

ISSN 0028-2421

Том 64, Номер 5

Сентябрь–Октябрь 2024



НЕФТЕХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

НЕФТЕХИМИЯ

Том 64 № 5 2024 Сентябрь—Октябрь

Журнал основан в 1961 г.

Выходит 6 раз в год

ISSN: 0028-2421

Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор

член-корр. РАН А.Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Редакционная коллегия

В.Е. Агабеков, С.М. Алдошин, Л.К. Алтунина, Е.И. Багрий, Р.С. Борисов,
В.А. Винокуров, С.С. Галибеев, И.М. Герзелиев, Г.Н. Гордадзе, А.Г. Дедов,
К.И. Дементьев (зам. главного редактора), У.М. Джемилев, Х.М. Кадиев,
В.М. Капустин, Э.А. Караханов, В.Н. Кошелев, М.В. Куликова (отв. секретарь),
С.В. Лысенко, А.С. Лядов, В.П. Мешалкин, И.Э. Нифантьев, А.С. Носков,
О.П. Паренаго, К.Б. Рудяк, И.В. Седов (зам. главного редактора), Н.Я. Усачев,
М.В. Цодиков, Wu Wei, М.Р. Якубов

Заведующий редакцией И.В. Стуколова

Научный редактор Н.В. Шелемина

Адрес редакции: 117912 ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел./факс: (495) 955-43-25.

E-mail: petrochem@ips.ac.ru

[http://neftekhimiya.ips.ac .ru/](http://neftekhimiya.ips.ac.ru/)

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

© Российская академия наук, 2024

© Редколлегия журнала «Нефтехимия»
(составитель), 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 5, 2024

Использование прямого электрического нагрева в химических процессах (обзор) <i>П. С. Кузнецов, К. И. Дементьев, Т. А. Паланкоев, А. Л. Максимов</i>	415
Ионные жидкости для смазочных материалов: обзор современного состояния <i>Н. А. Семенов, А. В. Песковец, Н. А. Пугачев, Л. Н. Багдасаров, Б. П. Тонконогов</i>	433
Особенности термохимических превращений тяжелой смолы пиролиза при синтезе нефтеполимерной смолы <i>А. И. Юсевич, К. И. Трусов</i>	447
Зависимость защитных свойств катализатора гидроочистки дизельного топлива от содержания в сырье декаметилциклопентасилоксана <i>П. П. Дик, И. С. Голубев, С. И. Решетников, Р. В. Петров, А. С. Носков</i>	464
Зависимость активности и процесса <i>in situ</i> формирования ненанесенных сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов совместного превращения пиридина и нафталина от содержания серы <i>М. И. Князева, А. Ф. Зиниатуллина, Т. С. Кучинская, А. Л. Максимов</i>	471
Альдольная конденсация фурфурола и циклогексанона с использованием нанесенных Na–MgAl-катализаторов <i>Н. В. Точилин, Ю. Е. Галеева, Е. А. Ардакова, Н. А. Виноградов, А. А. Пимерзин</i>	483
Влияние аниона аммиачного комплекса серебра на активность сформированных <i>in situ</i> Ag/TiO ₂ -катализаторов <i>А. А. Садовников, К. Н. Новоселова, В. В. Судьин, Е. Р. Наранов</i>	491
Конденсация циклогексанона с 2-метилфураном в присутствии модифицированных сульфогруппами пористых ароматических каркасов <i>Ш. Лян, Л. А. Куликов, Ю. С. Кардашева, М. В. Теренина, Н. А. Синикова, Э. А. Караханов</i>	499

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ (ОБЗОР)

© 2024 г. П. С. Кузнецов*, К. И. Дементьев, Т. А. Паланков, А. Л. Максимов

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

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

Поступила в редакцию 24 апреля 2024 г.

После доработки 19 июня 2024 г.

Принята к публикации 01 августа 2024 г.

В обзоре проведен анализ существующих концепций использования электроэнергии для нагрева химических реакторов, прежде всего применяемых для проведения гетерогенно-каталитических процессов. Кратко рассмотрены основные способы использования электронагрева в химических реакциях, приведены примеры внедрения электронагрева на промышленном уровне, а также дана оценка перспектив перехода промышленности с традиционных систем нагрева на электрические.

Ключевые слова: электронагрев, резистивный нагрев, индукционный нагрев, микроволновый нагрев, радиочастотный нагрев, каталитические реакторы, каталитические процессы

DOI: 10.31857/S0028242124050014, **EDN:** MVJOSJ

Большая часть крупнотоннажных химических процессов протекает при повышенной температуре и, соответственно, требует нагрева технологических сред и химического оборудования. По данным американского Министерства энергетики, в 2021 г. [1] на долю химической промышленности и нефтепереработки приходилось около 60% всего энергопотребления США, большая часть из которого шла именно на нагрев. На сегодняшний день в промышленности для нагрева используют ископаемое топливо, сжигание которого приводит к значительным выбросам парниковых газов в атмосферу [2, 3]. Несмотря на распространенность и дешевизну данного метода, вероятно, в обозримом будущем компаниям, связанным с промышленным производством, придется существенно модернизировать или менять способы нагрева. Это обусловлено современной тенденцией к переходу к низкоуглеродной энергетике. В частности, в странах ЕС постепенно вводится “углеродный” налог, закладываемый в стоимость каждого продукта и соответствующий объему выброшенного в атмосферу CO_2 при его производстве [4, 5]. Решением проблемы декарбонизации промышленности может стать переход на возобновляемую энергию, полученную

за счет природных источников — ветра, солнца или геотермальных источников [6].

Один из сценариев такого перехода основан на концепции “Power-to-X”, предполагающей переработку CO_2 техногенного происхождения, воды и азота в топлива и химические продукты за счет электроэнергии [7–9]. Концепция может строиться на фото- или электрохимической конверсии диоксида углерода [10–13], в которых электрический ток является своего рода участником химических реакций. Подход “Power-to-X” детально описан в ряде работ, например [14]; подробное его рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора. Кроме того, в рамках этой концепции возобновляемая электроэнергия используется только на первой стадии переработки CO_2 , в то время как последующая конверсия проводится за счет традиционных способов нагрева, основанных на сжигании ископаемого топлива; также “Power-to-X” не решает проблему выбросов уже существующих систем нагрева. Поэтому для снижения углеродного следа промышленности и производимых ею продуктов необходима замена традиционных нагревательных систем на электрические.

Несмотря на повсеместное применение электричества для нагрева маломощных систем, распространенность электронагрева в промышленности ограничена. Цель обзора — анализ и обобщение литературы, посвященной современным способам электрического нагрева каталитических реакторов и различных технологических блоков, а также анализ данных по практическому применению электронагрева в промышленности. В заключении дана оценка перспектив использования электрического нагрева в промышленности взамен традиционным системам нагрева.

ТИПЫ ЭЛЕКТРОНАГРЕВА

Электричество широко применяется в качестве источника энергии при нагреве различных технологических блоков лабораторных, пилотных и полупромышленных установок [15]. Использование электричества обладает рядом неоспоримых преимуществ в сравнении с традиционным паровым нагревом: простота использования, точность регулирования температурного режима, относительная простота обслуживания оборудования, а также распространенность электроэнергетической инфраструктуры.

Передача энергии системе при электронагреве может протекать контактным и бесконтактным способом. Бесконтактная передача энергии происходит за счет нагревания частиц образца электромагнитным излучением, порожденным переменным электрическим полем. В зависимости от частоты тока условно различают индукционный нагрев (10 Гц–0.3 МГц), радиочастотный нагрев (0.3 МГц–300 МГц) и микроволновый нагрев (300 МГц–300 ГГц) [16]. Несмотря на единый принцип передачи энергии системе, технологически схемы каждого из перечисленных типов нагрева имеют различия. Так, при микроволновом нагреве (МВН) электромагнитные волны генерируются магнетроном, далее они проходят через волновод и попадают в металлическую камеру или полость, куда помещается нагреваемый материал. Микроволны отражаются от металлических стенок внутренней полости, воздействуя на нагреваемый образец с разных сторон (рис. 1а). В камере создают резонансный режим электромагнитных стоячих волн [17], что позволяет улучшить однородность электромагнитного излучения, а следовательно, и повысить эффективность нагрева.

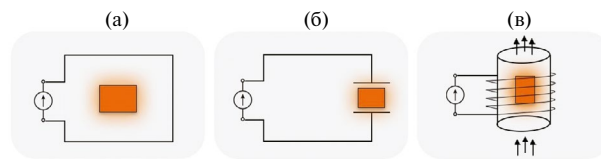


Рис. 1. Схемы установок бесконтактного нагрева: а) микроволновый; б) радиочастотный; в) индукционный.

Радиочастотный нагрев (РЧН) образца проводят посредством высокочастотного электрического поля, которое создается между двумя электродами (рис. 1б) [18]. Один из электродов заземлен, таким образом, система становится конденсатором, который может накапливать электрическую энергию для ее последующего преобразования в тепловую энергию в образце.

Индукционный нагрев (ИН) проводят за счет помещения образца в т.н. индуктор, представляющий собой, как правило, один или несколько витков медного провода (рис. 1в). Вокруг индуктора создается электромагнитное поле [19], приводящее к появлению вихревых токов, нагревающих образец.

Контактным способом электронагрева является резистивный нагрев, в котором генерация тепла происходит при пропускании тока через проводник с определенным сопротивлением. Передача энергии происходит за счет непосредственного контакта проводника с нагреваемым материалом [20]. Далее подробно будет рассмотрен каждый тип нагрева, а также приведены данные по промышленному применению электронагрева в каталитических реакторах.

МИКРОВОЛНОВЫЙ НАГРЕВ

Микроволновые системы нагрева начали развиваться в 50-х гг. прошлого века. В случае нагревания химических систем МВН первоначально применяли в жидкофазных процессах, в частности в реакции полимеризации [21–24]. Далее МВН использовали в газофазных процессах, протекающих на гетерогенных катализаторах [25].

МВН позволяет бесконтактно нагреть систему до десятков-сотен тысяч градусов. Энергия передается системе посредством колебательных и вращательных движений диполей или ионов, что вызывает внутреннее трение и приводит к нагреву системы. С теоретическими основами

МВН можно подробнее ознакомиться в работах [25, 26].

Эффективность поглощения энергии микроволнового излучения (МВИ) существенно различается в зависимости от дипольной поляризации нагреваемых веществ, их ионной проводимости, магнитных свойств и др. Другой важный фактор — глубина проникновения МВИ, которая может варьироваться от нескольких микрон до нескольких метров в зависимости от материала [27]. Эти факторы приводят к неравномерному нагреву системы (особенно при коротких временах нагрева), что необходимо учитывать в случае разработки промышленных каталитических реакторов, так как загрузка для них может отличаться на порядки в сравнении с лабораторными системами, а следовательно, данный эффект будет усиливаться [28].

Неравномерность МВН в объеме может приводить к локальному перегреву катализатора и компонентов реакции [29] — растворителя или определенных активных центров [30, 31]. Стоит отметить, что неравномерность является характерным явлением для МВН, причем как для жидких, так и для твердых соединений, однако причины такого поведения могут отличаться [28]. В случае нагрева жидкостей важным фактором, влияющим на температуру, является полярность компонентов. Для твердых систем таким фактором является различие магнитного момента материала и магнитного поля МВИ, а также возникающие взаимодействия диполей или ионов с различными реакционными группами, присутствующими в кристаллической решетке катализатора, например OH^- или Na^+ [15, 29, 32, 33]. Температура в объеме реактора и в местах локального перегрева может отличаться на 100–200°C, что приводит к изменению скорости и селективности реакции [34]. В работе [30] было показано, что МВН может значительно поглощаться носителями катализаторов. Так, для нанесенных MoS_2 и Pt поглощение МВИ преобладает для катализаторов с носителем Al_2O_3 по сравнению с SiO_2 . Авторы связывают такой эффект с отличием коэффициента диэлектрических потерь для данных материалов (энергия, рассеиваемая в диэлектрике при воздействии на него электрического поля). Для катализаторов $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ было предложено эмпирическое уравнение (1), позволяющее рассчитывать долю поглощенной мощности МВИ в зависимости от температуры.

$$\gamma = C_A + C_M \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где γ — количество поглощенного МВИ; C_A и C_M — эмпирические константы; E_a — энергия активации, кДж/моль (энергия, необходимая для возбуждения частиц, восприимчивых к МВИ).

Согласно расчетам, проведенным авторами, доля поглощенного МВИ может достигать 25% для Al_2O_3 при нагреве свыше 500°C. Следует отметить, что уравнение (1) является сугубо эмпирическим.

Для каталитических превращений прогнозирование МВН-системы — важная задача. В литературе имеется ряд моделей, позволяющих рассчитывать температурные профили для реакторов с МВН. В работе [35] при помощи программного пакета COMSOL Multiphysics® была разработана трехмерная математическая модель температурного профиля трубчатого кварцевого реактора, заполненного стационарным слоем цеолитного катализатора NaY . Распределение электромагнитного поля рассчитано с использованием уравнения Максвелла (2); объемное рассеяние мощности МВИ (Q_{MW}) вычислено по формуле (3).

$$\nabla^2 E + \omega^2 \epsilon \mu E = 0, \quad (2)$$

$$Q_{\text{MW}} = \pi f \epsilon_0 \epsilon'' E \cdot E^*, \quad (3)$$

где E — вектор напряженности электрического поля, В/м; E^* — комплексное сопряженное E ; $\omega = 2\pi f$ — угловая частота, рад/с; ϵ и μ — проницаемость и диэлектрическая проницаемость среды.

На основе экспериментально измеренных диэлектрических свойств были смоделированы переходные температурные профили цеолита и кварцевой трубки ϵ' и ϵ'' как функции от температуры. Экспериментальные температурные профили отличались от модели на 10.3% для слоя катализатора и на 13.4% для стенки кварцевого реактора. Результаты моделирования показывают, что энергетическая эффективность МВН зависит не только от конфигурации реактора и нагревателя, но и геометрических параметров слоя катализатора.

Несмотря на перечисленные сложности, в перспективе при проведении каталитических процессов недостатки МВН можно обратить в преимущества [15, 30, 36]. Так, локальные перегревы можно использовать для селективного нагрева активных центров катализаторов в газо-фазных превращениях, при этом температура газовой фазы (сырье и продукты реакции) будет оставаться существенно ниже, что позволит снизить интенсивность протекания побочных процессов.

Стоит отдельно отметить, что при использовании МВН возникает технологическая сложность измерения температуры нагреваемого образца, например катализатора в реакторе [37]. При использовании традиционных термоэлектрических преобразователей в МВИ происходит искажение сигнала. Данную проблему частично решают при помощи экранирования или заземления термопар, однако полностью избавиться от нее не удастся [38]. Другим подходом по контролю температуры является использование инфракрасных датчиков [39], однако и в этом случае остается нерешенным вопрос определения локальных температур внутри слоя катализатора. Существует еще один подход, с использованием волоконно-оптической термометрии [40], лишенной вышеописанных проблем, однако установка таких датчиков требует особой аккуратности для исключения возможности его повреждения во время проведения экспериментов. К сожалению, ни один из подходов не позволяет определять температуру перегретых участков системы, которые были упомянуты выше.

Сегодня системы с МВН активно исследуются и применяются учеными из разных стран, количество работ в этой области постоянно увеличивается: так, согласно ресурсу “Google Patents”, количество патентов, посвященных электронагреву, с 2012 г. выросло более чем в десять раз и составляет в последнее время 500–900 публикаций в год. МВН применяют практически для всех типов каталитических процессов: окисление [41], дегидрирование [42], олигомеризация [43], риформинг [44] и др. Многие лабораторные исследования проводят на оборудовании, аналогичном домашней микроволновой печи, т.е. реактор с реактивами устанавливают в специальный шкаф и облучают МВИ [45, 46]. Однако такой подход неприемлем в крупнотоннажном производстве, поэтому далее будут рассмотрены системы нагрева, которые в пер-

спективе могут быть масштабированы для применения в промышленных установках.

МВН реакторов проводят при помощи источников двух типов: моно/мультимодовые [47] системы (рис. 2) или реакторы с МВН, работающие по принципу “лампа бегущей волны”. Принципиальным отличием данных систем является то, что в случае мультимодового нагрева в нагреваемом объеме формируются стоячие волны (моды) в результате отражения излучения от стенок. Интенсивность поля в объеме неоднородна, что приводит к образованию условных “горячих и холодных” зон, в том числе за счет поглощения энергии образцом и рассеивания энергии в виде тепла в окружающую среду. В случае мономодовых систем энергия через волновод поступает непосредственно на нагреваемый объект, за счет концентрирования МВИ, как показано на рис. 2, поэтому потери энергии, а также общее энергопотребление значительно меньше по сравнению с мультимодовыми системами. Недостаток мономодовых систем — выраженная неравномерность нагрева в объеме, где идет селективное нагревание определенной области образца со стороны МВИ, что усложняет применение мономодового подхода к равномерному нагреву больших количеств вещества.

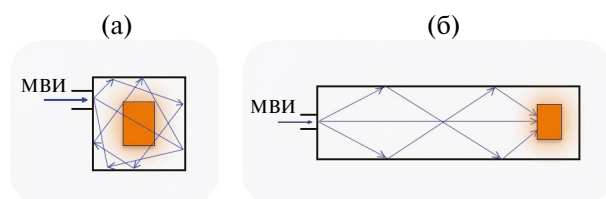


Рис. 2. Типы распределения микроволнового излучения: а) мультимодовая система; б) мономодовая система.

Университетами Сарагосы и Валенсии [48] был разработан реактор, использующий мономодовый тип нагрева для конверсии метана на монолитном катализаторе. Сам реактор представляет собой стальной объем цилиндрической формы с расположенной внутри кварцевой трубкой, облучаемой с одной стороны МВИ. Кварц используется в качестве материала, прозрачного для микроволн. Проблему неравномерного распределения тепла в объеме катализатора (температура катализатора со стороны излучения была существенно выше) авторы решили за счет постоянного вращения реактора вокруг своей оси. В этом случае процесс распределения тепла происходил равномерно по всему объему катали-

затора. Температура катализатора была постоянной в течение 19 ч и составляла 700°C. Несмотря на то, что авторам удалось достичь равномерного нагрева в каталитическом слое, реализовать данный подход в промышленных масштабах будет весьма сложно, в первую очередь из-за необходимости вращения реактора, а также отсутствия возможности использования высокого давления в подобной системе.

В обзоре [28] описаны микроволновые системы для переработки биомассы — процесса с высоким потреблением энергии. Авторы утверждают, что при масштабировании реактора проблему проникновения микроволн вглубь образца можно решить за счет использования определенного диапазона частот или специальной антенны, устанавливаемой в реакторе, которая позволяет уменьшить количество и объем “слепых” для микроволн зон. В качестве примера такой системы авторы приводят реактор непрерывного действия компании “Sairem” [49], позволяющий добиться равномерного нагрева за счет микроволнового генератора мощностью 75 кВт с частотой излучения 915 МГц и постоянно вращающейся шнековой мешалки, установленной внутри реактора.

В отличие от моно/мультимодовых систем, реактор “лампа бегущей волны” сохраняет равномерность нагрева в том числе и при масштабировании. Для реализации данной технологии необходимо подобрать конфигурацию волновода, в первую очередь его форму — круглая, прямоугольная или коаксиальная. В работе [50] рассмотрен коаксиальный тип микроволнового реактора. Авторы утверждают, что данная форма наиболее перспективна для последующего масштабирования, так как обеспечивает равномерное распределение температуры в каждом поперечном сечении слоя катализатора (Pt/C), расположенного в кольцевом пространстве между двумя проводниками. Моделирование показывает, что коэффициент отражения микроволн в разработанной системе составляет около 1% при стандартной рабочей частоте 2.45 ГГц, следовательно, передача энергии происходит максимально эффективно (вдоль реактора не генерируется стоячая волна). Кроме того, предложенная авторами схема загрузки катализатора обеспечивает более эффективную передачу энергии от МВИ к катализатору, что приводит к равномерному распределению температурного профиля внутри каталитического слоя.

Для проведения жидкофазного синтеза авторами работы [51] был разработан реактор с U-образным волноводом со специальной линией передачи МВИ, погруженной в реакционную смесь, что позволяет облучать жидкую фазу изнутри. Данная технология позволяет понизить потребление энергии по сравнению с мономодовыми резонаторами примерно в два раза. Такой эффект достигается благодаря оптимизации рассеивания МВИ в жидкости и минимизации потерь мощности — микроволны после прохождения жидкой фазы отражаются и направляются обратно к магнетрону. Авторы утверждают, что данную технологию можно успешно масштабировать и использовать в промышленности.

Таким образом, МВН каталитических реакторов с каждым годом привлекает все больше внимания исследователей, в первую очередь за счет возможности селективного бесконтактного нагрева частиц катализатора до высоких температур. Восприимчивость системы к МВН в первую очередь зависит от ее диэлектрических свойств (диэлектрический коэффициент ϵ), которые необходимо определять индивидуально, особенно в случае многокомпонентных систем. Наиболее часто в литературе исследуют каталитические системы на основе оксида алюминия и карбида кремния — нагреваемые МВИ носители, а также платина и палладий — каталитически активные металлы, восприимчивые к МВН. К достоинствам микроволнового оборудования можно отнести его компактность, в сравнении с традиционными системами, что позволяет существенно экономить технологические площади. К недостаткам МВН можно отнести неравномерное распределение тепла внутри твердого слоя катализатора (не до конца установлен механизм нагрева), малую глубину проникновения МВИ и несовершенство способов измерения температуры, проявляющееся даже на установках лабораторного масштаба. Использование МВН в крупнотоннажном производстве возможно при разработке специальных реакторов (установок) и катализаторов.

Несмотря на обозначенные трудности, уже сегодня существуют примеры реализации микроволновых нагревателей в промышленности. В 2014 г. компания “Microwave Chemical Co., Ltd.” (Япония) [52] начала строительство в Осаке пилотного химического завода, основой которого являются установки, использующие МВН. К 2019 г. в эксплуатацию было введено

три установки; к сожалению, детальных данных по процессам, которые в них реализуются, компания не приводит [52]. Другим проектом компании является совместный с “Taiyo Kagaku” запуск завода по производству сложных эфиров сахарозы мощностью 1000 т/год. Также существует проект установки “PW6” мощностью 1000 т/год компании “Rugowave” для переработки отходов полимеров [53]. Также имеется информация по реализации компанией “Microwave Chemical Co., Ltd.” проекта по декарбонизации японской промышленности, в планах компании является разработка процесса крекинга с МВН — “M-Cracker” [52].

Опыт частных компаний и постоянно публикуемые новые патенты по использованию МВН для различных каталитических процессов оставляют надежду на дальнейшее расширение сфер использования данной технологии в химической промышленности.

ИНДУКЦИОННЫЙ НАГРЕВ

Индукционный нагрев (ИН) — бесконтактный метод нагрева электропроводящего материала, помещенного в переменное магнитное поле. Наведенное магнитное поле вызывает вихревые токи, протекающие по нагреваемому материалу. Вследствие этого по закону Джоуля—Ленца ввиду наличия конечного ненулевого электрического сопротивления начинает выделяться энергия в виде тепла [54]. Особенность данной технологии — выделение тепла происходит на поверхности материала, а не внутри него, что позволяет снизить риски его деформирования (если не достигать температур плавления материала). Скорость нагрева очень высока — время разогрева материала на сотни градусов может составлять миллисекунды, а эффективность передачи энергии достигает 90%. ИН может обеспечить прямой нагрев катализатора в реакторе, имеются данные о системах с рабочей температурой более 1500°C [55, 56]. К недостаткам индукционной технологии нагрева можно отнести необходимость мощного охлаждения индуктора (водяное охлаждение) и тщательный подбор материала нагревательных элементов. Так, например, магнитная проницаемость ферромагнитного железа начинает ухудшаться при 600°C и фактически отсутствует уже при 750°C [57]. Поэтому использование железа в качестве нагревательного элемента невозможно для процессов, протекающих свыше 750°C.

Индукционная технология нагрева берет свое начало с середины 20 в. Одной из первых компаний, которая начала использовать эту технологию, была компания “Shell”. Shell предложила использовать данный подход для сверхбыстрого нагрева сырья, подаваемого на установку каталитического крекинга [58]. Одна из целей использования ИН — снижение вклада термического крекинга сырья до момента его попадания на катализатор. В результате исследований была разработана система преднагрева сырья, состоящая из индукционной катушки и золотых проволок и перфорированных пластин, которая позволяла разогревать сырье до момента попадания в реактор с 400 до 700°C за 10 миллисекунд.

Повышение скорости теплопередачи возможно также за счет изменения гидродинамики химических реакторов. В работе [56] описан мини-реактор с псевдоожиженным слоем катализатора, имитирующий реактор промышленной установки. Использование ИН позволяет достигать рабочей температуры до 1500°C в реакционной зоне менее чем за 5 с. Сырье подается в реактор и затем равномерно распределяется в разогретом слое катализатора. Данный реактор можно использовать для конверсии твердого сырья, такого как кокс, биомасса или уголь, за счет системы подачи и высокой температуры реакционной зоны. Особенность реактора — симметрично расположенные внутри восемь электропроводящих металлических стержней. Эти стержни являются рабочими частями системы ИН и играют роль нагревательных элементов, позволяющих передавать тепло псевдоожиженному слою катализатора по направлению от центра реактора к его стенке (остальные части установки инертны к ИН). Авторы утверждают, что температура в каталитическом слое остается постоянной, отклонение от заданной температуры составляет $\pm 10^\circ\text{C}$.

Другой подход по использованию ИН был описан в патентах [59, 60], где авторы реализовали нагрев системы за счет ИН непосредственно катализатора в реакторе. В работе [59] авторы применяли специальный ферромагнитный материал (силицид железа) с нанесенными на него каталитически активными компонентами или сердечник, который при нагреве передает тепло окружающему его катализатору в реакторе. Авторы предлагают несколько вариантов исполнения реактора: проходящий по центру стержень цилиндрической формы для инертных к ИН

катализаторов или диски с нанесенными на поверхность частицами катализатора, имеющие отверстия для тока реагентов. Сам реактор авторы предлагают изготавливать из электроизоляционных материалов для ограничения протекания в нем индукционных токов; предпочтительные частоты переменного тока составляют 50–60 Гц, но может использоваться любая частота от 25 до 2500 Гц. В качестве примера применения авторы приводят реакцию дегидрирования этилбензола до стирола на оксиде железа(III) с добавлением оксида хрома и калия, протекающую при температуре до 950°C. К сожалению, информации об эффективности работы катализаторов (выход продуктов, конверсия сырья и др.) в патенте авторы не приводят. В патенте [60] описывается похожая система, где в качестве материала, восприимчивого к ИН, используют гранулы, кольца или стержни. Активным компонентом могут выступать каталитически активные металлы, например платина, платиноиридиевые или платинородиевые сплавы. Металлы наносятся непосредственно на поверхность нагреваемых деталей реактора. Данный тип реакторов предлагается использовать для получения синильной кислоты. Авторы отмечают, что катализатор нагревается практически равномерно, что приводит к более эффективному протеканию химического превращения.

В работах [61, 62] было предложено использовать ИН суперпарамагнитных наночастиц в качестве материалов для неподвижного слоя катализатора в реакторе проточного типа. В работе применяли наночастицы на основе железа, марганца и стальные шарики, покрытые инертным к химическому превращению материалом (силикагель, уголь), содержащим активный компонент. В качестве материала реактора использовали стекло или полимер (полиэфирэфиркетон), которые инертны к ИН, максимальная температура нагрева была достигнута с использованием стальных шариков — 350°C. Авторы провели апробирование данной системы на широком спектре органических реакций в том числе с применением гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов (палладий, железо, цинк и др.). Наилучшие результаты были достигнуты в реакциях гидрирования различных функциональных групп и кросс-сочетания, где выход продуктов достигал 92% и 84% соответственно. Авторы отмечают, что при высоких значениях pH может протекать разрушение частиц силикагеля, в случае же стальных шариков наблюдается ло-

кальный перегрев, что может влиять на стабильность активных компонентов и, в свою очередь, на общую эффективность реакционной системы. В целом авторы утверждают, что проведение органического синтеза в проточных реакторах данного типа является перспективным подходом для крупной промышленности, однако необходима разработка новых типов катализаторов. В этом же направлении работала группа Реброва [16, 63, 64], особенность которой заключалась в использовании магнитных материалов (феррит никеля) для нагрева промышленных катализаторов HZSM-5 и Pd/TiO₂ в реакциях изомеризации цитронеллала и гидрирования изопулегола до ментола соответственно. Катализатор и нагревательный материал засыпаются в кварцевый реактор позонно; для поддержания необходимого температурного профиля внутри реакционной зоны гранулы феррита никеля смешивали со стеклянными шариками. Данный подход позволяет создавать каскад из различных типов катализаторов, таким образом, можно проводить сразу несколько последовательных превращений в одном реакторе. Расположение зон нагрева и катализатора оказывает существенное влияние на выход продукта в последовательных реакциях. При оптимальных условиях выход ментола в двухзонном реакторе составил 46%, что существенно больше, чем в изотермическом реакторе с физической смесью катализаторов. Масштабирование подхода с использованием послойного расположения катализатора и нагревательного слоя требует дополнительных исследований.

В патентах [65–69] описаны системы плавления тугоплавких материалов, в том числе диэлектриков (стекло), с помощью индукционной печи). Авторы работы [70] использовали данный подход в реакции риформинга метана. Магнитным полем проводили нагрев сплава Ni₆₀Co₄₀, представлявшего собой спрессованные в диски порошки, до максимальной температуры 950°C; скорость нагрева составила 200°C/мин. Металлический сплав одновременно выполнял роль катализатора реакции и нагревательного элемента. Катализатор стабильно работал в течение 50 ч. Конверсия метана и выход водорода при ИН были сопоставимы с показателями, полученными при обычном нагреве: так, максимальный выход водорода составил 75%.

В патенте [71] описывается еще одна высокотемпературная реакторная система с ИН (950–1400°C) для получения синильной кислоты в га-

зовой фазе. Катализатор (металлы платиновой группы) нанесен на газопроницаемый цилиндр, выполняющий одновременно функции нагревателя и катализатора. Цилиндрический газопроницаемый катализатор, восприимчивый к ИН, может состоять из твердого материала, например пористой пены, или из нескольких слоев газопроницаемых нитевидных структур. Эффективность ИН реактора составляет ~89%. Авторы сообщают о равномерном распределении тепла по всей толщине кольцевого реактора — нагрев внешней поверхности цилиндрического катализатора от внутренней отличается всего на 11% (внутри меньше).

В работе [72] была разработана полупромышленная емкость из нержавеющей стали рабочим объемом 250 л с ИН. Рабочая частота тока соответствует частоте напряжения в сети — 50 Гц, что приводило к вибрации установки и возникновению шумов. Одним из решений данной проблемы являлось увеличение рабочей частоты до 1000–2000 Гц; при этом желательно, чтобы новая частота не была кратна 50 Гц — во избежание резонанса с сетевым напряжением. Однако увеличение рабочей частоты приводит к более сильному нагреву индукционной катушки, что может приводить к выходу ее из строя. Авторы предлагают использовать специально разработанную охлаждающую оболочку, располагающуюся между реактором и индукционной катушкой, обладающую высокой прозрачностью для магнитного поля, производимого генератором. Оптимизация конструкции охлаждающей оболочки позволяет обеспечить снижение уровня потерь мощности, вызванных индукционными токами, КПД разработанной системы может достигать 90%.

В работе [73] была разработана численная модель индукционного нагрева трубы большого диаметра из стали X80. Данные исследования могут быть весьма актуальны при реализации крупных промышленных индукционных систем нагрева.

В настоящее время промышленные образцы реакторов (емкостей) с ИН производит ряд китайских компаний [74–76], предоставляющих услуги по проектированию и поставке данного оборудования. Компании заявляют следующие характеристики оборудования: мощность — до 2000 кВт, вместимость реакторов — до нескольких десятков кубических метров, мак-

симальная температура нагрева — до 800°C. Однако говорить о массовом внедрении и применении технологии ИН в крупнотоннажных каталитических процессах пока не приходится.

ИН имеет большие перспективы применения в промышленности, в первую очередь, за счет высокой скорости нагрева и относительно простого механизма передачи энергии в сравнении с МВН, где требуется учитывать множество свойств всех компонентов реакционной системы. В случае ИН главную роль играет только наличие магнитных свойств материала нагревательного элемента. Сегодня ИН реакторов можно разделить на два основных подхода: а) ИН специальных элементов внутри реактора (стержни), позволяющих передавать тепло катализатору, инертному к магнитному полю; б) ИН частиц (стальные шарики), восприимчивых к магнитному полю, на поверхность которых наносятся каталитически активные компоненты. Вероятно, в будущем ИН будет весьма актуален для процессов с псевдооживленным/циркулирующим слоем катализатора.

РАДИОЧАСТОТНЫЙ НАГРЕВ

Еще один тип бесконтактной передачи энергии — нагрев при помощи токов высокой частоты (0.3–300 МГц), или радиочастотный нагрев (РЧН). В качестве нагреваемого объекта может быть любой диэлектрический материал, помещенный в переменное электромагнитное поле, локализованное между двумя электродами. Нагрев в данном случае возникает вследствие тепловых потерь энергии при дипольной поляризации диэлектриков [77]. Кроме того, наличие нескольких альтернативных механизмов поляризации во внешнем поле (электронно-релаксационная, ионно-релаксационная и т.д.) определяет возможность воздействия поля высокой частоты на жидкости с полярными молекулами и диссоциирующие ионы [78]. В сравнении с МВН радиочастотный нагрев имеет ряд преимуществ: большая глубина проникновения в образец; равномерность нагрева вне зависимости от геометрии образца [79]; более простая конструкция нагревателя за счет отсутствия волновода.

На сегодняшний день РЧН нашел широкое применение в пищевой промышленности — размораживание продуктов питания, их стерилизация, пастеризация и дезинфекция [80], медицине [81], сушке [82–83]. Оборудование

РЧН производят международные компании: Radio Frequency Co. [84] (Италия); Stalam Co. [85] (Италия); Strayfield Co. [86] (Великобритания) и др. Однако в химической промышленности данный метод не используется; принципы его применения пока являются предметом разработок.

В литературе встречаются исследования по нагреву диэлектрических материалов, способных проявлять каталитическую активность, например волокон карбида кремния [79], углеродных нанотрубок [87] и др. В обеих работах использовали радиочастотный аппликатор, подключенный к медным пластинам; максимальные скорости нагрева наблюдались при частоте 60–80 МГц, температура нагрева составляла от 80 до 400°C. К сожалению, лишь в единичных работах представлены исследования по использованию РЧН в каталитических превращениях.

Так, в работе [88] авторы проводили каталитический синтез ацетилена из метана с помощью РЧН. Реактор представлял собой заполненную активированным углем трубку (реагент процесса), помещенную между высоковольтными электродами с одной стороны реактора и заземляющими электродами с другой (компании Radio Frequency Co., Inc.), рабочая частота установки — 40 МГц, пиковая мощность — 2.5 кВт, максимальная температура процесса — ~1000°C. Максимальная селективность химического превращения по ацетилену составила более 92%.

Авторами работы [31] была разработана система каталитического риформинга метанола с использованием РЧН. Установка представляла трубку с расположенным по центру катализатором в виде нити — платина, нанесенная на углеродные нанотрубки и оксид алюминия. Использование углерода позволяет селективно нагревать катализатор в РЧН, максимальный нагрев проводили до 280°C. Авторы утверждают, что полученные результаты по использованию данной системы сравнимы с обычными реакторами, конверсия сырья при максимальной температуре составляла примерно 50%.

В цикле работ группы Лиу [89, 90] авторы использовали РЧН для получения биодизеля из триглицеридов жирных кислот. Процесс проводили в стеклянной колбе с холодильником, помещенной между двумя электродами, температура процесса не превышала 80°C. Также имеются

данные по конструированию реакторов для получения плазмы за счет РЧН [91, 92]. В [91] был разработан радиочастотный реактор для получения аргона в плазменном состоянии, температура нагрева составляла более 4000°C. Радиочастотный усилитель реактора работал в диапазоне от 10 кГц до 250 МГц. В [92] авторы синтезировали алюминиевые наночастицы в радиочастотном плазменном реакторе с рабочей частотой 3 МГц; была достигнута температура ~7000°C.

Исходя из имеющихся данных, можно сказать, что РЧН широко распространен в пищевой и сельскохозяйственной промышленности, однако именно в области каталитических процессов и высокомошных реакторов на сегодняшний день РЧН не используется.

РЕЗИСТИВНЫЙ НАГРЕВ

Резистивный нагрев является самым простым и распространенным видом электронагрева, используемым уже более 100 лет. Основным принцип резистивного нагрева — использование тепла, выделяющегося при протекании тока в проводнике, за счет теплового действия тока. Мощность нагревателя можно оценить по закону Джоуля–Ленца; тепло равномерно распределяется по всей поверхности материала, играющего роль нагревателя. Для теплопередачи необходим физический контакт нагревательного элемента и нагреваемого объекта. Минус резистивных систем — тепловые потери, расходуемые на нагрев окружающей среды и технологических узлов (невозможен селективный нагрев), что можно компенсировать использованием теплоизоляции или изменением конструкции нагревательной системы. На сегодняшний день эффективность резистивных нагревательных систем может достигать более 95% [93].

Резистивный нагрев выгодно отличается от микроволновых и индукционных систем, в первую очередь за счет более простой концепции использования, не требующей подбора материалов реактора, специальной разработки катализатора процесса, учета особенностей химических превращений, протекающих в реакторе, и др. Кроме того, универсальность резистивных систем позволяет устанавливать их на любые технологические узлы, такие как: трубы, фланцы, фитинги, сосуды, а также теплотрассы. Отдельно стоит отметить простоту установки и обслуживания электрических систем даже

в сравнении с паровым нагревом, где требуется проводить чистку теплообменных труб и поддерживать герметичность системы. В сумме это позволяет утверждать, что с точки зрения промышленного производства данный подход наиболее перспективен и уже сейчас может заместить все существующие паровые системы нагрева [94].

Рынок электронагревательных систем хорошо развит, в первую очередь, за счет бытового использования. Большое количество компаний поставляют электронагревательные системы для обогрева домов (электрокотлы), крыш, труб (ленточные нагреватели) и др. [95]. В основном данное оборудование обладает невысокими температурными характеристиками и позволяет нагревать материалы до температур порядка 200–300°C. С другой стороны, существуют компании ООО “ПК Марион” [96], ООО “Полимернагрев” [97], занимающиеся сегментом высокотемпературных систем нагрева до 1000–1100°C; к ним относятся: керамические, хомутовые нагреватели и высокотемпературные ТЭН. Данные системы позволяют нагревать небольшие емкости и лабораторные/пилотные установки, однако их мощности недостаточно для установок промышленного масштаба.

Промышленные нагревательные системы мощностью десятки-сотни МВт (для сравнения, мощность современных печей на НПЗ в среднем составляет 30–200 МВт) еще 20–30 лет назад не производились [98]. Однако за последнее время произошел существенный скачок в данном направлении, и уже можно с уверенностью утверждать, что высокоомощные электронагреватели существуют на рынке и производятся международными компаниями, например: Watlow (США), Masterwat (Италия), San Electro Heats (Дания), Tutco Heating Solution Group (США) и др. [95, 99–101]. Оборудование данных компаний практически идентично с точки зрения конструкции; главные отличия связаны с технологическими характеристиками. В основе современных высокоомощных ТЭН лежит трубчатый электронагреватель, представляющий металлическую U-образную трубку, заполненную теплопроводящим электрическим изолятором, по центру которого проходит токопроводящая нихромовая нить высокого сопротивления. Материалы и сопротивление нити подбираются под требуемые задачи: диапазон температур, давление в системе, коррозионная устойчивость и др.

Высокомощные нагревательные системы условно делятся на погружные, проточные и канальные. Погружные и проточные нагреватели используют одинаковый электрический блок нагрева, помещенный в разные технологические каркасы. Погружные электронагреватели встраивают в стенку емкости без кожуха и напрямую нагревают содержимое резервуара. В случае проточных нагревателей резистивный элемент помещен в специальный кожух, аналогичный паровому теплообменнику, что позволяет использовать такую систему в качестве поточного нагревателя нефти или других жидкостей.

Канальные системы используются для нагрева воздуха или газа. Нагревательные элементы изготавливаются из обычной или нержавеющей стали, которые монтируются на пластинчатые или стержневые опоры. Для лучшей передачи тепла газу элементы могут иметь оребрение, а в качестве движущей силы перед ними может быть установлен вентилятор.

Компания Masterwatt (Италия) обладает широким ассортиментом промышленных электронагревателей газа, жидкостей (нефть) и пластмасс. Единичная мощность производимых нагревателей может достигать 5 МВт, температура поверхности ТЭН составляет 750°C, проточные системы способны выдерживать давление до 250 бар, при этом заявленный КПД установок достигает 98% [102].

Одна из последних разработок компании Watlow — теплообменник нового поколения с технологией непрерывного спирального тока, позволяющий обеспечить сверхвысокую равномерную теплопередачу — Ultra-Efficient Electric Heat Exchanger [103]. Мощность системы может составлять до 200 МВт, что сравнимо с промышленными аналогами, максимальная температура нагрева заявлена 950°C, при давлении 20.6 МПа. Компанией реализовано множество проектов по всему миру, в том числе в США, Бельгии, Австралии, Нигерии и др.

Еще одними представителями рынка являются компании San Electro Heats и Tutco Heating Solution Group, занимающиеся разработкой и изготовлением оборудования для нагрева газовых потоков. Максимальные температуры промышленных нагревателей составляют до 500°C. Отдельно стоит отметить, что высокоомощные промышленные электронагреватели по разме-

рам меньше или схожи с паровыми, поэтому их замена не требует дополнительного технологического пространства, что упрощает процесс модернизации.

Современный рынок электронагревательных теплообменных систем не ограничен вышеперечисленными компаниями, что свидетельствует о востребованности данного оборудования на рынке, и в перспективе данный сегмент будет только расширяться. Несколько иная ситуация обстоит с электронагревом каталитических реакторов — данное направление носит скорее исследовательский характер, говорить об его массовом использовании пока не приходится.

Резистивные реакторные системы можно условно разделить на два типа. К первому относится омический нагрев, где в качестве материала сопротивления выступают компоненты реакционной системы (сырье, катализатор и др.). Широкое распространение омический нагрев нашел в пищевой промышленности из-за его способности нейтрализовать микроорганизмы путем термического и нетермического повреждения клеток [104]. К сожалению, в литературе имеется небольшое число исследований, посвященных каталитическим процессам, использующим омический нагрев. В работе [105] была представлена нагревательная система для катализатора парового риформинга метана. Основной проблемой использования омического нагрева в катализе является низкая теплопроводность катализатора, что, особенно при наличии у реакции теплового эффекта, создает резкие температурные градиенты на катализаторе. В качестве решения предложено использовать реактор из сплава FeCrAl (сопротивление этого сплава не зависит от температуры) с напыленным внутри реактора слоем никеля (~130 мкм), служащего катализатором процесса. Резистивный нагрев осуществлялся путем подачи переменного тока вдоль стенки реактора, что позволяло обеспечить прямой нагрев каталитического слоя и снизить температурный градиент, а также достигнуть конверсии метана около 90% при температуре 800°C. В другой работе авторы [106] наносили палладиевые катализаторы на внутреннюю поверхность реактора из аналогичного материала для проведения реакций окисления органических соединений как наиболее популярного метода по утилизации выбросов летучих органических соединений. В качестве модели реактор апро-

бировали в каталитической реакции окисления этилена воздухом. Лучшие результаты были получены при нанесении палладия гальваническим способом, где исчерпывающая конверсия этилена была достигнута уже при температуре ~300°C; для других катализаторов аналогичный результат был получен при температуре 350°C и выше. Авторы отмечают, что данная система нагрева и относительно простой метод нанесения катализатора на стенки реактора могут быть применены и в альтернативных каталитических процессах, в которых активным компонентом являются чистые металлы.

Еще один подход был описан в статье [107], где авторы использовали в качестве нагревательного элемента коммерческий карбид кремния, он же являлся носителем для активного компонента, в данном случае никеля. Выбор карбида кремния обусловлен его высокой термической стойкостью, устойчивостью к окислению, коррозии и деформации под нагрузкой. Через кварцевый реактор, заполненный катализатором, подавался электрический ток, что позволило нагреть систему до 800°C. Стоит отметить, что применение омического нагрева в каталитических системах скорее является исключением и вряд ли может быть массово использовано в большинстве промышленных процессов.

Второй тип резистивного нагрева — системы с элементами, нагревающими собой различные технологические блоки внутри или снаружи реактора. Сами элементы при этом не участвуют в химических процессах.

В 2015 г. для реактора компании Siemens [108] была предложена технология нагрева за счет выделения тепла на кремниевых стержнях, через которые подавался постоянный ток. Заявленная температура работы реактора составляла 1373 К при количестве стержней 24 шт. Авторы провели моделирование нагрева данной системы и сравнили ее с промышленными аналогами. Результаты расчета показали, что снизить энергопотребление можно за счет увеличения радиуса стержней, их расположения в реакторе и обработки стенок реактора более подходящими материалами. Имеются данные [109] по использованию в качестве нагревательного материала углеродного волокна с возможностью нанесения на него каталитически активных компонентов, однако полноценных каталитических систем такого типа пока не разработано.

