степени контаминации, при доверительной вероятности $P = 0.95$, рассчитанные согласно ГОСТ Р 8.736-2011, не превышают:

для Агидола-0 – $\pm 9.4\%$;

для Агидола-1 – $\pm 12.8\%$;

для Агидола-3 – $\pm 15.5\%$.

Количественное определение присадки Агидол-12

Как уже отмечалось, Агидол-12 представляет собой продукт, получаемый растворением кубовых остатков, образующихся при произ-

Таблица 5. Результаты оценки стабильности аналитов

Проба	Агидол-0, свежеприготовленный раствор			Агидол-0, после хранения			Стабильность, %
	проба 1, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	проба 2, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	$S_{\text{средняя}}$, усл.ед.	проба 1, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	проба 2, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	$S_{\text{средняя}}$, усл.ед.	
НК	697810	700900	699355	705131	651478	678304	3.01
ВК	5961955	5895741	5928848	5782560	5956283	5869421	1.00
	Агидол-1, свежеприготовленный раствор			Агидол-1, после хранения			
НК	664121	683831	673976	651730	631885	641807	4.77
ВК	6135212	5972360	6053786	5835947	5770074	5803010	4.14
	Агидол-3, свежеприготовленный раствор			Агидол-3, после хранения			
НК	274021	271832	272926,5	266171	265797	265984	2.54
ВК	4762989	4646734	4704861	4451133	4518458	4484795	4.68

Таблица 6. Результаты повторного анализа серий проб

Номер серии	Аналит	Добавлено, мг/кг								
		1.03	2.56	6.40	16.00	40.00	100.00	250.00	5.00	50.00
		Найдено, мг/кг								
Серия 1	Агидол-0	1.15	2.73	6.11	16.14	40.24	104.93	246.04	5.50	57.74
	Агидол-1	0.98	2.50	6.05	15.48	40.93	105.54	253.53	5.08	56.91
	Агидол-3	1.24	2.29	5.73	14.24	38.69	113.56	247.08	4.64	57.74
Серия 1 через 48 часов	Агидол-0	1.15	2.53	6.44	16.89	42.38	107.74	254.75	5.30	60.74
	Агидол-1	1.10	2.28	6.29	16.38	42.79	110.10	254.76	5.23	59.64
	Агидол-3	1.01	2.58	5.55	14.46	40.31	106.91	262.83	4.56	59.03
Коэффициент детерминации калибровочной прямой, R ²										
Серия-1	Агидол-0	0.9994								
	Агидол-1	0.9998								
	Агидол-3	0.9994								
Серия-2	Агидол-0	0.9998								
	Агидол-1	0.9999								
	Агидол-3	0.9990								
Правильность, %										
Серия-1	Агидол-0	113	106	96	101	101	105	98	110	115
	Агидол-1	95	98	95	97	102	105	101	101	113
	Агидол-3	120	89	89	89	97	113	98	92	115
Серия-2	Агидол-0	112	99	101	105	106	107	101	105	121
	Агидол-1	107	89	98	102	107	110	101	104	119
	Агидол-3	99	101	87	90	101	106	105	91	118

водстве Агидола-1. ГХ-МС-анализ присадки Агидол-12 производства АО „Стерлитамакский нефтехимический завод“ показал, что ее основными ее компонентами являются Агидол-1 и его изомеры. Последние имеют те же характеристичные ионы, что и Агидол-1, и, видимо, аналогичное эффективное сечение ионизации. Таким образом, можно заключить, что разработанная методика может быть использована для количественного определения присадки Агидол-12. Вместе с тем можно предположить, что состав этой присадки зависит от технических

условий на ее производстве. Поэтому погрешность методики в этом случае может варьировать в значительных пределах. Обнаруженные в присадке Агидол-12 компоненты и их доли в суммарном ионном токе приведены в табл. 7.

Апробация методики на образцах топлив

Предлагаемый подход был опробован на серии коммерчески доступных моторных топливах. Пример полученных хроматограмм по характеристичным ионам для калибровочных растворов и одного из образцов топлив приведен на рис. 1.

Таблица 7. Обнаруженные в присадке Агидол-12 компоненты и их доли в суммарном ионном токе

Компонент	Доля в суммарном ионном токе, %
2-(<i>трет</i> -Бутил)фенол	0.82
Не идентифицированное алициклическое соединение	4.51
Не идентифицированное алициклическое соединение	0.19
Не идентифицированное алициклическое соединение	2.38
Не идентифицированное алициклическое соединение	0.38
Агидол-1	73.51
Изомер Агидола-1	0.98
Изомер Агидола-1	17.22

Полученные результаты количественного определения присадок и их соответствия паспортным значениям приведены в табл. 8.