В патентах [110–112] описаны каталитические системы, использующие резистивный нагрев, для проведения высокотемпературных газофазных реакций, в частности парового риформинга метана. Для увеличения эффективности теплообмена между нагревателем и газовым сырьем авторы использовали монолитную реакционную зону, представляющую собой матрицу с пористой структурой либо каналами цилиндрической формы. Отдельное внимание авторы работы [110] уделяют безопасности таких реакторов: корпус реакторного блока помещен в герметичную рубашку с двойными стенками, предусмотрена возможность ее заполнения инертным газом. В патенте [112] отличительной особенностью является возможность замены каталитического картриджа, что позволяет в зависимости от состава сырья быстро подбирать наиболее эффективные катализаторы.

Помимо разработанных реакторных систем, в литературе приводятся работы по моделированию каталитических процессов с использованием электронагревательного оборудования. Так, в работе [113] авторы предлагают модульные конфигурации реакторов с электрическим резистивным нагревом для эндотермических реакций крекинга и парового риформинга углеводородов. Блок каждого каталитического модуля состоит из проводов/трубок, расположенных параллельно или последовательно, что позволяет получить равномерное распределение тепла в зоне реакции. В работе [9] был выполнен расчет с помощью ПО “AspenPlus” для технологической схемы гидрирования CO_2 в метанол. Расчеты показали, что использование реактора с электрическим нагревом повышает общую энергетическую эффективность процесса и позволяет упростить процесс переработки CO_2 по сравнению с существующими технологическими схемами.

В ближайшее время в ЕС планируют реализовать ряд промышленных проектов с использованием электрореакторов. В частности, в Баварии будет построена пилотная установка по производству водорода из биомассы [114, 115]. Новая технология позволит резко снизить энергозатраты при получении водорода за счет интеграции резистивного нагрева в химический реактор. Компания EReTech предлагает разработать реактор с электрическим нагревом для парового риформинга метана, используя установку мощностью 250 кВт. В качестве основы будет использован реактор компании Surox, который

содержит структурированный катализатор на керамическом носителе. Согласно проекту, реактор будет производить примерно 400 кг водорода в день, что сравнимо с коммерческой установкой риформинга биогаза. В случае успеха планируется провести масштабирование установки и повысить ее мощность до 20 МВт.

Таким образом, резистивный нагрев уже сегодня широко применяется в химической промышленности, заменяя традиционные паровые нагреватели в резервуарах, теплотрассах, трубах, фитингах и других технологических блоках, что за редким исключением невозможно сделать МВН и ИН. Обратная ситуация обстоит с резистивным электрообогревом реакторов, данное направление пока находится только в процессе разработки. Количество исследований в этой области увеличивается, но в настоящее время не реализован ни один промышленный проект, их создание планируется в Европе только после 2025 г.

В конце обзора хотелось отметить альтернативный способ нагрева. В работе [116] описан химический реактор мощностью 15 кВт, способный преобразовывать солнечную/электрическую энергии в тепло, что позволило поддерживать температуру внутри реактора до 1700°C. Процесс нагрева заключается в аккумулировании света от мощных ламп на оптическую линзу, которая позволяет сконцентрировать энергию лучей на нагреваемом объекте — реакторе из нержавеющей стали с системой охлаждения. В случае коммерческого образца вместо ламп используется солнечный свет, который направляют на линзу с помощью гелиостатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных сценариев декарбонизации современной промышленности является замена традиционных нагревательных систем, основанных на использовании энергии ископаемого топлива, на электрические системы нагрева: контактные — резистивный нагрев; бесконтактные — индукционный, радиочастотный и микроволновый типы нагрева. Уровень технологической готовности соответствующих систем варьируется от лабораторных прототипов до промышленных установок.

Из перечисленных видов электронагрева широкое распространение имеют лишь системы

резистивного нагрева, их КПД в зависимости от технологического исполнения нагревателя может достигать более 95%, в отличие от традиционного нагрева, где КПД варьируется от ~70–90%. В этой связи сегодня активно развивается рынок высокомошных электронагревателей для подогрева технологических потоков, применяемых на современных нефтеперерабатывающих заводах. Существенным недостатком такого типа нагрева является малый коэффициент теплопередачи, что ограничивает применимость для нагрева промышленных реакторов. Пока не существует крупнотоннажных предприятий/заводов, использующих исключительно резистивный нагрев. К сожалению, резистивный нагрев не позволит оптимизировать потребление энергии в химических процессах или добиться технологического прорыва в эффективности промышленного оборудования.

Бесконтактный нагрев находится в начале своего пути по внедрению в химическую промышленность и в основном представлен исследовательскими концептами. Это связано с низким уровнем фундаментальных знаний механизма бесконтактного нагрева, необходимостью подбора специальных материалов, способных нагреваться в электромагнитном поле, сложностью применяемого оборудования и др. Несмотря на это, бесконтактные системы нагрева вызывают большой интерес, что связано с его преимуществами, которых нельзя добиться при контактном нагреве:

- возможность быстрого и сверхбыстрого нагрева вещества, что может позволить вывести каталитические процессы на новый уровень энергоэффективности;

- возможность точечного нагрева частиц или групп частиц, которые участвуют в химическом превращении, что позволит снизить общее энергопотребление установки;

- возможность достижения существенно более высоких температур по сравнению с традиционным нагревом, что открывает перспективы его использования в плазмохимических процессах;

- высокий КПД (более 90%).

Список потенциальных преимуществ не ограничивается перечисленными, поэтому уже сегодня появляются компании, которые активно

разрабатывают и производят готовые аппараты и установки с использованием микроволнового и индукционного нагрева. Возможно, в ближайшем будущем именно бесконтактный нагрев станет основной альтернативой существующим системам нагрева. Также весьма перспективным выглядит комбинирование электронагрева различных типов для обеспечения оптимальной энергоэффективности производств.

Поскольку возобновляемая электроэнергия становится все более доступной и универсальной формой энергии на Земле, производства, работающие на электричестве, будут играть решающую роль в переходе к экономически выгодному и экологически чистому производству топлив и химических продуктов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Денису Баранову, научному сотруднику Institute for Functional Intelligent Materials (NUS), Сингапур, за консультирование и помощь в подготовке разделов, связанных с физическими аспектами бесконтактного электронагрева.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала “Нефтехимия”. Дементьев К.И. является заместителем главного редактора журнала “Нефтехимия”. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. URL: <https://www.eia.gov/energyexplained/use-of-energy/industry.php> / сайт американской статистики и анализа “U.S. Energy Information Administration” (дата обращения 28.03.2023).
2. Jeffry L., Ong M.Y., Nomanbhay S., Mofijur M., Mubashir M., Show P.L. Greenhouse gases utilization: a review // *Fuel*. 2021. V. 301. ID121017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121017>
3. Tanha Z.M., B.N., Baghmisheh G., Younesi H. Greenhouse gas emission estimation of flaring in a gas processing plant: technique development // *Process Saf. Environ. Prot.* 2019. V. 123. P. 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.01.008>
4. Harrison K. The political economy of British Columbia's carbon tax // *OECD Environment Working Papers*. 2013. № 63. P. 1–22. <https://doi.org/10.1787/5k3z04gkxhkg-en>
5. URL: https://taxation-customs.ec.europa.eu/green-taxation-0/carbon-border-adjustment-mechanism_en / сайт Европейской комиссии “Carbon Border Adjustment Mechanism” (дата обращения 25.12.2023).
6. Bloess A., Schill W.P., Zerrahn A. Power-to-heat for renewable energy integration: a review of technologies, modeling approaches, and flexibility potentials // *Appl. Energy*. 2018. V. 212. P. 1611–1626. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.073>
7. Sandaka B.P., Kumar J. Alternative vehicular fuels for environmental decarbonization: a critical review of challenges in using electricity, hydrogen, and biofuels as a sustainable vehicular fuel // *Chem. Eng. J. Adv.* 2023. V. 14. ID100442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100442>
8. Foit S.R., Vinke I.C., de Haart L.G.J., Eichel R.A. Power-to-syngas: an enabling technology for the transition of the energy system? // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. № 20. P. 5402–5411. <https://doi.org/10.1002/anie.201607552>
9. Basini L.E., Furesi F., Baumgärtl M., Mondelli N., Pauletto G. CO₂ capture and utilization (CCU) by integrating water electrolysis, electrified reverse water gas shift (E-RWGS) and methanol synthesis // *J. Cleaner Prod.* 2022. V. 377. ID134280. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134280>
10. Sequeira C.A.C., Santos D.M.F. Electrochemical routes for industrial synthesis // *J. Braz. Chem. Soc.* 2009. V. 20. P. 387–406. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000300002>
11. Sender M., Ziegenbalg D. Light sources for photochemical processes — estimation of technological potentials // *Chem. Ing. Tech.* 2017. V. 89. № 9. P. 1159–1173. <https://doi.org/10.1002/cite.201600191>
12. Yao Y., Pan Y., Liu S. Power ultrasound and its applications: a state-of-the-art review // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 62. ID104722. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104722>
13. Marshall R.J., Walsh F.C. A review of some recent electrolytic cell designs // *Surf. Technol.* 1985. V. 24. № 1. P. 45–77. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(85\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0376-4583(85)90015-9)
14. Palys M.J., Daoutidis P. Power-to-X: a review and perspective // *Comput. Chem. Eng.* 2022. V. 165. ID107948. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107948>
15. Stankiewicz A.I., Nigar H. Beyond electrolysis: old challenges and new concepts of electricity-driven chemical reactors // *React. Chem. Eng.* 2020. V. 5. № 6. P. 1005–1016. <https://doi.org/10.1039/D0RE00116C>
16. Houlding T.K., Rebrov E.V. Application of alternative energy forms in catalytic reactor engineering // *Green Process. Synth.* 2012. V. 1. № 1. P. 19–31. <https://doi.org/10.1515/greenps-2011-0502>
17. Piyasena P., Dussault C., Koutchma T., Ramaswamy H.S., Awuah G.B. Radio frequency heating of foods: principles, applications and related properties — a review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2003. V. 43. № 6. P. 587–606. <https://doi.org/10.1080/10408690390251129>
18. Richardson P. *Thermal Technologies in Food Processing*. Cambridge: Woodhead publishing limited, 2001. P. 163–177.
19. Rudnev V., Loveless D., Cook R.L. *Handbook of Induction Heating*. Boca Raton: CRC Press, 2017. ID816. <https://doi.org/10.1201/9781315117485-3>
20. De Alwis A.A.P., Fryer P.J. The use of direct resistance heating in the food industry // *J. Food Eng.* 1990. V. 11. № 1. P. 3–27. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(90\)90036-8](https://doi.org/10.1016/0260-8774(90)90036-8)
21. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis // *Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. № 3. P. 279–282. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)83996-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)83996-9)
22. Rana K.K., Rana S. Microwave reactors: a brief review on its fundamental aspects and applications // *Open Access Library Journal*. 2014. V. 1. № 6. P. 1–20. <https://doi.org/10.4236/oalib.1100686>
23. Dinesen T.R.J., Tse M.Y., Depew M.C., Wan J.K.S. A mechanistic study of the microwave induced catalytic decompositions of organic halides // *Res. Chem. Intermed.* 1991. V. 15. № 2. P. 113–127. <https://doi.org/10.1163/156856791X00020>

24. Zhang X., Hayward D.O. Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems // *Inorg. Chim. Acta*. 2006. V. 359. № 11. P. 3421–3433. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.01.037>
25. Durka T., Van Gerven T., Stankiewicz A. Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches // *Chem. Eng. Technol.* 2009. V. 32. № 9. P. 1301–1312. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900207>
26. Sun J., Wang W., Yue Q. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies // *Materials*. 2016. V. 9. № 4. ID231. <https://doi.org/10.3390/ma9040231>
27. Рязанов А.Г., Казбекова К.К., Барышев И.С., Сенин А.В., Михайлов Г.Г. Исследование процесса воздействия электромагнитного поля СВЧ на нагрев цинксодержащих продуктов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy*. 2021. Т. 21. № 2. С. 5–17. <https://doi.org/10.14529/met210201>
28. Priecel P., Lopez-Sanchez J.A. Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 1. P. 3–21. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03286>
29. Kappe C.O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004. V. 43. № 46. P. 6250–6284. <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>
30. Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P. Microwave dielectric heating behavior of supported MoS₂ and Pt catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. № 13. P. 2810–2817. <https://doi.org/10.1021/ie0007825>
31. Patil N., Mishra N.K., Saed M.A., Green M.J., Wilhite B.A. Radio frequency driven heating of catalytic reactors for portable green chemistry // *Adv. Sustainable Syst.* 2020. V. 4. № 11. ID2000095. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000095>
32. Einaga H., Nasu Y., Oda M., Saito H. Catalytic performances of perovskite oxides for CO oxidation under microwave irradiation // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 283. P. 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.051>
33. Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Ananikov V.P. Dynamic behavior of metal nanoparticles in Pd/C and Pt/C catalytic systems under microwave and conventional heating // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 42. P. 36723–36732. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09173>
34. Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P. Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating // *Chem. Commun.* 1999. № 11. P. 975–976. <https://doi.org/10.1039/A901245A>
35. Nigar H., Sturm G.S.J., Garcia-Baños B., Peñaranda-Foix F.L., Catalá-Civera J.M., Mallada R., Stankiewicz A., Santamaría J. Numerical analysis of microwave heating cavity: combining electromagnetic energy, heat transfer and fluid dynamics for a NaY zeolite fixed-bed // *Appl. Therm. Eng.* 2019. V. 155. P. 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.117>
36. Ramirez A., Hueso J.L., Abian M., Alzueta M.U., Mallada R., Santamaria J. Escaping undesired gas-phase chemistry: microwave-driven selectivity enhancement in heterogeneous catalytic reactors // *Sci. Adv.* 2019. V. 5. № 3. ID eaau9000. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau9000>
37. Kappe C.O. How to measure reaction temperature in microwave-heated transformations // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 12. P. 4977–4990. <https://doi.org/10.1039/C3CS00010A>
38. Will H., Scholz P., Ondruschka B., Burckhardt W. Multimode microwave reactor for heterogeneous gas-phase catalysis // *Chem. Eng. Technol.* 2003. V. 26. № 11. P. 1146–1149. <https://doi.org/10.1002/ceat.200303036>
39. Gangurde L.S., Sturm G.S.J., Devadiga T.J., Stankiewicz A.I., Stefanidis G.D. Complexity and challenges in noncontact high temperature measurements in microwave-assisted catalytic reactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 45. P. 13379–13391. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02091>
40. Bogdal D., Bednarsz S., Lukasiewicz M. Microwave induced thermal gradients in solventless reaction systems // *Tetrahedron*. 2006. V. 62. № 40. P. 9440–9445. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.07.038>
41. Glaspell G., Fuoco L., El-Shall M.S. Microwave synthesis of supported Au and Pd nanoparticle catalysts for CO oxidation // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 37. P. 17350–17355. <https://doi.org/10.1021/jp0526849>
42. Eryildirim B., Arbag H., Oktar N., Dogu G. Comparison of microwave and conventionally heated reactor performances in catalytic dehydrogenation of ethane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 5296–5310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.067>
43. Conde L.D., Marín C., Suib S.L. Oligomerization of methane via microwave heating using Raney nickel catalyst // *J. Catal.* 2003. V. 218. № 1. P. 201–208. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00083-6)
44. Nguyen H.M., Sunarso J., Li C., Pham G.H., Phan C., Liu S. Microwave-assisted catalytic methane reforming: a review // *Appl. Catal., A*. 2020. V. 599. ID117620. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117620>

45. Lawan I., Garba Z.N., Zhou W., Zhang M., Yuan Z. Synergies between the microwave reactor and CaO/zeolite catalyst in waste lard biodiesel production // *Renewable Energy*. 2020. V. 145. P. 2550–2560. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.008>
46. Ge S., Yek P.N.Y., Cheng Y.W., Xia C., Wan Mahari W.A., Liew R.K., Peng W., Yuan T.Q., Tabatabaei M., Aghbashlo M., Sonne C., Lam S.S. Progress in microwave pyrolysis conversion of agricultural waste to value-added biofuels: a batch to continuous approach // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2021. V. 135. ID110148. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110148>
47. Dios García I. de Stankiewicz A., Nigar H. Syngas production via microwave-assisted dry reforming of methane // *Catal. Today*. 2021. V. 362. P. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.045>
48. Julian I., Ramirez H., Hueso J.L., Mallada R., Santamaria J. Non-oxidative methane conversion in microwave-assisted structured reactors // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 377. ID119764. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.150>
49. URL: <https://www.sairem.com> / сайт фирмы “Sairem”, 2020 (дата обращения: 28.03.2023).
50. Eghbal S.F., Ghorbani M., Stankiewicz A., Nigar H. Coaxial traveling-wave microwave reactors: design challenges and solutions // *Chem. Eng. Res. Des.* 2020. V. 153. P. 677–683. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.022>
51. Komorowska-Durka M., Loo M.B., Sturm G.S.J., Radoiu M., Oudshoorn M., Van Gerven T., Stankiewicz A.I., Stefanidis G.D. Novel microwave reactor equipment using internal transmission line (INTLI) for efficient liquid phase chemistries: a study-case of polyester preparation // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013. V. 69. P. 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.03.003>
52. URL: <https://mwcc.jp> / сайт фирмы “Microwave Chemical Co., Ltd.” (дата обращения 26.12.2023).
53. URL: <https://www.pyrowave.com/en/equipments/pw6> / сайт фирмы “Pyrowave”, 2021–2023 (дата обращения 28.03.2023).
54. Vishnuram P., Ramachandiran G., Sudhakar Babu T., Nastasi B. Induction heating in domestic cooking and industrial melting applications: a systematic review on modelling, converter topologies and control schemes // *Energies*. 2021. V. 14. № 20. ID6634. <https://doi.org/10.3390/en14206634>
55. Evans M.N. A reactor for high-temperature pyrolysis and oxygen isotopic analysis of cellulose via induction heating // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2008. V. 30. № 14. P. 2211–2219. <https://doi.org/10.1002/rcm.3603>
56. Latifi M., Chaouki J. A novel induction heating fluidized bed reactor: its design and applications in high temperature screening tests with solid feedstocks and prediction of defluidization state // *AIChE J.* 2015. V. 61. № 5. P. 1507–1523. <https://doi.org/10.1002/aic.14749>
57. Erickson C.J. Handbook of Electrical Heating for Industry. NY: IEEE; illustrated edition, 1994. P. 145–180.
58. Archibald R.C., May N.C., Greensfelder B.S. Experimental catalytic and thermal cracking at high temperature and high space velocity // *Ind. Eng. Chem.* 1952. V. 44. № 8. P. 1811–1817. <https://doi.org/10.1021/ie50512a032>
59. Patent GB № 2210286A. Griffith J.T., Gardner D.A. Method of performing endothermic catalytic reactions.
60. Patent US № 5958273A. Koch T.A., Krause K.R., Mehdizadeh M., Sengupta S.K., Blackwell B.E. Induction heated reactor apparatus.
61. Ceylan S., Coutable L., Wegner J., Kirschning A. Inductive heating with magnetic materials inside flow reactors // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. № 6. P. 1884–1893. <https://doi.org/10.1002/chem.201002291>
62. Ceylan S., Friese C., Lammel C., Mazac K., Kirschning A. Inductive heating for organic synthesis by using functionalized magnetic nanoparticles inside microreactors // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008. V. 47. № 46. P. 8950–8953. <https://doi.org/10.1002/anie.200801474>
63. Chatterjee S., Degirmenci V., Rebrov E.V. Design and operation of a radio-frequency heated micro-trickle bed reactor for consecutive catalytic reactions // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 281. P. 884–891. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.096>
64. Chatterjee S., Degirmenci V., Aiouache F., Rebrov E.V. Design of a radio frequency heated isothermal micro-trickle bed reactor // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 243. P. 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.059>
65. Fitch N.E. Induction electric furnace. Patent US № 1830481A.
66. Hiter H.F. Process and apparatus for melting glass by electricity. Patent US № 1906594A.
67. Maurice D. Heating and melting process of vitreous materials and furnace therefor. Patent US № 3205292A.
68. Apple J.M., Zak T. Regulated flow glass melting furnace. Patent US № 3244495A.
69. Schwenninger R.L. A induction heating vessel. Patent US № 4633481A.
70. Varsano F., Bellusci M., La Barbera A., Petrecca M., Albino M., Sangregorio C. Dry reforming of methane powered by magnetic induction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 38. P. 21037–21044. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.055>

71. Patent US № 7070743B2. *Benny E. Blackwell B.E., Fallon C.K., Kirby G.S., Mehdizadeh M., Koch T.A., Pereira C.J., Sengupta S.K.* Induction-heated reactors for gas phase catalyzed reactions.
72. *Fireteanu V., Paya B., Nuns J., Neau Y., Tudorache T., Spahiu A.* Medium frequency induction-heated chemical reactor with cooling metallic envelope of the tank // COMPEL — Int. J. for Comput. and Mat. in Electric. and Electronic Engin. 2005. V. 24. № 1. P. 324–333.
<https://doi.org/10.1108/03321640510571345>
73. *Fang X., Lu J., Wang J., Yang J.* Parameter optimization and prediction model of induction heating for large-diameter pipe // Math. Probl. Eng. 2018. V. 2018. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1155/2018/8430578>
74. URL: <http://inductionheater-inc.com/induction-heating-for-chemical-reactor.html> / сайт фирмы “Shenzhen Biyuanda Technology Co. Ltd. (BIYDA)” (дата обращения 28.03.2023).
75. URL: <https://dw-inductionheater.com/product/induction-reactor-heating/> / сайт фирмы “HLQ Induction Equipment Co., Ltd.” (дата обращения 28.03.2023).
76. URL: <http://www.interpowereurope.com/interpower-induction-products/induction-heating-for-vessels-batch-reactors/> / сайт фирмы “Interpowereurope” (дата обращения 28.03.2023).
77. URL: <https://www.ift.org/news-and-publications/food-technology-magazine/issues/2016/august/columns/processing-radio-frequency-processing-of-food/> / сайт института “Institute of Food Technologists” (дата обращения 28.03.2023).
78. *Awuah G.B., Ramaswamy H.S., Tang J.* Radio-Frequency Heating in Food Processing: Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2014. P. 3–31.
79. *Patil N., Camacho A.C., Mishra N.K., Singha P., Sweeney C.B., Saed M.A., Radovic M., Green M.J.* Radio frequency and microwave heating of preceramic polymer nanocomposites with applications in mold-free processing // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. № 8. ID1900276.
<https://doi.org/10.1002/adem.201900276>
80. *Marra F., Zhang L., Lyng J.G.* Radio frequency treatment of foods: review of recent advances // J. Food Eng. 2009. V. 91. № 4. P. 497–508.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.015>
81. *Ni Y., Mulier S., Miao Y., Michel L., Marchal G.* A review of the general aspects of radiofrequency ablation // Abdominal Imaging. 2005. V. 30. № 4. P. 381–400.
<https://doi.org/10.1007/s00261-004-0253-9>
82. *Zhou X., Wang S.* Recent developments in radio frequency drying of food and agricultural products: a review // Drying Technol. 2019. V. 37. № 3. P. 271–286.
<https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1452255>
83. *Zhou B., Avramidis S.* On the loss factor of wood during radio frequency heating // Wood Sci. Technol. 1999. V. 33. № 4. P. 299–310.
<https://doi.org/10.1007/s002260050117>
84. URL: <https://radiofrequency.com/> / сайт фирмы “Radio Frequency Co.” (дата обращения 28.03.2023).
85. URL: <https://www.stalam.com/eng/> / сайт фирмы “Stalam Radio Frequency Equipment” (дата обращения 28.03.2023).
86. URL: <https://www.strayfield.co.uk/> / сайт фирмы “Strayfield” (дата обращения 28.03.2023).
87. *Anas M., Zhao Y., Saed M.A., Ziegler K.J., Green M.J.* Radio frequency heating of metallic and semi-conducting single-walled carbon nanotubes // Nanoscale. 2019. V. 11. № 19. P. 9617–9625.
<https://doi.org/10.1039/C9NR01600G>
88. *Ioffe M.S., Pollington S.D., Wan J.K.S.* High-power pulsed radio-frequency and microwave catalytic processes: selective production of acetylene from the reaction of methane over carbon // J. Catal. 1995. V. 151. № 2. P. 349–355.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1037>
89. *Liu S., McDonald T., Wang Y.* Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating // Fuel. 2010. V. 89. № 10. P. 2735–2740.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.011>
90. *Liu S., Wang Y., McDonald T., Taylor S.E.* Efficient production of biodiesel using radio frequency heating // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 3. P. 2116–2120.
<https://doi.org/10.1021/ef800038g>
91. *Faudot E., Devaux S., Moritz J., Heuraux S., Molina Cabrera P., Brochard F.* A linear radio frequency plasma reactor for potential and current mapping in a magnetized plasma // Rev. Sci. Instrum. 2015. V. 86. № 6. P. 063502.
<https://doi.org/10.1063/1.4921905>
92. *Ghorui S., Sahasrabudhe S., Dhamale G., Kanhe N., Mathe V., Bhoraskar S., Das A.* Characteristics of synthesized alumina nanoparticles in a high-pressure radio frequency thermal plasma reactor // IEEE Trans. Plasma Sci. 2014. V. 42. № 3. P. 759–766.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2014.2299871>
93. *Lewis J.* Decarbonising fired process heaters with zero-emission electric heat // Decarbonisation Technology. 2022. V. Nov. P. 81–86.
94. *Long D.* Decarbonisation, electrification and the case for modern electric process heaters // Decarbonisation Technology. 2020. V. Jul. P. 1–4.
95. URL: <https://masterwatt.ru/> / сайт фирмы ООО “Мастер БАТТ” (дата обращения 28.03.2023).
96. URL: <https://elektroteni.ru/> / сайт фирмы ООО “ПК Марион” (дата обращения 28.03.2023).

97. URL: <https://polymernagrev.ru> / сайт фирмы ООО “Полимернагрев” (дата обращения 28.03.2023).
98. Jones M. Electric process heaters help decarbonise petrochemical refining // *Decarbonisation Technology*. 2022. V. Nov. P. 75–79.
99. URL: <https://www.watlow.com> / сайт фирмы “Watlow” (дата обращения 28.03.2023).
100. URL: <https://www.san-as.com> / сайт фирмы “SAN Electro Heat” (дата обращения 28.03.2023).
101. URL: <https://www.tutco.com> / сайт фирмы “TUTCO Heating Solution Group” (дата обращения 28.03.2023).
102. Пилипенко А.И. Промышленные электронагреватели // Промышленный электрообогрев и электроотопление. 2012. № 1. С. 28–34.
103. URL: <https://www.watlow.com/Products/Heaters/Circulation-Heaters/HELIMAX-Heat-Exchanger> / страница продукта фирмы “Watlow” (дата обращения 28.03.2023).
104. Roux S., Courel M., Picart-Palmade L., Pain J.P. Design of an ohmic reactor to study the kinetics of thermal reactions in liquid products // *J. Food Eng.* 2010. V. 98. № 4. P. 398–407.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.013>
105. Wismann S.T., Engbæk J.S., Vendelbo S.B., Bendixen F.B., Eriksen W.L., Aasberg-Petersen K., Frandsen C., Chorkendorff I., Mortensen P.M. Electrified methane reforming: a compact approach to greener industrial hydrogen production // *Science*. 2019. V. 364. № 6442. P. 756–759.
<https://doi.org/10.1126/science.aaw8775>
106. Li J., Lu X., Wu F., Cheng W., Zhang W., Qin S., Wang Z., You Z. Electroplated palladium catalysts on FeCr alloy for joule-heat-ignited catalytic elimination of ethylene in air // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 44. P. 12520–12528.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03044>
107. Renda S., Cortese M., Iervolino G., Martino M., Meloni E., Palma V. Electrically driven SiC-based structured catalysts for intensified reforming processes // *Catal. Today*. 2022. V. 383. P. 31–43.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.020>
108. Nie Z., Hou Y., Xie G., Cui Y., Yu X. Electric heating of the silicon rods in Siemens reactor // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2015. V. 90. P. 1026–1033.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.040>
109. Kim T., Chung D.D.L. Carbon fiber mats as resistive heating elements // *Carbon*. 2003. V. 41. № 12. P. 2436–2440.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00288-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00288-4)
110. Gal E., Bassen D., Bevelsdorf M., Lina M., Mennarich H., Webb R. Electrically heated reactor and process for carrying out gas reactions at a high temperature using this reactor. Patent CN № 100381200C.
111. Burch S.D., Pettit W.H., Goebel S.G. Fuel processor primary reactor and combustor startup via electrically-heated catalyst. Patent US № 7862631 B2.
112. Mortensen P.M., Klein R., Aasberg-Petersen K. Steam reforming heated by resistance heating. Patent EP № 3801870 B1.
113. Balakotaiah V., Ratnakar R.R. Modular reactors with electrical resistance heating for hydrocarbon cracking and other endothermic reactions // *AIChE J.* 2022. V. 68. № 2. ID e17542.
<https://doi.org/10.1002/aic.17542>
114. URL: <https://energynews.biz/renewable-hydrogen-production-facility-as-a-test-bed> / страница ресурса “H₂ Energy News” (дата обращения 09.01.2024).
115. URL: <https://www.world-energy.org/article/12675.html> / страница ресурса “World-Energy” (дата обращения 09.01.2024).
116. Rowe S.C., Hischer I., Palumbo A.W., Chubukov B.A., Wallace M.A., Viger R., Lewandowski A., Clough D.E., Weimer A.W. Nowcasting, predictive control, and feedback control for temperature regulation in a novel hybrid solar-electric reactor for continuous solar-thermal chemical processing // *Sol. Energy*. 2018. V. 174. P. 474–488.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.09.005>

УДК 621.89.099.6

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ

© 2024 г. Н. А. Семенов, А. В. Песковец, Н. А. Пугачев,
Л. Н. Багдасаров, Б. П. Тонконогов

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
Москва, 119991 Россия
E-mail: peskovets.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 18 октября 2024 г.
После доработки 12 ноября 2024 г.
Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Статья посвящена возможностям использования ионных жидкостей (ИЖ) различного строения в качестве смазочных материалов или функциональных присадок к ним. ИЖ — расплавы солей, в которых анионы и катионы находятся в равновесном состоянии — благодаря своим свойствам получили широкое распространение в таких областях, как биотехнология, энергетика и “зеленая” химия. В обзоре описаны физико-химические свойства ИЖ, способы и методы их получения и применения, рассмотрен механизм их действия, вопросы взаимодействия с другими присадками к смазочным материалам, стоимость, а также будущие возможности развития. Как результат, показаны варианты применения ионных жидкостей в качестве перспективных противоизносных присадок к смазочным материалам.

Ключевые слова: ионные жидкости, присадки, смазочные материалы

DOI: 10.31857/S0028242124050027, **EDN:** MVHMTM

Начиная с 2001 г. ИЖ вызывают повышенный интерес в качестве антифрикционных и противоизносных присадок [1]. Они представляют собой соли, образованные гетероорганическим катионом и органическим или неорганическим анионом, с температурами плавления ниже 100°C [2]. Большинство ИЖ образованы из фрагментов, представленных на рис. 1 [3].

Общепринятая классификация ИЖ отсутствует, хотя существует несколько различных систем их классификации. Например, возможна классификация в зависимости от структуры ИЖ (протонные, апротонные, ИЖ комнатной температуры), по растворимости в маслах, физическим свойствам, экологической безопасности [4–6].

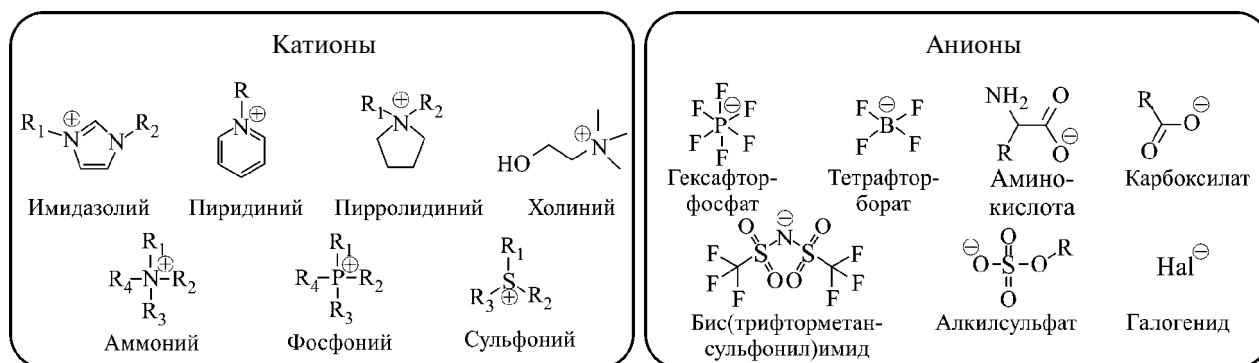


Рис. 1. Структура типичных катионов и анионов (по [3]).

По физико-химическим свойствам и в зависимости от влияния на экологию ИЖ можно разделить на три поколения:

– первое поколение ИЖ представляет собой соединения, чувствительные к воздействию воздуха и воды; как правило, они синтезированы на катионах по реакции соответствующих солей и оснований с галогенидами металлов, например диалкилимидазолий и алкилпиридиний;

– второе поколение ИЖ синтезировано на основе фосфониевых, аммониевых, диалкилимидазолиевых и алкилпиридиниевых катионов с тетрафторборатами и гексафторфосфатами; данные соединения не чувствительны к воздействию воздуха и воды и являются плохо разлагающимися в природе токсичными соединениями;

– третье поколение ИЖ синтезировано на природных катионах, таких как холин и аминокислоты; ИЖ этого поколения нетоксичны и биоразлагаемы.

За рубежом активно ведутся исследования возможных областей применения ИЖ, в частности в качестве смазочных материалов. При этом стоит отметить, что в Российской Федерации подобные исследования практически не ведутся.

Хотя в настоящий момент изучено достаточно большое количество ИЖ, общее количество ИЖ, которые могут быть синтезированы, оценивается более чем в 1 000 000 [7]. С точки зрения применения ИЖ в качестве смазочных материалов или присадок к ним, ранее изучен целый ряд соединений, основные из них будут рассмотрены далее.

НОМЕНКЛАТУРА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Номенклатура ИЖ подчиняется общим правилам номенклатуры ИЮПАК, но для сокращения записи используют также следующую форму записи: [катион (краткое название)][анион (краткое название)].

Так, например, для обозначения заместителей в имидазолиевом кольце обычно сначала указывают заместитель в первом положении в виде Sn , где n — число атомов углерода алкильной цепи, затем заместитель во втором положении в таком же виде (если он отсутствует, то ничего не указывают), а затем заместитель в третьем положении в виде буквы английского алфавита, например, метил — m, этил — e, пропил — p и т.д.

Тогда, например, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия будет обозначаться как [C4mim][BF4] [8].

Краткие названия ионов с расшифровкой приведены в табл. 1.

Таблица 1. Краткие названия ионов в молекулах ионных жидкостей

Названия ионов	Аббревиатура
1-Бутил-3-метилимидазолиум	BMIM
Метилтриоктиламмоний	N ₁₈₈₈
Тетраоктиламмоний	N ₈₈₈₈
Тетраоктилфосфоний	P ₈₈₈₈
1,1,3,3-Тетраметилгуанидин	TMG
1,3-Бис(2-метокси-2-оксоэтил)-1H-имидазол-3-ум	MABIM
Дицианоамид	DCN
1-Бутил-3-метилпиридиний	C ₄ mpy
1-Октил-3-метилпирролидиний	C ₈ mpyr
1-Октил-3-метилимидазолий	C ₈ mim
1,2-Бис(N,N-диметил)-N-тетрадециламмоний	N14-2-14
Холин	Choline
Бис(трифторметилсульфонил)амид	NTF ₂
Ди-2-этилгексилфосфат	DEHP
Сульфосукцинат	DOSS
Триэтилсульфоний	[S222]

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

ИЖ с точки зрения их физико-химических свойств представляют собой достаточно неоднородный класс соединений, среди которых можно, однако, выделить следующие общие закономерности:

- низкое давление насыщенных паров;
- высокая химическая и термоокислительная стабильность;
- негорючесть;
- хорошая растворяющая способность.

Американский институт стандартов и технологии обладает наиболее полной базой ссылок на свойства ИЖ [9, 10]; большое количество их свойств собрано также в обзорных статьях [11–13]. Плотность большинства ИЖ находится в диапазоне от 0.8 г/см³ до 1.2 г/см³. Кинематическая

Таблица 2. Физико-химические свойства ионных жидкостей

Наименование	Плотность, г/см ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с		Индекс вязкости	Базовое масло	Растворимость в базовом масле, %
		40°C	100°C			
[P ₈₈₈][DEHP]	0.860	611.8	68.2	188	VHVI*	> 50
[P ₆₆₆₁₄][DEHP]	0.910	390.4	45.0	173	VHVI*	> 50
[N _{888H}][DEHP]	—	178.0	13.7	62	VHVI*	> 10
N ₁₆₋₂₋₁₆ P ₄	0.825	—	—	—	85 W/90**	> 1
N ₁₆₋₂₋₁₆ P ₈	0.837	—	—	—	85 W/90**	> 1
[C ₁₂ C ₁ IM][TFSI]	1.240	—	—	—	Вода	< 1

* — базовое масло гидрокрекинга.

** — трансмиссионное масло.

вязкость ИЖ при температуре 40°C меняется в очень широких пределах (20–3500 мм²/с), индекс вязкости — от 90 до 130; Температуры застывания и стеклования ИЖ находятся в диапазоне от –100 до +100°C. В табл. 2 представлены некоторые физико-химические свойства ИЖ, применяемых в качестве смазочных материалов.

Физико-химические свойства ИЖ могут регулироваться типом ионов и их модификацией. Обычно все ИЖ одного типа обладают одинаковыми свойствами, например ИЖ на основе имидазолия имеют низкую температуру плавления и высокую химическую и электрохимическую стабильность, а ИЖ на основе анионов жирных кислот имеют высокую термоокислительную стабильность. Вязкость — одно из наиболее важных физических свойств смазочного материала. При определенных условиях эксплуатации вязкость смазочного материала определяет толщину смазочной пленки. Вязкость ИЖ может определяться взаимодействием пары катион–анион. Так, длина алкильных цепей, количество ответвлений в них и степень насыщения напрямую влияют на вязкость ИЖ. Например, по некоторым данным, четвертичная структура катионов аммония и фосфония и изоструктура 2-этилгексила приводят к пространственным затруднениям и уменьшают ван-дер-ваальсовы взаимодействия, что сказывается на значительном понижении вязкости конечного продукта. Изучение зависимости вязкости ИЖ от длины алкильной цепи на примере анионов жирных кислот показало, что их вязкость растет с увеличением длины цепи анионов жирных кислот. Индекс вязкости, как правило, зависит от структуры ИЖ, но не зависит от катиона и его симметрии [14].

РАСТВОРИМОСТЬ

Растворимость ИЖ в маслах различных видов — важнейший фактор их применения. В большинстве исследований зарубежных авторов [5, 14, 15] обсуждаются различные аспекты растворимости ИЖ в маслах различной природы.

Поскольку ИЖ представляют собой соли, состоящие из катионов и анионов, они являются полярными соединениями. Базовые же масла, в зависимости от их полярности, можно условно разделить на неполярные (поли- α -олефиновые, масла гидрокрекинга типа VHVI), среднеполярные (сложные эфиры) и полярные (полиалкиленгликоли). Можно предположить, что подавляющая часть ИЖ будет плохо растворяться в неполярных маслах.

Исходя из представленных результатов, можно сделать предположение, что растворимость ионных жидкостей зависит как от строения и типа катиона, так и от аниона, но влияние катиона выше. Чем длиннее и разветвленное алкильная цепь заместителей у катиона и чем больше суммарное количество атомов углерода, тем выше растворимость ИЖ в неполярных маслах, для аниона данная зависимость выражена слабее. Согласно некоторым исследованиям для каждого типа ИЖ существует критически минимальная длина алкильного радикала, необходимая для растворения ИЖ в неполярных маслах, например, для фосфониевых — 30 атомов углерода [16].

В качестве метода определения растворимости ИЖ можно использовать методику, изложенную в работе [16]. Смешивают ИЖ и исследуемое масло в требуемой пропорции (в работе 1 : 1), после перемешивания проводят центрифугиро-

вание в течение 3 мин при 13000 об/мин. После оценивают помутнение раствора и выпадение осадка сразу и через 24 ч после центрифугирования. В случае полной растворимости осадка и помутнения не наблюдается.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Наиболее полный обзор термической стабильности и испаряемости ИЖ представлен в статье [17]. Большинство ИЖ имеют высокую термическую стабильность и низкое давление насыщенных паров. Тип катиона оказывает существенное влияние на термическую стабильность ИЖ; дикатионные ИЖ, как правило, более стабильны, чем монокатионные ИЖ. Это обусловлено, в первую очередь, химической структурой молекулы. Большое влияние на термическую стабильность ИЖ оказывает анион. Было замечено, что самой низкой термической стабильностью обладают ИЖ, содержащие в анионе галогены ($T_{0,01/10ч} \leq 160^\circ\text{C}$); это связано с координирующей природой анионного фрагмента. Наибольшей термической стабильностью обладают неорганические анионы тетрафторборат и гексафторфосфат, и органические катионы содержащие сульфонильную группу ($T_{0,01/10ч} > 200^\circ\text{C}$), к примеру бис(трифторметилсульфонил)имид.

Следующий фактор, влияющий на термическую стабильность ИЖ, — длина алкильной цепи. Предполагается, что ИЖ с более короткой алкильной цепью более термически стабильны; это может быть связано с сильным взаимодействием водородных связей в ИЖ, замещенных только в положении 1. В этом случае замещения более длинная алкильная цепь снижает термостабильность, в отличие от короткой цепи в положениях 1 и 3 [18–20].

Для оценки термической стабильности ИЖ применяют методы термогравиметрического анализа. Условия проведения анализа следующие: температура до 600°C , скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, под вакуумом, в среде N_2 , O_2 , инертных газов, воздуха [21–25]. Для большинства ИЖ характерны высокие температуры разложения, лежащие в диапазоне от 200 до 430°C . На основании работ, изложенных в обзоре [26], можно предположить, что термическую стабильность ИЖ также ухудшает наличие азотзамещенных вторичных групп, наличие в составе аниона га-

логена, и наличие разветвленных алкильных радикалов, по сравнению с радикалами нормального строения.

Следует упомянуть, что результаты ТГА под вакуумом не показывают реальные температуры разложения ИЖ; по факту они будут на $200\text{—}300^\circ\text{C}$ ниже. При сравнительных исследованиях базовых масел и ИЖ методами ТГА было выяснено, что температуры разложения ИЖ на $100\text{—}200^\circ\text{C}$ выше, чем базовых масел. Также для оценки долговременной термической стабильности было предложено использовать значение $T_{0,01/10ч}$, т.е. температуру потери массы ИЖ на 1% при испытании в течение 10 ч [25, 26].

Выпарка ИЖ под глубоким вакуумом показала, что испаряются только нейтральные пары ионов, причем теплота испарения зависит главным образом от кулоновских взаимодействий в паре ионов жидкой и газовой фаз, свободные ионы и кластеры ионов в паровой фазе обнаружены не были [27].

МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Основные методы синтеза ИЖ — реакции алкилирования (реакция кватернизации) и протонирования [28].

Главное преимущество реакций алкилирования — доступность дешевых галогеналканов и относительно умеренные температуры, при которых проходят реакции. Недостаток данной реакции — получение ИЖ с высокой коррозионной агрессивностью. ИЖ, получаемые в реакциях алкилирования (галоген-анионные ИЖ), могут быть использованы в дальнейшем в реакциях метатезиса для получения ИЖ, пригодных к использованию в качестве смазочных материалов и присадок к ним.

Основным методом получения ИЖ, пригодных для использования в качестве смазочных материалов и присадок к ним, служат реакции метатезиса (реакции обмена ионов), т.к. данный метод отличается простотой аппаратного оформления; при этом процедура синтеза различных ИЖ различается незначительно. В общем случае реакции обмена могут быть разделены на две группы: обменная реакция через кислоты, соли металлов I группы или аммониевые соли; обменная реакция через соли серебра.

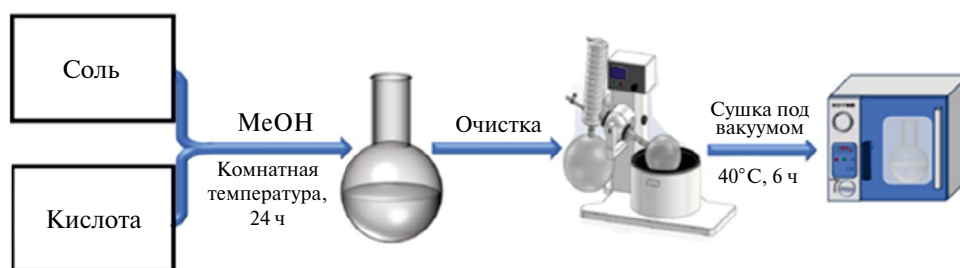


Рис. 2. Общая блок-схема производства ИЖ (по [29]).

Основные проблемы, возникающие при синтезе ИЖ данным методом, — отделение побочного продукта (соли) от ИЖ и дальнейшая их очистка. На рис. 2 показана общая схема производства ИЖ [29].

Важно понимать, что различия в свойствах и агрегатном состоянии конечных продуктов накладывают ряд ограничений на возможности очистки ИЖ от побочных продуктов и примесей. Для минимизации содержания примесей в ИЖ следует соблюдать следующие рекомендации: очистка исходных веществ от примесей непосредственно перед проведением реакции; минимизация контакта реакционной среды с кислородом воздуха; снижение температуры реакции кватернизации для уменьшения количества побочных продуктов; очистки ИЖ от воды и непрореагировавших исходных веществ сушкой под вакуумом при температурах 40–80°C; в отдельных случаях очистка от солей галогенов и щелочных металлов и прочих примесей промывкой водой (гидрофобные ИЖ), с помощью сорбентов, с использованием методов зонной плавки, а также методов экстракции и дистилляции [30].

Так, например, методы дистилляции, несмотря на всю простоту операций, являются довольно энергозатратными и не всегда выгодны; однако именно они позволяют получить ИЖ высокой чистоты. Для некоторых продуктов, например 1,3-замещенных имидазолия, дистилляция может проводиться в процессе синтеза, однако это усложняет аппаратное оформление процесса.

Процесс экстракции получил широкое распространение для продуктов, содержащих нелетучие и термочувствительные вещества. Экстракция водой может использоваться исключительно для водорастворимых ИЖ (например, [C2mim][Ac]), в то время как органические растворители

позволяют извлечь гидрофобные ИЖ (например, [C4mim][PF6]).

Еще один из наиболее перспективных способов очистки ИЖ от примесей — комбинированный процесс адсорбции и десорбции, поскольку он является и малозатратным методом, и подходит для растворов ИЖ низкой концентрации. Так, известно использование активированного угля для адсорбции ИЖ с различными анионами ([Tf2N]–, [PF6]–, [TfO]–, [BF4]–, [TFA]–, [Cl]– и [Br]– и т.д.) и катионами (аммоний, фосфоний, пиридиний, имидазолий и пирролидиний и т.д.).

Очистка ИЖ при помощи мембран, хотя и показывает свою эффективность с точки зрения селективности процесса, но приводит к довольно быстрому загрязнению мембран.

И наконец, процесс кристаллизации и перекристаллизации, также может считаться довольно эффективным, но для получения ИЖ высокой чистоты он очень энергозатратен. Кристаллы некоторых ИЖ (например, [C2mim][NO2], [C2mim][Br]) могут быть получены только кристаллизацией из раствора. Кристаллизация из расплава подходит для очистки таких ИЖ, как [C2mim][Cl], [C4mim][BF4], [C4mim][PF6], [C4mim][TfO], [C6-py][Tf2N] и т.д. Кроме того, некоторые ИЖ (например, [C4mim][PF6], [C2mim][TfO]) кристаллизуются под высоким давлением [30].

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ (ПО КАТИОНАМ) В КАЧЕСТВЕ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК К НИМ

Как описывалось выше, ИЖ обладают следующими положительными свойствами: низкое давление насыщенных паров; высокая термоокислительная стабильность; низкие коэффи-

циенты трения. Данные свойства позволяют рассматривать ИЖ как класс соединений, используемых в качестве вакуумных масел, холодильных и компрессорных масел, масел для подшипников электродвигателей, масел для космической промышленности (при этом радиационная стойкость ИЖ должна быть также достаточно высока) [31–33]. Так, например, компания Kluber использует ИЖ в маслах для подшипников электродвигателей, поскольку было обнаружено, что благодаря своей электропроводности ИЖ снижают нежелательное прохождение тока, исключают возникновение явления электроэрозии, не оказывая при этом влияния на уровень шума при высоких скоростях вращения подшипника, и тем самым продляют срок службы как масла, так и самого подшипника [33].

В соответствующих статьях и научно-технической литературе достаточно много сообщений по использованию ИЖ в качестве смазочных материалов [4, 5, 16, 26, 34].

Рассмотрим далее основные виды ИЖ, применяемых в качестве смазочных материалов и присадок к ним.

Алкиламмониевые ИЖ проявляют достаточно высокие противоизносные и антифрикционные свойства, превосходящие синтетические базовые масла, а также товарные моторные масла, в таких парах трения как сталь–алюминий, сталь–сталь. Такие ИЖ, испытываемые в качестве присадок к смазочным материалам, можно разделить на два основных класса: на базе четвертичного амина (катионные) и на базе четвертичного диамин (дикатионные).

В работах [16, 35–37] рассматриваются следующие вопросы: сравнение алкиламмониевых катионных ИЖ с галогенсодержащими ИЖ, влияние длины алкильного радикала катиона на антифрикционные и противоизносные свойства, растворимость в базовых маслах. При увеличении длины алкильного радикала в катионе наблюдалось улучшение антифрикционных и противоизносных свойств масел, для аниона наблюдалась обратная зависимость. Алкиламмониевые катионные ИЖ показали также более высокие антифрикционные и противоизносные свойства по сравнению с галогенсодержащими ИЖ, но, к сожалению, большинство алкиламмониевых жидкостей плохо растворяются в неполярных маслах.

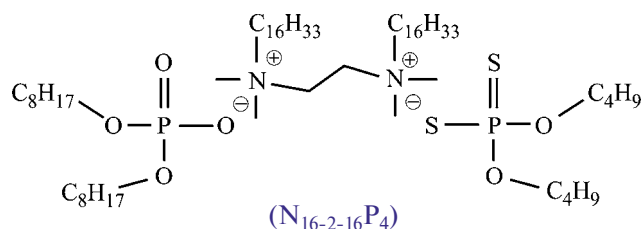


Рис. 3. Дикатионная алкиламмониевая ионная жидкость с разными анионами (по [38]).

С точки зрения авторов этой статьи, более перспективными для применения в качестве смазочных материалов и присадок к ним являются дикатионные ИЖ. Преимущество их применения обусловлено следующими факторами: возможностью синтеза соединений с длинными алкильными заместителями, что должно повышать растворимость данных соединений в неполярных маслах; возможностью синтеза ИЖ с разными анионами, что позволит повысить трибохимическую активность ИЖ.

На рис. 3 представлена формула одного из вариантов дикатионной алкиламмониевой ИЖ [38].

Фосфониевые ИЖ наиболее перспективны и в будущем найдут свое место в области присадок к смазочным материалам. Фосфониевые ИЖ подвергались также исследованию в качестве смазочных материалов, так как они обладают отличными противоизносными и антифрикционными характеристиками, превосходящими таковые для моторных масел [38, 39, 40]. Следует отметить, что фосфониевые ИЖ обладают важным преимуществом: большинство из них (при достаточной длине алкильных заместителей, общее число атомов углерода выше 30) полностью растворяются в нефтяных маслах, как видно из рис. 4 [39].

В настоящее время в литературе наиболее часто рассматриваемыми фосфониевыми ИЖ в качестве смазочных материалов и присадок к ним, являются $[P_{8,8,8,8}][DENP]$ и $[P_{6,6,6,14}][DENP]$ [4, 16, 39].

Данные ИЖ показали отличную растворимость в неполярных маслах, отличные противоизносные и антифрикционные свойства как отдельно, так и в смеси с диалкилдитиофосфатом цинка (проявляют синергетический эффект), не вызывают коррозию стали и чугуна.

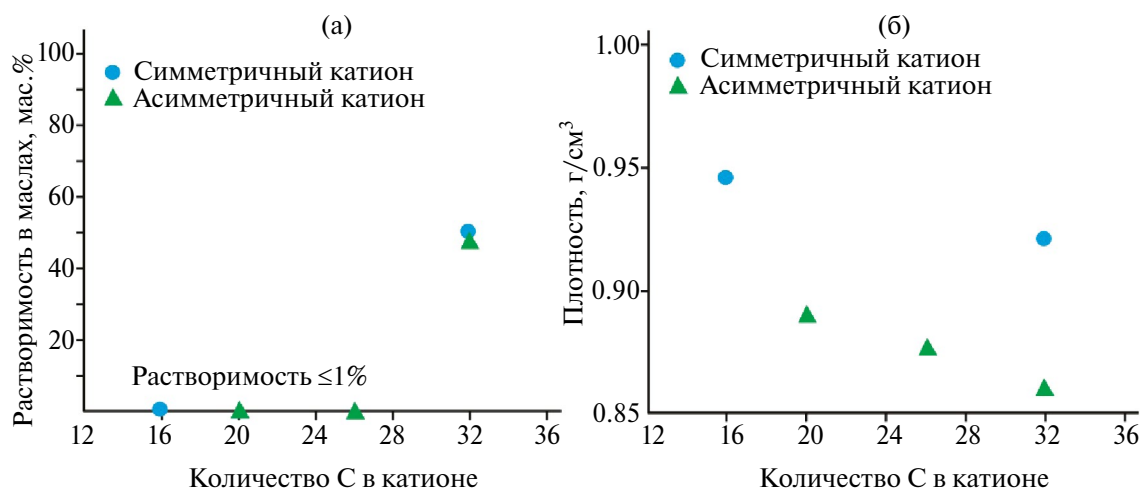


Рис. 4. Зависимость растворимости (а) и плотности (б) фосфониевых ИЖ от строения алкильных заместителей (по [39]).

Имидазолиевые ИЖ—одни из первых ИЖ, рассматриваемых в качестве присадок к смазочным материалам. В большинстве случаев имидазолиевые ИЖ плохо растворимы (или нерастворимы) в неполярных маслах и могут использоваться только как противоизносные и антифрикционные присадки в полярных жидкостях. Достаточно подробный обзор по применению имидазолиевых ИЖ можно найти в работе [5]. С точки зрения применения их как смазочных материалов или присадок к ним интересные результаты представлены в работе [36]. Авторами показано, что при испытании имидазолевых ИЖ на парах трения сталь–алюминий при 100°C происходит сильная трибокоррозия алюминия, которую можно снизить путем применения имидазолевых ИЖ в качестве добавок в небольших количествах.

Пиридиновые и пирролидиневые ИЖ редко рассматриваются в качестве присадок для смазочных материалов ввиду их плохой растворимости в неполярных и малополярных соединениях [5]. Внимания заслуживает статья [40], где описан синтез растворимых в неполярных маслах пирилиевых и пиридиновых ИЖ из легкодоступных и дешевых веществ.

Прочие ИЖ в меньшей степени мало рассматриваются в качестве смазочных материалов и присадок для них.

Как упоминалось ранее, возможность использования той или иной ИЖ в качестве смазочного материала или присадки сильно зависит от их

строения, в том числе от их влияния на экологию при разложении используемых соединений при повышенной нагрузке. На рис. 5 показан уровень антифрикционных свойств ИЖ и других смазочных материалов, различных по степени влияния на экологию [41].

Таким образом, в перспективе использование ИЖ видится в большей степени в качестве присадок, чем в виде готовых смазочных материалов, поскольку это выгодно как с практической, так и с экономической точки зрения [34].

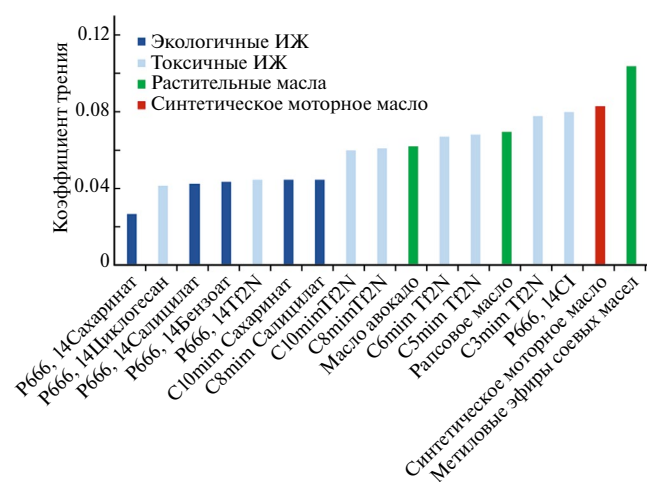


Рис. 5. Антифрикционные свойства ИЖ и других смазочных материалов, различных по степени влияния на экологию (по [41]).

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ИХ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Некоторые исследования в области применения ИЖ позволили заключить, что трибологические свойства ИЖ напрямую зависят от их гидрофобности: чем выше гидрофобные свойства аниона, тем лучше трибологические свойства и термоокислительная стабильность [42]. В частности, катионы типа фосфония и солей аммония, а также имидазолия демонстрируют высокий уровень трибологических свойств. Также катионы оказывают огромное влияние на реакционную способность анионов и толщину защитного смазочного слоя, что связывают с размерами молекул катиона [41, 43].

Для оценки противоизносных и антифрикционных свойств ИЖ применяется достаточно большой арсенал доступных методов. Исследования проводили по стандартам ASTM G 99 “Стандартный метод испытаний на износ и трение с помощью устройства типа “палец на диске” или “шарик на диске”, ASTM D4172 “Стандартный метод определения противоизносных свойств смазочной жидкости (метод четырех шариков)”, SH/T 0189-1992 “Определение противоизносных свойств смазочного масла (машинный метод с четырьмя шариками)”, а также с использованием исследовательских методов.

Оценку противоизносных и антифрикционных свойств проводили с использованием следующих трибометров: Anton Paar tribometer, Bruker UMT-3 tribometer, DUCOM four-ball tribometer, MRS-10A four-ball tribometer, Optimol SPV-V tribometer и др., работающих как по поступательному и возвратно-поступательному, так и по вращательному механизму движения. Пары трения представляли собой шар–диск, штифт–диск, четыре шара.

Показатель износа оценивали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, также использовали методы направленного ионно-лучевого фрезерования (FIB milling) и просвечивающей электронной микроскопии.

В большинстве исследований отмечалось, что для ИЖ характерны низкие коэффициенты

трения и показатели износа, сравнимые, а зачастую и превосходящие аналогичные значения традиционных смазочных материалов. Так, в работе [41] представлены данные о высоком уровне трибологических свойств при высоких температурах ИЖ на основе имидазолия. Исследования проводили для имидазолиевых соединений, таких как 1-гексил, 3-метил (L106) и 1-октил-3-метил (L108) тетрафторбораты имидазолия, с использованием установки “штифт на диске” с трибопарой алюминий–сталь при температурах 100 и 200°C. Было обнаружено, что трибологические характеристики зависят от длины цепи и химической активности ИЖ. Так, в случае L108 наличие более длинной алкильной цепи способствует снижению трения. Однако стоит отметить, что коэффициент трения повышался с ростом температуры и составил 0.45 при 300°C, что является температурой разложения исследуемой ИЖ. Аналогичным образом изучали влияние длины углеводородной цепи для дикаатионных ИЖ на основе имидазолия, и было обнаружено, что чем длиннее алкильная цепь, тем более низкий коэффициент трения обеспечивает ИЖ (около 0.1 при температуре до 300°C).

В работе [36] на примере фторсодержащих анионов отмечается, что с повышением температуры среды химическая активность ИЖ возрастает, что напрямую влияет на формирование граничной пленки.

Отдельно стоит упомянуть фосфоний-фосфатные ИЖ, поскольку антифрикционные и противоизносные свойства этих жидкостей могут быть сравнимы со свойствами присадок типа диалкилдитиофосфатов цинка (ДАДТФЦ). Так, добавление 1% ИЖ к базовому маловязкому маслу позволяет снизить износ более чем на 60%. Анализ поверхности, подвергшейся износу, позволил заключить, что она состоит преимущественно из оксидов и фосфатов железа, что говорит исключительно о механизме формирования защитной пленки на поверхности трущихся металлов.

Если же в целом говорить про трибологические свойства ИЖ, то наблюдается следующая закономерность: адсорбция ионной “головки” позволяет снизить коэффициент трения при умеренной нагрузке; при высокой же нагрузке будут преобладать уже трибохимические реакции, рассмотренные далее [40].

Сравнение ИЖ и товарных противоизносных присадок типа ДАДТФЦ в синтетическом поли- α -олефиновом масле показало, что первые проявляют большую эффективность в широком диапазоне температур. Так, трибологические испытания ИЖ [Р66614] [ДЕНР] и ДАДТФЦ при комнатной температуре и 100°C показали, что при пониженных температурах обе присадки работают одинаково, однако при повышении температуры ДАДТФЦ становится менее эффективным [36].

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ (ТРИБОХИМИЯ)

Поскольку большинство ИЖ обладают превосходной термической стабильностью и остаются стабильны при высоких температурах, маловероятно, что их трибологические свойства обусловлены разложением этих соединений. ИЖ только в последние годы стали применяться в качестве антифрикционных и противоизносных присадок, механизм образования трибопленок еще недостаточно изучен. Однако имеющиеся представления позволяют сделать некоторые предположения.

Трибохимическое поведение ИЖ обусловлено их химической структурой. У большинства ИЖ как катион, так и во многих случаях анион имеют в своем составе и заряженную “голову”, и алкильный радикал. В большей степени трибохимическое действие ИЖ обусловлено реакциями заряженного атома. Трибохимически активные элементы для ИЖ в зависимости от катиона представлены в табл. 3 [42].

Трибохимически активный элемент, в случае ИЖ, напрямую действует на конечный продукт трибохимических реакций. Также следует учесть, что в отличие от диалкилдитиофосфатов цинка (ДАДТФЦ) и молибдена (ДАДТФМ), длина алкильного радикала оказывает слабое влияние на образование трибопленки на поверхности металла.

В то же время по результатам исследований, представленных в [43], можно заключить, что защитная пленка на поверхности образуется за счет адсорбции на ней анионов и катионов, и чем длиннее алкильная цепь катиона, тем более толстым будет адсорбированный монослой, что приводит к снижению коэффициента трения.

Таблица 3. Трибохимически активные элементы ионных жидкостей

Катион ИЖ	Трибохимически активный элемент	Анион ИЖ	Трибохимически активный элемент
Имидазолий	N	Фторборат	B, F
Фосфоний	P	Фторфосфат	P, F
Аммоний	N	Фосфат	P
Пирролидиний	N	Борат	B
Пиридиний	N	Фторсульфониламид	N, S

Подобные довольно-таки противоречивые результаты позволяют предположить, что трибологические свойства ИЖ при адсорбции на металле и на оксиде металла будут различны.

Также, в случае наличия в анионе фосфатной группы, она будет реагировать с поверхностью металла по аналогии с ДАДТФЦ, но образовывать при этом пленку меньшей толщины, приблизительно 50 нм [43]. Следует учитывать тот факт, что ИЖ не имеют в своем составе металлов, и должны реагировать с металлической поверхностью и частицами износа с образованием пленок, имеющих в своем составе металлическое ядро.

Согласно исследованию [43], основываясь на результатах, полученных при изучении поверхности трения и остатков износа, можно предположить многоступенчатый механизм формирования трибопленки при использовании ИЖ (рис. 6). На первом этапе формирование трибопленки происходит путем прямых поверхностных реакций с образованием промежуточного слоя, состоящего из оксида железа. Поскольку поверхности металлов всегда имеют неровности, в этих местах при трении происходит удаление оксидов и образование новых промежуточных слоев. Так формируются следы износа (второй этап). Все частицы, образующиеся в процессе изнашивания, находятся в объеме смазочного материала, некоторые из них задерживаются в зоне контакта, а другие выводятся наружу. Процесс шлифования в зоне контакта измельчает крупные частицы и удаляет их края и вершины, тем самым постепенно уменьшая размер частиц. Третий этап, именуемый фор-

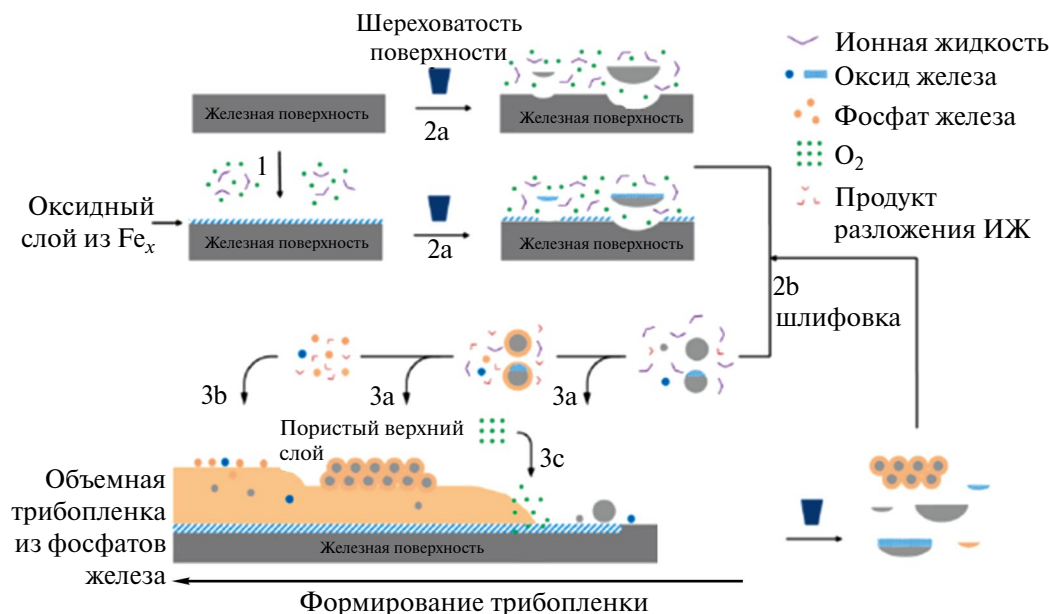


Рис. 6. Механизм формирования трибопленки (по [43]): 1 — инициирование трибопленки посредством прямых поверхностных реакций для образования оксидного промежуточного слоя, в основном из оксида железа; 2 — образование продуктов износа путем (2a) столкновений с неровностями, за которыми следует (2b) разрушение посредством процесса шлифовки; 3 — рост трибопленки посредством (3a) механического осаждения, (3b) химического осаждения и (3c) диффузии кислорода.

мированием трибопленки, может осуществляться тремя способами:

— механическое осаждение, подразумевающее образование пористого верхнего слоя за счет прижимания к поверхности частиц износа во время контакта двух поверхностей; при этом частицы износа могут вступать в реакцию с химически активными элементами (кислородом, ИЖ и продуктами их разложения). Верхний пористый слой может отслаиваться и повторно попадать в систему смазочного материала, или же частицы износа могут попадать внутрь трибопленки в результате механического перемешивания;

— химическое осаждение, обусловленное продолжением механического разрушения и химическими реакциями в зоне контакта. Образующиеся в результате оксиды и фосфаты железа служат предшественниками для появления зародышей на поверхности трибопленки, что приводит к дальнейшему росту пленки;

— диффузия кислорода, в результате которой кислород потенциально может проникать через трибопленку и вступать в реакцию с металлической подложкой. Продукт этой реакции способствует росту оксидного промежуточного слоя, но увеличение толщины пленки незначительно по сравнению с общей трибопленкой. В конеч-

ном итоге достигается равновесие между ростом трибопленки и износом [43].

В табл. 4 приведен химический состав пленок, образованных на поверхности металла, при исследовании ИЖ.

Таким образом, упомянутые ранее фосфорсодержащие ИЖ, хотя и схожи с ДАДФЦ, не способны образовывать пленку, подобную этим

Таблица 4. Химический состав трибопленок различных ионных жидкостей

Ионная жидкость	Коэффициент трения	Растворимость в масле	Состав трибопленки
[P66614][DEHP]	0.10	Растворим	$FePO_4$
Choline dibutyl dithiophosphate	0.16	Растворим	$FePO_4$, $FeSO_4$, FeS
1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate	0.20	Нерастворим	Нитриды
[C8H17]3NH-Tf2N	0.07	Применялся в чистом виде	Сульфиды железа
[BMIM][NTf2]	0.26	Нерастворим	Нитриды

присадкам. Формирование устойчивой трибопленки при использовании фосфорсодержащей ИЖ требует наличия в системе остатков износа и оксида железа [42].

СОВМЕСТИМОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ПРИСАДКАМИ, СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ

Совместимость ИЖ с другими присадками, применяемыми в смазочных материалах, изучена крайне слабо. В большинстве исследований, посвященных взаимодействию ИЖ с присадками, рассматриваются только ДАДТФЦ [16, 38, 44, 45]. Согласно исследованиям, ДАДТФЦ и ИЖ на основе катионов фосфония проявляют синергетический эффект. Данное явление авторы работы [16] связывают с образованием более активного соединения — диалкилдитиофосфата диалкилфосфата цинка, которое взаимодействует с поверхностью металла гораздо активнее. Концентрация активных элементов в трибопленке в 30–40 раз выше, чем в случае образования трибопленок только за счет ДАДТФЦ. Также следует упомянуть об исследовании синергического эффекта полиизобутиленовых ИЖ с ДАДТФЦ, которое показало значительное снижение износа для данных смесей [46].

Известен синергетический эффект при совместном использовании N-гетероциклических ИЖ и диметилсульфоксида, заключающийся в снижении трения за счет образования между ними межмолекулярных водородных связей. Это способствует упорядоченному расположению молекул и, как следствие, текучести [34].

Исследований на тему взаимодействия ИЖ с другими типами присадок, таких как моющие-диспергирующие, вязкостные, антиокислительные, крайне мало [47].

Что касается базового масла, в работе [34] представлен механизм конкурентной адсорбции между ИЖ и базовыми маслами на поверхности металла. В начале испытания на трение стальная поверхность была почти полностью покрыта полярными функциональными группами молекул базового масла. По мере продолжения испытания с поверхности стали высвобождались электроны. Это способствовало адсорбции ИЖ с последующим образованием пленки, причем чем меньше было ИЖ (около 1 мас.%), тем более эффективно ИЖ адсорбировалась на поверхности.

ЦЕНА, ПРОИЗВОДСТВО, ПРИМЕРЫ ВНЕДРЕНИЯ

Несмотря на огромное количество исследований и патентов, посвященных использованию ИЖ в качестве смазочных материалов, существуют только два коммерческих продукта на основе ИЖ. Первый из них — электропроводная ИЖ для смазки подшипников качения электромоторов фирмы Kluber [33]. Успешность данного применения связана с тем, что надежная работа подобных подшипников подвергается опасности из-за электроэрозии [48]. При прохождении тока (из-за накопления заряда, вследствие диэлектрических свойств, проявляемых большинством смазочных материалов) через зону контакта между элементом качения и дорожкой качения возможно образование зон локального перегрева, которые могут приводить к расплавлению частиц металла. ИЖ помогают решить данную проблему за счет своей высокой электропроводности при достаточно хороших смазочных свойствах.

Второй коммерческий продукт — масло для газовых компрессоров высокого давления производства фирмы Proionic GmbH [49].

Малое количество коммерческих продуктов связано, вероятно, с большим объемом научно-технических разработок, которые необходимо провести перед применением смазочных материалов “на технике”, а также с достаточно высокой стоимостью ИЖ.

Такие фирмы, как Sigma-Aldrich, Syensqo, Alfa Chemistry, имеют в продаже ИЖ, в рекламных проспектах которых указана одна из возможных областей применения ИЖ — присадки к смазочным материалам.

В настоящий момент цены на ИЖ достаточно высоки, и для приблизительной оценки можно в среднем считать стоимость, равную 50 долларам за кг [50]. Для расчета цены ИЖ можно использовать формулу [51]:

$$\text{IL price} = \frac{M_1 P_1 + M_2 P_2}{M_1 + M_2} \times 1.25, \quad (1)$$

где M_1 — молекулярная масса первого стартового вещества, M_2 — молекулярная масса второго стартового вещества, P_1 — цена первого стартового вещества, P_2 — цена второго стартового вещества.

Таблица 5. Цены на некоторые исходные вещества на 2024 г. [52, 53]

Название	Идентификатор химических соединений (CAS)	Чистота, %	Цена, руб. за 1 кг или л
Бис(2-этилгексил) фосфат	298-07-7	98	6500
Тетраоктилфосфония бромид	23906-97-0	98	697000-1215000
Тригексилтетрадецилфосфония хлорид	258864-54-9	95	255000-310000
N, N, N', N'-тетраметил-этилендиамин	110-18-9	99.5	15000-83500
Тетраоктиламмония бромид	14866-33-2	98	10500
1-Бромгексадекан	112-82-3	97	4500

В табл. 5 приведены стоимости компонентов, доступных на сегодняшний день на российском рынке.

ВОЗМОЖНОСТИ БУДУЩЕГО ВНЕДРЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Следует отметить, что ИЖ обладают высоким потенциалом будущего внедрения как в виде чистых смазочных материалов в таких областях как космическая промышленность, электрическая промышленность, вакуумные, холодильные масла, так и в качестве противоизносных и антифрикционных присадок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Проект FSZE-2024-0004.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Семенов Никита Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7078-4779>

Песковец Анна Витальевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2191-392X>

Пугачев Николай Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9882-1818>

Багдасаров Леонид Николаевич, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-8344-5237>

Тонконогов Борис Петрович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1141-0120>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai M., Yu Q., Liu W., Zhou F. Ionic liquid lubricants: when chemistry meets tribology // Chemical Society Reviews. 2020. V. 49. № 21. P. 7753–7818. <https://doi.org/10.1039/D0CS00126K>
2. Rudnick L.R. In: Lubricant Additives Chemistry and Applications, Third Edition. CRC Press, 2022. P. 133–135
3. Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P., Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine // Chem. Reviews. 2017. V. 117. № 10. P. 7132–7189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562>
4. Waheed S., Ahmed A., Abid M., Mufti R.A., Ferreira F., Bashir M.N., Shah A.U.R., Jafry A.T., Zulki N.W. Ionic liquids as lubricants: An overview of recent developments // J. of Molecular Structure. 2024. V. 1301. № 21. ID137307. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137307>
5. Zhou Y., Qu J. Ionic liquids as lubricant additives: A Review // ACS Applied Materials and Interfaces. 2017. V. 9. № 4. P. 3209–3222. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>
6. Hough W.L., Smiglak M., Rodríguez H., Swatloski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H. Jr., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients // New J. of Chemistry. 2007. V. 31. № 8. P. 1429–1436. <https://doi.org/10.1039/B706677P>
7. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // Chem. Society Reviews. 2008. V. 37. № 1. P. 123–150. <https://doi.org/10.1039/B006677J>
8. Белов А.В. Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации трех ионных жидкостей в ацетонитриле, изопропанол и их смесях с водой // Дисс. ... к.х.н. Москва, РХТУ им. Менделеева, 2015. 81 с.
9. Berthod A., Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broch S. Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques // J. of Chromatography A. 2018. V. 1559. P. 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>

10. Справочник ионных жидкостей.
<https://ilthermo.boulder.nist.gov/> (дата обращения: 12.09.2024).
11. Wilkes J.S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis // J. of Mol. Catalysis A: Chemical. 2004. V. 214. № 1. P. 11–17.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.029>
12. Crosthwaite J.M., Muldoon M.J., Dixon J.N.K., Anderson J.L., Brennecke J.F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids // J. of Chemical Thermodynamics. 2005. V. 37. № 6. P. 559–568.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.03.013>
13. Weingartner H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies // Angewandte Chemie Int. Edition. 2008. V. 47 № 4. P. 654–670.
<https://doi.org/10.1002/anie.200604951>
14. Liu M., Jing Ni J., Zhang C., Wang R., Cheng Q., Liang W., Liu Z. The application of ionic liquids in the lubrication field: their design, mechanisms, and behaviors // Lubricants. 2024. V. 12. № 1. P. 24.
<https://doi.org/10.3390/lubricants12010024>
15. Семенов Н.А., Пугачев Н.А., Песковец А.В., Тонконогов Б.П. Опыт использования ионных жидкостей в качестве противоизносных присадок для полиалкиленгликолей // Материалы конференции “XV Международная научно-техническая конференция ТРИБОЛОГИЯ — МАШИНОСТРОЕНИЮ 2024”. Москва, В.Н.
16. Qu J., Luo H., Toops T.J., West B.H., Blau P.J., Dai S., Papke B.L., Kheireddin B., Gao H. Ionic liquids as multi-functional lubricant additives to enhance engine efficiency // Crada Final Report, OAK ridge national laboratory, 2016.
17. Chen Y., Han X., Liu Z., Li Y., Sun H., Wang H., Wang J. Thermal decomposition and volatility of ionic liquids: Factors, evaluation and strategies // J. of Molecular Liquids. 2022. V. 366. ID120336.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120336>
18. Chen Y., Mu T. Thermal stability of ionic liquids. In: Zhang S. (eds) Encyclopedia of ionic liquids. Springer, Singapore, 2020. P. 1–13.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-6739-6_103-1
19. Maton C., de Vos N., Stevens C. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools // Chem. Soc. Reviews. 2013. V. 42. № 13. P. 5963–5977.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60071H>
20. Siedlecka E., Czerwicka M., Stolte S., Stepnowski P. Stability of ionic liquids in application conditions // Current Organic Chemistry. 2011. V. 15. № 12. P. 1974–1991.
<http://doi.org/10.2174/138527211795703630>
21. Monge R., Gonzalez R., Hernandez Battez A., Fernandez-Gonzalez A., Viesca J.L., Garcia A., Hadfield M. Ionic Liquids as an additive in fully formulated wind turbine gearbox oils // Wear. 2015. V. 328–329. № 61. P. 50–63.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.041>
22. Sharma V., Gabler C., Doerr N., Aswath P.B. Mechanism of tribofilm formation with P and S containing ionic liquids // Tribology International. 2015. V. 92. P. 353–364.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.009>
23. González R., Bartolomé M., Blanco D., Viesca J.L., Fernández-González A., Battez A.H. Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive // Tribology International. 2016. V. 98. P. 82–93.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.016>
24. Qiao D., Wang H.Z., Feng D.P. Tribological performance and mechanism of phosphate ionic liquids as additives in three base oils for steel-on-aluminum contact // Tribology Letters. 2014. V. 55. P. 517–531.
<https://doi.org/10.1007/s11249-014-0377-1>
25. Cao Y., Mu T. Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. P. 8651–8664.
<https://doi.org/10.1021/ie5009597.s001>
26. Nasirpour N., Mohammadpourfard M., Herisa S.Z. Ionic liquids: promising compounds for sustainable chemical processes and applications // Chemical Engineering Research and Design. 2020. V. 160. P. 264–300.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>
27. Armstrong J.P., Hurst C., Jones R.G., Licence P., Lovelock K., Satterley C., Villar-Garcia I. Vapourisation of ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 8. P. 982–990.
<https://doi.org/10.1039/B615137J>
28. Цивадзе А.Ю. Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов). Иваново, АО “Ивановский издательский дом”, 2019. С. 22–56.
29. Yang S., Shi Y., Zuo X., Zhang X. Tribological properties of the P and S-free protic ionic liquids as water-based lubricants // J. of Molecular Liquid. 2024. V. 414. ID126101.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126101>
30. Zhou J., Sui H., Jia Z., Yang Z., He L., Li X. Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review // RSC Advances. 2018. V. 8. № 57. P. 32832–32864.
<https://doi.org/10.1039/C8RA06384B>
31. Mark B. Shiflett. Commercial Applications of Ionic Liquids. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 288 p.
32. Qu J., He X., Luo H., Sulejmanovic D., Ivanov A., Akram W., Morgan H. Leehey, Kujak S. Ionic Liquids as Novel Lubricant Additives for HVAC Compressors for Enhanced Efficiency and Durability. Presentation, Oak Ridge National Laboratory, 2023.

33. Ionic liquids — innovative lightning conductor in e-mobility.
<https://www.klueber.com/us/en/company/newsroomnews/ionic-liquids-innovative-lightning-conductor-in-e-mobility/>
(дата обращения 13.09.2024).
34. Liu M., Jing Ni J., Zhang C., Wang R., Cheng Q., Liang W., Liu Z. The application of ionic liquids in the lubrication field: their design, mechanisms, and behaviors // *Lubricants*. 2024. V. 12. № 1. ID24.
<https://doi.org/10.3390/lubricants12010024>
35. Zhang C., Li F., Yang Z., Wang X., Chen G., Lu Z., Jia L., Yu O., Cai M. Comparing tribology properties of halogen-free ionic liquid, halogen-containing ionic liquid, and PAO 10 lubricants for steel Al2024 friction contact at room temperature and high temperature // *J. of Molecular Liquids*. 2021. V. 323. ID115041.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115041>
36. Kreivaitis R., Kupčinskis A., Žunda A., Thi Na Ta, Jeng Haur Horng. Effect of temperature on the lubrication ability of two ammonium ionic liquids // *Wear*. 2022. V. 492–493.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204217>
37. Sernaglia M., Blanco D., Hernández Battez A., Viesca J. L., González R., Bartolomé M. Two fatty acid anion-based ionic liquids — part I: Physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricants // *J. of Molecular Liquids*. 2020. V. 305. № 3. ID112827.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112827>
38. Sun Y., Qiu X., Liu Y., Sun S., Zhang C., Wang X., Zhao C., Yu B., Yu O., Cai M., Zhou F., Ahmed Ali M. K. A comparative study of the tribological performance of two oil-soluble ionic liquids as replacements for ZDDP (T204) additives in lubricants // *Tribology International*. 2024. V. 198. ID109843.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109843>
39. Barnhill W. C., Qu J., Luo H., Meyer H. M., Ma C., Chi M., Papke B. L. Phosphonium-organophosphate ionic liquids as lubricant additives: effects of cation structure on physicochemical and tribological characteristics // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 24. P. 22585–22593.
<https://doi.org/10.1021/am506702u>
40. Chacon-Teran M. A., Moustafa C., Luu J., Martini A., Findlater M. Pyrilyum- and pyridinium-based ionic liquids as friction modifiers for greases // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. V. 16. № 10. P. 13346–13351.
<https://doi.org/10.1021/acsami.4c01750>
41. Reeves C. J., Kasar A. K., Menezes P. L. Tribological Performance of environmental friendly ionic liquids for High-Temperature Applications // *J. of Cleaner Production*. 2020. V. 279. № 3. ID123666.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123666>
42. Chen Y., Renner P., Liang H. A review of current understanding in tribochemical reactions involving lubricant additives // *Friction*. 2023. V. 11. P. 489–512.
<https://doi.org/10.1007/s40544-022-0637-2>
43. Zhou Y., Leonard D. N., Guo W., Qu J. Understanding tribofilm formation mechanisms in ionic liquid lubrication // *Scientific Reports*. 2017. V. 8426. ID8426.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09029-z>
44. Liu L., Wang L., Sun S., Zhang Y., Zhang C., Zhang Sh. Study on the synergistic lubrication mechanism between sulfur- phosphorus-free ionic liquid-type organic molybdenum and ZDDP // *Tribology International*. 2024. V. 195. ID109663.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109663>
45. Zhou Y., Weber J., Viola M. B., Qu J. Is more always better? Tribofilm evolution and tribological behavior impacted by the concentration of ZDDP, ionic liquid, and ZDDP-Ionic liquid combination // *Wear*. 2019. V. 432–433. ID202951.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.202951>
46. Zhang Y., Cai T., Shang W., Sun L., Liu D., Tong D., Liu Sh. Environmental friendly polyisobutylene-based ionic liquid containing chelated orthoborate as lubricant additive: Synthesis, tribological properties and synergistic interactions with ZDDP in hydrocarbon oils // *Tribology International*. 2017. V. 115. P. 297–306.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.038>
47. Pandey P., Somers A. E., Hait S. K., Forsyth M., Ramakumar S. S. V. Study of phosphonium based ionic liquid/dispersant additive interactions using spectroscopic technique for lubricant applications // *J. of Molecular Liquids*. 2021. V. 338. ID116665.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116665>
48. Лазарев Г. Б., Самородов Ю. Н. Эрозионные повреждения подшипников турбогенераторов и мощных электродвигателей // *Энергия единой сети*. 2017. № 5(34). С. 44–60.
49. Lubricants and hydraulic fluids, air conditioning, hydrogen storage, chemical production processes.
<https://proionic.com/ionic-liquids/applications-further-applications.php>
(дата обращения 16.09.2024).
50. Groff D., George A., Sun N., Sathitsuksanoh N., Bokinsky G., Simmons B. A., Holmes B. M., Keasling J. D. Acid enhanced ionic liquid pretreatment of biomass // *Green Chemistry*. 2013. V. 15. № 5. P. 1264–1267.
<https://doi.org/10.1039/C3GC37086K>
51. Chen L., Sharifzadeh M., Mac Dowell N., Welton T., Shah N., Hallett J. P. Inexpensive ionic liquids: [HSO₄][−] — based solvent production at bulk scale // *Green Chemistry*. 2014. V. 16. № 6. P. 3098–3106.
<https://doi.org/10.1039/C4GC00016A>
52. Product catalog of Macklin company
<https://www.macklin.cn/>
(дата обращения 19.09.2024).
53. Product catalog of Sigma Aldrich company
<https://www.sigmaaldrich.com/>
(дата обращения 19.09.2024).

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА ПРИ СИНТЕЗЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ

© 2024 г. А. И. Юсевич, К. И. Трусов

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, 220006 Беларусь
E-mail: usevich@mail.ru*

Поступила в редакцию 10 октября 2024 г.
После доработки 25 ноября 2024 г.
Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Осуществлен синтез нефтеполимерной смолы путем термической полимеризации непредельных соединений тяжелой смолы пиролиза в автоклаве с мешалкой с последующей отгонкой непревращенных углеводородов под вакуумом. Определены кинетические параметры брутто-реакции по изменению иодного числа реакционной смеси, оценен вклад различных типов двойных связей в суммарный процесс полимеризации по данным инфракрасной спектроскопии. Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав дистиллятной фракции тяжелой смолы пиролиза до и после термической обработки. Определены групповой и элементный составы, физико-химические свойства вакуумного остатка тяжелой смолы пиролиза и нефтеполимерной смолы, изучены особенности их термохимических превращений методом термогравиметрии. На основе ^1H и ^{13}C спектров ЯМР установлены структурно-химические параметры исходных и вновь образующихся высокомолекулярных соединений. Предложен химизм их образования из винилароматических углеводородов, индена и его гомологов. Даны технологические рекомендации по повышению эффективности производства темных нефтеполимерных смол.

Ключевые слова: пиролиз, тяжелая смола, винилбензол, инден, термическая полимеризация, олигомер, фенилтетралин, труксен

DOI: 10.31857/S0028242124050031, **EDN:** MVEJCH

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) — побочный продукт крупнотоннажного производства низших олефинов методом термического расщепления углеводородов. Выход ТСП может достигать 16 мас.% на сырье [1], что делает ее значимым вторичным материальным ресурсом.

ТСП представляет собой смесь непредельных и ароматических углеводородов C_{9+} , кипящих выше 180°C . По способности перегоняться без разложения компоненты ТСП могут быть разделены на летучие и нелетучие. Летучая (низкомолекулярная) часть пиролизной смолы ($T_{\text{кип}} \approx 340^\circ\text{C}$) наряду с алкил- и алкенилбензолами содержит инден, дициклопентадиен, нафталин, дифенил, флуорен, фенантрен, антрацен и их гомологи [2, 3] и может служить источником

этих веществ для потребностей промышленного и препаративного органического синтеза. Нелетучая (высокомолекулярная) часть ТСП состоит из олигомеров непредельных соединений и высококонденсированных полиароматических углеводородов [4–6], являющихся прекурсорами нефтеполимерных смол (НПС) и пеков.

Массовая доля высокомолекулярных соединений в ТСП составляет около 40%, но может быть повышена до 64–68% за счет термической полимеризации низкомолекулярных непредельных углеводородов [7, 8], что используется для увеличения выхода НПС при их целевом получении из тяжелой смолы пиролиза. В процессе термической обработки ТСП наряду с образованием новых высокомолекулярных соединений, очевидно,

изменяется химическая структура нелетучих веществ, изначально присутствовавших в пиролизной смоле, что в совокупности определяет свойства получаемой нефтеполимерной смолы.

Учитывая широкий спектр применения НПС: мягчители резин, модификаторы битумов, адгезивы клеевых композиций, пленкообразователи в лакокрасочных материалах, компоненты типографских красок и пр., — диапазон требований к их свойствам также широк. Чтобы прогнозировать и регулировать свойства нефтеполимерных смол, необходимо располагать знаниями об их химическом строении и реакционной способности. Наиболее изучен синтез НПС на основе дистиллятных фракций C_5 и C_8 – C_9 жидких продуктов пиролиза [9–14], но эти фракции более востребованы как источники диеновых и винилароматических мономеров для крупнотоннажного производства каучуков, полистирола, АБС-пластиков и др. В то же время химизм полимеризации менее дефицитной, но более сложной по составу остаточной фракции жидких продуктов пиролиза — ТСП — изучен недостаточно, что не позволяет в полной мере раскрыть потенциал получаемых из нее нефтеполимерных смол. Между тем НПС, синтезированные из тяжелой смолы пиролиза, могут быть перспективным сырьем для производства светлых углеводородных смол [15, 16], пекового углеродного волокна [17–19], анодов аккумуляторных батарей [20, 21]. Поэтому цель представляемой работы заключалась в изучении химических превращений низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений ТСП при ее термической полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования — тяжелая смола пиролиза завода “Полимир” ОАО “Нафтан”, имеющая следующие характеристики: плотность при 20°C — 1.045 г/см³; иодное число — 58.8 г I_2 /100 г; массовая доля серы — 0.037%, воды — 0.12%, механических примесей — 0.0089%; температура перегонки 3% объема — 195°C; доля отгона при температуре 340°C — 56.5 мас.%. Показатели определяли по стандартным для нефтепродуктов методикам.

Синтез НПС осуществляли путем термической обработки ТСП в стальном реакторе Rexo Engineering Co., Ltd. объемом 1000 мл с лопастной мешалкой, наружным электрообогревом, встроенной петлей водяного охлаждения и мик-

ропроцессорным контроллером температуры, давления и скорости вращения мешалки CS-2000. Загрузка ТСП в реактор составляла 700 мл. Оптимальные условия синтеза были найдены в работе [8]: температура — 260°C, продолжительность термообработки — 7 ч, скорость вращения мешалки — 300 об/мин. Давление в реакторе зависело от упругости паров реакционной смеси и достигало максимального значения 2 бар (изб.). Для контроля за ходом процесса ежечасно через донный клапан отбирали пробы реакционной смеси, записывали их ИК-спектры и определяли иодные числа.

По окончании синтеза реакционную смесь охлаждали до 120°C, выгружали из реактора и разделяли на низкомолекулярную часть (дистиллят) и высокомолекулярную часть (кубовый остаток, представляющий собой НПС) перегонкой под вакуумом при 10 мм рт. ст. и конечной температуре отбора дистиллята 190°C. Аналогичным образом перегоняли и исходную ТСП.