Анализ данных, представленных в табл. 8, показывает, что результаты количественного определения антиокислительной присадки в топливах для

Таблица 8. Результаты количественного определения антиокислительных присадок в моторных топливах

Шифр образца	Марка топлива	Согласно паспортам качества производителя		Обнаруженная присадка	Результат количественного определения ($C_m \pm \Delta$) $\times 10^4$, мас.% ($P = 0.95, n = 2$)
		марка присадки	содержание, $C_m \times 10^4$, мас.%		
ТРД-1	ТС-1	—	отсутствие	—	ниже ПО
ТРД-2	ТС-1	Агидол-1	37	Агидол-1 Агидол-3	40 \pm 5 0.50 \pm 0.04
ТРД-3	ТС-1	Агидол-1	36	Агидол-1	55 \pm 7
ТРД-4	ТС-1	Агидол-1	32	Агидол-1	30 \pm 4
ТРД-5	РТ	Агидол-1	35	Агидол-1 Агидол-3	46 \pm 6 0.60 \pm 0.05
ТРД-6	РТ	Агидол-1	34	Агидол-1	43 \pm 5
ТРД-7	РТ	Агидол-1	32	Агидол-1	30 \pm 4
ТРД-8	РТ	Агидол-1	32	Агидол-1	42 \pm 5
ТРД-9	РТ	Агидол-1	30	Агидол-1	40 \pm 5
ТРД-10	РТ	Агидол-1	32	Агидол-1	37 \pm 5
ТРД-11	РТ	Агидол-1	30	Агидол-1	31 \pm 4
ТРД-12	РТ	Агидол-1	40	Агидол-1	32 \pm 4
ТРД-13	РТ	Агидол-1	40	Агидол-1	34 \pm 4

Таблица 8. Окончание

Шифр образца	Марка топлива	Согласно паспортам качества производителя		Обнаруженная присадка	Результат количественного определения ($C_m \pm \Delta$) $\times 10^4$, мас.% ($P = 0.95, n = 2$)
		марка присадки	содержание, $C_m \times 10^4$, мас.%		
ТРД-14	ТС-1	—	Отсутствие	-	ниже ПО
ДТ-1	ДТ-А-К4	Агидол-1	54	Агидол-1	50 \pm 6
ДТ-2	ДТ-А-К4оп	Агидол-1	54	Агидол-1	56 \pm 6
		Агидол-3	50	Агидол-3	46 \pm 2
АБ-1	АИ-92-К5	Агидол-12	50–1500	Агидол-0	1.2 \pm 0.1
				Агидол-1	20 \pm 2
АБ-2	АИ-92-К5	Агидол-12	до 1500	Агидол-0	2.0 \pm 0.2
				Агидол-1	62 \pm 8
АБ-3	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-4	АИ-92-К5	Агидол-1	до 800	Агидол-1	111 \pm 14
АБ-5	Регуляр – 92-К5 АИ-92-К5	Агидол-1	до 25	Агидол-1	24 \pm 3
АБ-6	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-7	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-8	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-9	АИ-92-К5	Агидол-1	до 25	Агидол-1	ниже ПО

реактивных двигателей и опытных образцах дизельного топлива в основном соответствуют данным, указанным в паспортах качества производителя. Исключение стал образец ТРД-3, где полученные экспериментальные значения, и величины, представленные производителем, заметно различались. Можно предположить, что это свидетельствует о недостаточной равномерности распределения присадки по всему объему вырабатываемой партии топлива. Обнаружение в образцах топлив для реактивных двигателей ТРД-2 и ТРД-5 следовых количеств Агидола-3 по всей видимости связано с особенностями технологии производства Агидола-1.

В случае автомобильных бензинов следует отметить, что в паспортах качества указываются предельные значения содержания присадок. Так, из пяти исследованных образцов, только в одном образце (АБ-5) экспериментально определенные значения содержания антиокислительных присадок оказались близкими к величинам, указанным в паспортах качества.

Как уже отмечалось выше, погрешность определения присадки Агидол-12 существенно больше за счет неопределяемых компонентов. Поэтому можно предположить, что ее содержание в образцах АБ-1 и АБ-2 выше реально определенных значений на 10–15%. Также в образце был обнаружен Агидол-0, который не был идентифицирован при анализе присадки Агидол-12, что еще раз подчеркивает возможную вариабельность ее состава в зависимости от используемой технологии производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика количественного определения антиокислительных присадок 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенола, 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенола и 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-(*N,N*-диметиламинометил)фенола в бензине, дизельных и реактивных топливах с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии с ионизацией электронами с мониторингом ха-