Углеводородный состав дистиллятных фракций исходной ТСП и реакционной смеси после термообработки исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 7890A/5975C (Agilent Technologies, США) с капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) в режиме ионизации электронами с энергией 70 эВ. Температуру колонки с момента ввода пробы повышали от 80 до 300°C со скоростью 10°C/мин, затем поддерживали постоянной в течение 20 мин. Оценку содержания компонентов осуществляли методом внутренней нормализации без учета эффективности ионизации. Базовые линии при интегрировании хроматографических пиков проводили методом “от впадины к впадине”. Идентификацию веществ проводили по базе масс-спектров Национального института стандартов и технологии США NIST 11.

Для вакуумного остатка ТСП до и после термообработки определяли следующие показатели: температуру размягчения по ГОСТ 11506 на аппарате КиШ-20 (ОАО БСКБ “Нефтехимавтоматика”), плотность — методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139 на аналитических весах Mettler Toledo XS105 DU (Швейцария), среднюю молекулярную массу — методом криоскопии в бензоле с использованием криотермостата жидкостного LOIP LT-912 и электронного термометра CENTER-375, элементный состав —

методом сжигания пробы в CHNS/O-анализаторе Thermo Scientific FlashSmart Elemental Analyzer (США), иодное число по ГОСТ-2070, содержание асфальтенов (нерастворимых в *n*-гексане) и мальтенов (растворимых в *n*-гексане) — по методу Маркуссона. Кроме того, измеряли среднюю молекулярную массу и определяли элементный состав выделенных мальтенов и асфальтенов, а также записывали их спектры ядерного магнитного резонанса ^1H (500 МГц) и ^{13}C (125 МГц) на приборе Bruker Avance-500, США (растворитель — дейтерированный хлороформ) с целью структурно-группового анализа. Условия съемки спектра ^1H : спектральная ширина 10504.2 Гц, задержка релаксации 10 с, число сканов 64. Условия съемки спектра ^{13}C (с развязкой от протонов): спектральная ширина 30030.0 Гц, задержка релаксации 7 с, число сканов 1024.

Для оценки степени ассоциации асфальтенов в бензольном растворе при криоскопии дополнительно рассчитывали их среднюю молекулярную массу (M_a^p), исходя из правила аддитивности:

$$\frac{1}{M} = \frac{x_m}{M_m} + \frac{x_a}{M_a^p},$$

где x_m , x_a — массовые доли соответственно мальтенов и асфальтенов в вакуумном остатке; M — экспериментально определенная средняя молекулярная масса вакуумного остатка, M_m — экспериментально определенная средняя молекулярная масса мальтенов. Степень ассоциации асфальтенов вычисляли как соотношение их экспериментальной и расчетной средних молекулярных масс.

Термогравиметрический анализ (ТГА) вакуумных остатков осуществляли на приборе Mettler Toledo TGA/DSC-1/1600 HF (Швейцария) в атмосфере паро-газов (навеска 15 мг, тигель из оксида алюминия с крышкой объемом 70 мкл) в диапазоне температур 30–800°C со скоростью нагрева 5°C/мин.

ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) исходной ТСП и образцов реакционной смеси, отобранных из реактора в разные моменты времени, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202 (ООО “Инфраспек”) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 600 см^{-1} . По площадям соответствующих спектральных полос оценивали содержание непредельных связей: винильных — при 991 см^{-1} , *транс*-этиленовых — при

945 см^{-1} , винилиденовых — при 879 см^{-1} , циклопентеновых (в индене и его гомологах) — при 767 см^{-1} [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате полимеризации непредельных соединений при термической обработке ТСП на 21.2 мас.% увеличился выход высокомолекулярной фракции — вакуумного остатка (табл. 1), на 18.7 г $\text{I}_2/100$ г снизилось его иодное число и на 32 единицы возросла средняя молекулярная масса. Полученная НПС характеризовалась более высокими температурой размягчения и отношением С/Н, но имела несколько меньшую плотность, чем вакуумный остаток исходной ТСП.

Содержание асфальтенов в НПС оказалось на 9.6 мас.% ниже, чем в вакуумном остатке исходной ТСП, что обусловлено небольшим, лишь в 1.5 мас.%, приростом выхода асфальтенов после термообработки. Это обстоятельство в совокупности с более низкой плотностью НПС говорит о том, что олигомеры, образующиеся в результате термической полимеризации низкомолекулярных непредельных соединений ТСП, пополняют преимущественно фракцию мальтенов. При этом несколько увеличивается средняя молекулярная масса мальтенов и растет отношение углерода к водороду в них (табл. 1).

Термообработка ТСП приводит также к увеличению С/Н в асфальтенах, однако данные по изменению их молекулярной массы не столь однозначны. Так, измерения, выполненные методом криоскопии разбавленных бензольных растворов, показали, что средняя молекулярная масса асфальтенов, выделенных из НПС, на 51.5 единицы меньше, чем у “нативных” асфальтенов исходной ТСП. При этом измеренные молекулярные массы более чем в два раза превосходят свои расчетные значения, полученные на основе материального баланса. Такое различие можно объяснить тем, что при групповом анализе по Маркуссону асфальтены, будучи осажденными из бензольного раствора большим избытком гексана, лишаются стабилизирующих сольватных оболочек из мальтенов, теряют агрегативную устойчивость и образуют ассоциаты за счет ван-дер-ваальсовых сил между параллельно ориентированными полиароматическими фрагментами соседних молекул. Ассоциаты эти, по-видимому, столь прочны, что не разрушаются полностью при повторном растворении

асфальтенов в бензоле и дают завышенное значение молекулярной массы при криоскопии. Следовательно, расчетное значение молекулярной массы представляется более достоверной оценкой истинной молекулярной массы асфальтенов, а соотношение криоскопической и расчетной молекулярных масс дает среднее число молекул в ассоциате.

Из табл. 1 следует, что в результате термообработки ТСП расчетная молекулярная масса асфальтенов увеличилась на 33.3 единицы при одновременном снижении степени ассоциации молекул. Относительно небольшой прирост средней молекулярной массы говорит о том, что отмеченное ранее увеличение выхода асфальтенов обусловлено скорее присоединением к ним одиночных малых молекул дистилятной фракции, чем димеризацией мальтенов остаточной фракции. Присоединение низкомолекулярных непредельных соединений к асфальтенам может происходить по механизму алкилирования ароматического ядра либо по реакции Дильса–Альдера при наличии сопряженных двойных связей. В любом случае в молекулу асфальтена вносятся дополнительные алифатические и/или алкилароматические фрагменты, что нарушает ее планарность и затрудняет ассоциацию с другими молекулами асфальтенов.

Термические превращения низкомолекулярных непредельных соединений ТСП, очевидно, приводят к изменению состава ее дистилятной фракции, что было изучено методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 2). Из представленных данных видно, что летучие вещества исследуемой ТСП состоят в основном из ароматических углеводородов C_8 – C_{14} .

Приведенные в табл. 2 относительные площади хроматографических пиков, X_i , соответствуют долям полного ионного тока анализируемой смеси, приходящимся на каждый индивидуальный или групповой компонент смеси. Величина X_i пропорциональна концентрации вещества (C_i):

$$X_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{ср}}} C_i,$$

где Q_i — эффективное сечение ионизации молекулы i -го вещества; $Q_{\text{ср}}$ — среднее значение сечений ионизации молекул разделяемой смеси. Величина Q_i в общем случае зависит от молекулярной массы (M_i) и природы вещества. Однако сечение ионизации, отнесенное к единице массы вещества (Qm_i), не зависит от молекулярной массы:

$$Qm_i = \frac{Q_i}{M_i}.$$

Таблица 1. Характеристика вакуумного остатка тяжелой смолы пиролиза до и после ее термической обработки

Показатель	Значение для вакуумного остатка	
	до термообработки	после термообработки (НПС)
Выход в расчете на ТСП, мас. %	43.5	64.7
Плотность, кг/м ³	1147	1100
Иодное число, г I ₂ /100 г	58.6	39.9
Температура размягчения, °С	80.0	94.0
Средняя молекулярная масса, криоскопическая	458.2	490.0
Элементный состав, С/Н/С, мас. %	92.31/7.65/0.04	92.92/7.06/0.02
Содержание асфальтенов, мас. %	36.1	26.5
Выход асфальтенов в расчете на ТСП, мас. %	15.7	17.2
Средняя молекулярная масса асфальтенов, криоскопическая	1407.5	1356.0
Средняя молекулярная масса асфальтенов, расчетная	610.7	644.0
Средняя степень ассоциации молекул асфальтенов	2.3	2.1
Элементный состав асфальтенов, С/Н/С, мас. %	93.37/6.56/0.07	93.68/6.29/0.03
Средняя молекулярная масса мальтенов, криоскопическая	401.5	451.1
Элементный состав мальтенов, С/Н/С, мас. %	91.71/8.27/0.02	92.65/7.34/0.01

Таблица 2. Групповой углеводородный состав дистиллятов, выделенных из тяжелой смолы пиролиза до и после термообработки, по данным хромато-масс-спектрометрии

Компоненты	Площади хроматографических пиков*, X_i , %		Содержание в дистилляте, C_i , мас.%		Содержание в ТСП, ω_i , мас.%		
	до	после	до	после	до	после	Δ^{**}
Алкилбензолы C_8-C_{10}	8.55	16.22	9.45	18.18	5.34	6.42	20.2
Алкенилбензолы C_8-C_{11}	14.61	9.02	16.21	9.55	9.16	3.37	-63.2
(Би)циклоалк(ди)ены $C_{10}-C_{13}$	1.85	0.00	1.52	0.00	0.86	0.00	-100.0
Индан	1.05	2.37	1.18	2.70	0.67	0.95	42.5
Инден	6.46	1.14	7.40	1.32	4.18	0.47	-88.9
Алкилинданы $C_{10}-C_{11}$	1.03	2.56	1.04	2.58	0.59	0.91	55.3
Алкилиндены $C_{10}-C_{11}$	11.98	7.00	11.96	6.95	6.76	2.45	-63.7
Тетралин	0.00	0.83	0.00	0.84	0.00	0.30	-
Дигидронафталины	2.56	1.06	2.62	1.09	1.48	0.39	-73.9
Нафталин	12.55	19.80	13.02	20.76	7.36	7.33	-0.4
Метилдигидронафталины	1.47	0.40	1.36	0.37	0.77	0.13	-82.8
Алкилнафталины $C_{11}-C_{13}$	19.08	28.81	17.33	26.54	9.79	9.37	-4.3
Бифенил	2.85	4.29	2.46	3.74	1.39	1.32	-5.0
1-Изопропенилнафталин	0.19	0.14	0.15	0.11	0.08	0.04	-53.5
Алкилбифенилы $C_{13}-C_{14}$	1.08	1.86	0.84	1.48	0.48	0.52	9.3
Аценафтен	0.96	1.04	0.83	0.91	0.47	0.32	-31.6
Флуорен	1.89	0.97	1.51	0.78	0.85	0.28	-67.6
Метилфлуорены	1.47	0.95	1.08	0.71	0.61	0.25	-59.2
Фенантрен, антрацен	1.03	0.62	0.77	0.47	0.43	0.17	-62.0
ИТОГО:	90.66	99.08	90.73	99.08	51.26	34.98	-

* Относительные площади рассчитаны методом внутренней нормализации.

** Относительное изменение содержания компонента после термообработки, %.

Кроме того, значения Qm_i ароматических углеводородов варьируются в достаточно узком диапазоне. Так, по данным [23] были вычислены Qm_i ряда аренов относительно толуола: этилбензола — 0.97; *n*-пропилбензола — 0.99; нафталина — 0.90; метилнафталина — 0.90; антрацена — 0.85. Из полученных результатов следует, что удельные сечения ионизации моно- и бициклических ароматических углеводородов различаются не более чем на 10%, моно- и трициклических — не более чем на 16.5%, а в гомологических рядах бензола и нафталина эти различия вовсе незначительны. Это позволило допустить, что $(Q_i M_{cp}) / (Q_{cp} M_i) \approx 1$, и рассчитать массовые доли компонентов дистиллятной фракции ТСП по формуле:

$$C_i = \frac{M_{cp}}{M_i} X_i,$$

где M_{cp} — средняя молекулярная масса дистиллятной фракции. Полученные концентрации C_i зависят от количества дистиллята, которое изменяется в результате термообработки ТСП. Поэ-

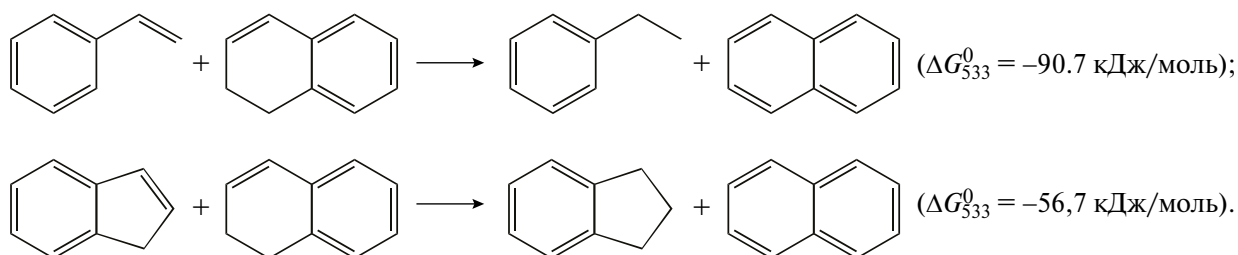
тому для оценки степени конверсии различных групп углеводородов вычислили их содержание в ТСП: $\omega_i = C_i (1 - \beta/100)$, где β — выход вакуумного остатка тяжелой смолы пиролиза, мас.% (табл. 1).

Из данных табл. 2 следует, что в дистилляте исходной ТСП велико содержание индивидуальных веществ — индена и нафталина. Среди групповых компонентов преобладают гомологи бензола, стирола и α -метилстирола, индена и нафталина. Винилнафталины отсутствуют вследствие их высокой склонности к термополимеризации (в 2000 раз выше, чем у стирола [24]). Из гомологов винилнафталинов обнаружен в небольшом количестве 1-изопропенилнафталин. Среди минорных компонентов были идентифицированы индан и алкилинданы, аценафтен, бифенил и алкилбифенилы, а также трициклические ароматические углеводороды: флуорен, фенантрен, антрацен и их метильные производные. В группу бициклических алкенов и диенов вошли дици-

клопентадиен и 5-фенилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (продукт реакции циклоприсоединения стирола к циклопентадиену). Примечательно наличие в ТСП дигидронафталинов, способных участвовать в реакциях переноса водорода.

В результате термической обработки ТСП в ней ожидаемо сильно уменьшилось содержание реакционноспособных мономеров: алкилбензолов, индана и его гомологов, хотя они не расходовались полностью. В то же время сте-

пень конверсии бициклических непредельных соединений составила 100%. С другой стороны, в реакционной смеси появился тетралин, который, по-видимому, является продуктом диспропорционирования дигидронафталинов [25]. Кроме того, заметно увеличилось содержание алкилбензолов, индана и алкилинданов при эквивалентном уменьшении содержания дигидронафталинов и алкилдигидронафталинов, что может быть объяснено протеканием реакций перераспределения водорода:



Рассчитанные на основании справочных и литературных данных по термодинамическим свойствам веществ [26–29] свободные энергии Гиббса (ΔG_{533}^0) приведенных модельных реакций в газовой фазе при температуре 260°C (533 К) оказались меньше нуля, что говорит о термодинамической возможности такого рода превращений. При этом, однако, содержание нафталина и алкилнафталинов в реакционной смеси после термообработки не только не увеличилось, но даже немного уменьшилось (табл. 2). Это можно объяснить своего рода компенсационным эффектом, когда прибыль соединений нафталинового ряда в результате реакций перераспределения водорода нивелируется их убылью, например, в реакциях алкилирования в ароматическое ядро с образованием высокомолекулярных продуктов. То, что конденсированные ароматические углеводороды в условиях синтеза НПС расходуются, подтверждается значительным уменьшением содержания флуорена, метилфлуоренов, фенантрена и антрацена в реакционной смеси. В то же время концентрации неконденсированных бициклических аренов в ТСП после термообработки изменились слабо и разнонаправленно: содержание бифенила снизилось, а алкилбифенилов — возросло менее чем на 0.1 мас.%. По-видимому, зафиксированное изменение концентраций лежит в пределах погрешности измерений, и бифенилы не проявляют реакционной способности в условиях эксперимента.

Кинетику термической полимеризации непредельных соединений ТСП изучали по изменению иодного числа реакционной смеси в течение термообработки (рис. 1). Для оценки аррениусовских параметров брутто-процесса опыты проводили при двух температурах: 240 и 260°C. Иодные числа (ИЧ) переводили в молярные концентрации двойных связей (C , моль/г) по формуле

$$C = \frac{\text{ИЧ}}{253.8 \times 100}.$$

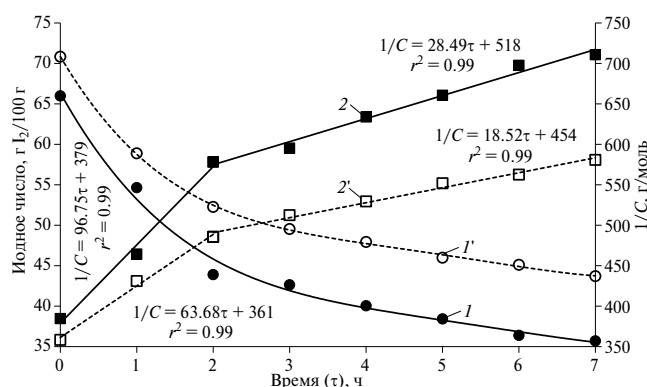


Рис. 1. Кинетические кривые термической полимеризации непредельных соединений ТСП: I, I' — зависимости иодного числа реакционной смеси от времени реакции при температурах 260 и 240°C соответственно; 2, 2' — зависимости обратных концентраций двойных связей в реакционной смеси от времени реакции при температурах 260 и 240°C соответственно.

Зависимости концентрации от времени, $C=f(\tau)$ преобразовывали к линейному виду в различных координатах, изучая порядок реакции. При этом не удалось подобрать уравнение, удовлетворительно аппроксимирующее кинетические кривые во всем исследованном временном интервале, на основании чего было сделано предположение, что процесс термической полимеризации протекает в несколько стадий. В итоге наибольшие значения коэффициента линейной детерминации показало уравнение $1/C = k \times \tau + 1/C_0$ при разбиении кинетических кривых на два участка по времени: 0–2 и 2–7 ч. Параметры кинетических уравнений вместе с коэффициентами детерминации приведены рядом с соответствующими участками линейных зависимостей на рис. 1. На основании значений k при двух разных температурах были рассчитаны параметры уравнения Аррениуса (табл. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры brutto-реакции термической полимеризации непредельных соединений ТСП

Параметр	Значение для временного интервала	
	0–2 ч	2–7 ч
Порядок, n	2	2
Предэкспоненциальный множитель, k_0 , г/(моль·ч)	4.41×10^6	1.79×10^6
Энергия активации, E_a , кДж/моль	47.5	49.0

Таким образом, процесс термической полимеризации непредельных соединений ТСП протекает в две стадии, каждая из которых имеет второй порядок по реагентам. Первая стадия имеет более высокую константу скорости и длится ~2 ч. При этом энергии активации обеих стадий близки, и различие их скоростей обусловлено, прежде всего, стерическим фактором, очевидно, связанным с химической структурой реагентов, доминирующих на каждой из стадий. Для выяснения этого обстоятельства была изучена кинетика расходования различных двойных связей по изменению интенсивности соответствующих им полос $\delta C_{sp^2}H$ в ИК-спектре реакционной смеси (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что в результате термообработки в спектре ТСП практически исчезла полоса при 991 cm^{-1} , относящаяся к винильной группе, заметно снизились интенсивности полос *транс*-этиленовой группы при 945 cm^{-1} и цик-

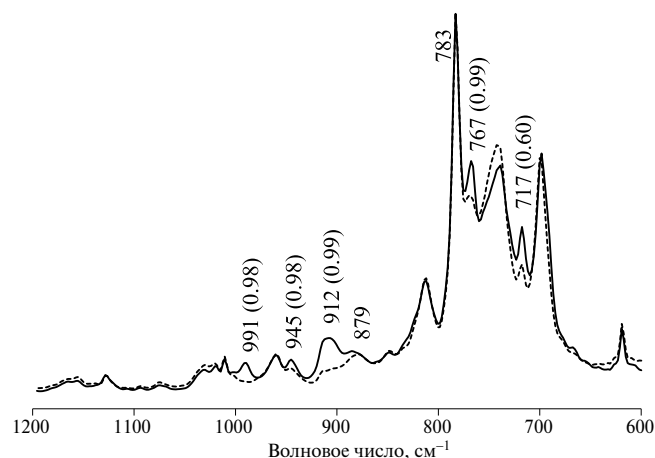


Рис. 2. ИК-спектры МНПВО ТСП в начале (сплошная линия) и после семи часов (пунктирная линия) термообработки. Над волновыми числами в скобках указаны значения коэффициента корреляции Пирсона между интенсивностями полос и ионным числом реакционной смеси.

лоолефиновых групп при 767 и 717 cm^{-1} . Также сильно уменьшилась интенсивность интегральной полосы при 912 cm^{-1} , в которую вносят вклад $\delta C_{sp^2}H$ -колебания всех вышеперечисленных групп. Вместе с тем площадь полосы при 879 cm^{-1} , относящейся к винилиденовым группам, практически не изменилась, т.е. последние не реакционноспособны в условиях синтеза НПС. Это хорошо согласуется с данными [30] о том, что α -метилстиролы подвергаются термической полимеризации лишь при высоких давлениях.

Кинетические кривые расходования разных олефиновых групп при термообработке ТСП представлены на рис. 3 в виде временных зависимостей интенсивности соответствующих спектральных полос, нормированных относительно интенсивности этих же полос в начальный момент времени. Из приведенных графиков следует, что при 260°C винильные группы (кривая 1) за 2 ч термополимеризации прореагировали на 96.5%, а за 4 ч были израсходованы практически полностью. Степень конверсии *цис*-этиленовых групп в инденах и дигидронафталинах (кривая 2) за 7 ч реакции достигла 95.5%. Наименее реакционноспособными оказались *транс*-этиленовые группы открытых цепей (кривая 3): к концу термообработки их степень конверсии составила 71.1%. Скорость превращения различных олефиновых связей в разной степени зависит от температуры термообработки. Так, при снижении температуры термообработки с 260 до 240°C время полуреакции винильных групп

возросло на 0.1 ч, с 0.5 до 0.6 ч; *цис*-этиленовых групп — на 1.1 ч, с 1.6 до 2.7 ч; *транс*-этиленовых групп — на 3.5 ч, с 3.2 до 6.7 ч. Очевидно, симбатно приращению времени полуреакции должна изменяться энергия активации соответствующих превращений.

Выявленные различия в реакционной способности олефиновых групп объясняют двухстадийность брутто-процесса термической полимеризации непредельных соединений ТСП. В первые два часа реакции активно расходуются все виды двойных связей. Например, при 260°C к этому времени вклад каждой из групп в суммарную конверсию составил: винильных — 50%; циклоолефиновых — 31%; *транс*-этиленовых — 19%. После двух часов термообработки концентрация винильных групп в реакционной смеси сильно снижается, и главную роль в уменьшении иодного числа ТСП начинают играть превращения 1,2-дизамещенных алкенов. Так, вклад циклоолефиновых и *транс*-этиленовых групп в общую конверсию за промежуток времени с двух до семи часов реакции возрос до 49 и 46% соответственно, а винильных групп — уменьшился до 5%. Таким образом, значительная доля реакций относительно легкодоступных монозамещенных этиленов на первой стадии и доминирование реакций пространственно затрудненных 1,2-дизамещенных этиленов на второй стадии пред-

определяют отмеченные выше (табл. 3) меньшую энергию активации и более высокое значение предэкспоненциального множителя в начале процесса термической полимеризации непредельных соединений ТСП.

Термическую стабильность вакуумного остатка исходной ТСП и полученной из нее НПС изучали методом термогравиметрии (рис. 4). Из термограмм следует, что образцы теряют массу в интервале 200–636°C. При этом обе остаточные фракции химически неоднородны, и в процессе их термоллиза можно выделить четыре стадии (I–IV) в соответствии с положениями максимумов на кривых ДТГ.

Первая стадия термоллиза вакуумного остатка ТСП характеризуется максимумом скорости потери массы при 282°C и завершается к 306°C. Согласно классификации продуктов пиролиза по методу Rock-Eval [31], при температурах до 300°C выделяются т.н. свободные углеводороды, в нашем случае — летучие низкомолекулярные соединения, растворенные в тяжелом остатке перегонки.

Стадия I термоллиза НПС не имеет выраженных экстремумов на кривой ДТГ, поэтому ее верхняя температурная граница была установлена такой же, как и у образца сравнения. Потеря массы у НПС на первой стадии ниже, чем у вакуумного остатка ТСП (табл. 4), что говорит о меньшем содержании в ней низкомолекулярных веществ. Это подтверждается более высокой средней мол. массой мальтенов НПС по сравнению с мальтенами, выделенными из остатка исходной ТСП (табл. 1). Отсюда можно сделать вывод, что термообработка ТСП способствует повышению четкости разделения фракций при перегонке, по-видимому, за счет упрощения состава смеси и увеличения относительной летучести низкомолекулярных и высокомолекулярных компонентов. С другой стороны, жидкие дистилятные фракции пластифицируют твердый остаток перегонки, что объясняет меньшую температуру размягчения вакуумного остатка ТСП по сравнению с НПС (табл. 1).

Потеря массы при температурах выше 306°C связана с термодеструкцией образцов. Она протекает в три стадии (рис. 4), которые соответствуют разложению трех групп веществ (II, III и IV) с разной термической стабильностью. В целом деструкция НПС происходит при более высоких

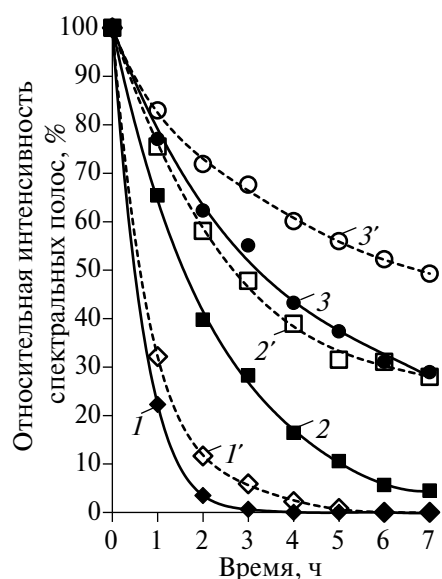


Рис. 3. Зависимость интенсивности олефиновых полос в ИК-спектре ТСП от времени ее термообработки: 1, 2, 3 — соответственно 991, 767 и 945 см⁻¹ при 260°C; 1', 2', 3' — то же при 240°C.

Таблица 4. Данные термогравиметрического анализа вакуумного остатка ТСП и НПС

Образец	$T_{\max}^I$ ^a	$\Delta W^{I\delta}$	T_{κ}^I ^б	$T_{\max}^{II}$ ^a	$\Delta W^{II\delta}$	T_{κ}^{II} ^б	$T_{\max}^{III}$ ^a	$\Delta W^{III\delta}$	T_{κ}^{III} ^б	$T_{\max}^{IV}$ ^a	$\Delta W^{IV\delta}$	T_{κ}^{IV} ^б	$W_{\text{ост}}^{\text{в}}$
Вакуумный остаток ТСП	282	18.8	306	321	6.3	331	380	31.0	455	579	41.3	620	2.6
НПС	—	13.3	306	336	14.5	356	384	30.1	480	583	40.2	636	1.9

^a Температуры максимума скорости потери массы на I, II, III и IV стадиях, °C.^б Потеря массы на I, II, III и IV стадиях, %.^в Конечные температуры I, II, III и IV стадий, °C.^г Выход остатка термолитиза, %.

температурах, чем расщепление молекул вакуумного остатка ТСП. Если рассматривать параметр $T_{\max}^I$ (табл. 4) как меру термостойкости i -й группы веществ, то можно сделать вывод, что в результате термической обработки ТСП наиболее сильно, на 15°C, увеличивается термическая стабильность соединений II группы. В то же время температуры максимумов скорости потери массы III и IV групп возрастают только на 4°C. Это говорит о том, что наиболее существенные изменения химического состава претерпевают вещества II группы.

Уменьшение массы на каждой из стадий термодеструкции (табл. 4) соответствует содержанию одноименных групп веществ в образце. Содержание наименее термостойких веществ II группы в НПС на 8.2 мас.% выше, чем в вакуумном остатке ТСП. В то же время концентрация более термически стабильных соединений III и IV групп в НПС ниже на 0.9 и 1.1 мас.% соответственно. Таким образом, в процессе термообработки ТСП вновь образующиеся олигомеры пополняют в основном II группу веществ, из-за чего доля остальных групп в вакуумном остатке уменьшается.

В работе [32] изучали термическую стабильность нефтеполимерной смолы С₉ (С9РР) методом термогравиметрии, совмещенной с ИК-и масс-спектрометрией. Было установлено, что С9РР теряет 85% своей массы в интервале температур 273–393°C с максимумом скорости разложения при 374°C. Среди летучих веществ были идентифицированы дициклопентадиен, стирол, инден и их гомологи, а также нафталин и алкилбензолы. При этом смола С9РР полностью растворима в уайт-спирите [33], на основании чего ее можно отнести к мальтенам. Сопоставление приведенных литературных данных с полученными нами (табл. 2 и 4) позволяет утверждать, что при термогравиметрии вакуумного остатка ТСП и НПС потеря массы на стадиях II и III

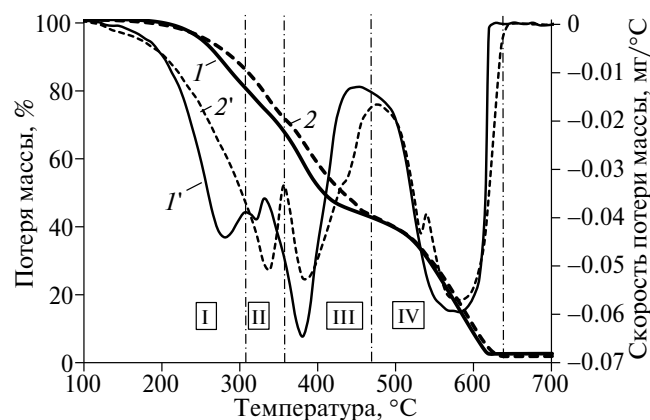


Рис. 4. Термограммы вакуумного остатка ТСП (1, 1') и НПС (2, 2'): 1, 2 — кривые ТГ; 1', 2' — кривые ДТГ; I–IV — стадии реакции.

обусловлена деалкилированием ароматических ядер и деполимеризацией мальтенов, входящих в состав образцов. При этом опубликованные данные термического анализа полииндена [34, 35], полистирола [36, 37] и стирольно-инденовых смол [38] указывают на то, что реакции деполимеризации активно протекают в температурном диапазоне, соответствующем стадии III на рис. 4.

Наиболее высокотемпературная IV стадия термолитиза, начинающаяся после 455°C (табл. 4), связана с разложением асфальтенов и наиболее термостойкой части мальтенов и, по всей видимости, сопровождается деструкцией катаконденсированных ароматических структур. Так, например, известно [39], что антрацен разлагается до газообразных продуктов при 475°C. Вместе с тем выход кокса при термогравиметрии образцов мал. В частности, для вакуумного остатка ТСП он составляет 2.6 мас.%, что говорит о низком содержании в образце мезогенных периконденсированных ароматических углеводородов и свидетельствует в пользу структуры молекул асфальтенов типа “архипелаг”. При этом выход углеродистого остатка термолитиза НПС еще

меньше — 1.9 мас.% — за счет “разбавления” образца вновь образовавшимися некоксуемыми мальтенами. На основании этого можно сделать вывод, что в процессе термообработки ТСП при 260°C реакции конденсации ароматических углеводородов неразвиты. Также следует заметить, что наиболее термостойкие структуры в составе ТСП формируются в основном еще на стадии пиролиза углеводородного сырья и дополнительно образуются в условиях синтеза НПС лишь в малой степени.

Структурно-групповой анализ мальтенов и асфальтенов, выделенных из вакуумного остатка ТСП и НПС, осуществляли на основе их спектров ЯМР¹ Н и ¹³С по методике [40] с некоторыми модификациями. Так, области химических сдвигов ароматических и олефиновых протонов были скорректированы по данным, полученным для нефти коксования [41]. Кроме того, был уточнен физический смысл параметра RA — степень конденсированности ароматических структур, равная отношению числа ароматических колец к числу ароматических ядер (в т.ч. конденсированных полициклических) в молекуле. Также был введен новый параметр — среднее число атомов углерода, приходящееся на одно ароматическое кольцо ($\#C_{Ar}/R_{Ar}$), что позволило вычислить количество ароматических колец в средней молекуле. Параметры RA и $\#C_{Ar}/R_{Ar}$ определяли

в зависимости от числа мостиковых ароматических атомов углерода в молекуле на основе корреляций, полученных для модельных ароматических систем (рис. 5). При этом следует отметить, что по методике [40] в качестве мостиковых ароматических атомов углерода идентифицируются не только общие конденсированных циклов, но и взаимосвязанные углеродные атомы двух изолированных бензольных колец в соединениях типа бифенила или флуорена. Соответственно, зависимость I на рис. 5 позволяет оценить эквивалентную степень конденсированности формально неконденсированных полициклических аренов с ненулевой энергией сопряжения бензольных колец, что может служить дополнительной информацией в структурно-групповом анализе. Так, например, для флуорена $RA = 1.75$.

Характеристики ЯМР-спектров и структурно-групповые параметры мальтенов и асфальтенов приведены в табл. 5. Молекулы мальтенов, выделенных из вакуумного остатка ТСП, содержат в среднем 31 атом углерода, большая часть которого находится в ароматических структурах, представленных 3–4 кольцами. При этом значение параметра RA относительно невелико, что говорит о преобладании изолированных бензольных колец в ароматических фрагментах. Атомы углерода sp^3 -гибридизации формируют

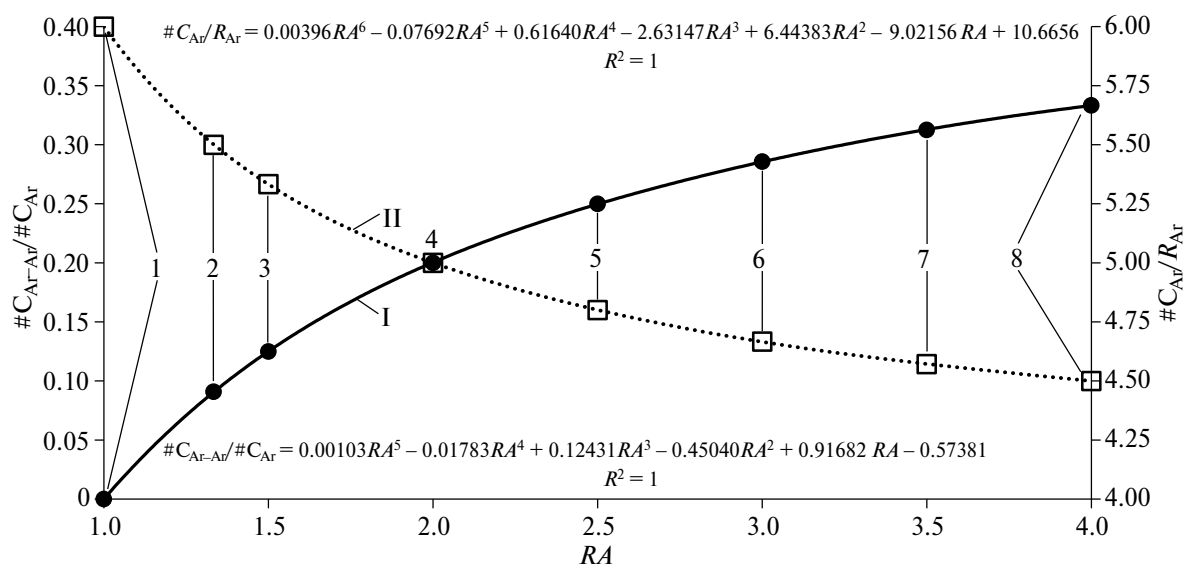


Рис. 5. Зависимости структурных параметров средних молекул от степени конденсированности ароматических систем (RA): I — доля мостиковых атомов среди ароматических атомов углерода ($\#C_{Ar-Ar}/\#C_{Ar}$); II — среднее число атомов углерода, приходящееся на одно ароматическое кольцо ($\#C_{Ar}/R_{Ar}$). Точки на графиках соответствуют модельным ароматическим системам: 1 — бензол; 2 — нафталин + два бензола; 3 — нафталин + бензол; 4 — нафталин; 5 — нафталин + антрацен; 6 — антрацен; 7 — антрацен + тетрацен; 8 — тетрацен.

нафтеновые кольца либо входят в состав метильных и этильных заместителей ароматических ядер. Неароматические атомы углерода sp^2 -гибридизации в основном сосредоточены в ненасыщенных циклических структурах с изолированными либо конъюгированными с ароматической системой двойными связями. При этом по одной олефиновой связи могут содержать до 83% молекул.

В результате термической обработки ТСП строение мальтенов изменилось. Во-первых, среднее число атомов углерода в молекуле увеличилось до 35. Во-вторых, на 6.72 мас.% возросла доля ароматического углерода. При этом количество ароматических колец увеличилось в среднем на 1 и значительно повысилась степень их конденсированности. В-третьих, доля олефинового углерода снизилась более чем в 4 раза и, как следствие, вероятность наличия двойной связи в молекуле уменьшилась до 21%.

Как было отмечено выше при обсуждении результатов термического анализа и кинетических исследований, мальтены имеют олигомерную природу, и их основными “строительными блоками” являются производные стирола и индена, содержащие 9–11 атомов углерода (табл. 2). Это позволяет рассматривать мальтены, имеющие 31–35 атомов углерода, как продукты взаимо-

действия трех мономерных молекул. С другой стороны, известно [30], что термическая полимеризация стирола протекает через образование димеров и тримеров типа 1-фенилтетралина и 1-фенил-4-фенилэтилтетралина. Кроме того, согласно [42], при нагревании индена получают термически стабильный труксен и эквивалентное количество индана за счет протекания реакций тримеризации и перераспределения водорода. Эти сведения, а также данные структурно-группового анализа дают возможность смоделировать структуру и предложить наиболее вероятные пути синтеза мальтенов (рис. 6 и 7).

Олигомеризация производных стирола и индена имеет место как при пиролизе углеводородного сырья, так и при термической обработке ТСП, причем химизм процесса в обоих случаях во многом схож. На I стадии в результате тримеризации образуются конденсированные нафтоароматические структуры с изолированными бензольными кольцами: A.I и B.I на рис. 6, C.I и D.I на рис. 7. Затем при высокой температуре пиролиза протекает ступенчатое дегидрирование нафтоароматических структур с образованием циклоолефинов (стадия II) и конденсированных ароматических ядер (стадия III). При этом из-за скоротечности пиролиза и последующей заделки реакционной смеси в продуктах накапливается значительное количество термодинамически наименее выгод-

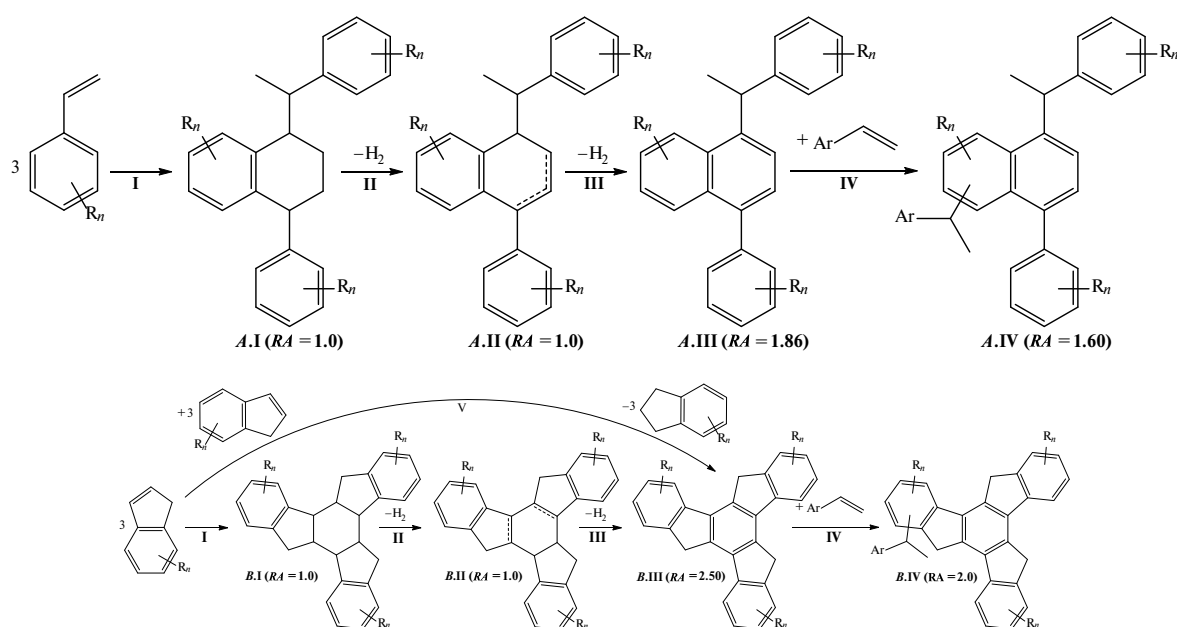


Рис. 6. Схемы реакций гомоолигомеризации производных стирола и индена: R — метил, этил; Ar — замещенный или незамещенный фенил; $n = 0-2$.

ных частично ненасыщенных кольцевых структур типа *A.II* или *B.II* (*C.II*, *D.II*).

Судя по значению параметра R_{Ar} (табл. 5), доля молекул с тремя ароматическими кольцами (продукты стадий I и II, рис. 6 и 7) среди мальтенов вакуумного остатка ТСП может достигать 77%. Исходя из этого средняя степень конденсированности структур с четырьмя ароматическими циклами (продукты стадии III, рис. 6 и 7) составляет 2.0. Такое значение параметра RA может достигаться при соотношении молекул типа *A.III* и *B.III* (*C.III*, *D.III*), равном 3.6 : 1. Есть все основания полагать, что и среди их триароматических предшественников имеет место большой избыток структур типа *A*. Отсюда можно сделать вывод, что при пиролизе углеводородного сырья высокомолекулярные побочные продукты образуются главным образом за счет олигомеризации винилароматических соединений. Это хорошо согласуется с вышеприведенными результатами кинетических исследований (рис. 3), согласно которым винильные группы наиболее реакционноспособны при термополимеризации.

В процессе термической обработки ТСП при 260°C протекают реакции тримеризации мономеров (стадия I) и диспропорционирования циклоолефинов, образовавшихся по реакции II при пиролизе, с одновременным получением про-

дуктов стадий I и III. Также в некоторой степени идет алкилирование ароматических ядер гомологами стирола (стадия IV), чем объясняется появление пятикольчатых аренов среди молекул мальтенов. В то же время новые циклоолефиновые структуры типа *A.II*, *B.II* не формируются из-за термодинамической невозможности стадии II. Так, например, свободная энергия Гиббса реакции дегидрирования тетралина в 1,2-дигидронафталин принимает отрицательные значения при температурах выше 600°C. Из-за того, что не образуются предшественники конденсированных полиаренов, следовало бы ожидать уменьшения степени конденсированности мальтенов после термообработки ТСП. Однако, согласно табл. 5, значение параметра RA у мальтенов, выделенных из НПС, выше, чем у мальтенов вакуумного остатка ТСП. Это можно объяснить прямым образованием гомологов труксена типа *B.III* по реакции V (рис. 6), когда тримеризация производных индена сопровождается перераспределением водорода с одновременным получением гомологов индана.

Асфальтены ТСП имеют в среднем 47–48 атомов углерода в молекуле (табл. 5). По сравнению в мальтенами они более ароматизированы, но содержат меньше олефиновых групп. На каждую молекулу приходится 6–7 бензольных колец, средняя степень конденсированности которых

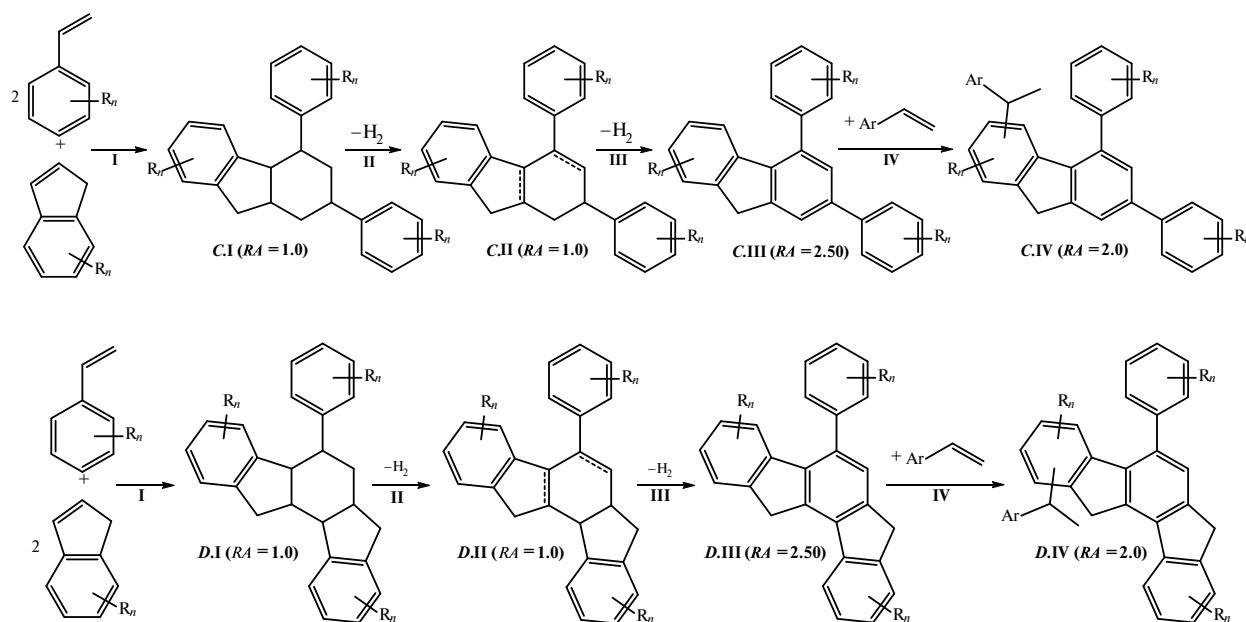


Рис. 7. Схемы реакций соолигомеризации производных стирола и индена: R — метил, этил; Ar — замещенный или незамещенный фенил; $n = 0-2$.

Таблица 5. Результаты структурно-группового анализа мальтенов и асфальтенов, выделенных из вакуумного остатка ТСП и НПС, по данным спектроскопии ЯМР

Отнесение сигналов ЯМР / структурные параметры “средней” молекулы	Химический сдвиг / условное обозначение	Интенсивность сигнала / значение параметра			
		вакуумный остаток ТСП		НПС	
		маль- тены	асфаль- тены	маль- тены	асфаль- тены
¹³С ЯМР					
Замещенный углерод <i>sp</i> ² -гибридизации (ароматический или олефиновый)	130—150	24.38	34.41	27.47	31.24
Незамещенный углерод <i>sp</i> ² -гибридизации (ароматический или олефиновый)	100—130	40.33	34.37	39.66	38.43
Углерод парафиновых и циклопарафиновых структур	9—60	35.29	31.22	32.86	30.33
¹Н ЯМР					
Водород, связанный с ароматическим углеродом	6.5—9.0	33.41	39.02	40.83	45.90
Водород, связанный с <i>sp</i> ² -гибридизованным углеродом, в том числе:	4.6—6.5	3.85	1.76	0.92	1.80
геминальные водороды винильной группы	4.9—5.1	0.25	0.02	0.04	0.03
водород тризамещенного этилена	5.1—5.3	0.33	0.68	0.23	0.15
водороды 1,2-дизамещенного этилена	5.3—5.7	1.59	0.12	0.39	0.22
водороды конъюгированных олефиновых групп	5.9—6.5	1.69	0.93	0.26	1.40
Водород, связанный с α-углеродом алкильного заместителя ароматического ядра	2.0—4.6	33.97	38.08	32.54	30.31
Водород, связанный с алкильным углеродом в положении β- и далее от ароматического ядра	1.0—2.0	25.27	19.62	22.98	19.79
Водород концевых и изолированных СН ₃ -групп	0.5—1.0	3.50	1.53	2.73	2.19
Структурные параметры					
Массовая доля ароматического углерода, %	C _{Ar}	54.36	61.93	61.08	63.27
Массовая доля углерода в насыщенных структурах, %	C _{PN}	32.36	29.15	30.45	28.41
Массовая доля углерода <i>sp</i> ² -гибридизации, %	C _{OL}	4.99	2.29	1.13	2.00
Массовая доля водорода в ароматических структурах, %	H _{Ar}	2.76	2.56	3.00	2.89
Массовая доля водорода в насыщенных структурах, %	H _{PN}	5.19	3.88	4.27	3.29
Массовая доля олефинового водорода, %	H _{OL}	0.32	0.12	0.07	0.11
Число аром. атомов С	#C _{Ar}	18.19	31.52	22.96	33.96
Число атомов С в парафино-нафтеновых структурах	#C _{PN}	10.83	14.84	11.45	15.25
Число атомов С в олефиновых структурах	#C _{OL}	1.67	1.16	0.42	1.07
Число ароматических атомов Н	#H _{Ar}	11.10	15.63	13.51	18.59
Число атомов Н в парафино-нафтеновых структурах	#H _{PN}	20.83	23.72	19.28	21.18
Число атомов Н в олефиновых структурах	#H _{OL}	1.28	0.70	0.30	0.73
Число мостиковых ароматических атомов	#C _{Ar–Ar}	1.23	6.35	3.06	6.52
Средняя степень конденсированности ароматических структур	RA	1.23	2.01	1.54	1.94
Среднее число атомов углерода на ароматическое кольцо	#C _{Ar} /R _{Ar}	5.63	4.99	5.29	5.03
Число ароматических колец	R _{Ar}	3.23	6.31	4.34	6.75
Среднее число замещенных атомов С в ароматическом ядре	#S/ring	2.23	3.04	2.28	2.54
Среднее число атомов С в боковой цепи	n	1.85	1.56	1.79	1.73
Среднее число двойных связей в алифатической части молекулы	#=	0.83	0.58	0.21	0.54

соответствует структуре нафталина. Ароматические ядра имеют в среднем по 3 метильных или этильных заместителя.

Изменения в молекулярной структуре асфальтенов, вызванные термической обработкой ТСП, не столь значительны, как в случае мальтенов. Так, увеличивается на три единицы среднее число атомов углерода преимущественно за счет добавления новых ароматических фрагментов. При этом несколько снижается степень конденсированности ароматических ядер и количество боковых заместителей в них. Число олефиновых связей остается практически неизменным. Все указывает на то, что асфальтены формируются в основном еще на стадии пиролиза, а отмеченные небольшие изменения их строения после термообработки ТСП обусловлены частичным алкилированием конденсированных ароматических ядер гомологами стирола. Возможные структуры молекул асфальтенов, построенные на основе данных структурно-группового анализа и логики описанных выше химических превращений, представлены на рис. 8.

“Ядрами” молекул асфальтенов выступают производные тетралина разной степени дегидрирования, образованные в результате олигомеризации 3–5 винилбензолов. Труксеноподобные структуры в качестве ядра асфальтенов маловероятны, т.к. они получаются, главным образом, по сопряженным реакциям тримеризации и переноса водорода (стадия V, рис. 6). В условиях пиролиза реакция переноса водорода с циклогексанового кольца тримера на молекулу индена

невозможна в силу того, что при температурах выше 630°C ее свободная энергия Гиббса принимает положительные значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее высокомолекулярные соединения ТСП представляют собой олигомеры винилароматических углеводородов. По аналогии с высококипящими веществами нефти они могут быть разделены на мальтены и асфальтены. Растворимые в гексане мальтены представлены в основном продуктами тримеризации гомологов стирола — замещенными 1-фенил-4-фенилэтилтетралинами и их дегидрированными производными с дигидронафталиновыми и нафталиновыми ядрами. Молекулы асфальтенов построены на основе тримеров, тетрамеров и пентамеров винилбензола и включают двух-четырёхкольчатые конденсированные фрагменты разной степени ароматичности, соединенные непосредственно или через алкиленовые мостики в структуру типа “архипелаг”.

Несмотря на значительное присутствие индена и его гомологов в продуктах пиролиза, их олигомеры сравнительно слабо представлены среди высокомолекулярных соединений ТСП. Обусловлено это, во-первых, более низкой реакционной способностью индена по сравнению с винилбензолом, во-вторых, особенностью механизма термической полимеризации индена, состоящей во взаимосогласованном протекании реакций циклотримеризации мономера и переноса водорода с тримера на мономер с образо-

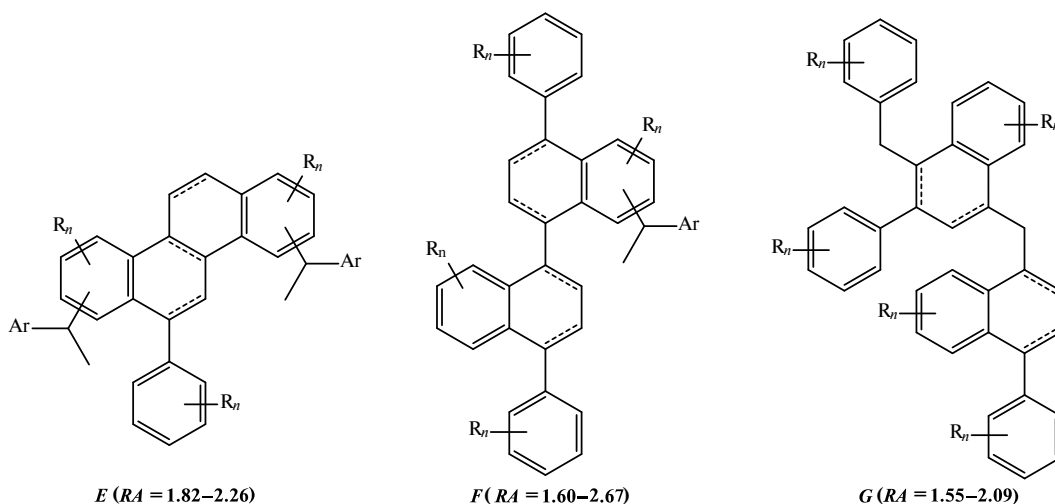


Рис. 8. Возможные структуры средних молекул асфальтенов на основе тримера (E), тетрамера (F) и пентамера (G) стирола: R — метил, этил; Ar — замещенный или незамещенный фенил; $n = 0-2$.

ванием труксена и индана. Последняя реакция термодинамически невозможна при температуре пиролиза.

Термохимические превращения мальтенов в процессе синтеза НПС сводятся к диспропорционированию дигидронафталиновых фрагментов с образованием тетралиновых и нафталиновых ядер, а также замещению некоторых атомов водорода в конденсированных полиаренах на фенилалкильные группы. Асфальтены ТСП при термообработке претерпевают минимальные изменения, связанные с частичным алкилированием полиароматических ядер гомологами винилбензола. Новых асфальтенов в процессе синтеза НПС практически не образуется.

Образование мальтенов при термической обработке ТСП происходит в результате циклотримеризации обоих типов мономеров. Винилароматические соединения реагируют в первую очередь, что приводит к формированию арилзамещенных тетралинов. Возможна также соолигомеризация гомологов стирола и индена с получением фенилзамещенных гексагидрофлуоренов. Основное же количество индена и его производных при термополимеризации превращается в труксен и его гомологи.

Таким образом, химический состав высокомолекулярных соединений, изначально присутствующих в ТСП и вновь образующихся при ее термической обработке, значительно различается. При этом термообработка не приводит к существенному изменению химического строения исходных высокомолекулярных соединений. Поэтому представляется целесообразным предварительно подвергать ТСП вакуумной перегонке с концентрированием низкомолекулярных непредельных соединений в дистиллятной фракции и получением т.н. остаточной НПС в виде кубового продукта. Последующая термическая или каталитическая полимеризация отогнанных непредельных соединений позволит получить т.н. дистиллятную НПС, отличающуюся по физическим и химическим свойствам от остаточной. Такое технологическое решение расширит ассортимент и возможные области применения темных НПС, а также будет способствовать снижению энергозатрат на их производство.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Т.Н. Бочко (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси) за проведение измерений методом хромато-масс-спектрометрии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганика”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юсевич Андрей Иосифович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>; SPIN-код РИНЦ: 6449-6964

Трусов Кирил Игоревич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>; SPIN-код РИНЦ: 7754-1530

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young B., Hawkins T.R., Chiquelin C., Sun P., Gracida-Alvarez U.R., Elgowainy A. Environmental life cycle assessment of olefins and by-product hydrogen from steam cracking of natural gas liquids, naphtha, and gas oil // J. of Cleaner Production. 2022. V. 359. ID131884. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131884>
2. Лебедева М.А., Колесник В.Д., Машуков В.И., Егоров А.В. Хроматографическое определение химического состава тяжелых смол пиролиза // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316. № 3. С. 102–105.
3. Ristic N.D., Djokic M.R., Delbeke E.I.P., Quiroga A.G., Stevens C.V., Van Geem K.M., Marin G.B. Compositional characterization of pyrolysis fuel oil from naphtha and vacuum gas oil // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 2. P. 1276–1286. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03242>
4. Цеунова М.А., Машуков В.И., Головкин А.К. Исследование состава и строения высококипящей фракции тяжелой смолы пиролиза широкой фракции легких углеводородов // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. С. 437–444.
5. Djokic M.R., Muller H., Ristic N.D., Akhras A.R., Symoens S.H., Marin G.B., Van Geem K.M. Com-

- bined characterization using HT-GC × GC-FID and FT-ICR MS: A pyrolysis fuel oil case study // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 182. P. 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.007>
6. *Fatayer Sh., Poddar N.B., Quiroga S., Schulz F., Schuler B., Kalpathy S.V., Meyer G., Pérez D., Guitián E., Peña D., Wornat M.J., Gross L.* Atomic force microscopy identifying fuel pyrolysis products and directing the synthesis of analytical standards // *J. of the Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140 (26). P. 8156–8161. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02525>
 7. *Лебедева М.А., Мащуков В.И., Головкин А.К.* Анализ и переработка тяжелой смолы пиролиза // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. С. 633–638.
 8. *Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенко Е.М., Кузменкин Д.В.* Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол — мягчитель резиновых смесей // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2020. № 2. С. 56–61. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/35280>
 9. *Zohuriaan-Mehr V.J., Omidian Et.H.* Petroleum Resins: An Overview // *J. of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2000. V. 40. № 1. P. 23–49. <https://doi.org/10.1081/MC-100100577>
 10. *Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Шиман Д.И., Костюк С.В., Капуцкий Ф.Н.* Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. под ред. О.А. Ивашкевича*. Вып. 3. Минск, 2008. С. 204–245. <https://elib.bsu.by/handle/123456789/13348>
 11. *Wei Q., Chen X., He Y., Fu J., Liang J., Wei X., Wang L.* Ni Nanoparticles supported on N-doped carbon nanotubes for efficient hydrogenation of C5 hydrocarbon resins under mild conditions // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. V. 333. ID111727. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111727>
 12. *Мельчаков И.С., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л.* Каталитический синтез алифатических нефтеполимерных смол // *Химическая промышленность сегодня*. 2024. № 3. С. 49–56.
 13. *Rahmatpour A., Meymandi M.Gh.* Large-Scale production of C9 aromatic hydrocarbon resin from the cracked-petroleum-derived C9 fraction: chemistry, scalability, and Techno-economic analysis // *Organic Process Research & Development*. 2020. V. 25. Issue 1. P. 120–135. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.0c00474>
 14. *Wu Ch., Chen X., Fu J., Zou J., Liang J., Wei X., Wang L.* ZIF-derived Co/NCNTs as a superior catalyst for aromatic hydrocarbon resin hydrogenation: Scalable green synthesis and insight into reaction mechanism // *Chem. Engineering J.* 2022. V. 443. ID136193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136193>
 15. *Петрухина Н.Н., Захарян Е.М., Корчагина С.А., Нагиева М.В., Максимов А.Л.* Гидрирование нефтеполимерных смол на сульфидных нанесенных наноразмерных катализаторах // *Наногетерогенный катализ*. 2017. Т. 2. № 2. С. 127–135. <https://doi.org/10.1134/10.1134/S2414215817020083> [*Petrukhina N.N., Zakharyan E.M., Korchagina S.A., Maksimov A.L., Nagieva M.V.* Hydrogenation of polymeric petroleum resins in the presence of unsupported sulfide nanocatalysts // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N14. P. 1295–1303. <https://doi.org/10.1134/S0965544117140080>]
 16. *Петрухина Н.Н., Захарян Е.М., Корчагина С.А., Нагиева М.В., Максимов А.Л.* Гидрирование нефтеполимерных смол на сульфидных нанесенных катализаторах // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 1. С. 52–59. <https://doi.org/10.7868/S0028242118010070> [*Petrukhina N.N., Zakharyan E.M., Korchagina S.A., Nagieva M.V., Maksimov A.L.* Hydrogenation of petroleum resins in the presence of supported sulfide catalysts // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 1. P. 48–55. <https://doi.org/10.1134/S0965544118010127>]
 17. *Абрамов О.Н., Сидоров Д.В., Анухтина Т.Л., Храмова В.А.* Получение пекового углеродного волокна на основе нефтяного сырья // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 86–89.
 18. *Мухамедзянова А.А., Мухамедзянов А.Т., Гимаев Р.Н., Хайбуллин А.А.* Получение пластичных анизотропных пеков из продуктов термообработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1203–1207. [*Mukhamedzyanova A.A., Mukhamedzyanov A.T., Gimaev R.N., Khaibullin A.A.* Preparation of plastic anisotropic pitches from products of heat treatment of heavy tar from pyrolysis of hydrocarbon raw materials // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2015. V. 88. N 8. P. 1321–1325. <https://doi.org/10.1134/S1070427215080157>]
 19. *Liu J., Chen X., Xie Q., Liang D.* Controllable synthesis of isotropic pitch precursor for general purpose carbon fiber using waste ethylene tar via bromination–dehydrobromination // *J. of Cleaner Production*. 2020. V. 271. Article 122498. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122498>
 20. *Chung Wen-Ya, Brahma Sanjaya, Hou Shang-Chieh, Chang Chia-Chin, Huang Jow-Lay.* Petroleum waste hydrocarbon resin as a carbon source modified on a Si composite as a superior anode material in lithium ion batteries // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 259. Article 124011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124011>

21. Wu Sh., Song Y., Lu Ch., Yang T., Yuan Sh., Tian X., Liu Zh. High-rate soft carbon anode in potassium ion batteries: The role of chemical structures of pitches // *Carbon*. 2023. V. 203. P. 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.058>
22. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Пер. с англ. М.: Мир. 1965. 217 с.
23. Бродский Е.С. Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти // В сб. “Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов”. Под ред. Г.Д. Гальперина. М.: Наука, 1985. С. 57–119.
24. Никулина Н.С., Дмитренков А.И., Никулин С.С., Власова Л.А., Санникова Н.Ю. Перспектива применения для модификации древесных материалов α -винилнафталина // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2021. № 2. С. 73–78.
25. Gill G.B., Hawkins S., Gore P.H. Concerted and non-concerted hydrogen transfer: the thermal disproportionation of 1,2- and 1,4-dihydronaphthalenes // *J. of the Chem. Soc. Chem. Communications*. 1974. V. 18. P. 742. <https://doi.org/10.1039/c39740000742>
26. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т. 1. Под ред. С.К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. 496 с.
27. NIST Standard Reference Database Number 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
28. Chirico R.D., Steele W.V., Kazakov A.F. Thermodynamic properties of indan: Experimental and computational results // *J. Chem. Thermodynamics*. 2016. V. 96. P. 41–51. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.12.005>
29. Chirico R.D., Steele W.V. Thermodynamic properties of 1,2-dihydronaphthalene: Glassy crystals and missing entropy // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. Is. 5. P. 806–817. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.01.009>
30. Курбатов В.А. Термическая полимеризация и олигомеризация мономеров // *Успехи химии*. 1987. Т. LVI. Вып. 5. С. 865–887.
31. Behar F., Beaumont V., Penteado H. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments // *Oil & Gas Science and Technology*. 2001. V. 56. № 2. P. 111–134. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001013>
32. Zhou D., Chen X., Liang J., Wei X., Wu Ch., Li W., Wang L. High-Temperature Stability and Pyrolysis Kinetics and Mechanism of Bio-Based and Petro-Based Resins Using TGFTIR/MS // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60. Is. 38. P. 13774–13789. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02535>
33. Jiang M., Wei X., Chen X., Wang L., Liang J. C9 Petroleum resin hydrogenation over a peg1000-modified nickel catalyst supported on a recyclable fluid catalytic cracking catalyst residue // *ACS Omega*. 2020. V. 5. Is. 32. P. 20291–20298. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02193>
34. Bozkurt A., Akbulut U., Toppare L. Conducting polymer composites of polypyrrole and polyindene // *Synthetic Metals*. 1996. V. 82. Is. 1. P. 41–46. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80007-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80007-0)
35. Goel Sh., Mazumdar N., Gupta A. One-dimensional nanofibers of polyindene: Synthesis and characterization // *J. of Polymer Research*. 2010. V. 17. Is. 5. P. 639–645. <https://doi.org/10.1007/s10965-009-9352-1>
36. Schnabel W., Levchik G.F., Wilkie Ch., Jiang D.D., Levchik S.V. Thermal degradation of polystyrene, poly(1,4-butadiene) and copolymers of styrene and 1,4-butadiene irradiated under air or argon with ^{60}Co - γ -rays // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. V. 63. № 3 P. 365–375. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00114-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00114-1)
37. Федотов А.В., Красновских М.П., Мокрушин И.Г. Термическая деструкция изделий из пенополистирола // *Вестник Пермского университета. Химия*. 2015. Вып. 2 (18). С. 102–109.
38. Becker C.M., Biagini A.B., Forte M.M.C., Amico S.C., Vargas J.V.C., Azambuja D.S. Sulfonation and characterization of styrene-indene copolymers for the development of proton conducting polymer membranes // *Polímeros*. 2012. V. 22. № 4. P. 395–400. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000069>
39. Химия углеводородов нефти. В трех томах. Т. II / Под ред. Б.Т. Брукса, С.Э. Бурда, С.С. Куртца, Л. Шмерлинга / Пер. с англ. под ред. проф. М.М. Кусакова. Л.: Гостоптехиздат, 1958. 391 с.
40. Pyase L. Gupta, Prem V. Dogra, Rakesh K. Kuchhal and Pradeep Kumar. Estimation of average structural parameters of petroleum crudes and coal-derived liquids by ^{13}C and ^1H n.m.r. // *Fuel*. 1986. V. 65. Is. 4. P. 515–519. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90042-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90042-6)
41. Кривдин Л.Б. Последние достижения в области ЯМР топлив: краткий обзор // *Успехи химии*. 2024. Т. 93. Вып. 1. RCR5105. <https://doi.org/10.59761/RCR5105>
42. Вацулик П. Химия мономеров. Т. I. Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. 739 с.

УДК 66.097.3+66.097.5+665.658.62

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ОТ СОДЕРЖАНИЯ В СЫРЬЕ ДЕКАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАСИЛОКСАНА

© 2024 г. П. П. Дик, И. С. Голубев, С. И. Решетников,
Р. В. Петров, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова (ИК СО РАН), Новосибирск, 630090 Россия

**E-mail: golubev@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 26 сентября 2024 г.

После доработки 01 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

В работе проведено исследование влияния содержания кремния в сырье на защитные свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в процессе гидроочистки дизельного топлива. Было проведено три эксперимента длительностью по 60 ч при различном начальном содержании кремния (Si) в дизельном топливе. В качестве дополнительного источника Si использовали декаметилциклопентасилоксан, что обеспечивало содержание кремния в сырье в количестве 100, 200 и 400 ppm. Секционирование слоя катализатора на пять частей перфорированными перегородками позволило получать профили концентрации кремния по высоте реактора. Установлено, что количество сорбированного (поглощенного) катализатором Si за время эксперимента линейно зависит от его содержания в сырье. Показано, что, несмотря на высокую концентрацию кремния (почти на два порядка большую по сравнению с промышленным сырьем), при его начальной концентрации 100 ppm, катализатор эффективно (практически полностью) поглощал кремний.

Ключевые слова: гидроочистка, катализатор защитного слоя, дизельное топливо, декаметилциклопентасилоксан, кремний

DOI: 10.31857/S0028242124050047, **EDN:** MVDHYF

На развитие нефтеперерабатывающей отрасли в России влияет целый комплекс различных факторов. Прежде всего — увеличение в общем сырьевом балансе доли тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении требований к качеству товарных нефтепродуктов, что обуславливает необходимость дополнительной очистки нефтяных фракций (керосиновой, дизельной, бензиновой, вакуумного газойля), подвергающихся гидропереработке. Изменение сырьевой базы нефтеперерабатывающих предприятий приводит к повышению содержания в сырье загрязняющих веществ, в частности тяжелых металлов и соединений кремния. Присутствие кремния в нефтяных фракциях обусловлено полидиметилсилоксанами (PDMS), добавляемыми глав-

ным образом для увеличения извлечения сырой нефти из пластов или в качестве антивспенивающих добавок в установках коксования и термического крекинга [1–3]. В результате общая концентрация кремния в сырье может достигать нескольких ppm [4, 5]. Одним из представителей PDMS является декаметилциклопентасилоксан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$.

Соединения кремния, образующиеся в результате разложения PDMS, — каталитические яды, необратимо сорбирующиеся на ОН-группах носителя (оксида алюминия) в виде частиц оксида кремния, образуя прочную химическую связь [6]. Кремний, адсорбированный на развитой поверхности катализатора, приводит к потере активности [7–10], что оказывает влияние

на эффективность работы катализатора и значительно сокращает срок его службы.

Для защиты от ядов катализаторов основного слоя гидропроцессов (гидроочистки и гидрокрекинга) используют пакеты сорбционно-каталитических материалов — катализаторы защитного слоя, загружаемые послойно поверх основного катализатора. Защитные слои, помимо предохранения от ядов катализаторов основного слоя, обеспечивают равномерное распределение газо-сырьевого потока [11, 12]. В качестве катализаторов защитного слоя от отравления кремнием обычно используют катализаторы на основе алюмосиликатных носителей [9, 13, 14].

В России активно ведутся разработки катализаторов защитных слоев гидропроцессов что, в частности, связано с переходом нефтеперерабатывающей промышленности на отечественные катализаторы [15, 16]. Одна из важнейших характеристик катализаторов защитного слоя — максимальная емкость по адсорбированному веществу (адсорбтиву), в данном случае — кремнию. Емкость зависит как от текстурных характеристик катализаторов, так и от условий их эксплуатации: температуры процесса, скорости подачи сырья и концентрации кремния.

Цель настоящей работы — изучение зависимости активности $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельной фракции от концентрации кремния в сырье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора и метод его испытания

Катализатор защитного слоя КЗС-1 ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) представляет собой гранулы в форме трилистника с диаметром описанной окружности 2.5 мм и длиной 5–10 мм, содержащего 2 мас.% Ni и 6 мас.% Mo; насыпная плотность 0.69 г/см³. Катализатор был приготовлен совместной пропиткой носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) водным раствором парамолибдата аммония, карбоната никеля и лимонной кислоты. Носитель был получен пептизацией порошка псевдобемита водным раствором аммиака. Гранулировали носитель формованием на поршневом экструдере через фильеру (форма — трилистник).

Перед испытаниями катализатор сульфидировали раствором диметилдисульфида с концентрацией 20 кг/м³ в прямогонной дизельной

фракции. Плотность дизельной фракции при 15°C составляла 854.4 кг/м³, температура выкипания 5 мас.% — 200°C, температура выкипания 50 мас.% — 282°C, температура выкипания 95 мас.% — 370°C. Дизельная фракция содержала 1.0 мас.% серы и 130 млн⁻¹ азота. Концентрация кремния составляла 100, 200 и 400 ppm в форме добавки декаметилциклопентасилоксана. Увеличение содержания кремния в сырье практически на два порядка по сравнению с типичным количеством в промышленном сырье было сделано для сокращения времени экспериментов. Длительность каждого эксперимента в процессе гидроочистки дизельной фракции составляла 60 ч. Условия испытаний соответствовали промышленным условиям установок процесса гидроочистки дизельного топлива [17]: давление 4.0 МПа, температура 340°C, соотношении $\text{H}_2/\text{сырье}$ 500 м³/м³, объемная скорость подачи сырья — 1.5 ч⁻¹.

Эксперименты проводили в реакторе проточного типа длиной 110 см и внутренним диаметром 24 мм (рис. 1) [18]. В реактор загружали катализатор (30 см³), смешанный с фракцией карбида кремния SiC (размер зерен — 0.15–0.3 мм) в объемном соотношении SiC : катализатор = 4 : 1. Аналогичный подход



Рис. 1. Принципиальная схема реактора.

широко используют при проведении лабораторных испытаний катализаторов гидроочистки для улучшения смачивания гранул катализатора и уменьшения проскоков сырья [19]. После экспериментов гранулы катализатора отделяли от порошка SiC, используя сито с ячейкой 1.0 мм. В условиях реакции гидроочистки дизельного топлива карбид кремния является химически инертным материалом, не приводящим к увеличению содержания кремния в составе катализатора. Данный факт подтверждается результатами холостого эксперимента, в котором в качестве сырья использовали дизельное топливо, не содержащее добавки декаметилциклопентасилоксана. Содержание кремния в катализаторе после холостого эксперимента составляло <0.1 мас.%, аналогично свежему катализатору.

Слой катализатора по высоте был разбит на пять равных частей (секций) инертными металлическими перфорированными перегородками, проницаемыми для сырья. Использование такой схемы загрузки позволило определить после эксперимента концентрацию сорбированного кремния в катализаторе по высоте реактора.

Методы исследования

Содержание серы и азота в продуктах гидроочистки анализировали на приборе TE Instruments XPLOER по окислительному сгоранию пробы. Содержание серы в исходном сырье определяли с использованием метода УФ-флуоресцен-

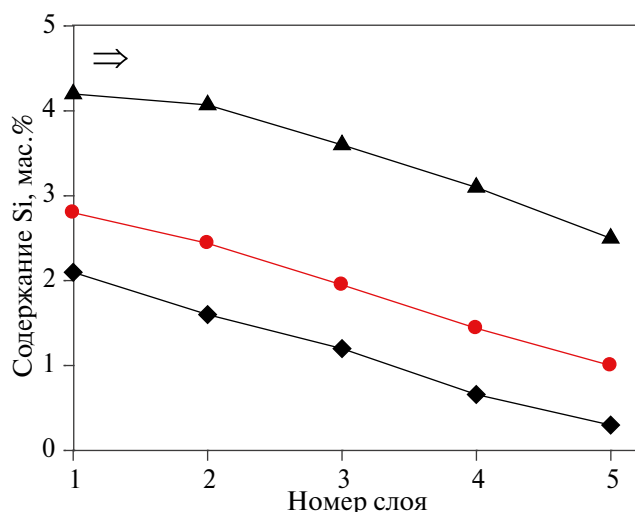


Рис. 2. Изменение содержания кремния по высоте реактора в зависимости от среднего содержания кремния в различных слоях катализатора. Нумерация слоев соответствует направлению движения сырья.

ции по стандарту ISO 20846:2004. Содержание кремния в катализаторах после эксперимента анализировали методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой с использованием прибора Agilent 7700 ICP-MS фирмы Agilent Technologies (США).

Текстульные характеристики образцов катализатора до и после испытаний определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 Micromeritics (США).

Термический анализ образцов катализатора проводили с использованием прибора синхронного термического анализа STA 409 PC фирмы NETZSCH. Данный прибор сочетает методы дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) в одном измерении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшая характеристика катализаторов защитного слоя — их статическая емкость, т.е. максимальное количество, в частности, кремния, которое они могут поглотить за достаточно большое время работы.

На рис. 2 приведено содержание кремния в пяти различных секциях (слоях) катализатора по высоте реактора через 60 ч эксперимента. О степени достижения слоем катализатора максимального насыщения кремнием может свидетельствовать разница между его содержанием в первом и последнем слое. В случае предельного насыщения разница в содержании кремния будет равняться нулю. Наклон кривой сорбции (поглощения) определяется как кинетическим фактором (скоростью взаимодействия “адсорбтив–адсорбент”), так и скоростью внешней и внутренней диффузии элемента в процессе сорбции (фактически хемосорбции). Чем вид кривой более пологий, тем быстрее наступает “проскок” адсорбтива (в данном случае кремния) через защитный слой катализатора.

Согласно данным рис. 2, содержание кремния в первом из пяти слоев (секций) катализатора составляет 2.1, 2.8 и 4.2 мас.% при содержании Si в сырье 100, 200 и 400 ppm соответственно. Пологий вид кривых сорбции свидетельствует о том, что продолжительности проведения эксперимента недостаточно для достижения слоем катализатора максимального насыщения. С уве-

личением времени эксперимента содержание кремния в катализаторе будет расти [20] до величины предельного насыщения, которая в данном случае, зависит от начального содержания кремния в сырье. Исходя из механизма взаимодействия кремнийорганических веществ с носителем [7], можно предположить, что пологий вид кривых связан с низкой скоростью взаимодействия кремния с поверхностными ОН-группами катализатора.

На рис. 3 приведена зависимость количества кремния (Si), поглощенного катализатором, от его содержания в сырье. Среднее содержание кремния в слое катализатора (Si_{cp}) определяли посредством суммирования количества кремния в каждой из пяти секций по высоте реактора и усредняли в соответствии со следующей формулой:

$$Si_{cp} = \sum_{k=1}^5 Si_k / 5. \quad (1)$$

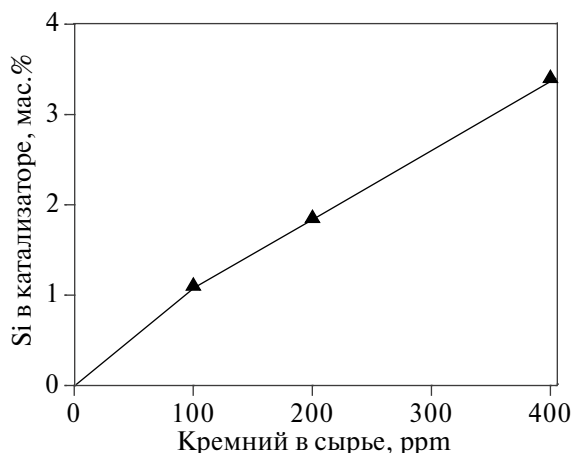


Рис. 3. Среднее содержание кремния (Si_{cp}) в катализаторе за 60 ч гидроочистки в зависимости от его содержания в сырье.

Из данных рисунка следует, что наблюдается линейная зависимость поглощенного за 60 ч эксперимента кремния в катализаторе от его содержания в сырье — среднее содержание кремния в катализаторе составляет 1.1, 1.8 и 3.4 мас.%, для начального содержания кремния 100, 200 и 400 мг/кг соответственно. Катализаторы защитного слоя, наряду со способностью удалять примеси, содержащиеся в сырье, обладают также активностью в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования. Их активность в этих реакциях обеспечивается сульфидами активных металлов (Ni, Mo), присутствующими в их со-

ставе, а также текстурными характеристиками носителя. Так, в приведенных экспериментах по гидроочистке дизельной фракции, количество серы, содержащееся в сырье 1 мас.% (10^4 ppm) снижается до ~150 ppm. В течение проведения эксперимента происходит снижение гидрообессеривающей активности катализатора в отношении десульфуризации, о чем свидетельствует увеличение содержания серы на выходе из реактора, которое наблюдалось при всех концентрациях кремния в сырье. В зависимости от содержания кремния в сырье наблюдалась различная степень дезактивации катализатора (рис. 4).

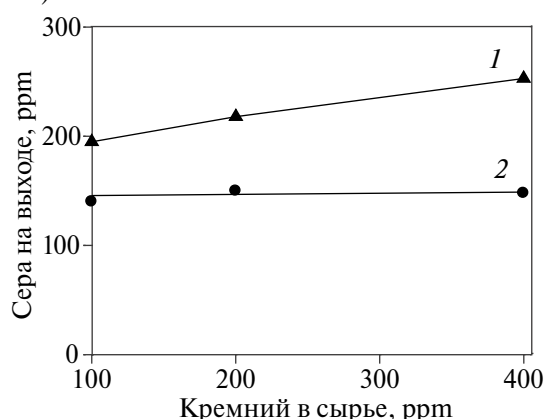


Рис. 4. Изменение содержания серы на выходе из реактора в начале эксперимента (2) и через 60 ч (1) эксперимента в зависимости от содержания кремния в сырье.

Известно, что потеря активности (дезактивация) катализаторов гидроочистки дизельного топлива в промышленных условиях вызвана в основном отложением кокса, а также воздействием загрязняющих веществ, содержащихся в сырье и блокирующих активные центры на поверхности катализатора [21, 22]. Заметим, что при температуре эксперимента (340°C) и небольшом времени его проведения (60 ч) образование существенно количества кокса не происходит и он не вносит вклад в дезактивацию катализатора.

Данный вывод подтвержден результатами термического анализа. Были исследованы свежий образец катализатора и образцы после испытаний (9 шт.) — по три образца, выгруженных из разных секций реактора (вход, выход и середина слоя), полученные при различном содержании кремния в сырье: 100, 200 и 400 ppm. Было показано, что для всех образцов потеря массы в диапазоне $50\text{--}520^\circ\text{C}$ приблизительно одинакова и составляет ~10.5 мас.%. Следовательно,

дезактивация рассматриваемых образцов катализатора связана не с отложением кокса, а с отложением соединений кремния, ввиду его высокой концентрации (100–400 ppm). Частицы кремния, образующиеся в результате разложения декаметилциклопентасилоксана, необратимо сорбируются на ОН-группах оксида алюминия в виде объемного оксида кремния, содержащего на поверхности частицы SiOH , Si(OH)_2 , $\equiv\text{SiCH}_3$, $\equiv\text{SiOHCH}_3$ и $\equiv\text{Si(CH}_3)_2$ [7, 8]. В результате блокируются активные центры гидрирования на поверхности катализатора, что приводит к снижению активности катализатора и, как результат, к увеличению содержания серы на выходе из реактора (рис. 4 и 5).

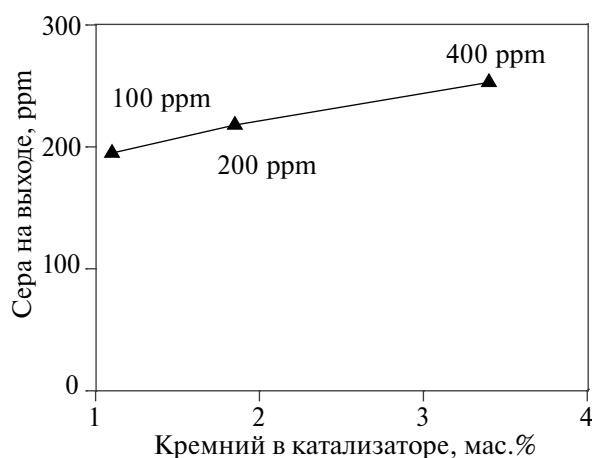


Рис. 5. Изменение содержания серы на выходе из реактора в зависимости от концентрации кремния в катализаторе при различном содержании кремния в сырье (100, 200 и 400 ppm). Продолжительность эксперимента 60 ч.

Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции азота, сорбция кремния оказывает влияние на текстурные характеристики катализатора. Были исследованы образцы катализатора, испытанные при среднем содержании кремния — 200 ppm. Удельная поверхность ВЕТ исследованных образцов снижалась от начального значения $250 \text{ м}^2/\text{г}$ до $170\text{--}190 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор менялся в пределах $0.35\text{--}0.43 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор составлял $\sim 9 \text{ нм}$.

Катализаторы защитного слоя предназначены в основном для улавливания различных примесей с целью предотвращения дезактивации катализаторов гидроочистки. Поэтому их эффективность определяется способностью наиболее полно сорбировать молекулы кремнийорганических соединений, содержащихся в сырье. Коли-

чественную оценку полноты адсорбции кремния (коэффициент извлечения, K_{Si}) можно рассчитать по следующей формуле:

$$K_{\text{Si}} = \text{Si}_{\text{адс}} / \text{Si}_{\text{подано}}, \quad (2)$$

где $\text{Si}_{\text{адс}}$ — количество кремния, содержащегося в катализаторе, г; $\text{Si}_{\text{подано}}$ — количество кремния, поданного на катализатор за время эксперимента, г.

На рис. 6 приведен коэффициент извлечения кремния (K_{Si}) в зависимости от его содержания в сырье. Величина K_{Si} снижается от ~ 1.0 до 0.7 с увеличением содержания кремния в дизельной фракции от 100 до 400 ppm. Снижение коэффициента извлечения кремния при росте содержания кремния в дизельной фракции можно объяснить большим заполнением активных центров в катализаторе. Расчеты проведены на основе экспериментальных данных содержания кремния в катализаторе, представленных на рис. 3.

Заметим, что с целью уменьшения времени эксперимента содержание кремния в сырье (100–400 ppm) было завышено за счет добавки декаметилциклопентасилоксана почти на два порядка по сравнению с его типичным содержанием в прямогонных дизельных фракциях. Тем не менее в течение 60 ч при концентрации кремния 100 ppm защитный слой полностью поглощал кремний ($K_{\text{Si}} \sim 1.0$). Полученные результаты в дальнейшем позволят оценить предельное содержание кремния в дизельной фракции, при

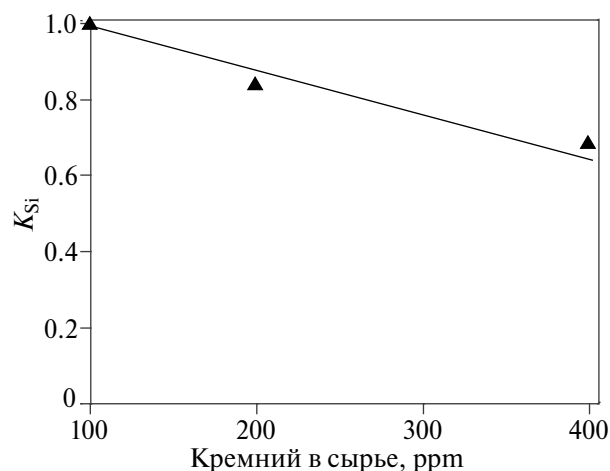


Рис. 6. Коэффициент извлечения кремния (K_{Si}) в зависимости от его содержания в сырье. Время эксперимента 60 ч.

котором катализатор защитного слоя будет работать эффективно в течение его срока эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование зависимости содержания кремния в сырье на закономерности его сорбции (поглощения) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором защитного слоя, содержащего ~2.0 мас.% никеля и ~6.0 мас.% молибдена, в процессе гидроочистки дизельного топлива. В качестве дополнительного источника кремния (Si) в дизельной фракции нефти, содержащей ~1.0 мас.% серы, использовали декаметилциклопентасилоксан.

Экспериментами длительностью по 60 ч при различном начальном содержании кремния (Si) — 100, 200 и 400 ppm установлено, что количество сорбированного (поглощенного) катализатором Si за время эксперимента линейно зависит от его содержания в сырье — среднее его содержание в катализаторе составило 1.1, 1.8 и 3.4 мас.%. Показано, что, несмотря на высокую концентрацию кремния (почти на два порядка по сравнению с промышленным сырьем), при его начальной концентрации 100 ppm катализатор эффективно и практически полностью поглощал кремний. Коэффициент извлечения кремния K_{Si} во всем диапазоне изменения его концентрации менялся от ~1.0 до 0.7.

Частицы кремния, образующиеся в результате разложения декаметилциклопентасилоксан-каталитические яды, необратимо сорбируются на катализаторе, что приводит к потере его активности в процессе гидроочистки (десульфуризации), о чем свидетельствовало увеличение содержания серы на выходе из реактора, наблюдаемое при всех концентрациях кремния в сырье.

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Носков А.С. — член редколлегии журнала “Нефтехимия”; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дик Павел Петрович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9100-5135>

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rome C., Hueston T. Silicone in the oil and gas industry // Compos. Int. 2002. № 53. P. 1.
2. Kremer L.N. Foam control methods in delayed cokers // Petrol. Technology Quarterly. 2002. V. 7. P. 65–68.
3. Chainet F., Le Meur L., Lienemann C.P., Ponthus J., Courtiade M., Donard O.F.X. Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 1 — Gas samples analysis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry // Fuel. 2013. V. 111. P. 519–527. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.046>
4. Pohl P., Vorapalawut N., Bouyssiere B., Lobinski R. Trace-level determination and insight in speciation of silicon in petrochemical samples by flow-injection high resolution ICP MS and HPLC-high resolution ICP MS // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. № 9. P. 1461–1466. <https://doi.org/10.1039/c005010e>
5. Sánchez R., Todolí J.L., Lienemann C.P., Mermet J.M. Universal calibration for metal determination in fuels and biofuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on segmented flow injection and a 350°C heated chamber // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. № 6. P. 937–945. <https://doi.org/10.1039/c2ja10336b>
6. Olsen C. The ART of trapping silicon and arsenic // Digit. Refin. 2013. February. P. 1–4.