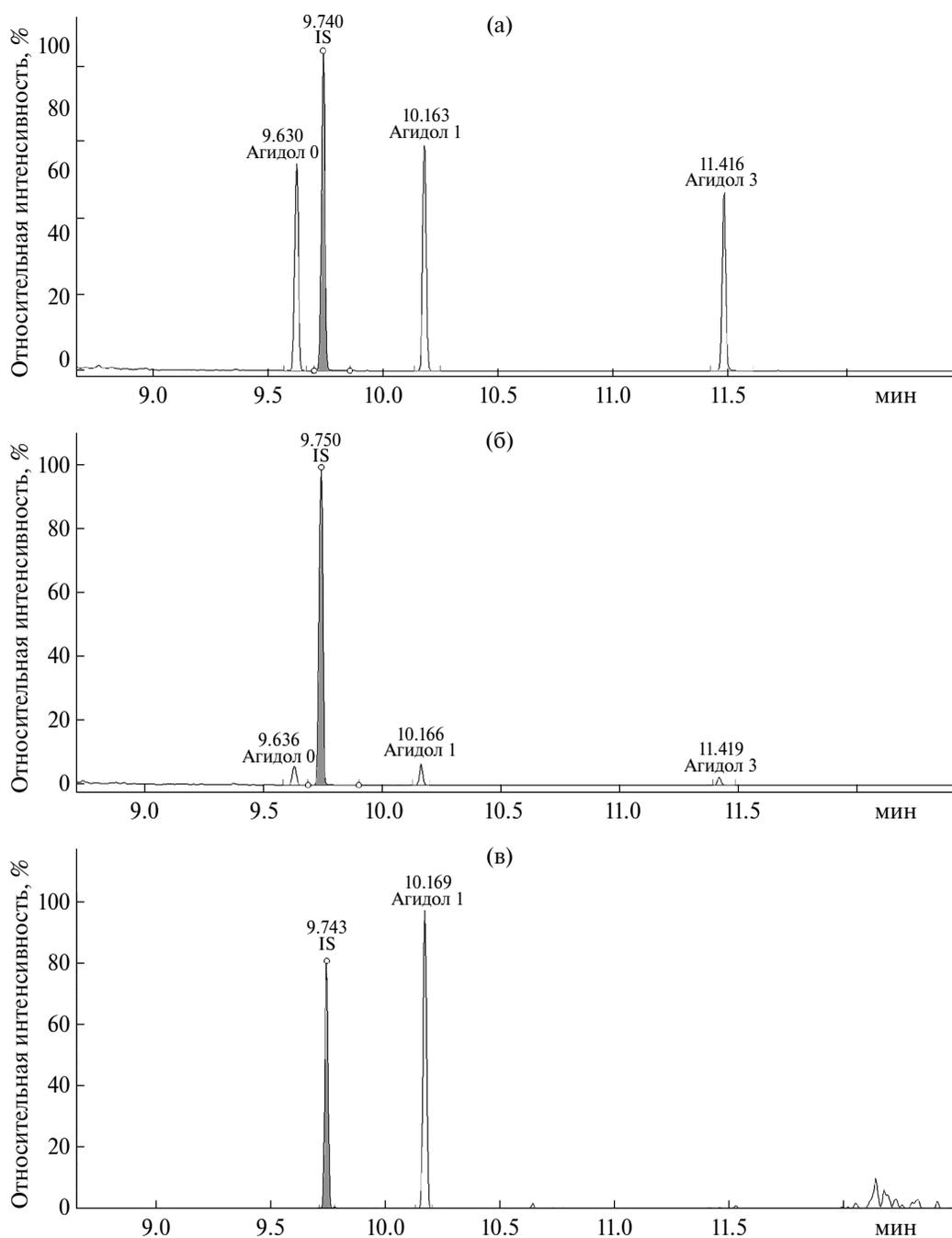


Рис. 1. Хроматограммы целевых аналитов (Агидола-0, -1 и -3) и внутреннего стандарта (IS) по сумме характеристич- ных ионов. Буквами на рисунке обозначены хроматограммы полученные в результате анализа: (а) – образца контро- ля качества с высокой концентрацией (ВК); (б) – образца контроля качества с низкой концентрацией (НК); (в) – об- разца авиационного керосина содержащего антиокислительную присадку Агидол-1.