7. Kellberg L., Zeuthen P., Jakobsen H.J. Deactivation of HDT catalysts by formation of silica gels from silicone oil. characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha Using ^{29}Si and ^{13}C CP/MAS NMR // J. Catal. Academic Press, 1993. V. 143. № 1. P. 45–51. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1993.1252>
8. Vaiss V.S., Fonseca C.G., Antunes F.P.N., Chinellato L.S.J., Chiaro S.S.X., Souza W.F., Leitão A.A. Experimental and theoretical study of deactivated HDT catalysts by Si species deposited on their surfaces: Models proposition, structural and thermodynamic analysis // J. Catal. 2020. V. 389. P. 578–591. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.007>
9. Cabrera-Codony A., Montes-Morán M.A., Sánchez-Polo M., Martín M.J., Gonzalez-Olmos R. Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 12. P. 7187–7195. <https://doi.org/10.1021/es501274a>
10. Pérez-Romo P., Navarrete-Bolaños J., Aguilar-Barre-ra C., Angeles-Chavez C., Laredo G.C. Morphological and structural study of the Si deposition on the sulfided NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: effect on the support // Appl. Catal. A Gen. 2014. V. 485. P. 84–90. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2014.07.038>
11. Zeuthen P., Schmidt M.T., Rasmussen H.W., Moysse B.M. The benefits of cat feed hydrotreating and the impact of feed nitrogen on catalyst stability // NPRA Annu. Meet. Tech. Pap. 2010. V. 2. August. P. 818.
12. Kressmann S., Morel F., Harlé V., Kasztelan S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading // Catal. Today. 1998. V. 43. № 3–4. P. 203–215. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00149-7)
13. Huifeng Li, Mingfeng Li, Hong Nie. Tailoring the surface characteristic of alumina for preparation of highly active NiMo/ Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst // Mesoporous Mater. 2014. V. 188. P. 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.003>
14. Nam S., Namkoong W., Kang J.H., Park J.K., Lee N. Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test // Waste Manag. 2013. V. 33. № 10. P. 2091–2098. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.024>
15. Nadeina K.A., Kazakov M.O., Kovalskaya A.A., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Danilevich V.V., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of alumina precursor on silicon capacity of NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ guard bed catalysts for gas oil hydrotreating // Catal. Today. 2020. V. 353. № 1. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.028>
16. Болдушевский Р.Э., Гусева А.И., Виноградова Н.Я., Наранов Е.Р., Максимов А.Л., Никольшин П.А. Оценка гидрообессеривающей активности при разработке катализаторов деметаллизации тяжелого нефтяного сырья // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 12. С. 1784–1789. <https://doi.org/10.1134/S0044461818120137>
[Boldushevskii R.E., Guseva A.I., Vinogradova N.Y., Naranov E.R., Maksimov A.L., Nikul'shin P.A. Evaluation of the hydrodesulfurization activity in development of catalysts for demetallization of heavy petroleum feedstock // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 12. P. 2046–2051. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120170>]
17. Kokayeff P., Zink S., Roxas P. Hydrotreating in petroleum processing. Handbook of Petrol. Processing. Eds. S. Treese, D. Jones, P. Pujado, 2014. 59 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05545-9_4-1
18. Aleksandrov P.V., Bukhtiyarova G.A., Reshetnikov S.I. Study of the influence exerted by addition of coker gas oil to straight-run gas oil on the process of hydrotreating in the presence of CoMo/ Al_2O_3 catalyst // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 8. С. 1077–1083.
19. Александров П.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С. Современные подходы к тестированию гранулированных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций в лабораторных условиях // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 88–94.
20. Golubev I.S., Dik P.P., Petrov R.V., Mik I.A., Bessonova N.V., Reshetnikov S.I., Noskov A. S. Dynamics of silicon sorption on the nimo/ Al_2O_3 guard bed catalyst during hydrotreating of diesel // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. № 10. P. 1203–1209. <https://doi.org/10.1134/S0965544123090037>
21. Kam E. K.T., Al-Shamali M., Juraidan M., Qabazard H. A hydroprocessing multicatalyst deactivation and reactor performance model-pilot-plant life test applications // Energy and Fuels. 2005. V. 19. № 3. P. 753–764. <https://doi.org/10.1021/ef049843s>
22. Rodríguez E., Félix G., Ancheyta J., Trejo F. Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons // Fuel. 2018. V. 225. P. 118–133. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.02.085>

УДК: 544.47+544.478.1+665.658.2

ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ И ПРОЦЕССА *IN SITU* ФОРМИРОВАНИЯ НЕНАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРИДИНА И НАФТАЛИНА ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

© 2024 г. М. И. Князева*, А. Ф. Зиниатуллина, Т. С. Кучинская, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 199991 Россия

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

Поступила в редакцию 10 сентября 2024 г.

После доработки 30 сентября 2024 г.

Принята в печать 10 декабря 2024 г.

Ненанесенные сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы получены *in situ* из соответствующих маслорастворимых соединений-прекурсоров и элементной серы в реакционных смесях нафталин–пиридин различного состава при 380°C, 5.0 МПа Н₂, 5 ч и содержании Ni и W, соответственно, 7.3×10^{-5} и 1.5×10^{-4} моль. Установлено, что состав продуктов гидрирования нафталина и гидродеазотирования пиридина зависит от состава реакционной смеси и количества элементной серы, вводимой для *in situ* формирования сульфидных катализаторов. При полной конверсии нафталина с ростом содержания пиридина в смеси (от 0.5 до 9 мас.%) доля декалинов в продуктах снижается от 97 до 71 мас.% при мольном соотношении в катализаторе S/W, равном 4, и от 97 до 51 мас.% при S/W, равном 10. С увеличением мольного соотношения нафталин/пиридин от 0.5 до 60 наблюдали снижение степени превращения пиридина от 100 до 91% (при S/W, равном 4 мольн.) и от 100 до 81% (при S/W, равном 10 мольн.). Показано, что увеличение содержания серы способствует формированию более дисперсных частиц сульфида вольфрама, характеризующихся высокой степенью промотирования атомами никеля¹.

Ключевые слова: ненанесенный сульфидный катализатор, гидродеазотирование, гидрирование, пиридин, нафталин

DOI: 10.31857/S0028242124050054, **EDN:** MUSVIT

Ненанесенные сульфиды молибдена и вольфрама в течение многих лет являются объектами исследования различных научных групп. Сначала их использовали в процессах ожижения угля [1] и гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья [2]. К настоящему моменту опубликован ряд обзорных исследований по данной тематике, например [3–6].

Известно, что биметаллические ненанесенные сульфиды молибдена и вольфрама (про-

мотированные никелем или кобальтом) — эффективные катализаторы различных процессов: гидродеароматизации углеводородов [7], гидрообессеривания тиофенов [8–11], гидродеоксигенации фенолов [12, 13], жирных кислот, растительных масел [14, 15] и др.

Отдельно следует выделить направление, касающееся получения биметаллических ненанесенных сульфидов непосредственно в реакционной среде (*in situ*). В большинстве случаев для этого используют различные комбинации прекурсоров — источника молибдена/вольфрама и кобальта/никеля, а также источник серы для формирования сульфида. Так авторами [16] *in situ* из так назы-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242124050054

ваемых маслорастворимых прекурсоров — гексакрбонил вольфрама и молибдена, никеля(II) и кобальта(II) 2-этилгексаноатов в присутствии добавок элементарной серы был получен ряд сульфидных NiMo-, CoMo- и NiW-катализаторов гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола. Было установлено, что наибольшую активность проявляет именно NiW-сульфидный катализатор, обеспечивающий практически полное превращение исходного субстрата, что авторы связывают с формированием наиболее высокодисперсных промотированных никелем частиц сульфида вольфрама. Следующая работа этого научного коллектива была посвящена исследованию вопроса о возможности гидрирования непредельных соединений в присутствии хлорорганических компонентов на примере смеси гептена-1 и 1,4-дихлорбензола также на NiW-катализаторе, сформированном *in situ* [17], в результате наблюдали синергетический эффект: в присутствии олефина гидродехлорирование протекало активнее.

В цикле работ авторов [18–20] показано, что при разложении *in situ* нафтенатов никеля и кобальта, гексакрбонил вольфрама и молибдена, также в присутствии добавок элементарной серы формируются высокодисперсные промотированные сульфиды молибдена/вольфрама, катализирующие процессы гидрирования замещенных нафталинов, антрацена, гидрообессеривания тиюфена и замещенных дибензотиофенов в системе H_2O/CO . В работе [21] для получения сульфидных NiMo катализаторов гидрирования ими были выбраны уже водорастворимые соли — молибдат аммония и нитрат никеля. Однако ранее нашими коллегами было проведено сравнительное исследование никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов гидродеароматизации, полученных *in situ* из различных соединений никеля и вольфрама: комплексной соли $[BMPip]_2Ni(WS_4)_2$, водорастворимых солей никеля и вольфрама, а также из маслорастворимых прекурсоров — $W(CO)_6$ и $Ni(C_7H_{15}COO)_2$ [22]. Было установлено, что использование именно маслорастворимых прекурсоров позволяет достичь высокой степени сульфидирования и промотирования никелем формируемых частиц сульфида вольфрама и именно этот катализатор проявил наибольшую активность в гидрировании нафталина и гидродеароматизации/гидрообессеривании легкого газойля каталитического крекинга.

Помимо актуальности проблемы гидрирования ароматических соединений и удаления гетероатомов в процессах гидрообессеривания, гидродеоксигенации, гидродехлорирования важной является задача удаления азота. Несмотря на то, что его содержание в нефтяном сырье невелико и не превышает 1 мас.% [23], все чаще ставится цель вовлечь в переработку альтернативные источники углеводородов, где содержание азота выше, к примеру, сланцевую нефть, где по некоторым данным содержится более 2 мас.% азота [24]. Или биомассу, которая в зависимости от происхождения может содержать до 10 мас.% азота [25, 26]. Анализ литературных данных показал ограниченность сведений по применению промотированных биметаллических ненанесенных катализаторов на основе сульфидов молибдена и/или вольфрама в процессах деазотирования. Авторами работы [27] описан метод приготовления гранулированных сульфидных NiMoW-катализаторов гидроочистки без носителя и изучено влияние атомного соотношения Ni/Mo/W на свойства и активность в гидроочистке прямогонного вакуумного газойля. Установлено, что состав катализатора не оказывает существенного влияния на степень гидродеазотирования. Работы, посвященные исследованию свойств промотированных дисперсных сульфидных вольфрамовых или молибденовых катализаторов гидродеазотирования, формируемых *in situ*, к настоящему моменту не опубликованы.

Выше отмечено, что для получения *in situ* сульфидных катализаторов используют элементарную серу; в условиях проведения гидрогенизационных процессов образуется сероводород [19], содержание которого будет зависеть от количества серы, вводимого в реакционную систему. В работе [28] показано, что H_2S влияет на гидродеазотирование азотсодержащих соединений в присутствии сульфидного катализатора NiMo/Al₂O₃, — значительно увеличивается скорость разрывов связей C–N, а скорость стадий гидрирования немного уменьшается. Это связывают с преобразованием анионных вакансий серы, необходимых для гидрирования, в группы –SH, которые, как предполагается, активны в разрыве связи C–N.

Авторами [29] исследовано влияние добавки нафталина (2 мас.%), хинолина (0.5 мас.%) и H_2S (0.35 мас.%) на превращение дибензотиофена (ДБТ) в присутствии нанесенного NiMoW-суль-

фидного катализатора, полученного методом гидротермального синтеза. Было показано, что при введении H_2S процесс превращения ДБТ протекает по пути гидрогенолиза, добавление хинолина приводит к существенному снижению степени превращения ДБТ, а нафталин оказывает незначительное влияние на конверсию ДБТ.

Цель данного исследования — оценка зависимости активности и характеристики формируемых *in situ* из маслорастворимых прекурсоров сульфидных катализаторов превращения смесей нафталин–пиридин различного состава, от количества вводимой в систему элементной серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые в работе реагенты применяли без проведения дополнительной стадии очистки. Для формирования *in situ* NiW-сульфидных катализаторов использовали 2-этилгексаноат никеля(II) $Ni(C_7H_{15}COO)_2$ (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, Sigma-Aldrich), гексакарбинил вольфрама $W(CO)_6$ (99.99%, Sigma-Aldrich) и элементную серу (99.9% ООО Компонент-Реактив). В качестве субстратов использовали пиридин (99%, Sigma-Aldrich) и нафталин (99%, Sigma-Aldrich), а в качестве растворителя *n*-октан (99%, Sigma-Aldrich).

Процесс проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа объемом 45 мл. Для предварительных экспериментов с чистыми пиридином и нафталином в реактор помещали 2 г раствора, содержащего *n*-октан (0.015 моль) и пиридин (0.001 моль) или нафталин (0.0015 моль), далее добавляли 2-этилгексаноат никеля(II) и гексакарбинил вольфрама в количестве 7.3×10^{-5} и 1.5×10^{-4} моль соответственно, а также элементную серу в количестве 6×10^{-4} или 1.5×10^{-3} моль.

Для экспериментов со смесями пиридина и нафталина в реактор помещали 2 г раствора, содержащего *n*-октан (0.015 моль) и нафталин (0.0015 моль), добавляли пиридин в количестве от 2.5×10^{-5} до 0.002 моль (что составляло от 0.1 до 9 мас.% смеси). Далее добавляли прекурсоры никеля и вольфрама и элементную серу в количествах, указанных выше. Автоклав заполняли водородом до уровня давления 5 МПа, далее нагревали до 380°C при постоянном перемешивании и выдерживали в течение 5 ч. По окончании времени реактор охлаждали до комнатной температуры.

Анализ продуктов превращения проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000 М (ООО НПФ Мета-хром, Россия), снабженном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой с неподвижной жидкой фазой SPB-1 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, Superlco), газ-носитель — гелий. Качественный анализ состава полученных жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Trace 1310 GC (Thermo Scientific, Германия), снабженном моноквадрупольным масс-спектрометром ISQ 7000 (энергия ионизации 70 эВ) и капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель — гелий.

Для проведения физико-химического анализа сформированные *in situ* NiW-катализаторы после проведения реакции отделяли от продуктов центрифугированием, промывали *n*-октаном, затем ацетоном, сушили в токе аргона и далее хранили в атмосфере инертного газа.

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex RU-200 (Rigaku, Япония) с CuK_α -излучением, со скоростью вращения 1°/мин и шагом 0.04° в диапазоне 5°–100° 2 θ . Качественный анализ фазового состава образцов был проведен с использованием базы данных порошковых дифрактограмм PDF-2 ICDD.

Структуру и морфологию катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Tecnai Osiris TM (Tecnai Osiris FEI, США) с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Полученные снимки были обработаны с использованием программного комплекса GATAN Digital Micrograph. Карты распределения элементов были получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (HAADF).

На основании статистического анализа, проведенного после обработки микрофотографий, определяли среднюю длину сульфидных частиц ($\bar{L}$) и среднее число слоев ($\bar{N}$) в сульфидном пакете:

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}, \quad (1)$$

где l_i — длина i -го кристаллита, n — число кристаллитов;

$$\bar{N} = \frac{\sum N_i n_i}{n}, \quad (2)$$

где n — число кристаллитов с N_i слоев.

Считая, что сформированные частицы имеют гексагональную форму, рассчитывали геометрические характеристики сульфидных частиц по методу, предложенному в [30]: число атомов W вдоль одной стороны кристаллита WS_2 (n_i),

$$n_i = \frac{10 \times \frac{\bar{L}}{3.2} + 1}{2}, \quad (3)$$

число атомов W, расположенных на ребрах кристаллита WS_2 (W_e),

$$W_e = (6n_i - 12) \cdot \bar{N}, \quad (4)$$

число атомов W, расположенных на углах кристаллита WS_2 (W_c),

$$W_c = 6\bar{N}, \quad (5)$$

общее число атомов W в средней частице WS_2 (W_T),

$$W_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1) \cdot \bar{N}; \quad (6)$$

дисперсность частиц (D)

$$D = \frac{W_c + W_e}{W_T}. \quad (7)$$

Фазовый состав поверхности полученных катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью электронного спектрометра PREVAC EA15 (Prevac, Польша) с источником излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486.74$ эВ, 150 Вт). Спектр C1s ($BE = 284.8$ эВ) был использован для калибровки.

Абсолютное содержание фаз WS_2 (C_{WS_2}) и Ni–W–S (C_{NiWS}) на поверхности катализаторов, а также степень промотирования атомами Ni кристаллитов WS_2 $p(Ni/W)$ рассчитывали по формулам, приведенным в [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нафталин и пиридин — классические субстраты, используемые для тестирования катализаторов гидродеароматизации и гидродеазоти-

рования. В том числе нашей исследовательской группой именно на примере превращения нафталина и его замещенных исследовали закономерности формирования и свойства сульфидных катализаторов, получаемых *in situ* из карбонила вольфрама и этилгексаноата никеля [31, 32]. Процессы гидродеазотирования на таких каталитических системах ранее, как отмечали выше, не исследовались. Гидродеазотирование пиридина, согласно литературным данным [33, 34], протекает согласно следующим стадиям: насыщение гетероциклического кольца с образованием пиперидина, за которым следует раскрытие пиперидинового кольца с образованием пентиламина, далее пентена-1 и затем гидрирование с образованием пентана. Азот удаляется в виде аммиака.

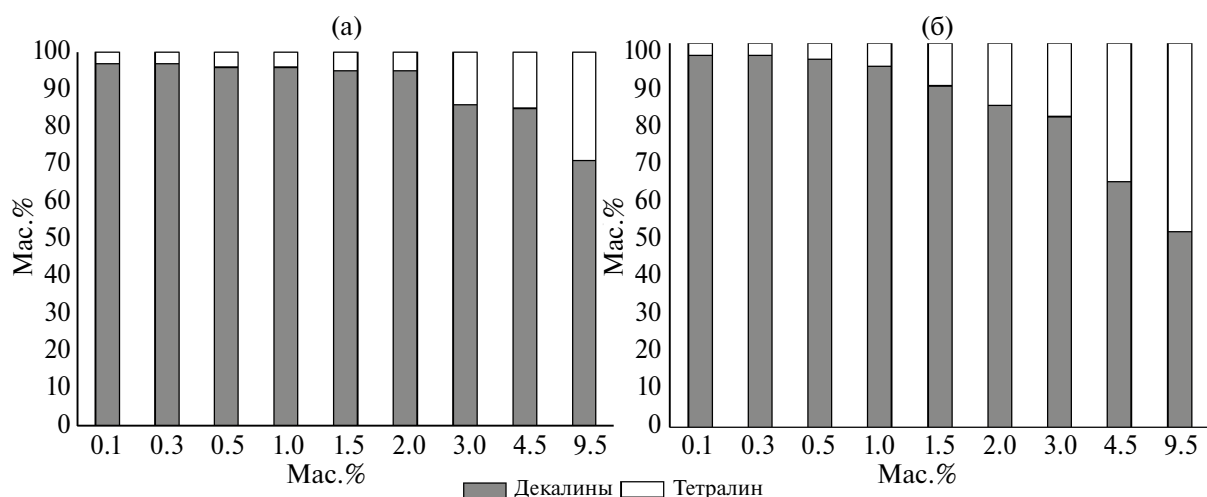
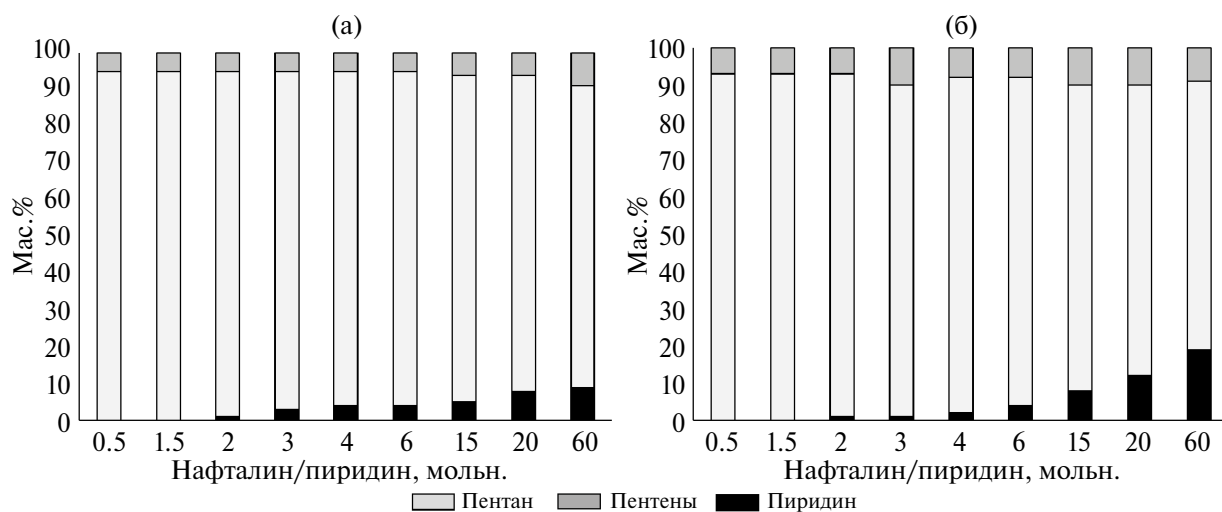
Предварительные эксперименты по превращению пиридина и нафталина (табл. 1) показали, что независимо от количества вводимой в реакционную систему серы наблюдается исчерпывающее деазотирование пиридина, в продуктах превращения обнаруживаются только пентан и пентены с селективностью образования 92 и 8% соответственно. Нафталин практически полностью гидрируется до декалинов (*цис*- и *транс*-).

Гидрогенизационные процессы переработки как традиционного углеводородного сырья, так и альтернативных источников углеводородов предполагают протекание сразу нескольких процессов, потому исследование превращения смесей различных тестовых субстратов обосновано. Увеличении количества вводимого пиридина в реакционную смесь от 0.1 до 1 мас.% практически не влияет на долю декалинов в продуктах (рис. 1а, б) независимо от количества вводимой элементной серы, доля декалинов составляет 94–97 мас.%. Более существенное снижение содержания продуктов полного гидрирования нафталина до 86 (рис. 1а) и 84 мас.% (рис. 1б) наблюдали при введении 3 и 2 мас.% пиридина соответственно. Наибольшее снижение гидрирующей активности (51 мас.% декалинов) наблюдали при максимально введенном количестве пиридина (9 мас.%) в систему (рис. 1б).

Степень превращения пиридина также зависит от состава реакционной смеси (рис. 2а, б). При мольном отношении нафталин/пиридин не превышающем 2, пиридин практически полностью превращается в пентан, доля пентенов

Таблица 1. Состав продуктов превращения пиридина и нафталина (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W)

Субстрат	Субстрат / W, мольн.	S/W, мольн.	Состав продуктов превращения, %			
			пентан	пентены	тетралин	декалины
Пиридин	10/1	4/1	92	8	—	
		10/1	93	7		
Нафталин	10/1	4/1	—		3	97
		10/1			1	99

**Рис. 1.** Зависимость состава продуктов гидрирования нафталина от содержания пиридина в реакционной смеси при соотношении S/W: (а) 4/1 мольн. и (б) 10/1 мольн. (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W).**Рис. 2.** Зависимость состава продуктов превращения пиридина от мольного отношения нафталин/пиридин в реакционной смеси при соотношении S/W: (а) 4/1 мольн.; (б) 10/1 мольн. (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W).

в продуктах не превышает 7% (рис. 2б). Увеличение содержания нафталина (отношения нафталин/пиридин от 15 до 60 мольн.) приводит к существенному росту доли непревращенного пиридина — до 12 и 19% при мольном соотношении S/W 4/1 и 10/1 соответственно. Как и в случае чистого пиридина (табл. 1), пиперидин и пентиламин в продуктах не обнаруживали.

Полученные закономерности превращения смесей пиридин–нафталин согласуются с литературными данными о том, что предпочтительная адсорбция азотсодержащих соединений на активных каталитических центрах может ингибировать протекание прочих процессов, в том числе гидрирование ароматических соединений [35]. В работе [36] отмечено, что высокое молярное соотношение H_2S /пиридин способствует образованию пентана и пентенов, положительное влияние H_2S на скорость разрыва связи C–N гораздо более выражено, чем уменьшение скорости гидрирования за счет конкурентной хемосорбции между H_2S и H_2 на поверхности катализатора. В нашем же случае увеличение количества серы в реакционной системе, а следовательно, количества образующегося H_2S , не привело к росту содержания продуктов деазотирования, напротив, степень превращения пиридина снизилась (рис. 2б).

Для оценки влияния количества вводимой в реакционную среду серы на структурные и текстурные характеристики формируемых *in situ* сульфидных катализаторов после проведения эксперимента были выделены два образца, обозначенные как NiW_4 и NiW_10, полученные при соотношении S/W равном 4 и 10, соответственно, и прочих стандартных условиях проведения экспериментов (380°C , 5.0 МПа H_2 ,

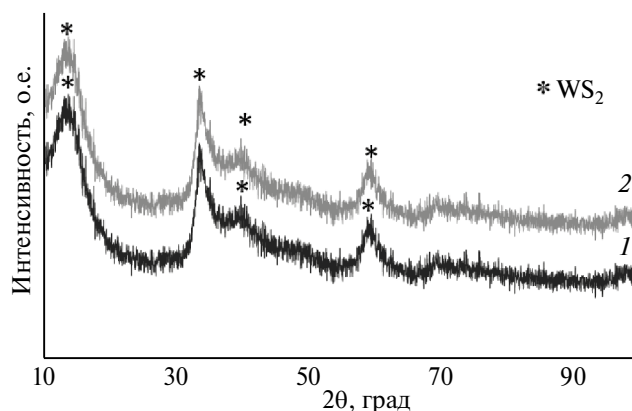


Рис. 3. Дифрактограммы образцов катализаторов, сформированных *in situ* (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W, нафталин/пиридин = 3/1 мольн.): 1 — NiW_4; 2 — NiW_10.

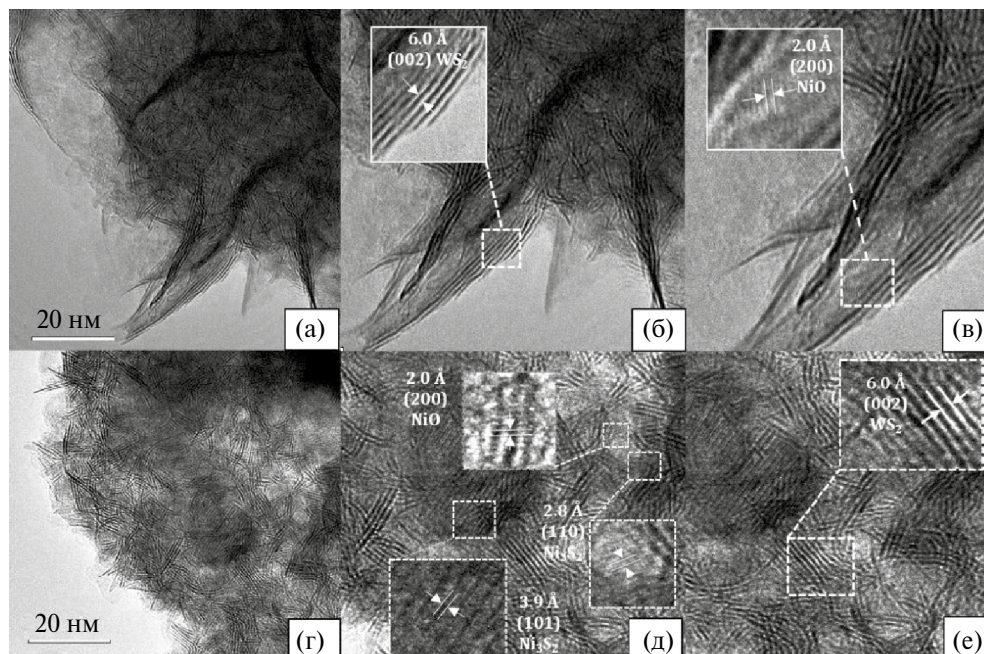


Рис. 4. Микрофотографии образцов катализаторов, сформированных *in situ* (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W, нафталин/пиридин = 3/1 мольн.): а, б, в — NiW_4; г, д, е — NiW_10.

5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W, отношение нафталин/пиридин = 3/1 мольн.)

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что атомы Ni, W и S по поверхности образцов сформированных катализаторов NiW_4 и NiW_10 распределены равномерно (элементные карты приведены в дополнительных материалах).

По данным РФА, образцы сульфидных катализаторов NiW_4 и NiW_10 слабо кристаллизуются, о чем свидетельствует уширение рефлексов на дифрактограммах образцов (рис. 3а, б). Дифракционные спектры исследованных образцов подобны, наблюдается рефлекс при $2\theta \approx 14.4^\circ$, соответствующий фазе WS_2 (согласно PDF № 2-131), базальная плоскость (002) [37]. Увеличение количества сульфидирующего агента не привело к изменению интенсивности рефлексов. Отсутствие на дифрактограммах рефлексов, соответствующих фазам Ni, Ni_xS_y , NiO, позволяет предположить, что атомы промотора хорошо диспергированы в фазе WS_2 [38].

По данным метода ПЭМ, катализаторы характеризуются типичной для сульфидов слоистой структурой (рис. 4а–г). Межплоскостное расстояние 6.0 ± 0.1 Å указывает на базальную плоскость (002) фазы WS_2 [39]. На микрофотографиях, полученных при высоком разрешении видны структуры с межплоскостным расстоянием 2.0 ± 0.1 Å (рис. 4в, д), что соответствует плоскости решетки (200) NiO [40], а также с расстояниями 2.8 ± 0.1 Å и 3.9 ± 0.1 Å (рис. 4д), соответствующим плоскостям (110) и (101) Ni_3S_2 [41].

Характеристики сульфидных частиц катализаторов NiW_4 и NiW_10 (табл. 2) определены на основании результатов статистической обработки ПЭМ снимков.

Установлено, что при большем содержании серы в реакционной системе образуются более дисперсные сульфидные частицы (образец NiW_10, табл. 2). Высокодисперсные сульфидные частицы содержат больше краевых и угловых активных центров [42], что ведет к росту активности в гидрогенизационных процессах. Однако в нашем случае это практически не влияет на активность в гидрировании нафталина и деазотировании пиридина, состав продуктов (рис. 1, рис. 2) на катализаторах NiW_4 и NiW_10

Таблица 2. Основные характеристики и фазовый состав сульфидных частиц катализаторов NiW_4 и NiW_10

Характеристика	NiW_4	NiW_10
По данным ПЭМ		
$\bar{L}$, нм	7.1	5.5
$\bar{N}$	3.4	3.9
n_i	11.5	9.1
W_c	193.8	166.1
W_c	20.4	23.4
W_T	1235.0	866.3
D	0.1	0.2
По данным РФЭС		
C_{NiWS}	1.3	1.4
C_{WS_2}	4.9	3.6
p(Ni/W)	0.26	0.39

отличается несущественно, соответственно, 96 и 94 мас.% тетралинов (гидрирование нафталина), 97 и 99 мас.% продуктов деазотирования пиридина. Можно предположить, что не только дисперсность сульфидных частиц определяет активность формируемых катализаторов. Как хорошо видно по микрофотографиям ПЭМ (рис. 4а, г) для катализатора NiW_4 характерно более широкое распределение частиц по длине (рис. 2 в разделе “Дополнительные материалы”) и они имеют изогнутую форму. Авторы [43], исследуя ненанесенные MoS_2 катализаторы гидрообессеривания, установили, что изогнутые частицы MoS_2 , несмотря на меньшую концентрацию краевых активных центров, оказываются более активными. Вероятно, активные центры образуются в местах изгибов. В работе [44] описан схожий эффект, установлено, что ненанесенные MoS_2 катализаторы с изогнутыми частицами активны в отношении гидрирования 1-метилнафталина.

По данным метода РФЭС, исследованные катализаторы имеют близкий элементный состав поверхности (табл. 3). Спектры уровней Ni2p, W4f, S2p, зарегистрированные для образцов катализаторов NiW_4 и NiW_10, подобны. На рис. 5 представлена деконволюция спектров Ni2p, W4f, S2p образца NiW_10.

Таблица 3. Элементный состав поверхности катализаторов

Катализатор	Атомные концентрации, ат.%			Атомное соотношение	
	W	Ni	S	Ni/W	S/(Ni + W)
NiW_4	7.7	2.0	26.4	0.26	2.7
NiW_10	6.3	2.5	22.1	0.39	2.5

Деконволюция W_{4f} уровня (рис. 5а) позволила установить присутствие трех форм вольфрама: сульфидной WS_2 , окисульфидной WO_xS_y и оксидной WO , о чем свидетельствует наличие соответствующих сигналов на спектрах (рис. 5) [37, 45]. Никель находится в трех состояниях: сульфидном Ni_xS_y , оксидном NiO и в составе смешанной никель-вольфрам сульфидной фазы $Ni-W-S$ [21, 45] (рис. 46). Сера в составе катализатора преимущественно присутствует в сульфидной форме S^{2-} , а также сульфатной SO_4^{2-} и S_2^{2-} [21, 46] (рис. 5в).

Данные о концентрации обнаруженных на поверхности катализаторов фаз, рассчитанных по спектрам после их деконволюции, представ-

лены в табл. 4. Существенного различия фазового состава поверхности образцов катализаторов не установлено.

Активной фазой сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов является смешанная никель-вольфрам сульфидная фаза $Ni-W-S$, которая формируется при замещении атомами никеля краевых атомов вольфрама в кристаллите WS_2 [45, 47], высокое содержание которой обеспечивает гидрирующую активность катализатора. На основании данных по элементному составу поверхности катализаторов (табл. 3) и содержанию фаз, рассчитанному по спектрам РФЭС (табл. 4), определены абсолютное содержание NiS_2 и $Ni-W-S$ фаз, а также степень про-

Таблица 4. Содержание фаз, определенное по спектрам РФЭС катализаторов

Элемент		NiWS_4		NiWS_10		Состояние
		<i>E</i> , эВ	доля, %	<i>E</i> , эВ	доля, %	
W_{4f}	$4f_{7/2}$	32.5	64.4	32.5	58.0	WS_2
	$4f_{5/2}$	34.7		34.6		
	$4f_{7/2}$	33.1	21.2	33.1	22.8	WO_xS_y
	$4f_{5/2}$	35.2		35.2		
	$4f_{7/2}$	36.2	14.4	36.1	19.2	WO_3
	$4f_{5/2}$	38.2		38.2		
Ni_{2p}	$2p_{3/2}$	852.6	13.9	852.6	12.6	Ni_xS_y
	$2p_{1/2}$	869.9		870.0		
	$2p_{3/2}$	853.6	66.4	853.7	55.5	$Ni-W-S$
	$2p_{1/2}$	871.0		871.0		
	$2p_{3/2}$	856.5	19.7	856.5	31.9	NiO
	$2p_{1/2}$	873.9		874.1		
S_{2p}	$2p_{3/2}$	162.0	84.1	162.0	76.1	S^{2-}
	$2p_{1/2}$	163.0		163.1		
	$2p_{3/2}$	163.2	13.1	163.4	18.4	S_2^{2-}
	$2p_{1/2}$	164.3		164.4		
	$2p_{3/2}$	168.8	2.8	168.8	5.4	SO_4^{2-}
	$2p_{1/2}$	169.9		169.9		

мотирования атомами никеля кристаллитов WS_2 (табл. 2). Установлено, что при формировании сульфидного катализатора при большем содержании серы формируются более частицы WS_2 с большей степенью промотирования (образец NiW_10).

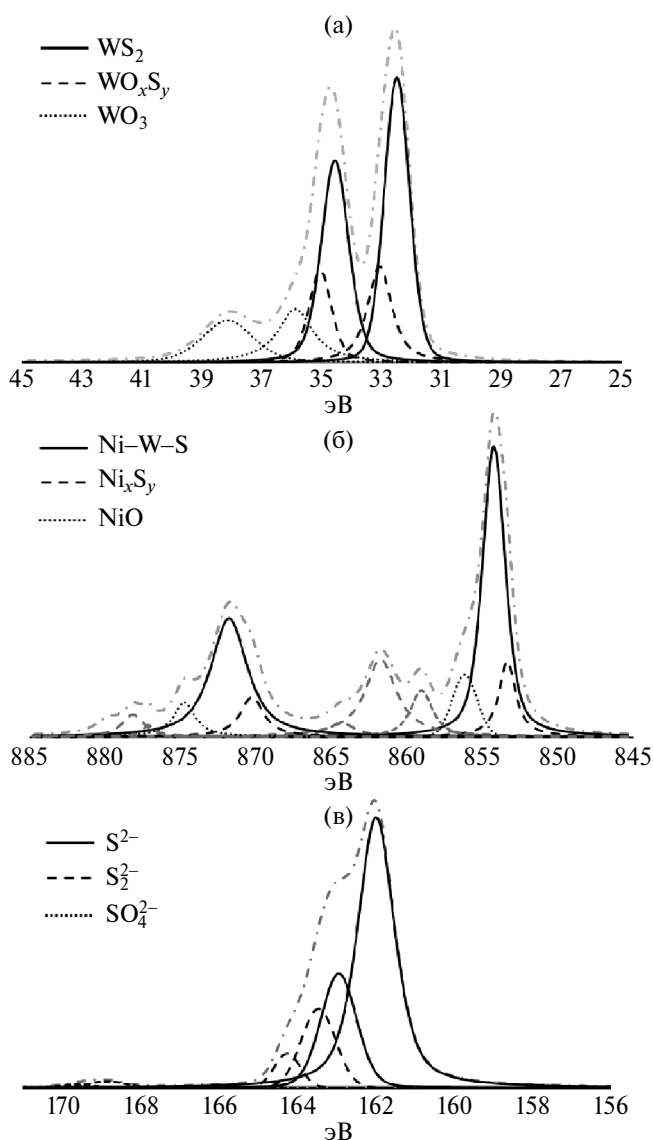


Рис. 5. Деконволюция спектров: (а) W_{4f} (б) Ni_{2p} и (в) S_{2p} уровней NiW_10 катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые в присутствии сформированных *in situ* сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов проведен процесс совместного превращения нафталина и пиридина.

Показано, что состав продуктов гидрирования нафталина и гидродеазотирования пиридина зависит от состава реакционной смеси и количества серы, используемой для получения никель-вольфрамового катализатора. Предположено, что процесс конкурирующей адсорбции на активных центрах оказывает большее влияние на распределение продуктов превращения исследованных субстратов, чем структурные и текстурные особенности катализаторов, формируемых при различном содержании серы.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Кучинская Татьяна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2908-0353>

Зиниатуллина Айгуль Фанисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5902-0194>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song C., Saini A.K., Schobert H.H. Retrogressive reactions in catalytic coal liquefaction using dispersed MoS_2 // Coal Science and Technology. 1995. V. 24. P. 1215–1218. [https://doi.org/10.1016/S0167-9449\(06\)80020-0](https://doi.org/10.1016/S0167-9449(06)80020-0)
2. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramirez S. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking

- with dispersed catalyst // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 274–294.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
3. *Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K.* Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 322. P. 58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.008>
 4. *Chianelli R.R., Berhault G., Torres B.* Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application // *Catalysis Today*. 2009. V. 147. I. 3–4. P. 275–286.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.041>
 5. *Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W.* A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *J. of Ind. and Eng. Chemistry*. 2016. V. 43. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.057>
 6. *Prajapati R., Kohli K., Maity S.K.* Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // *Fuel*. 2021. V. 288. ID. 119686.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686>
 7. *Vogelgsang F., Ji Y., Shi H., Lercher J.A.* On the multifaceted roles of NiS_x in hydrodearomatization reactions catalyzed by unsupported Ni-promoted MoS₂ // *J. of Catalysis*. 2020. V. 391. P. 212–223.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.026>
 8. *Olivas A., Galvan D.H., Alonso G., Fuentes S.* Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 352. I. 1–2. P. 10–16.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.022>
 9. *Yi Y., Zhang B., Jin X., Wang L., Williams C.T., Xiong G., Su D., Liang C.* Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. V. 351. P. 120–127.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.09.024>
 10. *Li P., Chen Y., Zhang C., Huang B., Liu X., Liu T., Jiang Z., Li C.* Highly selective hydrodesulfurization of gasoline on unsupported Co-Mo sulfide catalysts: Effect of MoS₂ morphology // *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 533. P. 99–108.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.009>
 11. *Yue L., Li G., Zhang F., Chen L., Li X., Huang X.* Size-dependent activity of unsupported Co-Mo sulfide catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 512. P. 85–92.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.016>
 12. *Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P.* Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2012. V. 91. I. 1. P. 246–252.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.001>
 13. *Wang C., Wu Z., Tang C., Li L., Wang D.* The effect of nickel content on the hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported NiMoW sulfide catalysts // *Catalysis Communications*. 2013. V. 32. P. 76–80.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.031>
 14. *Yoosuk B., Sanggam P., Wiengket S., Prasassarakich P.* Hydrodeoxygenation of oleic acid and palmitic acid to hydrocarbon-like biofuel over unsupported Ni-Mo and Co-Mo sulfide catalysts // *Renewable Energy*. 2019. V. 139. P. 1391–1399.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.030>
 15. *Burimsitthigul T., Yoosuk B., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P.* Hydrocarbon biofuel from hydrotreating of palm oil over unsupported Ni-Mo sulfide catalysts // *Renewable Energy*. 2021. V. 163. P. 1648–1659.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.044>
 16. *Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н.* Гидродеchlorирование 1,4-дихлорбензола на нанесенных сульфидных катализаторах // *Наногетерогенный катализ*. 2022. Т. 7. № 2. С. 58–67.
<https://doi.org/10.56304/S2414215822020034>
 [Dzhabarov E.G., Petrukhina N.N. Hydrodechlorination of 1,4-dichlorobenzene over unsupported sulfide catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 62. P. 1334–1342.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122110032>
 17. *Dzhabarov E.G., Petrukhina N.N., Zakharyan E.M.* Hydrodechlorination of a two-component mixture of chloroaromatic compounds in the presence of an unsupported sulfide catalyst // *Mendeleev Communications*. 2023. V. 33. I. 6. P. 839–840.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.10.033>
 18. *Вутолкина А.В., Махмудов Д.Ф., Занина А.В., Максимов А.Л., Глотов А.П., Синикова Н.А., Караханов Э.А.* Гидрирование ароматических субстратов на дисперсных Ni-Mo сульфидных катализаторах в системе H₂O/CO // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 1. С. 12–18.
<https://doi.org/10.1134/S2414215818010094>
 [Vutolkina A.V., Makhmutov D.F., Zanina A.V., Maximov A.L., Glotov A.P., Sinikova N.A., Karakhanov E.A. Hydrogenation of aromatic substrates over dispersed Ni-Mo sulfide catalysts in system H₂O/CO // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 528–534.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118070095>
 19. *Вутолкина А.В., Махмудов Д.Ф., Занина А.В., Максимов А.Л., Копицын Д.С., Глотов А.П., Егзарьянц С.В., Караханов Э.А.* Гидропревращение производных тиофена на дисперсных Ni-Mo сульфидных катализаторах // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 2. С. 130–135.
<https://doi.org/10.1134/S2414215818020144>

- [Vutolkina A.V., Makhmutov D.F., Zanina A.V., Maximov A.L., Kopitsin D.S., Glotov A.P., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. Hydroconversion of thiophene derivatives over dispersed Ni-Mo sulfide catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 1227–1232. <https://doi.org/10.1134/S0965544118140141>]
20. Вутолкина А.В., Глотов А.П., Максимов А.Л., Каракханов Э.А. Гидропревращение 2-метилнафталина и дибенотиофена на сульфидных катализаторах под давлением монооксида углерода в присутствии воды // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 2. С. 280–288. EDN: OUMDLK [Vutolkina A.V., Glotov A.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of 2-methylnaphtalene and dibenzothiophene over sulfide catalysts in the presence of water under CO pressure // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. V. 69. P. 280–288. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2757-z>]
 21. Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E. Ni–Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. V. 92. № 6. P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
 22. Maximov A.L., Sizova I.A., Khadzhiev S.N. Catalysis in a dispersion medium for the hydrogenation of aromatics and hydrodearomatization in oil refining // *Pure and Applied Chemistry*. 2017. V. 89. № 8. P. 1145–1155. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1202>
 23. Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. I. 1. P. 14–36. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
 24. Han D.Y., Li G.X., Cao Z.B., Zhai X.Y., Yuan M.M. A study on the denitrogenation of Fushun shale oil // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013. V. 35. P. 622–628. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.509085>
 25. Badari C.A., Lónyi F., Dóbe S., Hancsók J., Valyon J. Catalytic hydrodenitrogenation of propionitrile over supported nickel phosphide catalysts as a model reaction for the transformation of pyrolysis oil obtained from animal by-products // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2015. V. 115. P. 217–230. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0842-3>
 26. Leng L., Zhang W., Peng H., Li H., Jiang S., Huang H. Nitrogen in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 401. ID126030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126030>
 27. Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., Mukhacheva P.P., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Klimov O.V., Noskov A.S. Unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst: influence of the atomic ratio of active metals on the HDS and HDN activity // *Catalysts*. 2022. V. 12. ID1671. <https://doi.org/10.3390/catal12121671>
 28. Perot G. The reactions involved in hydrodenitrogenation // *Catalysis Today*. 1991. V. 10. I. 4. P. 447–472. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80033-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80033-6)
 29. Changlong Yin, Haonan Zhang, Tongtong Wu, Zhuyan Wu, Kunpeng Li, Yan Kong, Chengwu Dong, Chenguang Li. Effect of naphthalene quinoline and H₂S on DBT hydrodesulfurization over unsupported NiMoW catalyst // *Korean J. of Chem. Eng.* 2019. V. 36. P. 1983–1990. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0409-5>
 30. Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis*. 1984. V. 13. I. 1. V. 127–159. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83333-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83333-3)
 31. Сизова И.А., Куликов А.Б., Онищенко М.И., Сердюков С.И., Максимов А.Л. Синтез сульфидного никель-вольфрамового катализатора гидродеароматизации разложением маслорастворимых прекурсоров // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 52–58. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060179>
 - [Sizova I.A., Kulikov A.B., Onishchenko M.I., Serdyukov S.I., Maksimov A.L. Synthesis of nickel-tungsten sulfide hydrodearomatization catalysts by the decomposition of oil-soluble precursors // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. P. 44–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080174>]
 32. Kuchinskaya T.S., Knyazeva M.I., Maximov A.L. Specific features of the *in situ* formation of an unsupported NiWS nanosize catalyst from oil-soluble precursors // *Catalysis Letters*. 2023. V. 153. P. 198–203. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03966-9>
 33. Schwartz V., Oyama S.T. Reaction network of pyridine hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 163. I. 1–2. P. 269–282. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00391-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00391-5)
 34. Prins R., Jian M., Flechsenhar M. Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation // *Polyhedron*. 1997. V. 16. I. 18. P. 3235–3246. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00111-3)
 35. Furimsky E., Massoth F.E. Hydrodenitrogenation of petroleum // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2005. V. 47. I. 3. P. 297–489. <https://doi.org/10.1081/CR-200057492>
 36. Raghuvver C.S., Thybaut J.W., De Bruycker R., Metaxas K., Bera T., Marin G.B. Pyridine hydrodenitrogenation over industrial NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst: Application of gas phase kinetic models to liquid phase reactions // *Fuel*. 2014. V. 125. P. 206–218. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.017>

37. Le Z., Afanasiev P., Li D., Long X., Vrinat M. Solution synthesis of the unsupported Ni–W sulfide hydro-treating catalysts // *Catalysis Today*. 2008. V. 130. I. 1. P. 24–31.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.002>
38. Jin X., Ma C., Yi Y., Zhang Q., Qiu J., Liang C. Controlled preparation of unsupported binary and ternary sulfides with high surface area from tetra-alkylammonium thiosalts // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. V. 71. I. 4. P. 642–646.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.057>
39. An G., Liu C., Xiong C., Lu C. A study on the morphology of unsupported Ni–Mo–W sulfide hydro-treating catalysts through high-resolution transmission electron microscopy // *Petrol. Science and Technology*. 2012. V. 30 (15). P. 1599–1608.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2010.509065>
40. Ding X., Liu D., Zhao P., Chen X., Wang H., Oropeza F.E., Gorni G., Barawi M., García-Tecedor M., de la Peña O'Shea V.A., Hofmann J.P., Li J., Kim J., Cho S., Wu R., Zhang K.H.L. Dynamic restructuring of nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution reaction // *Nature Communications*. 2024. V. 15. ID5336.
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-49015-4>
41. Xia Q., Si L., Liu K., Zhou A., Su C., Shinde N.M., Fan G., Dou J. *In situ* preparation of three-dimensional porous nickel sulfide as a battery-type supercapacitor // *Molecules*. 2023. V. 28. ID4307.
<https://doi.org/10.3390/molecules28114307>
42. Vradman L., Landau M.V. Structure-function relations in supported Ni–W sulfide hydrogenation catalysts // *Catalysis Letters*. 2001. V. 77. P. 47–54.
<https://doi.org/10.1023/A:1012743213339>
43. Nogueira A., Znaiguia R., Uzio D., Afanasiev P., Berhault G. Curved nanostructures of unsupported and Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 429–430. P. 92–105.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.013>
44. Iwata Y., Araki Y., Honna K., Miki Y., Sato K., Shimada H. Hydrogenation active sites of unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydroprocessing heavy oils // *Catalysis Today*. 2001. V. 65. I. 2–4. P. 335–341.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00554-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00554-X)
45. Tayeb K.B., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F. Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: Comparison with reference catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 126. P. 55–63.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.025>
46. Serdyukov S.I., Kniazeva M.I., Sizova I.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Maximov A.L. A new precursor for synthesis of nickel-tungsten sulfide aromatic hydrogenation catalyst // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 502. ID11135747.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111357>
47. Shimada H., Matsubayashi N., Sato T., Yoshimura Y., Imamura M., Kameoka T., Yanase H., Nishijima A. Deterioration of the “Ni–W–S” phase of hydro-processing catalysts during reaction // *Japanese J. of Applied Physics*. 1993. V. 32 (2). P. 463–465.
<https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S2.463>

УДК 541.128.128.5:6.095.312

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ФУРФУРОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНЕСЕННЫХ Na–MgAl-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. Н. В. Точилин^{1,*}, Ю. Е. Галеева¹, Е. А. Ардакова¹,
Н. А. Виноградов^{1,2,3}, А. А. Пимерзин^{1,2,3}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

²Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

³ООО “Газпромнефть — Промышленные инновации”, Санкт-Петербург, 197350 Россия

*E-mail: to4ilin.nickolai@yandex.ru

Поступила в редакцию 10 сентября 2024 г.

После доработки 08 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Синтезированы Na–MgAl-катализаторы с мольным соотношением MgO : γ -Al₂O₃ в диапазоне 0.15–0.68. Полученные образцы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгено-флуоресцентного анализа, термопрограммируемой десорбции CO₂. Каталитические свойства исследованы в альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона при температурах 30–120°C, мольном соотношении фурфурол : циклогексанон 1.25 : 1. Установлено, что катализатор с соотношением MgO : Al₂O₃ = 0.25 наиболее активен среди исследованных образцов, что объясняется оптимальным соотношением основных активных центров на поверхности материала.

Ключевые слова: альдольная конденсация, фурфурол, циклогексанон, Na–MgAl-катализаторы, оксид алюминия, нитрат магния

DOI: 10.31857/S0028242124050069, EDN: MUREJG

Широкое применение ископаемых топлив привело ко многим неблагоприятным воздействиям на окружающую среду, поэтому все большее внимание исследователей сосредоточено на разработке процессов с применением возобновляемых ресурсов, что, помимо снижения негативного влияния на экологию, позволит сохранить традиционные источники сырья. В последние годы большое внимание уделяется разработке методов использования возобновляемого сырья растительного происхождения для получения ценных химических продуктов. В этом отношении перспективны синтезы на основе фурфурола, который может быть легко получен из такого биосырья, как целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин [1].

Реакции превращения фурфурола положены в основу получения широкого спектра химиче-

ских продуктов [2, 3], например высокооктановых присадок к бензинам [4]. Углеродное число соединений в материалах на основе биомассы обычно равно C₅–C₆, что намного ниже, чем требования к углеродному числу дизельного топлива и авиационного керосина. Следовательно, для увеличения потребительской ценности необходимо увеличить углеродную цепочку соединений, полученных из биомассы [5]. Наиболее изученными реакциями роста углеродной цепи являются альдольная конденсация, алкилирование, реакция Дильса–Альдера и другие.

Альдольная конденсация фурфурола и ацетона с последующим гидрированием приводит к получению жидких алканов, используемых в качестве топлива [6]. Преимущество данного процесса относительно других реакций увеличения углеродной цепи в том, что соединения,

получаемые из биомассы, каталитически превращаются в возобновляемое топливо в мягких условиях, с температурой реакции менее 180°C. В реакции альдольной конденсации новые связи C—C образуются за счет уменьшения отношения O/C [2, 5]. Получаемые вещества могут применяться в качестве реактивных топлив, а также как компоненты дизельных топлив после гидродеоксигенации продуктов реакции. Также методом альдольной конденсации производят ряд фурфурол-ацетоновых смол [7].

Реакция альдольной конденсации проводится в присутствии кислотных и основных катализаторов. При использовании гомогенных кислотных катализаторов обеспечивается низкая конверсия исходных реагентов, а гомогенные основные катализаторы, то есть щелочные растворы, характеризуются высокой активностью, однако существует сложность выделения щелочей из реакционной массы. Гетерогенные катализаторы, находящиеся в твердой фазе, не образуют стоков и их легче отделить от жидких продуктов процесса [8].

Катализаторы, получаемые из слоистых двойных гидроксидов, характеризуются умеренной основностью и возможностью варьирования кислотно-основных свойств изменением катионного и анионного состава. Метод соосаждения, традиционно используемый для синтеза слоистых двойных гидроксидов, многостадийный, длительный и приводящий к большому количеству промывных вод, требующих утилизации, что ограничивает их применение в промышленности [9].

В настоящее время в качестве гетерогенных катализаторов для альдольных конденсаций применяют оксиды MgO, CaO, ZnO, смешанные оксиды MgO—ZrO₂, MgO—TiO₂ [6]. Во многих работах упоминается также перспективность таких слоистых двойных гидроксидов (анионные глины или гидротальцитоподобные материалы), активных в реакции альдольной конденсации фурфурола и кетона, в частности ацетона [10]. Альтернативный способ получения катализаторов — метод пропитки носителя по влагоемкости, однако на сегодняшний день свойства таких нанесенных катализаторов, как MgAl-катализаторы, не изучены.

Цель работы — исследование каталитических свойств нанесенных Na—MgAl-катализаторов в реакции альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе изучались катализаторы, приготовленные методом пропитки γ -Al₂O₃ (Alumac 3, Alumac Construct) со средней длиной экструдата 5 мм, диаметром 1.11 мм, насыпной плотностью 0.541 г/см³, удельной площадью поверхности 310 м²/г, объемом пор 0.877 см³/г и диаметром пор 6.319 нм водным раствором Mg(NO₃)₂ (≥98%, АО “ВЕКТОН”) с последующим модифицированием водным раствором NaOH (≥98%, ООО “Реактив”).

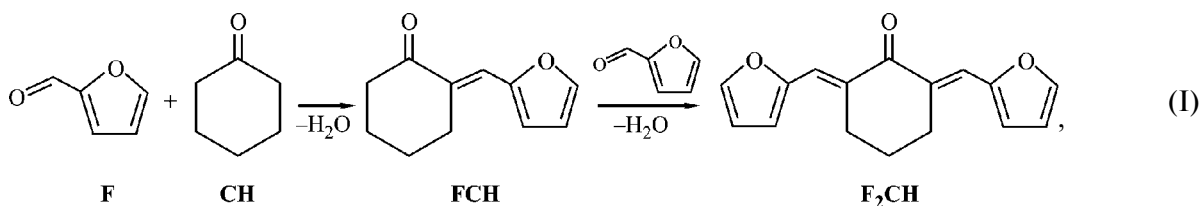
Синтез вели по следующей схеме: пропитка гранул Al₂O₃ водным раствором Mg(NO₃)₂ по влагоемкости под вакуумом → сушка при 120°C (2 ч) →

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики Na—MgAl-катализаторов

Образец	Содержание MgO, мас.%	Содержание Al ₂ O ₃ , мас.%	Содержание NaOH, мас.%	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности, м ² /г
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	4.0	10.9	0.819	300
Na—Al	0.0	96.1	4.0	9.2	0.644	280
Na—MgAl-0.15	5.3	90.8	3.9	10.6	0.688	260
Na—MgAl-0.18	6.3	89.9	3.8	10.0	0.701	280
Na—MgAl-0.25	8.4	87.7	3.9	9.5	0.615	259
Na—MgAl-0.30	10.0	86.1	3.9	9.7	0.606	250
Na—MgAl-0.40	12.9	83.3	3.8	9.2	0.575	251
Na—MgAl-0.50	15.8	80.4	3.8	8.6	0.599	280
Na—MgAl-0.68	20.1	76.1	3.8	10.0	0.701	281

→ прокаливание при 450°C (10 ч) → погружение образца в 5%-ный раствор NaOH в дистиллированной воде, полученной на аппарате ДЭ-4-2М, при перемешивании (10 мин) → сушка катализатора при 50°C (2 ч). Получали катализаторы с различным соотношением MgO : Al₂O₃ (табл. 1), после чего гранулы измельчали для получения фракции 0.25–0.50 мм, которую использовали в каталитических испытаниях.

Исследования вели в стеклянном реакторе, оснащенном магнитной мешалкой, обратным холодильником и рубашкой для поддержания температуры в процессе альдольной конденсации фурфурола ($\geq 99.5\%$, ООО “Реактив”) и циклогексанона ($\geq 99\%$, АО “ЭКОС-1”) (уравнение I):

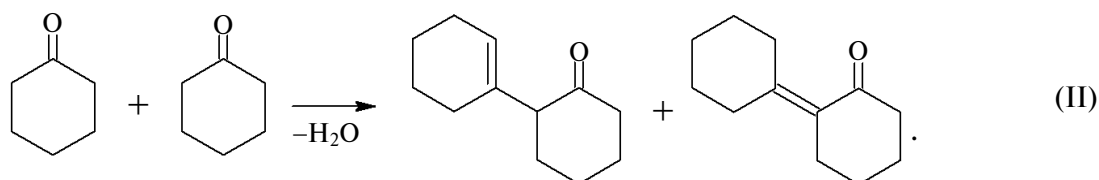


где F — фурфурол, CH — циклогексанон, FCH — 2-(2-фурфуриден)циклогексан-1-он, F₂CH — 2,6-(дифурфуриден)циклогексанон.

В качестве теплоносителя использовали полиметилсилоксан (ПМС-20, ООО “Реактив”). Реакционную смесь в мольном соотношении фурфурол : циклогексанон = 1.25 нагревали в реакторе до температуры 90°C при перемешива-

нии, затем добавляли 1 г фракции катализатора 0.25–0.50 мм. Для определения кинетических параметров процесса реакцию вели при температурах 30, 60, 90 и 120°C и мольном соотношении фурфурол : циклогексанон = 10.

Кроме целевых реакций процесса протекает и побочная автоконденсация циклогексана (II):



Идентификацию продуктов выполняли на газовом хроматографе с квадрупольным масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010 (Япония), снабженном неполярной колонкой Agilent DB-Petro (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), неподвижная фаза — диметилполисилоксан. Температура испарителя 250°C, температура детектора — 200°C; температурная программа: изотерма 10 мин при 140°C, затем нагрев со скоростью 5°C/мин до 290°C с последующей выдержкой 20 мин (изотерма). Расход газа-носителя (гелия) 3 мл/мин, линейная скорость — 30 см/с.

Состав жидких продуктов в образцах, отбираемых каждые 30 мин, определяли на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (ЗАО СКБ "Хроматэк"), снабженном пламенно ионизационным детектором и неполярной колонкой

OV-101 ($30 \text{ м} \times 0.5 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мкм}$); неподвижная фаза — диметилполисилоксан. Условия анализа: температура детектора 250°C , температура испарителя 250°C ; температурная программа: изотерма 2 мин при 110°C , затем нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 250°C . Расход газа-носителя (гелия) 3 мл/мин, линейная скорость — 30 см/с. В качестве внутреннего стандарта использовали толуол. Погрешность метода не превышает 5%. По результатам эксперимента были определены параметры каталитических реакций, в том числе: конверсии исходных реагентов, порядок реакции, константы скорости и энергии активации.

Порядок реакции определяли интегральным графическим методом с построением зависимостей для порядков 0, 1 и 2.

Константы скорости и энергию активации определяли дифференциальным методом Вант-Гоффа¹.

Текстурные характеристики носителей были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1 (США). Удельная площадь поверхности определена по модели Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05–0.3$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы адсорбции с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Содержание металлов в синтезированных катализаторах контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX-800HS Shimadzu (Япония).

Основные свойства материалов изучали методом термопрограммируемой десорбции CO_2 с помощью анализатора хемосорбции AMI-300 (Altamira Instruments, Китай). Исследование состояло из трех этапов. На первом этапе (подготовка) проводили удаление адсорбированной воды из пор при температуре 120°C в токе гелия в течение 2 ч (скорость нагрева $10^\circ\text{C мин}^{-1}$). На второй стадии проводили адсорбцию CO_2 из смеси 10 об.% CO_2 в гелии (скорость потока газа $30\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$) при температуре 60°C (скорость подъема температуры $10^\circ\text{C мин}^{-1}$) в течение 60 мин, затем проводили удаление химически не связанного CO_2 при температуре 60°C в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии осуществляли десорбцию CO_2 в токе гелия с подъемом температуры до 800°C (скорость подъема температуры 8°C мин^{-1}) и выдержкой в течение 45 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота синтезированных катализаторов (рис. 1) относятся к IV типу, типичному для мезопористых материалов. Петли гистерезиса типа H3 указывают на щелевидные поры, характерные для мезопористого Al_2O_3 . Текстурные

Таблица 2. Концентрации основных центров на образцах Na–MgAl-катализаторов по результатам термопрограммируемой десорбции CO_2

Образец	Низкотемпературные центры, ммоль/г	Высокотемпературные центры, ммоль/г	Суммарная концентрация основных центров, ммоль/г
Na–Al	451	0	451
Na–MgAl-0.15	429	210	639
Na–MgAl-0.18	442	215	658
Na–MgAl-0.25	435	250	685
Na–MgAl-0.30	391	143	535
Na–MgAl-0.40	351	128	480
Na–MgAl-0.50	328	119	447
Na–MgAl-0.68	308	70	378

свойства изучаемых образцов крайне близки (табл. 1).

Концентрация слабых (низкотемпературных) центров в диапазоне температур $50–500^\circ\text{C}$ максимальна при отсутствии MgO в составе катализатора, а концентрация сильных (высокотемпературных) центров в диапазоне температур $500–700^\circ\text{C}$, как и суммарная концентрация основных центров максимальна при соотношении $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.25$. Добавление MgO в состав катализатора приводит к увеличению силы активных центров за счет образования на поверхности Mg–Al–O -связей, характеризующихся большей основностью, по сравнению с чистым Al_2O_3 ; однако при увеличении соотношения количество активных центров уменьшается, вероятно по причине образования кластеров MgO на поверхности [11].

Конверсию исходных реагентов и селективность процесса определяли при температуре 90°C , так как при уменьшении температуры значительно снижается активность катализаторов, а при ее увеличении в продуктах реакции практически отсутствует 2-(2-фурфуриден)циклогексан-1-он.

Наибольшую активность в реакции альдольной конденсации фурфурола и циклогексана проявляет катализатор с соотношением

¹ Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лукин В. В. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / М.: Издательство “Экзамен”. 2005. С. 281–283.

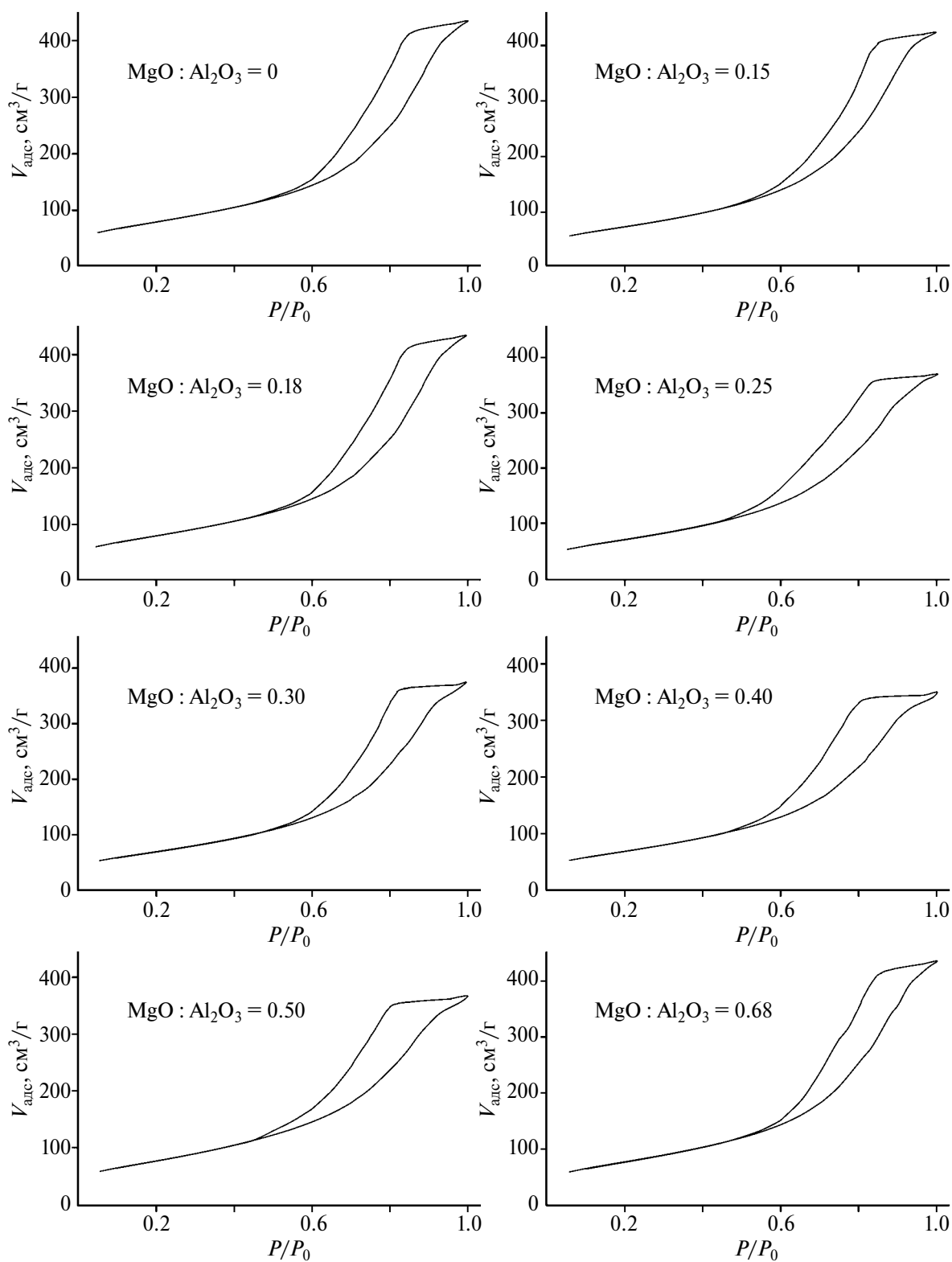


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К Na–MgAl-катализаторов.

$\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.25$, что коррелирует с результатами термопрограммируемой десорбции CO_2 . Введение MgO в состав образцов приводит к увеличению концентрации высокотемпературных основных центров, отсутствующих у Na-Al -ката-

лизатора. Таким образом, наибольшей активностью обладает образец, имеющий оптимальное соотношение низкотемпературных и высокотемпературных центров.

Конверсия фурфурола в присутствии образца с соотношением $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.25$ достигает 69.0%, а циклогексанона — 52.5%. Суммарная селективность процесса незначительно возрастает с увеличением содержания MgO (от 72 до 78%). Селективность по 2,6-(дифурфуриден)циклогексанону изменяется в пределах 50.1–59.0%, что значительно выше, чем при использовании смешанных Mg/Al -оксидов, описанных в [12]. Реакция протекает по второму порядку. Энергия активации согласуется с данными литературы (табл. 4) [5].

Таблица 4. Кинетические параметры альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона

Температура, °C	Константа скорости, л/(моль с)	Энергия активации, кДж/моль
30	0.036	41.7
60	0.088	
90	0.526	
120	1.374	

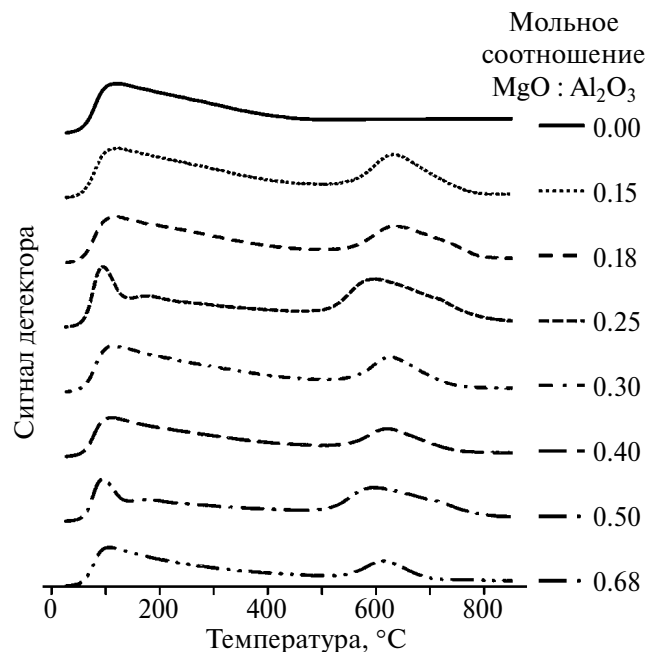


Рис. 2. Кривые термопрограммируемой десорбции CO_2 Na-MgAl -катализаторов.

Таблица 3. Конверсия фурфурола и циклогексанона в реакции альдольной конденсации при температуре 90°C. Селективность по целевым продуктам

Мольное соотношение $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в Na-MgAl -катализаторах	Конверсия циклогексанона, %	Конверсия фурфурола, %	Селективность по FCH , %	Селективность по F_2CH , %	Суммарная селективность, %
0.00	25.9	31.1	18.0	53.5	71.5
0.15	39.1	57.8	14.2	57.3	71.5
0.18	45.0	53.5	22.5	49.8	72.3
0.25	52.5	69.0	16.4	58.2	74.6
0.30	46.8	53.0	24.9	50.1	75.0
0.40	40.1	51.8	18.0	57.8	75.8
0.50	39.9	50.3	19.3	59.0	78.3
0.68	39.6	48.5	21.2	56.7	77.9

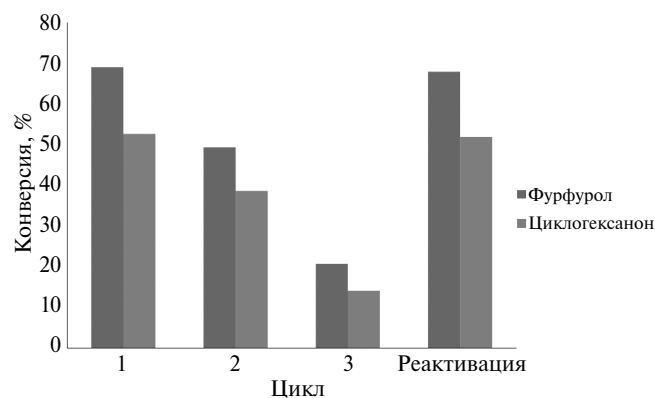


Рис. 3. Конверсия фурфурола и циклогексанона в реакции альдольной конденсации при температуре 90°C в трех каталитических циклах (1, 2 и 3) и после реактивации при использовании Na-MgAl -катализатора с мольным соотношением $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.25$.

С увеличением температуры процесса с 30 до 120°C константа скорости реакции возрастает с 0.036 до 1.374 л/(моль с). При температурах до 60°C реакция протекает в диффузионной области, а при дальнейшем повышении температуры — в кинетической. Основываясь на этом, можно сказать, что выбранная температура 90°C не только обеспечивает получение необходимого количества продуктов, но и соответствует кинетическим требованиям.

Изучена стабильность катализатора при его повторном использовании в исследуемой реакции, а также после его реактивации путем погружения в 5%-ный раствор NaOH в течение 10 мин при перемешивании и последующей сушки при 50°C (рис. 3). Активность катализатора снижается при повторном использовании, однако практически полностью восстанавливается после реактивации. Селективность процесса при этом сохраняется на уровне 70–74%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанесенные Na–MgAl-катализаторы проявляют значительную активность в реакции альдольной конденсации фурфурола и циклогексанола. При этом наиболее эффективным является образец с мольным соотношением $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.25$. Селективность процесса по целевым продуктам при использовании такого катализатора составляет 74.6%. Зависимость текстурных характеристик от количества MgO в синтезированных образцах выявлена не была.

Активность катализатора коррелирует с результатами термопрограммируемой десорбции CO_2 , а значит, напрямую зависит от концентрации основных центров на поверхности образцов. Добавление MgO в состав катализаторов приводит к образованию высокотемпературных основных центров, катализирующих реакцию. Таким образом, варьируя содержание MgO, подобран наиболее активный катализатор.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность компании ООО “НКЦ Лабтест” за выполненные исследования методом термопрограммируемой десорбции CO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Н. В. Точилин — синтез образцов катализаторов, проведение каталитических экспериментов, обработка результатов каталитических испытаний; Ю. Е. Галеева — обзор литературы, обобщение результатов исследований катализаторов физико-химическими методами, обработка результатов термопрограммируемой десорбции CO_2 ; Е. А. Ардакова — исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции N_2 ; Н. А. Виноградов — исследование образцов катализаторов методами рентгенофлуоресцентного анализа; А. А. Пимерзин — постановка цели и задач исследования, подбор условий хроматографического анализа.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Точилин Николай Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3757-9135>

Галеева Юлия Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7931-1802>

Ардакова Елизавета Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7110-8393>

Виноградов Николай Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>

Пимерзин Алексей Андреевич, к.х.н., доцент ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng F., Amarasekara A. Catalytic upgrading of biomass derived furans // Ind. Crops Prod. 2021. V. 159. ID113055. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113055>
2. Jian H., Qian Q., Shima L., Ke S. Upgrading of biomass-derived furanic compounds into high-quality fuels involving aldol condensation strategy // Fuel. 2021. V. 12. № 306. ID121765. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121765>
3. Сорокина К.Н., Таран О.П., Медведева Т.Б., Пармон В.Н. Способ получения 5-гидроксиметилфурфурола и этанола из целлюлозы // Патент РФ № 2636004 (опубл. 2017).

4. Ершов М.А., Григорьева Е.В., Гусева А.И., Виноградова Н.Я., Потанин Д.А., Дорохов В.С., Никульшин П.А., Овчинников К.А. Обзор производных фурфурола в качестве перспективных октаноповышающих добавок к топливу // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 9. С. 1145–1155.
[Ershov M.A., Grigor'eva E.V., Guseva A.I., Vinogradova N.Y., Potanin D.A., Dorokhov V.S., Nikul'shin P.A., Ovchinnikov K.A. A review of furfural derivatives as promising octane boosters // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 9. P. 1402–1412.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217090051>]
5. Zhang X., Li Ya., Qian Ch., An L., Wang W., Li X., Shao X., Li Zh. Research progress of catalysts for aldol condensation of biomass based compounds // RSC advances. 2023. V. 13. № 14. P. 9466–9478.
<https://doi.org/10.1039/d3ra00906h>
6. Lei A., Wei Z., Yin-shuang G., Ding-kai W., Kai-shuai L., Tian-tian G., Xing F., Xian-yong W. Efficient synthesis of C15 fuel precursor by heterogeneously catalyzed aldol-condensation of furfural with cyclopentanone // RSC advances. 2019. V. 9. № 7. P. 3661–3668.
<https://doi.org/10.1039/C8RA09517E>
7. Полежаев А.В., Бессонов И.В., Нелюб В.А., Буянова И.А., Чуднов И.С., Бородулин А.С. Исследование реакции конденсации фурфурола с ацетоном // Энциклопедия инженера-химика. 2013. № 1. С. 36–43. EDN: QAGNHH
8. Lin Yu., Huber G. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion // Energy Environ. Sci. 2009. № 2. P. 68–80.
<https://doi.org/10.1039/B814955K>
9. Stepanova L.N., Belskaya O.B. Catalysts based on Mg(Li)Al — Layered double hydroxides for the reaction of aldol condensation of furfural with acetone // OGE. 2021. V. 2412. № 1. P. 17–18.
<https://doi.org/10.1063/5.0075026>
10. Arumugam M., Kikhtyanin O., Osatiashtiani A., Kyselova V., Fila V., Paterova I., Wong K., Kubicka D. Potassium-modified bifunctional MgAl-SBA-15 for aldol condensation of furfural and acetone. // Sustain. Energy Fuels. 2023. № 7. P. 3060–3066.
<https://doi.org/10.1039/D3SE00404J>
11. Kikhtyanin O., Capek L., Smolakova L., Tisler Z., Kadlec D., Lhotka M., Diblikova P., Kubicka D. Influence of Mg–Al mixed oxide compositions on their properties and performance in aldol condensation // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 45. P. 13411–13422.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03367>
12. Kadlec D., Tisler Z., Velvarska R., Peliskova L., Akhmetzyanova U. Comparison of the properties and catalytic activity of commercially and laboratory prepared Mg/Al mixed oxides in aldol condensation of cyclohexanone with furfural // React. Kinet. Catal. Lett. 2019. № 126. P. 219–235.
<https://doi.org/10.1007/s11144-018-1497-7>

ВЛИЯНИЕ АНИОНА АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА НА АКТИВНОСТЬ СФОРМИРОВАННЫХ *IN SITU* Ag/TiO₂-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. А. А. Садовников^{1,2}, К. Н. Новоселова³,
В. В. Судьин⁴, Е. Р. Наранов^{1, *}

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

²Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

³Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 101000 Россия

⁴ООО “Завод Аэролайф”, Москва, 119048 Россия

E-mail: naranov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 08 декабря 2023 г.

После доработки 23 сентября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

В данной работе изучено влияние исходных комплексов серебра на активность полученных фотокатализаторов Ag/TiO₂ в процессе газофазного фотоокисления ацетона. Физико-химические свойства катализаторов были исследованы методами РФЭС, РФА и РЭМ. Методом РФЭС показано, что серебро находится в металлическом состоянии. Наибольшей активностью в реакции фотокаталитического окисления ацетона обладал катализатор, полученный в присутствии фторид аниона. Увеличение количества серебра в катализаторе с 0.1 до 0.5 ат.% приводит к снижению активности, что обусловлено поглощением света наночастицами серебра на поверхности фотокатализатора.

Ключевые слова: Ag/TiO₂, фоторазложение ацетона, получение катализатора *in situ*

DOI: 10.31857/S0028242124050077, **EDN:** MUOIUL

Нанокристаллический диоксид титана и созданные на его основе материалы широко используются в качестве катализаторов для фотокаталитической очистки воды и воздуха, а также являются составляющими фотоэлектрохимических устройств, преобразующих солнечную энергию в ячейках Гретцеля [1, 2]. Эффективность подобных материалов на основе диоксида титана может сильно варьироваться и зависит от их морфологии, а также присутствия на поверхности TiO₂ различных ионов и допантов. Так, модификация поверхности различными анионами может как увеличивать фотокаталитическую активность в случае нитрат анионов [3, 4], так и уменьшать в случае сорбированных на поверхности сульфат анионов [3]. Отдельное внимание заслуживает модификация поверхности диоксида титана галогенид-анионами. Ряд исследователей показали, что фторирование поверхности диоксида титана оказывает положительное влия-

ние на его фотокаталитические свойства [5, 6]. Высокая фотоактивность таких катализаторов связана с множеством факторов: это и образование кристаллов TiO₂ в форме усеченного октаэдра с доступными высокоэнергетическими гранями {001} [7, 8], и увеличение удельной поверхности и адсорбционных свойств [9, 10], и, как следствие, изменение механизма окисления [11]. Так, из-за меньшей доступности поверхности-связанных гидроксидов по причине присутствия на поверхности адсорбированных фторид-ионов, окисление органических частиц происходит преимущественно за счет образования гидроксильных групп –ОН [11, 12]. Модификация поверхности хлорид анионами также способна приводить к увеличению активности как для УФ-катализаторов, так и для катализаторов видимого света [13]. В работе было показано, что допирование диоксида титана бромид-анионами может приводить к сдвигу края полосы по-

глощения в видимую область и, как следствие, к увеличению активности [14]. Допирование диоксида титана металлами способствует смещению края полосы поглощения в видимую часть спектра. Так, катализаторы состава Ag/TiO_2 демонстрируют фотокаталитическую активность выше чем у исходного TiO_2 , как при УФ-воздействии [15], так и при воздействии видимого света [16]. Также катализаторы можно получать как золь-гель-методом с помощью восстановителей [17] или УФ-облучением [18], так и газовой фазой напылением серебра на поверхность диоксида титана [19].

В свою очередь ацетон — вещество, интенсивно используемое на различных производствах и в лабораториях в качестве органического сырья для синтеза, растворителя и компонента чистящих средств. Во всех этих случаях важно контролировать концентрацию ацетона вследствие его легкой воспламеняемости и высокой токсичности.

Максимально разовая ПДК рабочей зоны для ацетона составляет 800 мг/м^3 [ГН 2.2.5.3532-18 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны”].

Воздействие высоких концентраций ацетона порядка 1000 млн долей вызывает раздражение носа и горла, провоцирует головную боль, тошноту, рвоту, вызывает чувство сонливости, может привести к повреждениям нервных тканей и почек [20, 21].

В связи с этим необходима разработка катализаторов, способных эффективно проводить процесс окисления летучих органических соединений. Анализ литературы показывает, что к настоящему времени отсутствуют работы, сравнивающие влияние галогенид-анионов на фотокаталитическую активность TiO_2 в газовой фазе реакций, в том числе в реакции окисления ацетона.

Цель работы — получение *in situ* в процессе фотоокисления ацетона под действием УФ-излучения фотокатализаторов Ag/TiO_2 и исследование влияния галогенид-анионов в предшественнике серебра на их фотокаталитическую активность. Отметим, что такие фотокатализаторы имеют потенциал применения в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа в ценные химические продукты [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения катализаторов использовали следующие реактивы: TiO_2 Hombikat UV100 Sachtleben Chemie GmbH ($S_{\text{уд}} = 310 \text{ м}^2/\text{г}$), нитрат серебра (ч.д.а., ООО “АО Реахим”), 25% водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО ТД “Химмед”), хлорид аммония (ч., ООО “АО Реахим”), бромид аммония (х.ч., ООО “АО Реахим”), иодид аммония (х.ч., ООО “АО Реахим”), дистиллированная вода ГОСТ 6709-72.

Синтез фотокатализаторов Ag/TiO_2

К заданному количеству AgNO_3 и соли аммония (NH_4Hal) добавляли 2.75 М водный раствор аммиака до растворения осадка с образованием соответствующего комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Hal}$ и достижения pH 10 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. pH суспензии контролировали с помощью pH-метра И-160МИ. Полученным 0.03 М раствором комплекса пропитывали по влагоемкости навеску TiO_2 и наносили на поверхность стеклянной чашки Петри диаметром 70 мм; расчетная концентрация серебра в образце составляла 0.1 ат.%. После чего катализатор высушивали на воздухе.

Эксперименты по фотоокислению проводили в камере, снабженной источником с 12 УФ-светодиодами, электрической мощностью 3 Вт каждый, с максимумом излучения на длине волны 365 нм. Расстояние между источником и поверхностью фотокатализатора составляло 25 мм. Скорость потока газа контролировалась с помощью газового расходомера и составляла 0.5 л/мин. Принципиальная схема установки представлена на схеме (рис. 1). Определение концентрации ацетона и CO_2 в воздухе в процессе фотокаталитического окисления проводили по интегрированию характеристических полос соединений в ИК-спектрах в ходе фотокаталитической реакции. Для ацетона в пределах $1165\text{—}1256 \text{ см}^{-1}$, для $\text{CO}_2\text{—}2281\text{—}2399 \text{ см}^{-1}$. Измерение проводили при помощи ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 под управлением ПО ZaiR3.5 (ООО НПФ “СИМЕКС”). Рассчитывали относительную концентрацию (млн д.) используя коэффициент экстинкции в единицах (млн д. см^{-2}) [23]. Длина оптического пути составляла 18 см. Для снижения влияния атмосферного CO_2 ИК-спектрометр был помещен в герметичный бокс. Эффективность фотокаталитического окисления (Φ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi \text{ (моль мин}^{-1} \text{ Вт}^{-1}) = \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot v}{P},$$

где C_{CO_2} — максимальная концентрация образующегося CO_2 , v — скорость потока газа, P — мощность излучения.

Для анализа фазового состава катализаторов $\text{Ag/TiO}_2/\text{Hal}$ использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ 10° – 80° с шагом 0.02 со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ на приборе Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония). Фазовый состав определяли с использованием справочной базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2.

Исследование поверхности катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре PREVAC EA15 оснащенном полусферическим анализатором высокого разрешения. Для возбуждения спектров использовали характеристическое монохроматизированное рентгеновское излучение AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Давление остаточных газов в ходе измерения не 5×10^{-9} мбар. Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота ($\text{Au}4f_{7/2} - 84.0$ эВ), серебра ($\text{Ag}3d_{5/2} - 368.3$ эВ). Эффект зарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали, используя в качестве внутреннего стандарта положение линии $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284.8$ эВ) атомов углерода, входящих в состав поверхностных примесей. Деконволюцию спектров проводили с использованием

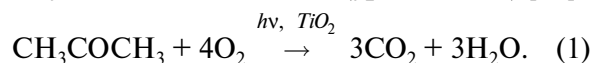
программного обеспечения CasaXPS с учетом параметров фона, рассчитанных по алгоритму Ширли.

Измерения удельной поверхности порошков $\text{Ag/TiO}_2/\text{Hal}$ проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Катакон АТХ-06. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра. Площадь удельной поверхности образцов рассчитывали с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера по 5 точкам. Перед измерениями образцы массой 100 мг дегазировали при температуре 200°C в токе гелия в течение 60 минут.

Морфологию полученных катализаторов методом растровой электронной микроскопии исследовали с помощью микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором X-Max Oxford Instruments (80 мм²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Единственно детектируемыми в газовой фазе продуктами реакции фотоокисления ацетона являются углекислый газ и вода (уравнение 1) [24].



Известно, что влажность может изменять скорость фотокаталитической реакции [25], как уменьшая, так и увеличивая ее в зависимости от исходного разлагаемого соединения. Поэто-

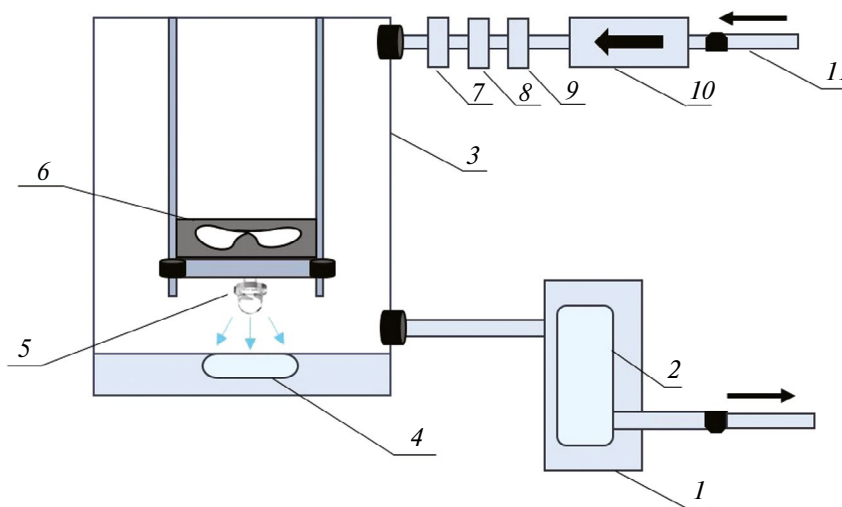


Рис. 1. Схема стенда для измерения фотокаталитической активности: 1 — ИК-Фурье спектрометр, 2 — газовая кювета, 3 — фотореактор, 4 — фотокализатор, 5 — УФ-светодиод, 6 — вентилятор, 7 — раствор хлорида лития, 8 — раствор $\text{NaOH}_{\text{конц}}$, 9 — угольный фильтр, 10 — насос, 11 — вход воздуха.

му в экспериментах влажность контролировали пропусканием газовой смеси через насыщенный раствор хлорида лития.

Исследование каталитической активности показало, что при окислении при УФ-воздействии концентрация получаемого углекислого газа составляет от 2000 млн долей для образца Ag/TiO_2 до 4396 млн долей для образца $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{F}$ (рис. 2а). Данный положительный эффект в первую очередь может быть связан как с образованием наноразмерных частиц серебра, так и изменением сорбционных свойств вследствие наличия на поверхности связей $\text{Ti}-\text{Hal}$. Так, фторид анион способствует сорбции молекул воды на поверхности диоксида титана [26], окисляющейся, в свою очередь, на ней с образованием $-\text{OH}$, который уже участвует в окислении ацетона.

Изменение источника излучения с УФ на видимый свет (4 светодиода с длиной волны 470 нм по 3 Вт каждый) приводит к уменьшению каталитической активности. Для образца без серебра и катализатора, полученного из нитрата серебра, в видимом свете активности не наблюдалось вовсе, в то время как образцы $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Hal}$ демонстрируют схожую зависимость, как и при УФ-окислении. Максимальное значение концентрации углекислого газа составило 224 и 210 млн долей для образцов $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{F}$ и $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{I}$ соответственно. Для образца, полученного из иодидного комплекса, это может быть обусловлено обратимым переходом иодид аниона на поверхности диоксида титана в иодат анион с увеличением каталитической активности [27].

Таблица 1. Содержание Ag в образцах фотокатализаторов и рассчитанное значение ширины запрещенной зоны

	Содержание Ag, ат.%	E_g , эВ
TiO_2	—	3.21
Ag/TiO_2	0.13 ± 0.02	2.99
$\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{F}$	0.11 ± 0.02	3.03
$\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Cl}$	0.09 ± 0.01	3.08
$\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Br}$	0.08 ± 0.01	3.14
$\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{I}$	0.10 ± 0.02	3.11

При увеличении содержания серебра в катализаторе с 0.1 до 0.5 ат.% активность (в УФ-окислении ацетона) для образца Ag/TiO_2 падает с 2000 млн долей (выход CO_2) до 1105 млн долей, при дальнейшем увеличении серебра до 2.5 ат.% до 191 млн долей.

При изучении фазового состава полученных катализаторов наблюдались рефлексы диоксида титана со структурой анатаза (JCPDS No. 21–1272), анализ которых определил размер частиц TiO_2 как ~ 8 нм (рис. 3). В свою очередь рефлексов от кристаллического серебра обнаружено не было, так как количество Ag (~ 0.1 ат.% по данным РСМА, табл. 1) недостаточно для идентификации металла данным методом. Площадь удельной поверхности всех полученных катализаторов составила ~ 300 м²/г. Спектроскопия диффузного отражения показывает небольшой сдвиг края полосы поглощения в видимую область спектра по отношению к образцу сравнения.

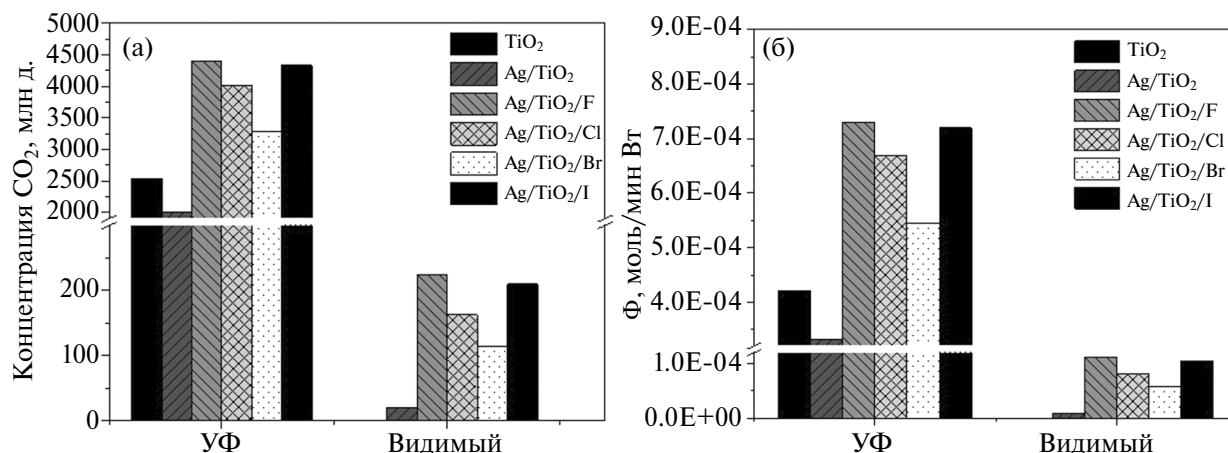


Рис. 2. Зависимость концентрации образующего CO_2 (а) и эффективности фотокаталитического окисления (б) от используемого катализатора и условий облучения.