рактических ионов. Предложенный под- ход не требует предварительной пробоподго- товки и анализируемое топливо после добавки внутреннего стандарта может сразу вводиться в газовый хроматограф с масс-селективным де-

тектором, в качестве которого в работе исполь- зовался прибор отечественного производства. Определение аналитических параметров нового способа анализа подтвердило его низкие пре- делы обнаружения и количественного опреде-

ления, что позволяет применять его не только для рутинного контроля качества, но и при экспериментах для изучения изменений в содержании присадок при хранении или различных воздействиях на моторные топлива. Методика опробована на различных образцах коммерчески доступных топлив, полученные результаты в целом соответствуют паспортным значениям. По нашему мнению, разработанная методика или ее аналоги необходимо внедрять на нефтеперерабатывающих предприятиях для контроля качества производимой продукции и предоставление потребителю достоверной информации о содержании антиокислительной присадки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Борисов Р.С. является членом редколлегии журнала „Нефтехимия“, другие авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Половков Николай Юрьевич к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9898-6116>

Султанова Мадина Утимураевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batts B.D., Fathoni A.Z.* A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil // *Energy Fuels*. 1991. V. 5. № 1. P. 2–21. <https://doi.org/10.1021/ef00025a001>
2. *Xiong Y., Su P., Zhou J., Qi S.* Research on the rate prediction model of diesel oxidation in storage //

- Chemical Engineering Transactions*. 2016. V. 51. P. 115–120. <https://doi.org/10.3303/CET1651020>
3. *Pedley J.F., Hiley R.W., Hancock R.A.* Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 1. Analysis of sediment produced during the ambient storage of diesel fuel // *Fuel*. 1987. V. 66. № 12. P. 1646–1651. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90356-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90356-5)
4. *Worstell J.H., Daniel S.R.* Deposit formation in liquid fuels. 2. The effect of selected compounds on the storage stability of Jet A turbine fuel // *Fuel*. 1981. V. 60. № 6. P. 481–484. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(81\)90108-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(81)90108-3)
5. *Skolniak M., Bukrejewski P., Frydrych J.* Analysis of changes in the properties of selected chemical compounds and motor fuels taking place during oxidation processes // *Storage Stability of Fuels* / ed. Biernat K. InTech, 2015. <https://doi.org/10.5772/59805>
6. *Mužíková Z., Procháska F., Pospíšil M.* Storage stability of FCC light cycle oil // *Fuel*. 2010. V. 89. № 11. P. 3534–3539. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.019>
7. *Pullen J., Saeed K.* An overview of biodiesel oxidation stability // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 8. P. 5924–5950. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>
8. *Grishin D.F.* Depressant, antiwear, and antioxidant additives to hydrotreated diesel fuels with low and ultralow sulfur content (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 10. P. 813–825. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100097>
9. *Zhao L., Zhang X., Pan L., Liu J.* Storage period prediction and metal compatibility of endothermic hydrocarbon fuels // *Fuel*. 2018. V. 233. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.034>
10. *Popova T.V., Vishnyakova T.P., Yurechko V.V., Frolov V.I.* Oxidizability and stabilization of ecologically clean diesel fuel // *Chem Technol Fuels Oils*. 1995. V. 31. № 3. P. 116–120. <https://doi.org/10.1007/BF00723928>
11. *Александрян К.Г., Стоколос О.А., Солодова Е.В., Зайцева А.В. Ю.Н., Салманов С.Ю., Яруллин Н.Р., Налетова, Ми Э.Р.* История развития и применения антиокислительных присадок для топлив и масел // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9–10. С. 120–125. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5848>
12. *Shi Y.G., Su B., Gong H.F., Xue Y.* Use differential pulse voltammetry for determining the 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol in jet fuels // *AMR*. 2012. V. 455–456. P. 716–720. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.455-456.716>

13. Казьмина Е.В., Смагунова А.Н., Бутина Н.П., Коржова Е.Н. Разработка ИК-спектрометрической методики определения антиокислительной присадки Агидол-1 в растворах, используемых для введения ее в дизельное топливо // Аналитика и контроль. 2013. V. 17. № 3. P. 345–350. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2013.17.3.012>
14. Hayes G.E., Hillman D.E. Determination of 2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenol in aviation turbine fuel by liquid chromatography with electrochemical detection // J. Chromatogr. A. 1985. V. 322. P. 376–379. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)97699-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)97699-X)
15. Чернышева А.В., Красная Л.В., Приваленко А.Н., Гаврилов П.А., Зуева В.Д. Определение присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Ж. анал. химии. 2020. V. 75. № 5. P. 438–441. <https://doi.org/10.31857/S0044450220030032>
16. Borisov R.S., Kulikova L.N., Zaikin V.G. Mass spectrometry in petroleum chemistry (Petroleomics) (Review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 10. P. 1055–1076. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100025>
17. Pearson C.D. Determination of phenolic antioxidants in JP-5 jet fuels by gas chromatography-mass selective detection // J. Chromatogr. A. 1988. V. 449. P. 440–447. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94407-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94407-8)
18. Webster R.L., Rawson P.M., Evans D.J., Marriott P.J. Synthetic phenolic antioxidants in middle distillate fuels analyzed by gas chromatography with triple quadrupole and quadrupole time-of-flight mass spectrometry // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 2. P. 1097–1102. <https://doi.org/10.1021/ef402144v>