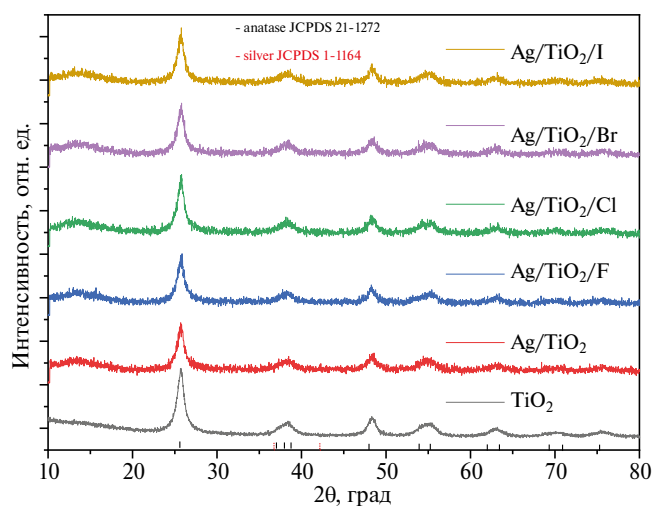


Рис. 3. Рентгенограммы полученных *in situ* Ag/TiO₂-катализаторов в реакции фотоокисления ацетона в присутствии различных аммиачных комплексов серебра и образца сравнения Hombikat UV100.

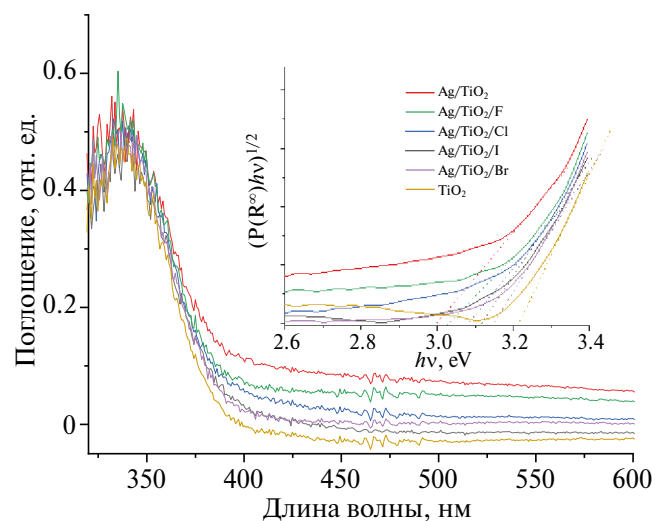


Рис. 4. Спектр поглощения и перестроенные спектры в координатах Тауца полученных *in situ* Ag/TiO₂ и образца сравнения Hombikat UV100.

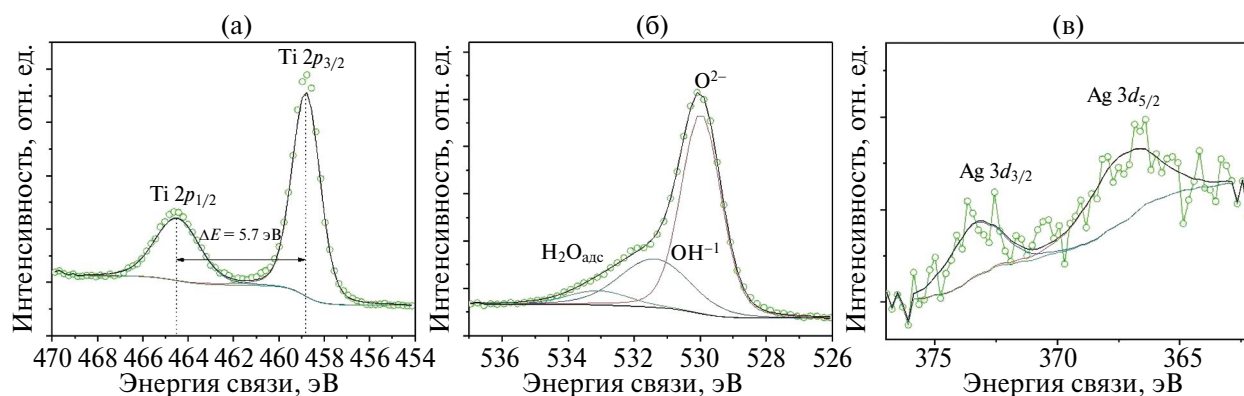


Рис. 5. РФЭС спектры: (а) — Ti_{2p}, (б) — O_{1s}, (в) — Ag_{3d}, полученного *in situ* катализатора Ag/TiO₂/F в реакции фото-каталитического окисления ацетона.

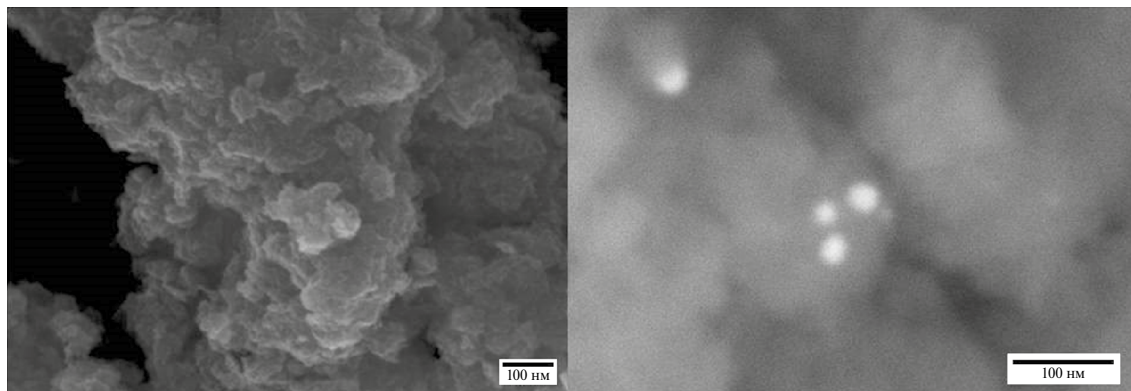


Рис. 6. Микрофотографии, полученные с использованием РЭМ, сформированного *in situ* Ag/TiO₂/F-катализатора в присутствии хинолина в реакции фотокаталитического окисления ацетона.

Таблица 2. Состав поверхности полученного *in situ* Ag/TiO₂/F-фотокатализатора

Элемент		Ag/TiO ₂ /F		
		энергия связи, эВ	доля, %	доля, ат. %
Ti	2p _{3/2}	458.8 (TiO ₂)	73.87	100
	2p _{1/2}	464.5 (TiO ₂)		
	1s	530.3 (Ti–O)		
O	1s	531.7 (Ti–OH)	26.06	65.2
	1s	533.4 (H ₂ O адс)		27.7
Ag	3d _{5/2}	367.9 (Ag(0) [29])	0.07	7.1
	3d _{3/2}	373.9 (Ag(0) [29])		100

По данным РСМА, содержание серебра составляло порядка 0.1 ат. %. Ширина запрещенной зоны составляет от 2.99 до 3.21 эВ для образца диоксида титана без серебра.

В табл. 2 представлен состав поверхности катализатора Ag/TiO₂/F, концентрация атомов O, Ti и Ag составляет 73.87, 26.06, 0.07 ат. % соответственно. После аппроксимации спектров, можно заметить, что Ti находится в одном состоянии, отвечающем Ti(IV) в TiO₂ [28]. После аппроксимации спектра O1s можно утверждать, что атомы кислорода, в свою очередь, находятся в трех состояниях: O–Ti, O–H, O–H (из H₂O, адсорбированной на поверхности диоксида титана). Для спектра углерода можно наблюдать состояние в виде CO₂ или CO₃^{2–}, что напрямую связано с сорбцией продуктов фотоокисления ацетона на поверхности катализаторов. Согласно результатам РФЭС атомов галогенов на поверхности обнаружено не было (рис. 5). Указанные в табл. 2 значения энергии связи для Ti2p, O1s и Ag3d в их состояниях согласуются с литературными данными.

На микрофотографиях (рис. 6) полученного Ag/TiO₂/F-катализатора методом РЭМ, видны агрегаты из наночастиц диоксида титана размером от 2 до 10 мкм, сформированные из наночастиц размером ~8 нм. На микрофотографии справа в режиме фазового контраста отлично видны наночастицы серебра, которые не были обнаружены с помощью рентгенофазового анализа. Данные катализатора элементного анализа подтверждают наличие серебра в количестве ~0.1 ат. %, в то время как атомы галогенов обнаружены не были.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были *in situ* получены катализаторы Ag/TiO₂ из аммиачного комплекса серебра с различными анионами. Методом РФЭС выявлено, что при данном способе получения Ag (0.1 ат. %) серебро находится в металлическом состоянии. В реакции фотоокисления ацетона наибольшей активностью обладает катализатор, полученный в присутствии фторид- и иодид- анионов. Показано, что полученные катализаторы также обладают активностью при воздействии видимого света. Таким образом, метод *in situ* получения фотокатализаторов состава Ag/TiO₂ является перспективным для создания проточных фотокаталитических установок по окислению летучих органических соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИХХС РАН. Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов методом растровой электронной микроскопии. Аттестация синтезированных образцов гетерогенных катализаторов выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проводились в рамках проекта РНФ № 23-23-00662.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Садовников Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Новоселова Кристина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-4139-1476>

Судьин Владислав Витальевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9091-855X>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. // J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2012. V. 13. № 3. P. 169–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
2. Regan B.O., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // Nature. 1991. V. 353. № 6346. P. 737–740.
<https://doi.org/10.1038/353737a0>
3. Abdullah M., Low G.K.C., Matthews R.W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6820–6825.
<https://doi.org/10.1021/j100380a051>
4. Ivanov V.K., Maksimov V.D., Shaporev A.S., Baranchikov A.E., Churagulov B.P., Zvereva I.A., Tretyakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of efficient TiO₂-based photocatalysts // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 150–154.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610020026>
5. Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V., Ivanova O.S., Murzin V.Y., Kozik V.V., Ivanov V.K. Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment // J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2015. V. 303–304. P. 36–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
6. Sadovnikov A.A., Naranov E.R., Maksimov A.L., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Photocatalytic activity of fluorinated titanium dioxide in ozone decomposition // Russ J Appl Chem. 2022. V. 95. № 1. P. 118–125.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222010153>
7. Yang H., Sun C., Qiao S. et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets // Nature. 2008. V. 453. № 7195. P. 638–641.
<https://doi.org/10.1038/nature06964>
8. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. // Surface Science Reports. 2011. V. 66. № 6. P. 185–297.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
9. Yu W., Liu X., Pan L., Li J., Liu J., Zhang J., Li P., Chen C., Sun Z. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂ // Applied Surface Science. 2014. V. 319. P. 107–112.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.038>
10. Díaz-Sánchez M., Reñones P., Mena-Palomo I., López-Collazo E., Fresno F., Oropeza F.E., Prashar S., de la Peña O'Shea V.A., Gómez-Ruiz S. Ionic liquid-assisted synthesis of F-doped titanium dioxide nanomaterials with high surface area for multi-functional catalytic and photocatalytic applications // Applied Catalysis A: General. 2021. V. 613. ID118029.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118029>
11. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919–9986.
<https://doi.org/10.1021/cr5001892>
12. Lv K., Guo X., Wu X., Li Q., Ho W., Li M., Ye H., Du D. Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO₂/UV system: Hydroxyl radical versus hole // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 199. P. 405–411.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.049>
13. Yuan R., Chen T., Fei E., Lin J., Ding Z., Long J., Zhang Z., Fu X., Liu P., Wu L., Wang X. Surface chlorination of TiO₂-based photocatalysts: A Way to remarkably improve photocatalytic activity in both UV and visible region // ACS Catal. 2011. V. 1. № 3. P. 200–206.
<https://doi.org/10.1021/cs100122v>
14. Luo H., Takata T., Lee Y., Zhao J., Domen K., Yan X. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 5. P. 846–849.
<https://doi.org/10.1021/cm035090w>
15. Lee W., Shen H.-S., Dwight K., Wold A. Effect of Silver on the Photocatalytic Activity of TiO₂ // J. of Solid State Chemistry. 1993. V. 106. № 2. P. 288–294.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1288>
16. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Ruffino F., Carles R., Privitera V., Grimaldi M.G. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 123. P. 394–402.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.09.028>
17. Lee M.S., Hong S.-S., Mohseni M. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. V. 242. № 1. P. 135–140.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.038>
18. Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Bernard M.C., Labou D., Neophytides S.G., Falaras P. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. V. 42. № 2. P. 187–201.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00233-3)
19. Li C.-H., Hsieh Y.-H., Chiu W.-T., Liu C.-C., Kao C.-L. Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts // Separation and Purification Technology. 2007. V. 58. № 1. P. 148–151.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.013>
20. Williams J., Koppmann R. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere // Wiley Online Books. 2007. P. 1–32.
<https://doi.org/10.1002/9780470988657.ch1>
21. Sun L., Yao Z., Haidry A.A., Li Z., Fatima Q., Xie L. Facile one-step synthesis of TiO₂ microrods surface

- modified with Cr_2O_3 nanoparticles for acetone sensor applications // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2018. V. 29. № 17. P. 14546–14556.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9589-8>
22. Yu B., Zhou Y., Li P., Tu W., Li P., Tang L., Ye J., Zou Z. Photocatalytic reduction of CO_2 over Ag/ TiO_2 nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method // *Nanoscale*. 2016. V. 8. № 23. P. 11870–11874.
<https://doi.org/10.1039/C6NR02547A>
23. Selishchev D.S., Kolinko P.A., Kozlov D.V. Influence of adsorption on the photocatalytic properties of TiO_2/AC composite materials in the acetone and cyclohexane vapor photooxidation reactions // *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012. V. 229. № 1. P. 11–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.12.006>
24. Bianchi C.L., Gatto S., Pirola C., Naldoni A., Di Michele A., Cerrato G., Crocellà V., Capucci V. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO_2 // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 123–130.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.047>
25. Choi W., Ko J.Y., Park H., Chung J.S. Investigation on TiO_2 -coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. V. 31. № 3. P. 209–220.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00281-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00281-2)
26. Barsukov D.V., Saprykin A.V., Subbotina I.R., Usachev N.Ya. Beneficial effect of TiO_2 surface fluorination on the complete photooxidation of ethanol vapor // *Mendeleev Communications*. 2017. V. 27. № 3. P. 248–250.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.010>
27. Su W., Zhang Y., Li Z., Wu L., Wang X., Li J., Fu X. Multivalency iodine doped TiO_2 : preparation, characterization, theoretical studies, and visible-light photocatalysis // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 7. P. 3422–3428.
<https://doi.org/10.1021/la701645y>
28. Yang L., Jiang X., Ruan W., Yang J., Zhao B., Xu W., Lombardi J.R. Charge-transfer-induced surface-enhanced raman scattering on Ag– TiO_2 nanocomposites // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 36. P. 16226–16231.
<https://doi.org/10.1021/jp903600r>
29. Zhang J., Li Y., Zhang Y., Chen M., Wang L., Zhang C., He H. Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation // *Sci. Rep*. 2015. V. 5. № 1. P. 12950.
<https://doi.org/10.1038/srep12950>

КОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА С 2-МЕТИЛФУРАНОМ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОГРУППАМИ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2024 г. Ш. Лян¹, Л. А. Куликов^{1, *}, Ю. С. Кардашева¹,
М. В. Теренина¹, Н. А. Синикова¹, Э. А. Караханов¹

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

*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 21 ноября 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Модифицированные сульфогруппами пористые ароматические каркасы исследованы в качестве катализаторов конденсации циклогексанона с 2-метилфураном. Количественный выход целевого продукта — 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексана — достигается при температуре 60°C, соотношении 2-метилфуран : циклогексанол = 2 за 4 ч. Катализатор может быть использован многократно без дополнительной регенерации.

Ключевые слова: конденсация, пористые ароматические каркасы, циклогексанон, 2-метилфуран, кислотный катализатор

DOI: 10.31857/S0028242124050082, **EDN:** MUOCOX

Возобновляемые ресурсы представляют собой устойчивую альтернативу нефтехимическим источникам (уголь, газ, нефть) для удовлетворения постоянно растущего спроса современного общества на энергию и химикаты [1]. В их число входит и лигноцеллюлозная биомасса, при переработке которой можно получить фенолы, ароматические углеводороды, алкилированные нафты, органические кислоты, спирты, кетоны и альдегиды. В частности, гидропереработка лигнинной составляющей бионефти позволяет получать циклогексанон и его алкилпроизводные, а гидропереработка целлюлозной составляющей — производные фурана: метилфуран, фурфурол, фурфуриловый спирт, 5-гидроксифурфурол и т.п. Их исчерпывающее гидрирование и деоксигенация позволяет получать углеводороды ряда C5–C9, по температурам кипения относящиеся к бензиновой фракции нефти. В то же время, интерес представляет получение из лигноцеллюлозной бионефти и продуктов ее переработки компонентов дизельных и авиационных топлив, обладающих более высокой

температурой кипения и молекулярной массой. Один из способов получения указанных соединений — проведение управляемой конденсации входящих в состав бионефти молекул друг с другом и дальнейшее гидрирование и гидродеоксигенация получаемых продуктов конденсации [2]. Полученные углеводороды обладают высокой теплотворной способностью и одновременно низкой температурой застывания за счет разветвленного строения.

В большинстве работ изучение процессов конденсации и гидрирования рассматривается отдельно. Для конденсации компонентов лигноцеллюлозной бионефти и продуктов ее гидрообработки применяют как основные, так и кислотные катализаторы. К первому типу катализаторов относят оксиды металлов, полимеры с основными центрами, материалы типа гидротальцита и др. [3–7]. Преимущество основных катализаторов — более высокая активность, однако при достаточно высокой силе основных центров побочно протекает реакция Каннищаро, приводя-

шая к расходованию карбонильных соединений и деактивации основных центров катализатора образующимися кислотами.

Кислотные катализаторы лишены данного недостатка и также проявляют высокую активность, но в их присутствии интенсивнее идут процессы олигомеризации продуктов конденсации. Так, в работах [8–10] была изучена конденсация кетонов и альдегидов на различных цеолитах (H-ZSM-5, H-BEA, H-MOR и др.). Распространение получили также катализаторы на основе мезопористых оксидов алюминия/кремния [11–13]. Еще одним важным типом кислотных катализаторов являются материалы, структура которых модифицирована сульфогруппами, такие как мезопористые оксиды кремния и различные материалы на основе углерода [14–17].

Особый интерес представляют катализаторы на основе углеродных носителей, поскольку они менее подвержены деактивации под действием воды и закоксовывания. Высоким потенциалом в качестве катализаторов конденсации карбонильных соединений, получаемых из бионефти, обладают сульфированные углеродные материалы, например Nafion или Amberlyts-15. Как правило, стратегия получения сульфированных углеродных материалов заключается в обработке уже имеющихся материалов сульфлирующими агентами — концентрированной серной кислотой, олеумом, серным ангидридом, хлорсульфоновой кислотой, толуолсульфокислотой и другими соединениями [17–19]. Свойства получаемых кислотных катализаторов во многом зависят от исходного материала: его химического состава, геометрии и размера пор, морфологии частиц материала и др.

Один из новых классов материалов, на основе которых разрабатываются катализаторы многих нефтехимических процессов (гидрирование, алкилирование, деароматизация, гидроформилирование, окисление и др.), — пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAFs) [20–24]. Структура данных материалов построена из производных ароматических молекул, соединенных друг с другом при помощи ковалентных связей. Они обладают регулируемой пористостью; кроме того, возможно проведение модификации их структуры различными функциональными группами. По химической природе пористые ароматические каркасы наиболее близки к материалам

типа Amberlyst, одним из самых активных в реакциях кислотно-катализируемой конденсации. В связи с этим большой интерес представляет разработка катализаторов на основе пористых ароматических каркасов, способных катализировать последовательные реакции конденсации, гидрирования и дегидратации соединений, получаемых из бионефти.

В данной работе изучена возможность селективного получения кислородсодержащих прекурсоров дизельного или реактивного топлива путем конденсации циклогексанона с 2-метилфураном. Исследовано влияние различных параметров реакции на выход продукта, селективность и кинетику реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и материалы

В работе были использованы следующие реактивы: тетрагидрофуран (х.ч., Компонент-реактив, Россия), этиловый спирт (ч.д.а. ИРЕА 2000, Россия), хлорсульфоновая кислота (99%, Sigma-Aldrich, США), дихлорметан (х.ч., Компонент-реактив, Россия), циклогексанон (99.9%, ABCR, Германия), 2-метилфуран (99%, Sigma-Aldrich, США). Очистку растворителей и реагентов проводили по стандартным методикам.

Синтез носителей и катализаторов

Синтез пористых ароматических каркасов PAF-30 осуществляли при помощи реакции кросс-сочетания Сузуки из тетракис(*n*-бромфенил)метана и 4,4'-бифенилдиборной кислоты по методике, приведенной в работе [25]. Введение в структуру материала PAF-30 сульфогрупп проводили при помощи сульфирования хлорсульфоновой кислотой в дихлорметане [18].

Проведение каталитических экспериментов

Реакции проводили в стальном автоклаве емкостью 45 мл, снабженном магнитной мешалкой и устройством для термостатирования в интервале температур 40–60°C и давлении азота 1.0 МПа. В типичном эксперименте в автоклав загружали требуемое количество катализатора, смеси субстратов. Затем автоклав герметизировали, продували два раза азотом, после чего создавали требуемое давление азота. Далее автоклав нагревали до требуемой температуры, включали пе-

ремешивание и начинали отсчет времени реакции. По окончании реакции автоклав охлаждали до 15°C, разгерметизировали, полученную смесь продуктов каталитических превращений анализировали методом ГЖХ.

Приборы и методы

Характеристики пористости образцов определены на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) фирмы Micromeritics (США) по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 120°C в течение 6 ч при давлении 3×10^{-3} атм. Изотермы адсорбции и десорбции азота регистрировали при температуре 77 К. Расчет пористости структур проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность рассчитана по модели BET (Брунауэр—Эммет—Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЈН (Баррет—Джойнер—Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Анализ методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями (FTIR) выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific, США) с использованием метода многократно нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм в области 4000–400 см⁻¹. Спектры были получены усреднением 100 сканирований.

Кислотность материала PAF-30-SO₃H устанавливали при помощи потенциометрического титрования по методике, описанной в работе [26].

Анализ жидких продуктов методом ГЖХ осуществляли на хроматографе Кристалл-4000 с пламенно-ионизационным детектором, капил-

лярной колонкой RTX-5Sil MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) при программировании температуры от 60 до 230°C; газ-носитель — гелий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

PAF-30 был синтезирован с использованием метода, описанного ранее [25, 27]. PAF-30-SO₃H получали путем сульфирования каркаса PAF-30 хлорсульфоновой кислотой (схема 1) [18, 22]. Согласно данным элементного анализа, содержание серы в материале составляет 5.21 мас. %.

Спектры FTIR сульфированных материалов (рис. 1) содержат полосы поглощения при 610, 900, 1035, 1124–1220 и 1370 см⁻¹, характерные для сульфогрупп [28]. Полосы при 1170 и 1290 см⁻¹ соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям фрагмента O=S=O соответственно, а сигнал при 1035 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям S—O [29]. Полоса поглощения при 1090 см⁻¹ относится к колебаниям связей C—S бензольного кольца каркаса, замещенного сульфогруппами, тогда как пик при 610 см⁻¹ соответствует его валентной моде [30]. По данным кислотно-основного титрования кислотность сульфированных PAF составляет 1.4 ммоль г⁻¹.

При сульфировании удельная площадь поверхности, рассчитанная с использованием модели BET, уменьшилась с 559 м² г⁻¹ для PAF-30 до 381 м² г⁻¹ для PAF-30-SO₃H (табл. 1), а доля микропор, оцененная с использованием модели t-plot, изменилось с 50% для PAF-30 до 68% для PAF-30-SO₃H.

Активность катализатора была исследована в реакции конденсации 2-метилфурана и циклогексанона (схема 2), которую проводили без использования растворителя, при температуре от 40 до 60°C и давлении азота 1 МПа.

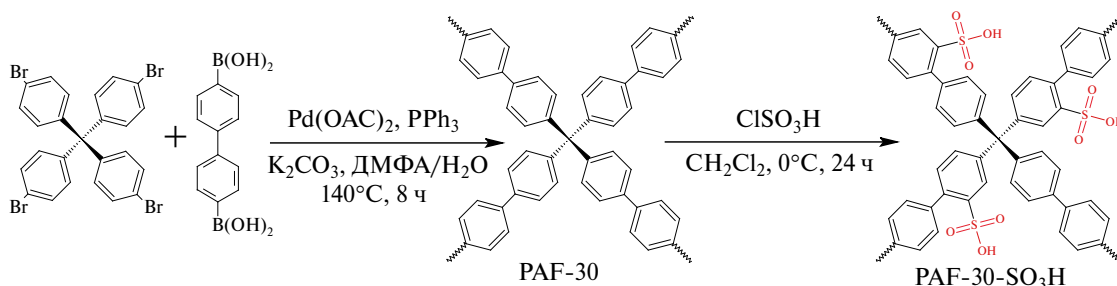


Схема 1. Схема синтеза катализатора.

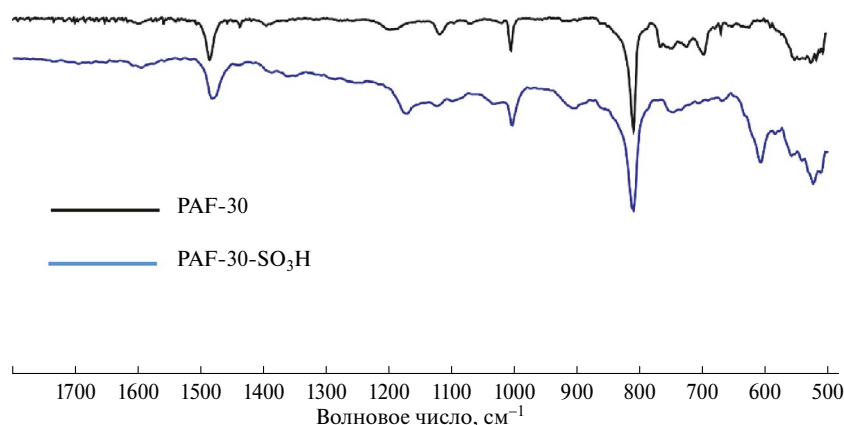


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных материалов.

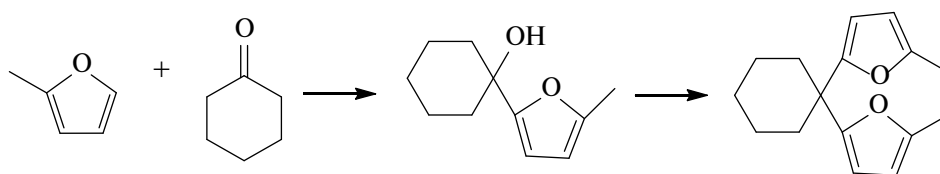


Схема 2. Схема реакции конденсации 2-метилфурана и циклогексанона.

В результате реакции наблюдается образование продуктов моно- и диалкилирования циклогексанона 2-метилфураном, причем среди продуктов преобладает целевой — 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексан. Следует отметить, что образование продуктов алкилирования происходит даже при очень низких концентрациях 2-метилфурана (мольное соотношение циклогексанон/2-метилфуран = 32/1, рис. 2), хотя в этом случае преобладают димеры циклогексанона, образование которых полностью ингибируется уже при соотношении реагентов 1/0.5. Практически количественная конверсия циклогексанона (94%) достигается за 1 ч при двукратном мольном избытке 2-метилфурана, а селективность образования продукта диалкилирования достигает в этом случае 97%.

Уменьшение количества катализатора (рис. 3а) приводит к снижению конверсии циклогексанона и некоторому снижению селективности по 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексану (с 97 до 91%).

Существенное влияние на скорость конденсации оказывает температура проведения реакции (рис. 3б). Так, при 40°C за 1 ч суммарный выход продуктов составил 32%, а выход 1,1-бис

Таблица 1. Текстульные характеристики синтезированных материалов

Материал	S_{BET} , м ² /г	$S_{\text{t-plot}}$, м ² /г	$S_{\text{t-plot}} / S_{\text{BET}} \times 100\%$
PAF-30	559	277	49.6
PAF-30-SO ₃ H (5.0)	381	260	68.2

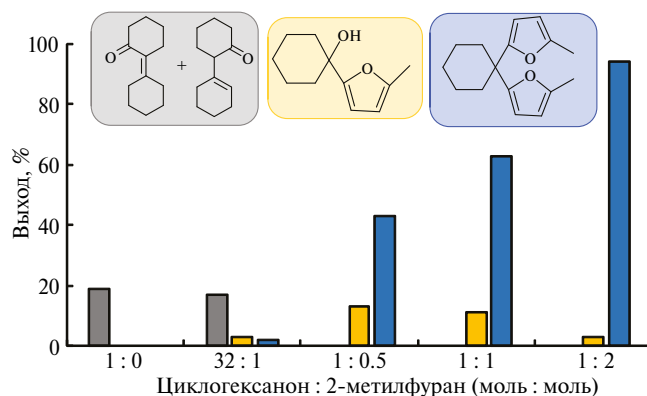


Рис. 2. Конденсация циклогексанона с 2-метилфураном при разных соотношениях реагентов. Условия: 20 мг PAF-30-SO₃H, 0.4 мл циклогексанона, 0–0.7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 ч, 1 МПа N₂. Выход продуктов рассчитан на основе конверсии циклогексанона.

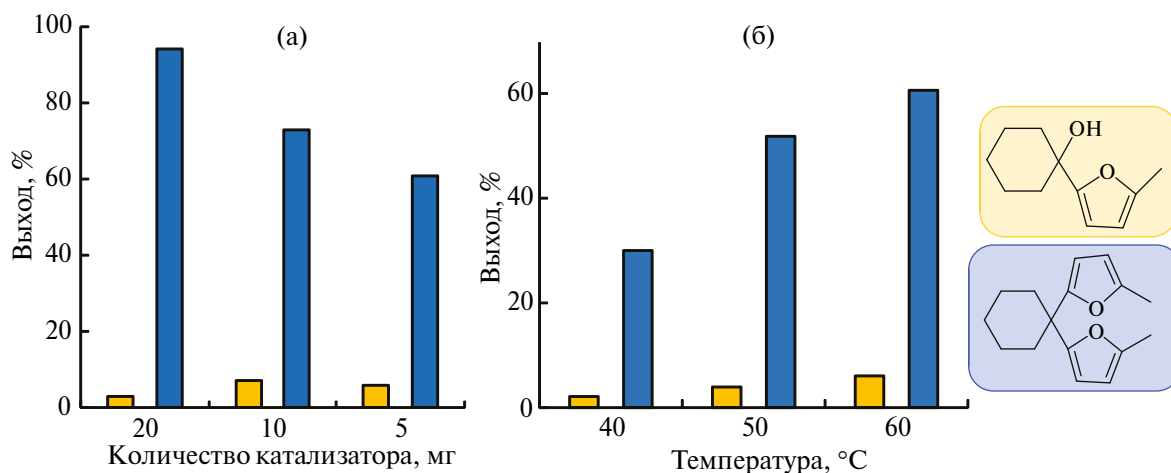


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов конденсации циклогексанона и 2-метилфурана от количества катализатора (а) и температуры процесса (б). *Условия:* 1) 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 ч, 1 МПа N₂; 2) 5 мг PAF-30-SO₃H, 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 1 ч, 1 МПа N₂.

(5-метил-2-фурил)циклогексана — 30%, в то время как при 50 и 60°C общий выход увеличился до 56 и 67%, а продукта диконденсации — до 52 и 61% соответственно. При этом, в продуктах реакции, даже при низких температурах преобладает 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексан; это может означать то, что лимитирующей стадией всего процесса является диффузия субстратов к активным центрам катализатора и продуктов превращения в объем реакционной массы, которая облегчается при повышении температуры.

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что на начальном этапе реакции скорость накопления продуктов конденсации 2-метилфурана и циклогексанона максимальна и практически половина исходных веществ конвертируется в продукты, после чего реакция замедляется и идет с практически постоянной скоростью вплоть до полного исчерпания субстрата за 4 ч. В работе [16] при исследовании кинетики данной реакции на катализаторе Nafion-212 была получена аналогичная зависимость: кривая накопления продукта конденсации отвечала реакции с ненулевым порядком, при которой скорость реакции постепенно уменьшается с расходом субстратов.

Причиной снижения скорости реакции может быть и деактивация части активных центров катализатора — из-за адсорбции образующейся воды или из-за медленной диффузии продуктов алкилирования из пор в объем реакцион-

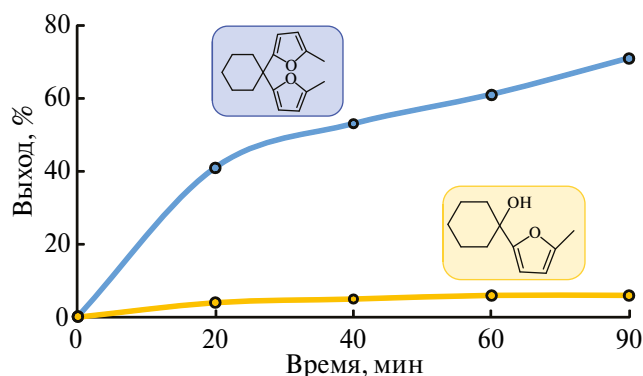


Рис. 4. График накопления продуктов конденсации 2-метилфурана и циклогексанона. *Условия:* 5 мг PAF-30-SO₃H, 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 МПа N₂.

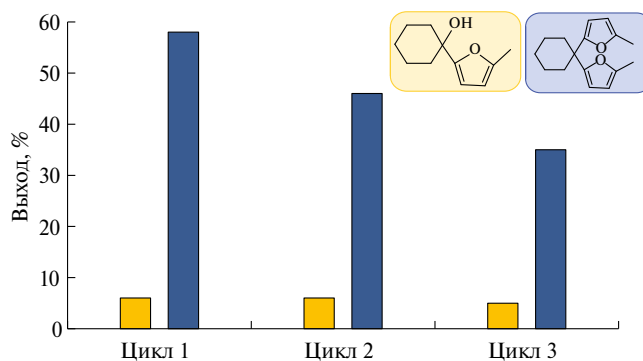


Рис. 5. Повторное использование катализатора PAF-30-SO₃H (5%) в конденсации 2-метилфурана и циклогексанона. *Условия реакции:* 5 мг PAF-30-SO₃H, 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 ч, 1 МПа N₂.

ной массы. По той же причине, вероятно, происходит и некоторое снижение выхода продукта диалкилирования при многократном использовании катализатора (рис. 5); при этом выход 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексана снижался с 58% в первом цикле до 35% в третьем, а выход 1-гидрокси-1-(5-метил-2-фурил)циклогексана оставался неизменным и составлял около 5–6%. Учитывая тот факт, что катализатор при проведении повторных экспериментов отделяли от реакционной массы центрифугированием, не подвергая реактивации и тщательной промывке от оставшихся в порах продуктов конденсации и воды, можно сказать, что катализатор остается активным при многократном применении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере конденсации 2-метилфурана и циклогексанона, показано, что не содержащие какого-либо металла сульфированные полиароматические каркасы, характеризующиеся достаточно выраженной кислотностью, имеют высокий потенциал в качестве катализаторов конденсации соединений лигно-целлюлозной бионефти и продуктов ее переработки. Основным продуктом реакции является продукт диприсоединения. При мольном соотношении реагентов циклогексанон / 2-метилфуран = 1 / 2 глубина превращения циклогексанона составляет 94% за 1 ч, а селективность образования продукта его диалкилирования достигла 97%. На начальном этапе конденсация протекает с высокой скоростью и происходит накопление продуктов конденсации, после чего образующаяся вода адсорбируется на гидрофильных сульфогруппах и тем самым снижает скорость реакции. Для увеличения активности катализатора рекомендуется удалять воду, однако вопрос влияния наличия воды в системе на селективность образования целевого продукта остается открытым.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 20-19-00380).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Э.А. Караханов входит в состав редакционной коллегии журнала “Нефтехимия”, в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Шан Лян — синтез носителей и катализаторов; Куликов Л.А. — разработка методики эксперимента, обсуждение результатов; подготовка текста статьи; Кардашева Ю.С. — подготовка иллюстративных материалов статьи, установление состава и структуры продуктов реакции; Теренина М.В. — обработка экспериментальных данных; Синикова Н.А. — проведение каталитических экспериментов; Караханов Э.А. — концептуализация. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шан Лян, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2410-1727>

Куликов Леонид Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Кардашева Юлия Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Теренина Мария Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 6. P. 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>
2. Wu L., Moteki T., Gokhale Amit A., Flaherty David W., Toste F.D. Production of fuels and chemicals from biomass: condensation reactions and beyond // Chem. 2016. V. 1. № 1. P. 32–58. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.05.002>
3. Kikhtyanin O., Čapek L., Smoláková L., Tišler Z., Kadlec D., Lhotka M., Diblíková P., Kubička D. Influence of Mg–Al mixed oxide compositions on their properties and performance in aldol condensation // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 45. P. 13411–13422. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03367>
4. Yang J., Li N., Li G., Wang W., Wang A., Wang X., Cong Y., Zhang T. Solvent-Free synthesis of C10

- and C11 branched alkanes from furfural and methyl isobutyl ketone // *ChemSusChem*. 2013. V. 6. № 7. P. 1149–1152.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201300318>
5. *Smoláková L., Frolich K., Kocík J., Kikhtyanin O., Čapek L.* Surface properties of hydrotalcite-based Zn(Mg)Al oxides and their catalytic activity in aldol condensation of furfural with acetone // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 16. P. 4638–4648.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04927>
6. *Kikhtyanin O., Kadlec D., Velvarská R., Kubička D.* Using Mg–Al Mixed Oxide and Reconstructed Hydrotalcite as Basic Catalysts for Aldol Condensation of Furfural and Cyclohexanone // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. № 6. P. 1464–1475.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201701880>
7. *Arumugam M., Kikhtyanin O., Osatiashtiani A., Kyselová V., Fila V., Paterova I., Wong K.-L., Kubička D.* Potassium-modified bifunctional MgAl-SBA-15 for aldol condensation of furfural and acetone // *Sustain. Energy Fuels*. 2023. V. 7. № 13. P. 3047–3059.
<https://doi.org/10.1039/D3SE00444A>
8. *Kikhtyanin O., Kelbichová V., Vitvarová D., Kubů M., Kubička D.* Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites // *Catal. Today*. 2014. V. 227. № P. 154–162.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.059>
9. *Su M., Li W., Zhang T., Xin H., Li S., Fan W., Ma L.* Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over Lewis acid zeolite catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. № 16. P. 3555–3561.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01028A>
10. *Cueto J., Korobka V., Faba L., Díaz E., Ordóñez S.* Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 11. P. 4371–4383.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06636>
11. *Gandhi P., Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K.* Renewable fuel intermediates from furfural over copper-loaded mesoporous aldol condensation catalysts // *Sustain. Energy Fuels*. 2023. V. 7. № 17. P. 4260–4272.
<https://doi.org/10.1039/D3SE00504F>
12. *Balaga R., Yan P., Ramineni K., Du H., Xia Z., Marri M.R., Zhang Z.C.* The role and performance of isolated zirconia sites on mesoporous silica for aldol condensation of furfural with acetone // *Appl. Catal., A*. 2022. V. 648. № P. 118901.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118901>
13. *Morales G., Paniagua M., de la Flor D., Sanz M., Leo P., López-Aguado C., Hernando H., Orr S.A., Wilson K., Lee A.F., Melero J.A.* Aldol condensation of furfural and methyl isobutyl ketone over Zr-MOF-808/silica hybrid catalysts // *Fuel*. 2023. V. 339. № ID127465.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127465>
14. *Martín A., Arribas-Yuste E., Paniagua M., Morales G., Melero J.A.* Efficient self-condensation of cyclohexanone into biojet fuel precursors over sulfonic acid-modified silicas: insights on the effect of pore size and structure // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2024. V. 12. № 27. P. 10175–10185.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c01956>
15. *Wang W., Ji X., Ge H., Li Z., Tian G., Shao X., Zhang Q.* Synthesis of C15 and C10 fuel precursors with cyclopentanone and furfural derived from hemi-cellulose // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 27. P. 16901–16907.
<https://doi.org/10.1039/C7RA02396K>
16. *Deng Q., Han P., Xu J., Zou J.-J., Wang L., Zhang X.* Highly controllable and selective hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran with cyclohexanone for synthesis of high-density biofuel // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 138. № P. 239–243.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.08.025>
17. *Zhong Y., Zhang P., Zhu X., Li H., Deng Q., Wang J., Zeng Z., Zou J.-J., Deng S.* Highly efficient alkylation using hydrophobic sulfonic acid-functionalized biochar as a catalyst for Synthesis of High-Density Biofuels // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 17. P. 14973–14981.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03190>
18. *Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Hydroconversion of guaiacol family molecules over platinum catalysts based on porous aromatic frameworks // *Catal. Lett.* 2024. V. 154. № 11. P. 6106–6122.
<https://doi.org/10.1007/s10562-024-04793-w>
19. *Goesten M.G., Juan-Alcañiz J., Ramos-Fernandez E.V., Sai Sankar Gupta K.B., Stavitski E., van Bekkum H., Gascon J., Kapteijn F.* Sulfation of metal–organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity // *J. Catal.* 2011. V. 281. № 1. P. 177–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.015>
20. *Ярчак В.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Эпоксидирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2023. V. 63. № 1. P. 100–109.
<https://doi.org/10.31857/s0028242123010094>
[Makhova V.A., Kulikov L.A., Akopyan A.V., Karakhanov E.A., Molybdenum catalysts supported on porous aromatic frameworks in epoxidation of olefins // *Petrol. Chemistry*. 2024. V. 64. P. 492–499.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124020208>]
21. *Акопян А.В., Есева Е.А., Лукашов М.О., Куликов Л.А.* Молибденосодержащие катализаторы на основе пористых ароматических каркасов в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений // *Нефтехимия*. 2023. V. 63. № 1. P. 20–31.
<https://doi.org/10.31857/s0028242123010021>

- [Akopyan A.V., Eseva E.A., Lukashov M.O., Kulikov L.A. Molybdenum-containing catalysts based on porous aromatic frameworks as catalysts of oxidation of sulfur-containing compounds // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 257–267.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123010103>].
22. Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 25. P. 9049–9058.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00886>
23. Караханов Э.А., Гоцзюн М., Кряжева И.С., Таланова М.Ю., Теренина М.В. Алкилирование фенола алкенами в присутствии катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 1. С. 39–46
[Karakhanov E.A., Gotszyun M., Kryazheva I.S., Talanova M.Y., Terenina M.V. Alkylation of phenol with olefins in the presence of catalysts based on mesoporous aromatic frameworks // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 1. P. 39–46.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1697-8>].
24. Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Куликов Л.А., Синикова Н.А., Караханов Э.А. Родийсодержащие мезопористые ароматические каркасы как катализаторы гидроформилирования непредельных соединений // *Наногетерогенный катализ*. 2022. V. 7. № 2. P. 43–50.
<https://doi.org/10.56304/S2414215822020010>
[Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Kulikov L.A., Sinikova N.A., Karakhanov E.A. Rhodium-containing mesoporous aromatic frameworks as catalysts for hydroformylation of unsaturated compounds // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 1321–1327.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122040089>].
25. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *React. Kinet. Mech. Cat.* 2016. V. 117. № 2. P. 729–743.
<https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
26. Noda Y., Li K., Engler A.M., Elliott W.A., Rioux R.M. Development of a robust sulfur quantification and speciation method for SBA-15-supported sulfonic acid catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 15. P. 5961–5971.
<https://doi.org/10.1039/C6CY00292G>
27. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 469. № P. 206–212.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.052>
28. Li X., Sun J., Shao S., Hu X., Cai Y. Aldol condensation/hydrogenation for jet fuel from biomass-derived ketone platform compound in one pot // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 215. ID106768.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106768>
29. Deng Q., Peng H., Yang Z., Wang T., Wang J., Zeng Z., Dai S. A one-pot synthesis of high-density biofuels through bifunctional mesoporous zeolite-encapsulated Pd catalysts // *Appl. Catal., B*. 2023. V. 337. P. 122982.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122982>
30. Dębek R., Motak M., Grzybek T., Galvez M.E., Da Costa P. A Short review on the catalytic activity of hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane // *Catalysts*. 2017. V. 7. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.3390/catal7010032>

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ 0110162 от 4 февраля 1993 г., выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

Подписано к печати	Дата выхода в свет	Формат 60х88 ¹ / ₈	Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.
	Тираж	Зак.	Цена свободная	

Учредители:
Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский пр., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембраны и мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембраны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкознания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и аэронавигация	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика