

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 5, 2022

Высокопористые материалы как потенциальные компоненты систем хранения природного газа. Часть 2 (обзор) <i>Е. И. Кнерельман, Ю. А. Карозина, И. Г. Шунина, И. В. Седов</i>	569
Современные методы минимизации снижения активности катализатора из-за отложения кокса в процессах каталитического обогащения тяжелой нефти в условиях пласта <i>Abarasi Hart</i>	615
Исследование внутреннего механизма и характеристик битума, модифицированного композитом из SBS/серы <i>Zeng Junjian, Zhao Jigang</i>	637
Структурные характеристики и межфазные свойства <i>n</i> -гексан- и <i>n</i> -гептан-асфальтенов <i>Yiwen Wang, Tiexin Cheng, Guangdong Zhou</i>	646
Гидростабилизация пироконденсата прямогонного бензина в присутствии никель-хромового катализатора <i>Э. А. Гусейнова, Р. А. Исмаилова, Р. Дж. Ибадова</i>	659
Превращение мазута в плазменно-каталитическом режиме при стимулировании микроволновым излучением в присутствии наноразмерных железосодержащих систем <i>М. В. Цодиков, Г. И. Константинов, А. В. Чистяков, Р. С. Борисов, А. Е. Гехман</i>	670
Кинетика жидкофазной конденсации пропилена с формальдегидом в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA <i>С. П. Беденко, К. И. Дементьев, В. Ф. Третьяков</i>	678
Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных катализаторов. Закономерности превращения дибензотиофена и нафталина на непромотированных Mo–V-катализаторах <i>В. В. Тимошкина, С. В. Юдинцев, Е. Д. Френкель, Ал. А. Пимерзин</i>	691
Синтез, характеристика и применение нанокompозита TiO ₂ –MNPs/CT для адсорбционного извлечения нафталина из водных растворов <i>Adel A. El-Zahhar, Abubakr M. Idris</i>	701
Исследование производства биологических поверхностно-активных веществ из отходов нефтепереработки с использованием методологии поверхности отклика <i>Aghareed M. Tayeb, N. A. Mostafa, M. A. Olfat, Rania Farouq, Aliaa M. Monazie</i>	715

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА. ЧАСТЬ 2 (ОБЗОР)

© 2022 г. Е. И. Кнерельман^{1,*}, Ю. А. Карозина¹, И. Г. Шунина¹, И. В. Седов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kge@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 7 октября 2021 г.

После доработки 24 марта 2022 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

Настоящий обзор посвящен проблемам создания и исследования адсорбентов, обеспечивающих эффективную и безопасную работу систем хранения и транспортировки природного газа (метана). В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают координационные полимерные материалы, которые обладают развитой поверхностью, очень высокой пористостью и регулируемой пористой структурой. В данной, второй, части обзора проведен анализ современного состояния исследований по созданию адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических и ковалентных органических каркасных материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур. Акцент сделан на способах модифицирования этих материалов, дизайне их структуры, настраивании размера пор в целях максимально полного использования их нанопористого пространства для хранения метана.

Ключевые слова: хранение природного газа, адсорбция метана, металлоорганические каркасные материалы, ковалентные каркасные материалы

DOI: 10.31857/S002824212205001X, **EDN:** JDBIWN

Природный газ является дешевым и доступным источником энергии, в том числе для автотранспорта, и ценным сырьем для химической промышленности. Использование природного газа в качестве топлива в автомобильном транспорте имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционным топливом – бензином, поскольку природный газ, состоящий, в основном из метана [1], обладает более высокой теплотой сгорания, является более экологически чистым и дешевым. Однако существует ряд проблем, ограничивающих более широкое применение природного газа, в первую очередь – отсутствие безопасных систем хранения. В настоящее время в качестве наиболее перспективного решения этой проблемы рассматривается использование адсорбционных систем хранения природного газа, в которых его компоненты аккумулируются сорбирующими материалами. Эффективность работы такой системы, в первую очередь,

определяется выбором подходящего адсорбента. Критерием эффективности могут служить целевые показатели хранения CH_4 , разработанные в специальной программе MOVE Агентства перспективных исследований в области энергетики (ARPA-E) Департамента энергетики (DOE) США [2]. Эти показатели, приведенные к стандартным температуре и давлению (273.15 К и 1 бар, далее – СТД), соответствуют плотности энергии сжатого природного газа при 250 бар и 298 К (9.2 МДж/л) и при 35 (65) бар и 298 К составляют:

- гравиметрический: 0.5 г/г сорбента (или 50%; 31.25 ммоль/г; 700 $\text{cm}^3(\text{СТД})/\text{г}$);
- объемный: 11.741 ммоль/ cm^3 (0.188 г/ cm^3 ; 263 $\text{cm}^3(\text{СТД})/\text{cm}^3$).

С учетом 25% потерь при упаковке порошкового адсорбента, объемная цель составляет 350 $\text{cm}^3(\text{СТД})/\text{cm}^3$. Кроме того, целевой показатель

рабочей емкости адсорбента по метану при сбросе давления от 65 до 5.8 бар (с учетом 25% потерь при упаковке) должен достигать $315 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$.

Цель настоящей работы – обзор и анализ результатов современных исследований по созданию адсорбентов, которые могут стать основой при разработке эффективных адсорбционных систем хранения природного газа. В части 1 обзора [3] были рассмотрены работы по созданию и совершенствованию сорбционных свойств высокопористых углеродных материалов, включая активированные угли, углеродные волокна, нанопористые сферы, композиционные материалы на основе графена. Настоящая работа, представляющая 2-ю часть обзора, посвящена состоянию исследований по созданию и совершенствованию адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических (МОК) и ковалентных органических (COF) каркасных материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур. Основное внимание уделено способам модифицирования этих материалов, дизайну их структуры, настраиванию размера пор в целях максимально полного использования их нанопористого пространства для хранения метана.

Металлоорганические каркасные материалы как потенциальные сорбенты метана

В последние годы пристальное внимание исследователей привлекают высокопористые металлоорганические каркасные материалы (МОК, metal-organic frameworks – MOFs) [4–11]. Металлоорганические каркасы представляют собой координационные соединения, содержащие металл или неорганические кластеры металла (называемые вторичными структурными единицами), координированные органическими лигандами (линкерами) – обычно через карбоксилатные группы или атомы азота. При этом образуется каркас определенной топологии; пустое пространство в каркасной структуре образует пористую сеть. Наряду с большим разнообразием формы пор, важным свойством МОК является однородное распределение пор по размеру [12]. Поры МОК не имеют стенок, что отличает их от других пористых материалов. Из-за наличия открытых полостей, соединяющихся между собой каркасными блоками, МОК имеют высокую удельную площадь поверхности ($2000\text{--}3000 \text{ м}^2/\text{г}$ и выше) и большой объем пор – от 0.8 до 2.5 см^3 , которые могут быть доступными для мо-

лекул многих газов [13]. Сообщалось о получении МОК с величиной удельной площади поверхности по БЭТ более $7840 \text{ м}^2/\text{г}$ [14].

Процесс получения МОК включает стадии синтеза, активации и, при необходимости, функционализации. Самым распространенным методом синтеза является сольвотермальный или гидротермальный (выращивание кристаллов МОК в среде растворителя, в частности, в водной среде). Также используются: электрохимический, микроволновой, ультразвуковой и механохимический методы, и метод медленной диффузии. Процесс активации заключается в удалении молекул растворителя из образованного каркаса, что приводит к освобождению пор. От метода получения в большой степени зависят текстурные свойства, сорбционные характеристики, устойчивость МОК к механическому, химическому и тепловому воздействию, а также стоимость материала [4, 15]. Номенклатура наиболее известных МОК, а также их строение и методы синтеза описаны в ряде обзорных работ, например [7, 16]. Ниже будут приведены названия МОК в соответствии со сложившейся номенклатурой.

Так, в работе [17] сообщалось о получении координационного полимера тримезината меди Cu-BTC ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), где BTC – 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота), также известного как HKUST-1 или MOF-199 [18]. Были использованы три различных метода синтеза: А – медленное испарение органического растворителя; В – сольвотермальный синтез с использованием модулятора полиэтиленгликоля; С – так называемый «зеленый синтез» с непосредственным осаждением продукта из водного раствора исходных реагентов *in situ*. Показано, что метод и условия синтеза оказывают влияние на структурные свойства и адсорбционную способность МОК. Значения удельной поверхности образцов, полученных методами А, В и С, составили 1378, 830 и $1562 \text{ м}^2/\text{г}$, объема микропор – 0.51, 0.31 и $0.61 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Количество адсорбированного метана коррелировало с величинами удельной площади поверхности и объема микропор и для образца, полученного по методу А, составило $17.5 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (при 1 атм и 296 К) и $53.9 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (при 1 атм и 233 К).

Авторы [19] предложили метод получения HKUST-1 с использованием в качестве среды ионных жидкостей (ИЖ) и одновременным микроволновым воздействием на реакционную смесь. Было

обнаружено, что параметры синтеза, такие как время реакции и содержание ИЖ в реакционной смеси, существенно влияют на фазовую чистоту, кристалличность, размер кристаллитов и текстурные свойства полученных образцов HKUST-1. Образцы HKUST-1, синтезированные таким методом, имели развитую поверхность (до 1782 м²/г) и объем микропор (до 0.71 см³/г) и обладали высокой адсорбционной способностью по метану (а также этану), сравнимой со значениями поглощения метана лучшими адсорбентами на основе МОК. Величина адсорбции метана увеличивалась с уменьшением размера кристаллитов и достигала 1.03 и 9.37 ммоль/г (при температуре 296 К и давлениях 1 и 20 атм, соответственно).

Геометрическая конфигурация МОК во многом определяется центральным атомом металла или его вторичной структурной единицей. Кроме того, в зависимости от типа и количества органических линкеров, изменяется пространственная структура каркасной решетки и, соответственно, размеры ее внутренних полостей. При выборе лиганда можно руководствоваться двумя подходами: изменять длину лиганда за счет удлинения его углеродной цепи (получение так называемых изоретикулярных структур), а также изменять расположение функциональных групп в лиганде. Таким образом можно получать огромное количество металлоорганических каркасных структур. Подбор органического фрагмента позволяет соответствующим образом «настраивать» характеристики МОК, в том числе регулировать размер пор. МОК проявляют большое структурное разнообразие, поскольку возможны комбинации из огромного набора строительных блоков с созданием различных вариантов конструкций [20].

Важная особенность МОК – возможность их постсинтетической модификации, то есть внесения химических изменений в МОК после синтеза (например, [21, 22]). Такого рода модификация является относительно простым и удобным средством для получения конкретных структур с желаемой химической функциональностью. В ходе постсинтетической модификации возможна замена или функционализация как металлических кластеров, так и органических линкеров. Этот подход особенно полезен, когда включение определенных химических функциональных групп посредством прямого

синтеза затруднительно или невозможно. Авторы [22] рассматривают ряд стратегий, включающих методы функционализации узлов МОК: включение лиганда с помощью растворителя, осаждение атомного слоя в МОК, а также метод замены структурных линкеров, называемый обменом линкеров с помощью растворителя, или постсинтетическим обменом.

На сегодняшний день синтезировано и исследовано более 20 тыс. металлоорганических каркасных соединений [5]. На их основе в последние годы были составлены подробные базы данных, включающие в себя не только реально синтезированные МОК (например, база CoRE [23]), но и многочисленные варианты вторичных структурных единиц и лигандов и гипотетических металлоорганических структур [24]. Для ряда этих структур была рассчитана поглощающая способность по отношению к различным газам с использованием методов молекулярного моделирования. В работе [25], которая называется «Периодическая таблица металлоорганических каркасов», показано, что в состав МОК могут входить элементы, расположенные практически во всех группах периодической таблицы Менделеева. С этой точки зрения рассматриваются металлы, образующие соединительные узлы МОК, лиганды, которые связывают эти узлы на основе металлов, а также гостевые молекулы, которые находятся в порах МОК. Наиболее известные соединения на основе Cu, Al, Zn, Ni, Zr и Fe.

В 2014 г. Национальный институт стандартов и технологий (NIST) (США) официально ввел в действие программу, посвященную научным разработкам в области адсорбции, содержащую два основных направления. Первое из них – измерительная лаборатория под названием NIST Facility for Adsorbent Characterization and Test (FACT); второе – хранилище данных по адсорбции под названием «База данных новых и перспективных адсорбентов NIST/ARPA-E (NIST-ISODB)» – бесплатная сетевая база экспериментальных данных, содержащая, в том числе, изотермы адсорбции, полученные экспериментальным путем¹.

¹ <https://adsorption.nist.gov/factlab>.

Одной из наиболее подробных баз данных о структуре соединений является база Кембриджского центра структурных данных (Cambridge Structural Database, Великобритания) под эгидой некоммерческого Кембриджского центра кристаллографических данных (Cambridge Crystallographic Data Centre²), содержащая около 70 тыс. структур МОК (данные на 2019 г) [26]. Данные находятся в свободном доступе, их можно использовать, в том числе, для поиска оптимальных структур адсорбентов метана. Важной задачей является точная классификация металлоорганических структур и идентификация их как МОК. Начиная с 2016 г., Кембриджский центр структурных данных классифицирует такие структуры как МОК, используя семь различных критериев химической связи (вследствие чего из подмножества МОК было удалено порядка 150 тыс. структур) [27]. Авторы [26] сообщают о разработке алгоритмов для разделения всеобъемлющего семейства МОК на ряд подгрупп в соответствии с некоторыми из их ключевых химических и физических характеристик: металл или кластер металла, сетка и размерность пор, химия поверхности (то есть, функциональные группы) и хиральность. Представленный подход позволяет исследователям просматривать и эффективно искать целевые семейства металлоорганических, а также других пористых полимерных каркасов на основе наиболее известных вторичных строительных единиц.

В обзорной работе [27] приводится подробное описание ряда существующих баз данных и исследуется, как молекулярные модели и моделирование адсорбции газа в МОК влияют на открытие эффективных МОК для хранения метана и других приложений, а также на направление исследовательских усилий на рутинное вычисление обнаружения МОК для инженерных приложений на основе адсорбции. В работах [28, 29] С. Wilmer с сотрудниками разработали вычислительный подход для создания структурных моделей МОК из химической библиотеки строительных блоков, а затем провели отбор с целью установить перспективные материалы для хранения метана. Критерием служила величина абсолютного объемного поглощения метана при 35 бар и 298 К. На основании анализа множества

комбинаций строительных блоков было получено 137 953 гипотетических структур МОК, из которых 300 могли быть потенциальными кандидатами для хранения метана. Для одного из образцов МОК – NOTT-107 [30], являющегося метилированным аналогом каркаса PCN-14 ($\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})\cdot 2\text{DMFA}$, где adip – 5,5'-(9,10-антрацендиил)диизофталева кислота, DMFA – диметилформамид), расчеты были подтверждены экспериментально. Объемная емкость по метану для синтезированного NOTT-107 была лишь на 8% ниже, чем расчетная ($213 \text{ см}^3(\text{STD})/\text{см}^3$ при 298 К и 35 бар), что может быть связано с неполной активацией пор. Это подтверждается и разницей между измеренной и вычисленной величинами площади поверхности (1770 и $2207 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно). Исследование 122 835 гипотетических МОК с использованием метода моделирования Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля (GCMC) показало, что их максимально достижимая рабочая емкость между 65 и 5.8 бар и 298 К может составить $206 \text{ см}^3(\text{STD})/\text{см}^3$. Дальнейший расчет [31] показал, что предельную величину рабочей емкости можно несколько увеличить за счет включения координационно ненасыщенных сайтов в структуру МОК, но она все равно оказалась ниже заявленных требований DOE. Однако подчеркивается, что эти выводы относятся к так называемым жестким МОК, то есть к каркасам, которые не изменяют конформацию при адсорбции гостевых молекул. Следует отметить, что здесь и далее по умолчанию будут приведены значения абсолютной, или общей, адсорбции метана N_a , которую рассчитывают [29], исходя из значений избыточной адсорбции N_e , определяемой экспериментально, по формуле (1):

$$N_a = N_e + \rho_{\text{CH}_4} \cdot V_p, \quad (1)$$

где ρ_{CH_4} – плотность метана в свободном объеме при соответствующих значениях давления и температуры; V_p – общий удельный объем пор сорбента.

В развитие этих работ был предложен проект «Геном материалов», направленный на поиск высокоэффективных адсорбентов для хранения природного газа [32]. С использованием методов молекулярного моделирования было проведено сравнение 650 тыс. гипотетических высокопористых материалов, включая МОК, с точки зрения взаимосвязи между структурными характеристиками и рабочей

² <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/csd>.

емкостью по метану и выбраны наиболее перспективные с этой точки зрения соединения.

Молекулярное моделирование дает весьма точные прогнозы. Однако детальная характеристика и высокопроизводительный скрининг огромного количества МОК, которые могут быть потенциально синтезированы путем объединения различных структурных строительных блоков, выходят за рамки современных компьютерных возможностей. Поэтому в работе [8] был предложен альтернативный подход, основанный на архитектуре автоматизированного машинного обучения, согласно которому можно строить модели машинного обучения и статистического прогнозирования химических свойств МОК и весьма точно оценивать их прогностические характеристики³. Авторы демонстрируют возможности такого подхода на примере прогнозирования поглощения углекислого газа и метана при различных термодинамических условиях. Использование нейросетей для создания кристаллических нанопористых материалов также описано в работе [33].

Уникальные свойства МОК обусловили проведение многочисленных исследований с целью использования их в различных приложениях [34–40], в том числе, связанных с аккумулярованием водорода [41–43], адсорбционным удалением токсичных загрязнителей из водных растворов [17, 44, 45] и селективным выделением метана из газовых смесей [46–48].

Применение металлоорганических каркасных материалов для хранения метана является многообещающим, поскольку МОК имеют большую удельную поверхность и пористость, обладают возможностью настройки формы и размера пор (как микро-, так и мезопор) в процессе синтеза, а также возможностью постсинтетической модификации, функционализации и получения композитных материалов на их основе. Открытая система пор МОК может способствовать эффективному массопереносу [12]. Кроме того, на основе МОК возможно создание иерархической системы пор, в которой микропоры и мезопоры могут сосуществовать в одном материале. По величине сорбционной емкости многие МОК сравнимы с лучшими образ-

цами активированных углей и даже превосходят их [13, 49]. Возможность использования МОК в качестве сорбентов для хранения метана впервые была продемонстрирована в 1997–2002-х гг. [50–52]. С этого времени, и особенно в последнее десятилетие, появилось множество как оригинальных, так и обзорных работ по исследованию МОК в качестве потенциальных адсорбентов метана [5–7, 53–59]. Эти работы затрагивают различные аспекты, касающиеся синтеза, оптимизации МОК, изучения их свойств и механизма адсорбции.

Пути повышения адсорбционной емкости МОК

В зависимости от состава и структуры, некоторые металлоорганические каркасы обладают высокой гравиметрической, но при этом небольшой объемной емкостью по метану. В свою очередь, существуют МОК, демонстрирующие высокие показатели объемного поглощения, но небольшую гравиметрическую емкость. Следовательно, остается большой проблемой получить МОК с высокими значениями и гравиметрической, и объемной емкости по метану.

Пути к решению этих задач лежат в увеличении удельной поверхности, модификации пористой структуры с целью получения пор с размерами, подходящими для адсорбции молекул CH_4 , в создании сайтов связывания молекул CH_4 с МОК и настройке их оптимальных энергетических характеристик, а также в повышении плотности каркасных материалов.

Один из путей увеличения гравиметрической емкости – увеличение удельной поверхности и пористости МОК. Ранее было показано [60], что гравиметрическая емкость МОК, так же как и для активированных углей, линейно связана с величиной удельной поверхности материала.

Авторы [61] синтезировали и исследовали серию каркасных материалов (NOTT-100, NOTT-101, NOTT-102, NOTT-103 и NOTT-109) на основе двухъядерного комплекса тетракарбоксилата меди $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$. (Следует отметить, что такого рода линкеры, имеющие структуру гребного колеса, часто используются при создании МОК из-за относительной легкости сборки материалов и их совместимости с широким спектром функциональных групп лигандов [62]). Каркасы имели

³ <https://app.jadbio.com/share/86477fd7-d467-464d-ac41-fcbb0475444b>.

аналогичные структуру и топологию, значения площадей их поверхности последовательно увеличивались от 1661 до 3342 м²/г. Было получено эмпирическое уравнение (2), связывающее N_e – избыточное поглощение метана при комнатной температуре и 35 бар (в см³ (СТД)/г) и V_p – объем пор (в см³/г) для разных образцов МОК:

$$N_e = -126.693V_p^2 + 381.616V_p - 12.571. \quad (2)$$

В работе [63] было высказано предположение, что для достижения критериев DOE гипотетический МОК должен иметь удельную площадь поверхности 7500 м²/г и объем пор 3.2 см³/г (при 35/65 бар и 298 К). В свою очередь, авторы [64] предположили, что уровень DOE труднодостижим, поэтому значительно улучшить как объемное, так и гравиметрическое поглощение может небольшое снижение температуры хранения. При температуре 270 К величина удельной площади поверхности, позволяющая достигнуть показателя DOE, должна быть существенно меньшей – до 4900 м²/г. Действительно, исследованные в данной работе два металлоорганических каркаса – NU-111 на основе бикарбоксилата меди и MOF-177 на основе трибензоата цинка (с объемом пор 2.09 и 1.89 см³/г, соответственно) при понижении температуры до 270 К при 65 бар продемонстрировали не только очень большую гравиметрическую емкость (0.50 и 0.43 г/г), но также одно из самых высоких значений рабочей емкости, зарегистрированных при этих условиях – 239 и 230 см³(СТД)/см³.

Однако в реальности связь гравиметрической емкости с удельной поверхностью оказалась не столь однозначна. На основании теоретического скрининга гипотетических МОК, было показано, что гравиметрическая емкость по метану увеличивается с ростом удельной площади поверхности только до значений 2500–3000 м²/г [28]. Дальнейшее увеличение удельной площади поверхности не приводит к увеличению количества адсорбированного метана. Этот вывод был подтвержден также авторами [49] при сравнении характеристик известных реальных МОК. По-видимому, при дальнейшем росте площади поверхности увеличивается размер пор и ухудшается взаимодействие молекул метана с поверхностными атомами. Кроме того, величина удельной поверхности прямо пропорциональна объему микропор. В свою очередь,

чем выше объем микропор, тем меньше плотность материала. Превышение «предельного» значения удельной поверхности ведет к увеличению объема микропор и может существенно ухудшить объемную емкость хранения метана, так как уменьшаются плотность МОК.

Чтобы материал имел высокую объемную емкость по метану, он должен содержать большое количество адсорбционных центров на единицу объема материала. Если центры адсорбции расположены на поверхности материала (на стенке поры), их плотность будет пропорциональна объемной площади поверхности. Однако, вследствие взаимодействия молекул адсорбата между собой, в более крупных порах молекулы CH₄ могут находиться в отдалении от их стенок [8]. В этом случае плотность центров адсорбции связана не с объемной площадью поверхности материала, а с долей пустот [31, 65].

На основании масштабных расчетов характеристик гипотетических МОК был сделан вывод, что потенциальные адсорбенты МОК для хранения метана должны обладать следующими основными характеристиками [28]:

- удельная площадь поверхности должна лежать в диапазоне 2500–3000 м²/г;
- оптимальный диаметр пор должен составлять около 4 или 8 Å, что соответствует размещению 1 или 2 молекул метана;
- оптимальная изостерическая теплота адсорбции CH₄ должна быть 12–15 кДж/моль.

Теплота адсорбции определяется энергией связи между адсорбированными молекулами метана и адсорбентом, а также энергией взаимодействия адсорбат–адсорбат и зависит от природы и строения центров адсорбции и среднего размера микропор [7]. Для выполнения этого условия важно, чтобы при небольшом давлении (5 бар) энтальпия адсорбции была достаточно низкой для обеспечения наиболее полной десорбции, так как адсорбционная способность материала при низком давлении коррелирует, в первую очередь, с энтальпией адсорбции, а не с пористостью сорбирующих материалов [66]. Более высокие значения изостерической теплоты адсорбции будут способствовать удерживанию метана в порах при низком давлении, что приводит к снижению рабочей емкости.

В последние годы было разработано множество стратегий повышения емкости адсорбентов на основе МОК для хранения метана, включающих физическую (изменение структуры) и химическую модификацию и функционализацию МОК, а также их сочетание [6, 22, 67].

Одним из путей повышения сорбционной способности МОК является введение открытых координационно ненасыщенных металл-центрированных сайтов. Так, серия ММОФ-74 в качестве лиганда использует 2,5-диоксидо-14-бензолдикарбоксилат. Эти МОК имеют аналогичные сотам сетевые структуры, содержащие большие микропоры диаметром 11–12 Å и высокую плотность открытых металлических сайтов. Было показано, что иммобилизация высокой плотности на таких сайтах в МОК значительно увеличивает поглощение метана. Максимальная объемная емкость по метану для NiMOF-74 может достигать 230 и 251 см³(СТД)/см³ (35 и 65 бар и 298 К, соответственно) [63, 65].

Следует отметить, что большое количество МОК с относительно высоким поглощением метана при 4.5 бар (выше 0.04 г/г), независимо от площади поверхности, является медь-центрированными [68]. По-видимому, медь-содержащие центры (обычно Cu(II)) – сильные центры первичной адсорбции. При адсорбции молекулы метана сначала занимают открытые Cu-центрированные сайты и распределяются неравномерно в адсорбенте. С другой стороны, из-за более высокой энергии адсорбции Cu-центрированные МОК часто показывают более высокие значения избыточного поглощения CH₄ при низких давлениях, чем МОК с другими металлическими центрами (например, цинк-содержащий IRMOF-1), что может приводить к снижению рабочей емкости.

В работе [69] сообщается о сольвотермическом синтезе МОК на основе Cu(II) с карбоксилатным лигандом (Cu-BDC, где BDC – 1,4-бензолдикарбоновая кислота), который имеет адсорбционную емкость по метану 11.78 ммоль/г (при 20 бар и 298 К). Высокая сорбционная способность МОК обусловлена как наличием открытых металл-центрированных сайтов, так и соответствующим диаметром пор каркаса, благодаря которым усиливается взаимодействие между CH₄ и адсорбентом.

МОК, содержащие открытые металл-центрированные сайты, обычно имеют высокую изостериче-

скую энтальпию адсорбции (от 17 до 21 кДж/моль), что свидетельствует о значительно более сильном взаимодействии метан-адсорбент по сравнению с такого рода взаимодействиями в МОК без открытых металл-центрированных сайтов (обычно от 10 до 15 кДж/моль). Однако вследствие сильного взаимодействия с каркасом 25–40% метана может оставаться адсорбированным при 5 бар и 298 К. К тому же, такие сайты часто быстро насыщаются после приема гостевой молекулы и, таким образом, снижают сорбционную емкость по метану. Этот эффект особенно заметен в случае высокого давления, когда в процессе поглощения метана преобладают взаимодействия адсорбат-адсорбент [65].

Один из наиболее известных и перспективных медьсодержащих МОК – HKUST-1, состоящий из двухконтурных Cu₂(COO)₄ вторичных единиц по типу гребных колес, соединенных 1,3,5-бензолтрикарбоксилатными (BTC) линкерами [63]. Его трехмерная структура содержит три различных типа ячеек диаметром ~4, 10 и 11 Å, подходящих для хранения метана. Для достижения высоких значений параметров адсорбции очень важна оптимизация процедуры синтеза и активации МОК. После удаления аксиально координированных молекул воды ионы меди становятся координационно ненасыщенными, что способствует связыванию с молекулами газа. HKUST-1 показывает исключительно высокие значения объемной емкости – 227 и 267 см³(СТД)/см³ при 35 и 65 бар и 298 К, соответственно, что можно было бы объяснить наличием сильного связывания метана с металлическими сайтами. Вместе с тем, его рабочая емкость также высока – 190 см³(СТД)/см³ (при снижении давления в интервале 65–5 бар и 298 К). Благодаря таким высоким показателям, этот МОК рассматривается в большом количестве работ как эталонный. Кроме того, он производится для коммерческого использования (торговая марка Basolite C300).

В структуре HKUST-1 присутствуют как открытые металл-центрированные сайты, обеспечивающие сильное взаимодействие адсорбат-адсорбент, так и множественные узкие карманы связывания с малыми порами, в которых взаимодействие осуществляется за счет слабых дисперсионных сил. При исследовании поведения дейтерированного метана CD₄ на HKUST-1 методом нейтронной порошковой дифракции *in situ* было

показано, что адсорбция метана предпочтительно происходит в связывающих карманах внутри небольших октаэдрических полостей МОК, а не через прямые взаимодействия на открытых сайтах Cu(II) [70]. В результате, суммарная энергия связи при множественных взаимодействиях внутри пор (21.8 кДж/моль) оказывается выше, чем энергия связывания молекул метана на одном открытом центре Cu(II) (9.4 кДж/моль). Такой механизм, наряду с бимодальным распределением пор по размерам, может объяснить столь высокую производительность HKUST-1 по отношению к метану. Однако следует отметить, что значения объемного поглощения рассчитаны, исходя из идеальной плотности монокристаллов, хотя в действительности плотность упаковки МОК намного ниже.

Был синтезирован ряд (3,24)-связанных изоструктурных МОК на основе Cu(II) с различной функционализацией линкерного скелета [71]. Каркасы, названные MFM-112, MFM-115 и MFM-132 (MFM – Манчестерский каркасный материал, заменяющий более раннее название NOTT), включали центральное фенильное кольцо, азотный центр в ядре гексакарбоксилата и функционализированный антрацен. Изменение центральной части гексакарбоксилатных лигандов, в которой находятся три ковалентно связанных изофталатных звена, привело к образованию структур с различной функциональностью и геометрией пор. И MFM-112a, и MFM-115a (индекс «a» обозначает полностью активированный материал) демонстрируют высокую объемную емкость – 236 и 256 см³(СТД)/см³ при 80 бар и 298 К, соответственно. Кроме того, MFM-115a имеет очень высокую рабочую емкость по CH₄ – 208 см³(СТД)/см³ от 5 до 80 бар при комнатной температуре, что делает его одним из лучших металлоорганических каркасов для хранения метана. Исследования методом нейтронной порошковой дифракции *in situ* на сайтах связывания в MFM-132a и MFM-115a с дейтерированным метаном CD₄ показали, что первичный сайт связывания расположен в небольшом кармане, образованном структурным звеном [(Cu₂)₃(изофталат)₃] и тремя антраценовыми/фенильными кольцами. Открытые центры Cu(II) в этих каркасах являются сайтами вторичной или третичной адсорбции. Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что связывание с молекулами метана внутри тесной

полости может быть более сильным, чем на открытых металлических сайтах.

Блокирование открытых металл-центрированных сайтов может привести к увеличению рабочей емкости. Так, была предложена оригинальная многоуровневая стратегия мультифункционализации Zr-содержащего LIFM-28 [72]. В процессе пост-синтетической модификации два типа дополнительных «распорок» (слайсеров) (с разной длиной и переменными функциональными группами) точно вставляются в два вида полостей («карманов») исходного МОК. Исходный каркас LIFM-28 функционализировали разным количеством метильных групп. Каждая элементарная ячейка вновь образованных LIFM-82 и LIFM-83 содержит, соответственно, шесть и четыре метильные группы. Установленные распорки связывают открытые металл-центрированные сайты исходного LIFM-28 и затрудняют к ним доступ молекул метана. Это привело к увеличению рабочей емкости, так как меньше CH₄ адсорбировалось при низком давлении. В результате, LIFM-82 и LIFM-83 показывают очень высокие значения объемного поглощения – 271 и 265 см³(СТД)/см³ при 80 бар и 298 К, а также рабочей емкости – 218 и 213 см³(СТД)/см³ при 80–5 (при понижении давления от 80 до 5) бар и 298 К, соответственно. Следует отметить, что благодаря обратимой установке или удалению этих двух типов «распорок» обратимо меняется топология и поровая структура, следовательно, можно решать разные задачи с использованием одного и того же исходного МОК.

Пути повышения адсорбционной емкости МОК. Оптимизация структуры пор

Распространенные методы оптимизации пористой структуры МОК:

- увеличение плотности хранения метана;
- переплетение или взаимопроникновение двух каркасов друг в друга (катенация);
- синтез изоморфных и изоретикулярных структур с использованием удлиненных органических линкеров;
- создание структур различной топологии;
- создание дефектов поверхности;

– функционализация МОК различными группами (в том числе метильными и этильными группами, а также атомами N, F и др.).

На практике часто применяется сочетание этих методов.

Было показано [73], что важной стратегией **увеличения плотности хранения метана** является оптимизация размера пор, в том числе создание пор с размерами, кратными кинетическому диаметру молекулы метана (3.8 Å) [74], чтобы свести к минимуму неиспользуемое «мертвое» пространство внутри пор. При этом диаметр поры должен соответствовать нахождению одной или двух молекул CH₄, так как больший размер пор приводит к ослаблению взаимодействия «гость–хозяин» и уменьшению количества молекул метана, взаимодействующих с поверхностью пор, что снижает эффективность адсорбции.

Авторы [75] синтезировали металлоорганический каркасный материал МАФ-38 (Zn₃(пуpz)₃(btс) (где Нпуpz-4 – (1Н-пиразол-4-ил)пиридин)), который не содержит открытых металл-центрированных связывающих сайтов. МАФ-38 имеет два типа ячеек с малыми порами с внутренним свободным диаметром приблизительно 6.2 и 8.6 Å, которые образуют трехмерную иерархическую систему взаимопроникающих пор (общий объем пор – 0.808 см³/г, удельная площадь поверхности – 2022 м²/г). Этот каркас демонстрирует высокие значения гравиметрической и объемной емкости – 24.7 мас. % и 263 см³(СТД)/см³ (65 бар и 298 К), а также рабочей емкости по метану – 17.6 мас. % и 187 см³(СТД)/см³ (65–5 бар и 298 К), соответственно. Такие высокие показатели, по-видимому, достигаются за счет пор оптимального размера и структуры сайтов связывания с органическим лигандом, а также связей адсорбат–адсорбат. Расчеты, проведенные рядом методов, показали, что данная структура позволяет существенно увеличить плотность упаковки молекул метана в порах. Это приводит к эффективному использованию порового пространства и очень высокой энтальпии адсорбции (более 21 кДж/моль), которая может изменяться в зависимости от покрытия поверхности молекулами метана.

Была предпринята попытка улучшить сорбционные свойства МОК на основе Zn и бен-

зол-1,3,5-три-β-акрилата (ВТАС) путем создания достаточного для адсорбции метана места вокруг вторичной структурной единицы Zn₄O(CO₂)₆ с минимальным мертвым пространством, что должно было привести к увеличению объемной емкости хранения [66]. С этой целью были синтезированы и исследованы пять МОК:

– MOF-950 и MOF-905 с дополнительными линкерами Zn₄O(ВТАС)₂ и Zn₄O(BDC)(ВТАС)_{4/3}, соответственно;

– функционализированные MOF-905: MOF-905-Me₂, MOF-905-Naph и MOF-905-NO₂, (Me – метил, Naph – нафталиндикарбоксилат).

Использование более коротких органических линкеров минимизирует мертвое пространство, не затрагивая места для адсорбированных молекул метана. Один каркас из этой серии (MOF-905 с бензолдикарбоновой кислотой) показал очень высокое гравиметрическое поглощение 310 см³/г и высокую рабочую емкость 203 см³(СТД)/см³ (80–5 бар и 298 К). Авторы связывают такой результат с оптимизацией размера пор при введении дополнительного линкера путем уменьшения более крупных (до 18 Å) и увеличения меньших (до 6 Å) пор по сравнению с исходным MOF-205. Кроме того, из-за относительно невысокой энтальпии сорбции количество метана, остающегося адсорбированным при 5 бар, невелико (25 см³(СТД)/см³), что объясняет высокие значения рабочей емкости MOF-905.

Функционализированные MOF-905 демонстрировали менее выдающиеся результаты, вероятно, из-за того, что введенные метильные и другие функциональные группы могут блокировать доступ метана к месту первичной адсорбции, а не усиливать взаимодействие адсорбат–адсорбент.

Для увеличения плотности хранения авторы [76] с использованием метода большого канонического моделирования Монте-Карло разработали два гипотетических МОК на основе NU-109, содержащего кластеры CuO типа гребного колеса. Было показано, что использование громоздких линкеров, модифицированных триптиценом, позволяет получить более плотную структуру каркаса, что может привести к увеличению поглощения метана при относительно низком давлении и достижению более высокого объемного поглощения. Расчетные значения гравиметрической и объ-

емной емкости составили 48.05 и 42.95 мас. % и 213.53 и 240.67 см³(СТД)/см³ против 55.23 мас. % и 173.03 см³(СТД)/см³ для исходного МОК (65 бар и 298 К), соответственно.

Модифицировать структуру пор материала можно за счет **переплетения или взаимопроникновения двух каркасов друг в друга (катенации)**. Такие МОК состоят из взаимосвязанных каркасов, образующих дополнительные поры различных размеров, причем их размер меньше, чем в несвязанных аналогах. Помимо увеличения микропористости, катенация приводит к появлению дополнительных сайтов адсорбции за счет образования цепочки каркасов. Это приводит к более прочному взаимодействию адсорбат–адсорбент, что, в свою очередь, повышает адсорбционную способность металлоорганического каркаса [67, 77].

Авторы обзора [13], рассматривая механизмы адсорбции метана на каркасных материалах, среди МОК, представляющих особый интерес, выделяют соединения типа M₂(L)₂(dabco) (где M – металл, L – лиганд, dabco – 1,4-дiazобисцикло[2,2,2]октан), в которых лиганд выступает в качестве «подпорки» и формирует особую пористую структуру [78]. Соединения состоят из двухцентровых гребных колес, связанных четырьмя дикарбоксилатными лигандами в двумерные слои с квадратной сеткой. Осевые участки гребных колес заняты атомами азота нейтральных dabco-лигандов, соединяющих плоские слои в трехмерную структуру с кубической сетчатой топологией. Использование короткого лиганда dabco, имеющего форму «треноги», в качестве «подпорки» может эффективно предотвратить образование цепочек каркаса, в результате чего получаются непересекающиеся структуры с высокой пористостью. В свою очередь, при введении бидентатных столбчатых линкеров более длинных, чем dabco, могут образовываться множественные взаимопроникающие каркасы. Таким образом можно проводить настройку оптимальных параметров путем введения бидентатных лигандов с последовательным изменением их длины. Это позволяет образовывать целый ряд изоретикулярных взаимопроникающих структур с различными размерами пор. Наибольшая величина поглощения CH₄ в ряду таких соединений составила 213 см³/г при 35 бар и 298 К при использовании Cu₂(sdc)₂(dabco), где sdc – остаток стиролдикарбоновой кислоты.

Еще одним подходом к настройке оптимального порового пространства является создание **изоморфных и изоретикулярных структур**. M. Zhang с соавторами (группа J. Bai из Нанкинского университета) [79] в 2017 г. сообщили о точной настройке порового пространства и химического состава в семействе изоморфных МОК на основе PCN-14. Этот МОК имеет очень высокую общую и рабочую объемную емкость. Высокое поглощение метана PCN-14 связано с его подходящими по размерам порами, доступными медь-центрированными сайтами и высокой площадью поверхности по БЭТ. С целью повышения рабочей емкости по метану был получен ряд МОК с последовательным увеличением количества лигандов: [Cu₂(L₂)(H₂O)₂]_n (NJU-Bai-41), [Cu₂(L₃)(H₂O)₂]_n (NJUBai-42) и [Cu₂(L₄)(ДМФА)₂]_n (NJU-Bai-43). Каркасы имеют оптимальный размер пор и развитую площадь поверхности. Оказалось, что изменения в структуре и химическом составе оказывают влияние на объемные значения поглощения и рабочей емкости по метану. Благодаря точной настройке структурных параметров удалось снизить поглощение CH₄ при низком давлении и увеличить поглощение при высоком давлении. В результате, рабочая емкость NJU-Bai-43 достигла 198 см³(СТД)/см³ при 65–5 бар и 298 К, что является одним из самых высоких для МОК в этих условиях и превосходит соответствующее значение для исходного PCN-14. NJU-Bai-43 также демонстрирует высокую гравиметрическую рабочую емкость – 0.221 г/г. Сравнительные характеристики этих адсорбентов представлены в табл. 1 [79].

F. Moreau, D. Kolokolov с соавторами сконструировали серию изоретикулярных октакарбоксилатных МОК (от MFM-180 до MFM-185) с различной длиной линкеров [80]. Удлинение линкера в этой серии позволяет избирательно расширять поры только в одном измерении, при этом площади поверхности систематически увеличиваются от 2610 до 4730 м²/г. Исследования адсорбции CH₄ показали, что увеличение длины линкера не приводит к снижению рабочей емкости из-за поглощения при низком давлении, при этом значения гравиметрического и объемного поглощения при более высоком давлении увеличиваются. Активированный MFM-185a обеспечил высокую рабочую емкость

Таблица 1. Сравнительные характеристики изоморфных МОК на основе PCN-14 [79]

№	Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Гравиметрическая емкость при 35 (65) бар и 298 К, г/г	Объемная емкость при 35 (65) бар и 298 К, см ³ (СТД)/см ³	Рабочая емкость при 65–5 бар и 298 К, см ³ (СТД)/см ³	Q_{st} , кДж/моль
1	PCN-14	2170	0.85	0.163 (0.193)	195 (230)	157	18.70
2	NJU-Bai-41	2370	0.92	0.196 (0.236)	245 (204)	172	17.77
3	NJUBai-42	2830	1.07	0.209 (0.254)	247 (203)	193	14.49
4	NJU-Bai-43	3090	1.22	0.225 (0.283)	254 (202)	198	14.45

по метану – как гравиметрическую, так и объемную: 0.24 г/г и 163 см³(СТД)/см³ (65–5 бар, 298 К). Такие свойства MFM-185a можно объяснить избирательным удлинением трубчатых ячеек с фиксированным диаметром, что не только способствует увеличению объема пор, но также гарантирует эффективную упаковку молекул CH₄ в порах МОК.

В целом, многосвязные (multi-connected), в том числе поликарбоксилатные, линкеры имеют большой потенциал применения в адсорбции, так как многосвязность линкера влияет на такие свойства МОК, как топология, пористость, стабильность и функциональность. Поликарбоксилатные лиганды используются для создания металл-мультикарбоксилатных каркасов, которые можно направленно модифицировать, меняя окружение пор. Высокая степень сшивки может повысить стабильность и возможности настройки каркасов. Исследованиям МОК на основе мультикарбоксилатных линкеров посвящен обзор [9].

В работе [38] был исследован высокомикropористый Al-soc-MOF-1 с объемом пор более 2 см³/г и площадью поверхности 6000 м²/г (по Ленгмюру) на основе квадратно-восьмигранной топологии (square-octahedron topology, soc). Дизайн на основе такой топологии включает полости и каналы, микropористость которых можно точно регулировать путем настройки квадратного строительного блока – тетракарбоксилатного лиганда. Был получен ряд изоретикулярных структур МОК на основе кластеров алюминия с четырехугольными лигандами. Сочетание экспериментальных исследований с моделированием методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля показало, что исходный Al-soc-MOF-1, в отличие от различ-

ных гипотетических изоретикулярных структур типа Al-soc-MOF на основе сжатых, удлиненных и функционализированных лигандов, имеет лучшее соотношение между объемным и гравиметрическим поглощением и работает в широком диапазоне давлений и температур. Этот МОК считают эталонным, так как он демонстрирует одно из самых высоких значений гравиметрической емкости адсорбции CH₄ по сравнению с другими микropористыми металлоорганическими каркасами (361 см³(СТД)/г (0.258 г/г) при 35 бар и 298 К), а также значительную рабочую емкость – 201 см³(СТД)/см³ при снижении давления от 80 до 5 бар и 298 К. Показатели существенно возрастают при понижении температуры и при 258 К достигают целей DOE (264 см³(СТД)/см³).

I. Spanopoulos с сотрудниками [81] с целью увеличения гравиметрической емкости получили серию изоретикулярных tbo-MOF на основе HKUST-1, имеющего tbo-топологию (топология tbo – «скрученный борацит», twisted boracite, представляет собой ряд треугольных и квадратных строительных блоков, соединенных в регулярный каркас). Для этого был специально разработан и синтезирован жесткий карбоксилатный высокоароматический восьмигранный линкер (1,2,4,5-тетрацис-[4-(3',5'-дикарбокси-1,1'-бифенил)]-3,6-диметилбензол) tbo-топологии, имеющий структуру гребного колеса с карбоксилатными лигандами. Предполагалось, что использование расширенного органического лиганда позволит усовершенствовать исходный МОК и получить каркасный материал с определенным размером и объемом пор. Действительно, введение такого линкера в структуру исходного HKUST-1 привело

к существенному увеличению удельной площади поверхности (как гравиметрической, так и объемной) и объема пор. Кроме того, взаимодействие адсорбент-адсорбат было дополнительно усилено за счет функционализации ароматических колец метильными группами. Были получены МОК с Co(II), Cu(II) и Zn(II). Из них Cu-tbo-MOF-5 показал высокую структурную стабильность, его площадь поверхности составила 3971 м²/г и 2363 м²/см³ против 1850 м²/г и 1607.5 м²/см³ у исходного HKUST-1. Как и ожидалось, Cu-tbo-MOF-5 продемонстрировал высокие значения гравиметрической и объемной емкости, которые составили 372 см³(СТД)/г (0.265 г/г) и 221 см³(СТД)/см³ (при 85 бар и 298 К), соответственно. Гравиметрическая и объемная рабочие емкости достигают 294 см³(СТД)/г (0.217 г/г) и 175 см³(СТД)/см³ (при 80–5 бар и 298 К). Кроме того, Cu-tbo-MOF-5, в отличие от HKUST-1, обладает более высокой сорбционной и рабочей емкостью при повышенном давлении (80 бар), а также при понижении температуры, что делает его перспективным адсорбентом для использования в системах АПП.

Представляют интерес и так называемые IRMOF – изоретикулярные каркасные материалы на основе вторичных структурных единиц Zn₄O(COO)₆ и дикарбоксилатных лигандов. Среди них IRMOF-6, обладающий большой площадью поверхности по Лэнгмюру (2630 м²/г), демонстрирует наибольшее поглощение метана – 177 см³(СТД)/см³ (или 240 см³(СТД)/г) при 36.5 бар и 298 К [13].

Изменению геометрии мезопор посвящена работа [82]. Был синтезирован и исследован в широком интервале давлений (5–200 бар, 298 К) ряд мезопористых каркасов на основе Zn₄O(COO)₆ и полужестких трикарбоксилатных (более длинных) линкеров в сочетании с более короткими дикарбоксилатными. В результате такого систематического проектирования геометрии пор получены мезопористые МОК (названные ST-1–ST-4) различной топологии, обладающие высокой удельной поверхностью (до 5660 м²/г), большим объемом пор (до 2.67 см³/г) и узким распределением мезопор (размером до 4 нм). Металлоорганический каркас ST-2 показал довольно высокую рабочую емкость по метану 187 см³(СТД)/см³ при 80–5 бар и 289 см³(СТД)/см³ (0.567 г/г) при 200–5 бар и 298 К. Это может быть связано с большим количеством мезопор, способствующих более пол-

ной десорбции метана при низком давлении, и с относительно низкой изостерической теплотой адсорбции.

Авторы [83] задались целью создать металлоорганические каркасы, обладающие одновременно высокими гравиметрическими и объемными показателями адсорбции метана. За основу был взят МОК Al-NU-1500 [84]. Этот МОК содержит трехъядерные кластеры с 3-оксоцентрированным алюминием с триптиценовыми линкерами имеющих форму жесткой «треноги». Его удельная площадь поверхности составила 3560 м²/г, общий объем пор – 1.46 см³/г. Следует отметить, что для характеристики МОК авторы используют понятие объемной удельной площади поверхности на основе кристаллографической плотности структуры. Ее величина для данного МОК составила 1770 м²/см³. При давлении 100 бар NU-1500-Al адсорбировал 0.34 г/г (237 см³(СТД)/см³) и ~0.39 г/г (273 см³(СТД)/см³) CH₄ при 296 и 270 К, соответственно. При этом рабочая емкость достигала 0.29 г/г (202 см³(СТД)/см³) и 0.32 г/г (224 см³(СТД)/см³) при понижении давления от 100 до 5 бар и температурах 296 и 270 К.

На основе структуры Al-NU-1500 и ряда других МОК была создана разнообразная (58 топологий) база данных 2800 МОК, включая 50 МОК, изоретикулярных NU-1500 [83]. Для них рассчитывались значения как гравиметрических, так и объемных удельных площадей поверхности с целью определения компромиссных соотношений между этими величинами. В ходе моделирования было предложено оптимизировать структуру триптиценового лиганда NU-1500, удлив его за счет добавления одного фенильного кольца. В результате были синтезированы каркасы NU-1501-Al и NU-1501-Fe, содержащие модифицированный лиганд. Оба материала имеют рекордные значения удельной поверхности 7310 и 7140 м²/г и значительный объем пор – 2.91 и 2.93 см³/г. Следует отметить что объемные площади поверхности NU-1501-Al и NU-1501-Fe достигли 2060 и 2130 м²/см³ (по данным кристаллографической плотности), что является самыми высокими значениями из всех материалов с гравиметрическими площадями выше, чем 5000 м²/г. NU-1501-Al имеет бимодальное распределение пор в диапазоне от 1.5 до 2.5 нм с максимумами при ~1.7 и 2.2 нм. Этот МОК обеспе-

чивает рекордные значения гравиметрической емкости, объемной емкости адсорбции метана, а также рабочей емкости. Так, поглощение метана при 80 бар, 296 и 270 К составило 0.48 и 0.60 г/г. Рабочая емкость при 80–5 бар составила 0.44 г/г ($174 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 296 К и 0.54 г/г ($214 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 270 К. Рабочая емкость NU-1501-Al (как гравиметрическая, так и объемная) в диапазоне давлений 100–6 бар при комнатной температуре превосходит значения DOE. Значения адсорбционной и рабочей емкости для NU-1501-Fe были сравнимы со значениями для NU-1501-Al. Таким образом, изоретикулярное расширение от NU-1500 до NU-1501 существенно увеличило гравиметрическую емкость по метану без ущерба для объемных характеристик. Эти материалы можно рассматривать как новый класс перспективных адсорбентов МОК для хранения и доставки метана.

Функционализация МОК как путь к улучшению сорбционных свойств

Еще одним эффективным подходом к изменению структуры МОК является инкапсуляция функциональных групп на поверхности пор и создание дефектов в лигандах. Такая стратегия не всегда приводит к желаемым результатам: введение функциональных групп часто приводит к уменьшению удельной поверхности и адсорбционной емкости, поскольку функциональные группы могут уменьшать поровое пространство или блокировать доступ к порам, что отрицательно влияет на адсорбционную способность полученных материалов [85].

Тем не менее, во многих случаях эта стратегия оправдывает себя. Так, сообщается о получении МОК на основе железа, обозначаемом как Fe-pbpta (где H_4pbpta – 4,4',4'',4'''-(1,4-фениленбис(пиридин-4,2,6-триил)-тетрабензойная кислота)) [86]. Этот МОК обладает очень высокой площадью поверхности – $4937 \text{ м}^2/\text{г}$ и большим объемом пор – $2.15 \text{ см}^3/\text{г}$. Fe-pbpta демонстрирует одно из самых высоких на сегодняшний день значений гравиметрического поглощения – $369 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (35 бар и 298 К) и высокую рабочую емкость – $192 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар и 298 К). При 52 бар и 273 К гравиметрическая емкость адсорбции и рабочая емкость могут достигнуть значений, установленных требования-

ми DOE. Такие высокие показатели, по-видимому, объясняются подходящим размером пор (средний диаметр 18 \AA), а также присутствием атомов азота в пиридиновом кольце, действующим как основание Льюиса. Следует отметить, что Fe-pbpta обладает высокой термической и водной стабильностью, что делает его перспективным кандидатом для использования в реальных системах адсорбционного хранения газа.

L. Li с сотрудниками [87] синтезировали $\text{UiO}(\text{bpdc}) (\text{Zr}_6(\mu^3\text{-O})_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_{12})$, в котором би-пиридилные (bpdc) фрагменты были включены в каркас исходного цирконийсодержащего UiO-67 как свободные основные центры Льюиса. Площадь поверхности этого МОК составила $2646 \text{ м}^2/\text{г}$, что превосходит величину $1877 \text{ м}^2/\text{г}$ для UiO-67. При этом гетероциклические лиганды не привели к уменьшению исходного порового пространства UiO-67. Высокая плотность основных сайтов на поверхности пор UiO (bpdc) способствовала повышению сорбционной емкости, в том числе по отношению к метану. При 293 К и 20 бар адсорбированное количество CH_4 составило 12.2 мас. % ($7.63 \text{ ммоль}/\text{г}$).

Новые металлоорганические каркасы UTSA-88 и NOTT-108 были получены функционализацией ранее изученного NOTT-101 [61] путем присоединения к его линкеру трифторметильных групп (UTSA-88) или атомов фтора (NOTT-108) [88, 89]. NOTT-101 представляет собой каркас на основе $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ по типу биядерного гребного колеса с карбоксилатными лигандами. Функционализация позволила как уменьшить размер пор (до $\sim 3.5 \text{ \AA}$), так и разместить полярные группы в порах для улучшения адсорбции метана. Как и ожидалось, полностью активированный UTSA-88a имел гораздо меньшую площадь поверхности ($1771 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор ($0.685 \text{ см}^3/\text{г}$), чем у NOTT-101a из-за наличия иммобилизованных групп $-\text{CF}_3$. Однако при этом UTSA-88a продемонстрировал значительно более высокую объемную ($248 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) и рабочую емкость по метану ($185 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при комнатной температуре и давлении 65 бар по сравнению с NOTT-101a. По величине гравиметрической емкости UTSA-88a ($0.206 \text{ г}/\text{г}$) сопоставим с PCN-14 ($0.197\text{--}0.204 \text{ г}/\text{г}$) и HKUST-1 ($0.216 \text{ г}/\text{г}$). NOTT-108a также обладал высокой объемной емкостью адсорбции – $247 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ и рабочей

емкостью – $186 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65–5 бар и 298 К. Такие повышенные значения, демонстрируемые UTSA-88 и NOTT-108 по сравнению с исходным NOTT-101, можно объяснить улучшением сайтов вторичной адсорбции, поскольку центры первичной адсорбции в этих МОК и в исходном NOTT-101 остаются без изменения.

Для исследования влияния атомов азота на сорбционные свойства был синтезирован МОК под названием UTSA-110a с добавлением второго функционального пиримидинового кольца в исходный линкер каркаса UTSA-76 [90]. Предполагалось, что атомы азота будут служить дополнительными функциональными сайтами и усиливать взаимодействие с молекулами CH_4 , обеспечивая дополнительное связывание с ними. Действительно, UTSA-110a обладал большей удельной поверхностью (3241 против $2820 \text{ м}^2/\text{г}$ у UTSA-76), а также продемонстрировал высокие значения гравиметрической и объемной емкости адсорбции метана при 65 бар и 298 К – $402 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $241 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, соответственно. UTSA-110a также показал более высокие значения рабочей емкости ($317 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $190 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$), чем у двух эталонных соединений – HKUST-1 ($207 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $183 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) и UTSA-76a ($267 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $187 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$).

Авторы [91] проводят обзор МОК, функционализированных амидными группами, выделяя их в отдельный подкласс (так называемые AFMOF). На основе ряда переходных металлов были синтезированы AFMOF двух типов – как с гибкой, так и с жесткой структурой. В гибких МОК амидные группы изначально были вставлены между карбоксиметильными группами и фенильными кольцами в органические линкеры, что увеличивает гибкость и приводит к созданию надмолекулярных координационных полимеров за счет образования водородных связей. В жестких МОК амидные группы использовались для связывания фенильных колец между собой. Один из этих МОК (NJU-Bai9) представляет собой мезопористую взаимопроникающую трехсвязную структуру. Его удельная поверхность составляет $4258 \text{ м}^2/\text{г}$, гравиметрическая емкость – 0.21 и $0.40 \text{ г}/\text{г}$ при 70 бар и 298 и 273 К, соответственно, что составляет около 80% от целевого значения DOE и превосходит показатели для PCN-14 и UTSA-20.

Сообщается о создании металлоорганического каркаса на основе Zr-ZJU-800 [92]. Новый МОК является функционализированным производным хорошо изученного каркаса UiO-66 ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{COO})_{12}$) [93]. Для создания ZJU-800 был использован фторсодержащий органический лиганд H_2FBDA ((2E,2'E)-3,3'-(2-фтор-1,4-фенилен)диакриловая кислота). Полученный ZJU-800a имел удельную площадь поверхности $1941 \text{ м}^2/\text{г}$ и общий объем пор $0.89 \text{ см}^3/\text{г}$, что гораздо выше, чем у UiO-66. Это связано с тем, что лиганд у ZJU-800a имеет удлиненный скелет, благодаря которому размер полостей увеличен до 8.2 и 12.6 \AA , что приводит к возрастанию пористости и более полному использованию порового пространства. Атомы фтора в лигандах из-за более сильного электростатического взаимодействия с молекулами CH_4 поляризуют их и способствуют улучшению адсорбционной способности ZJU-800. По сравнению с исходным каркасом, активированный ZJU-800a увеличил гравиметрическую емкость адсорбции метана, составившую $10.0 \text{ ммоль}/\text{г}$ при 65 бар и 298 К, а также рабочую емкость – $7.89 \text{ ммоль}/\text{г}$ (65–5 бар). Следует отметить, что, как и большинство циркониевых МОК, ZJU-800 обладает хорошей химической и термостабильностью и устойчивостью к влаге. Авторы отмечают, что полученные результаты должны способствовать дальнейшим исследованиям и созданию новых МОК для аккумуляции метана путем функционализации линкера, приводящей к усилению взаимодействия с молекулами CH_4 .

Был синтезирован металлоорганический каркас FJU-101 на основе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с тетракарбоксилатными лигандами, содержащий структурный фрагмент нафталиндиимида [94]. Поглощение метана FJU-101a составило 212 (или 181) $\text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65 (или 35) бар и 298 К, что превышает поглощение CH_4 металлоорганическим каркасом аналогичного типа без функционализации. Это может быть связано с полярными карбонильными центрами, которые способны создавать сильные электростатические взаимодействия с молекулами CH_4 .

На основании компьютерного моделирования был предложен новый вид металлоорганического каркаса на основе Zn-содержащего IRMOF-10, в котором в качестве линкера использовался борсодержащий гетерофуллерен $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ [95]. При этом происходит расширение решетки исходного МОК

и некоторое увеличение сорбционной емкости по CH_4 . Однако, в целом, метан недостаточно хорошо адсорбируется на фуллереновом линкере из-за слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между ними. Поэтому была исследована возможность легирования этого МОК литием, причем наличие атомов бора за счет более высокой (по сравнению с атомами углерода) энергии связи с Li способствовало стабилизации такой структуры. Расчет показал, что полученный $\text{C}_{48}\text{B}_{12}\text{-MOF-Li}$ должен адсорбировать существенно больше метана, чем исходный $\text{C}_{48}\text{B}_{12}\text{-MOF}$: величина объемного поглощения CH_4 при 40 бар составила $232 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 298 К и $340 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 233 К, что очень близко к целевому показателю DOE – $350 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$. Гравиметрическая емкость CH_4 при 40 бар превысила значение целевого показателя DOE 0.5 г/г и составила 0.54 и 0.79 г/г при 298 и 233 К, соответственно. По-видимому, положительный заряд на атомах Li вызывает сильный эффект поляризации молекул метана, и индуцированный диполь создает сильное сродство между атомами Li и молекулами газа, тем самым приводя к его значительной адсорбции. Как показали результаты расчетов, такие каркасы термодинамически устойчивы и, по мнению авторов, могут быть реализованы на практике.

Еще один способ развития пористости – создание дефектов в структуре МОК. Было показано, что каркас UiO-66 можно функционализировать путем его обработки уксусной кислотой (AcOH) [96]. При этом образуются дефекты, приводящие к удалению фрагментов линкера. Путем изменения концентрации модулятора – уксусной кислоты и времени синтеза линкерные вакансии можно систематически настраивать, что приводит к значительному увеличению пористости. Были получены образцы с объемом пор от 0.44 до $1.0 \text{ см}^3/\text{г}$ и площадью поверхности от 1000 до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$.

На основании этой информации авторы [97] предложили оригинальную стратегию сборки HKUST-1 с добавлением уксусной кислоты в процессе синтеза. Это приводит к созданию мезопористых дефектов в микропористой металлоорганической структуре каркаса HKUST-1. В зависимости от концентрации уксусной кислоты, была получена серия каркасов с дефектами двух типов – образованных удалением BTC линкеров или удалением металлических кластеров. По сравнению

с исходным HKUST-1, некоторые из полученных МОК значительно увеличили площадь поверхности (с 1787 до $2396 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор (от 0.77 до $1.20 \text{ см}^3/\text{г}$). Они показали более высокое поглощение метана – 14.3 ммоль/г при 298 К и 65 бар и рабочую емкость – 10.5 ммоль/г (65–5 бар), что на 13 и 16% выше соответствующих показателей для исходного HKUST-1. На основе моделирования нескольких гипотетических структур авторы предлагают возможные сценарии образования дефектов в материалах HKUST-1, фрагментированных AcOH , и считают, что такая стратегия совместной сборки AcOH -фрагментированного линкера в перспективе может быть совместима с большим количеством МОК с карбоксилатными лигандами.

Еще один перспективный метод – контролируемое создание дефектов в процессе постсинтетической обработки МОК. Zh. Wang с сотрудниками [98] сообщают о выращивании ориентированных, однородных и практически бездефектных (менее 1%) тонких пленок толщиной примерно 80 нм из металлоорганического каркаса UHM-3 на твердой Ag подложке с использованием метода жидкофазной эпитаксии при комнатной температуре. UHM-3 был создан на основе узлов Cu(II) типа гребного колеса и линкера тетракарбоновой кислоты – 5,5'-(диметилсиландиил) диизофталата. МОК имеет плотноупакованные открытые Cu(II) -сайты, на которых может адсорбироваться метан и другие газы. С помощью постсинтетической термической обработки были созданы дефекты Cu(I) , причем их концентрацию можно было регулировать, изменяя условия термообработки.

Металлоорганические каркасы с гибкими линкерами

Большой интерес представляют работы по синтезу и исследованию металлоорганических каркасных материалов с участием гибких (адаптивных) линкеров, которые изменяют свою структуру в процессе адсорбции-десорбции [99–101].

Обычно полное заполнение пор в жестких МОК происходит при относительно низком давлении (например, до 10 бар), и повышение давления мало влияет на адсорбционную емкость после достижения насыщения [102]. Однако некоторые нанопористые кристаллические материалы обладают

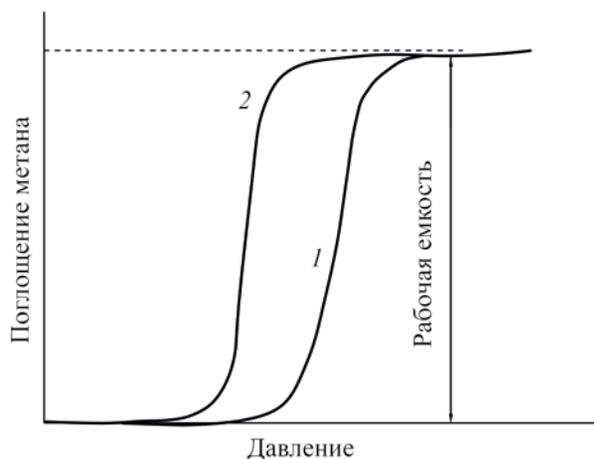


Рис. 1. Форма изотермы адсорбции-десорбции метана на гибком МОК: 1 – ветвь адсорбции; 2 – ветвь десорбции.

возможностью динамического изменения структуры, например, за счет вращения отдельных фрагментов. Эти группы могут претерпевать изменение конформации в ответ на адсорбцию гостевых молекул, что качественно влияет на адсорбционные свойства. Фактически, происходит регулировка размера (и объема) пор в процессе сорбции метана при изменении давления.

Следует отметить, что изотермы адсорбции для гибких МОК (рис. 1) отличаются по форме от классических изотерм I типа, характерных для микропористых тел [103].

Переходы из одного в другое состояние могут проявляться наличием одной или нескольких ступеней на изотерме. Можно выделить – МОК, у которых фазовый переход происходит плавно, МОК с резким переходом и др. [104].

Авторы [105] разработали статистическую механическую модель адсорбции газа в пористом кристалле, клетки которого имеют общий лиганд и могут принимать две различные конфигурации за счет его вращения. Гостевые молекулы стимулируют лиганды к изменению конфигурации. Предполагается, что каждый адсорбционный сайт связан с одной ячейкой МОК. Взаимодействие между сайтом адсорбции и молекулой адсорбата может быть обусловлено как ван-дер-ваальсовыми, так и электростатическими силами. Модель описывает S-образную форму изотермы адсорбции и тепловые эффекты, которые могут сглаживать колебания

температуры во время адсорбции и десорбции газа.

В работе [106] влияние механической деформации МОК на адсорбцию гостевых молекул было исследовано с помощью комбинации методов молекулярной динамики и большого канонического моделирования Монте-Карло. Было показано, что в напряженном каркасе IRMOF-1 происходит деформация сдвига-сжатия органических линкеров, приводящая к увеличению свободного объема вблизи адсорбционных центров в IRMOF-1. Это, в свою очередь, приводит к возможности размещения дополнительного числа молекул метана в порах и к росту гравиметрической емкости по CH_4 . Кроме того, резкое сжатие каркаса в направлении сдвига способствует уменьшению его объема, что приводит к увеличению объемного поглощения метана. Таким образом, создание металлоорганических каркасных материалов, в которых реализуется подобный механизм поглощения метана, имеет перспективы для их практического применения.

Гибкий адсорбент должен быть спроектирован так, чтобы расширяться для хранения большого количества метана (более $200 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 35–65 бар и сжиматься для вытеснения почти всего адсорбированного CH_4 при давлении около 5.8 бар, что позволит увеличить рабочую емкость адсорбента. В настоящее время таким критериям удовлетворяют всего несколько МОК.

Один из таких каркасных материалов, демонстрирующих высокое объемное поглощение метана и высокую рабочую емкость, – UTSA-76 ($[\text{Cu}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{DMFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), содержащий одно пиримидиновое кольцо на линкере. Его объемная емкость составляет $260 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 298 К и 65 бар, рабочая емкость – $200 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар) [100]. Авторы объясняют достижение таких высоких величин динамическим поведением центральных пиримидиновых групп в активированном UTSA-76а, которые могут регулировать свою ориентацию для оптимизации упаковки метана при высоком давлении. Такие выводы были сделаны на основании вычислительных исследований и подтверждены экспериментами по рассеянию нейтронов.

Был синтезирован гибкий МОК $\text{Co}(\text{bdp})$ (где bdp^{2-} – 1,4-бензолдипиразолат), который подвергался обратимому структурному переходу при изменении давления CH_4 , что проявлялось в виде ступенчатой изотермы адсорбции CH_4 [99]. Коли-

чество газа, адсорбирующегося при низких давлениях, мало, но резко возрастает непосредственно перед достижением желаемого давления хранения. Следовательно, рабочую емкость по метану можно существенно увеличить по сравнению с классическими жесткими адсорбентами. Расширение каркаса при фазовом переходе эндотермично и уменьшает количество тепла, выделяемого во время адсорбции, а при десорбции происходит обратный процесс, что позволяет компенсировать общий тепловой эффект. Это также способствует существенному повышению рабочей емкости адсорбента, которая составила $155 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (35–5.8 бар, 298 К) и $197 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5.8 бар, 298 К). При замещении Co(II) на Fe(II) полученный Fe(bdp) показал сопоставимое общее поглощение метана, но ступени на изотермах адсорбции и десорбции появлялись при значительно более высоких давлениях – 24 бар и 10 бар, соответственно, что, по-видимому, связано с увеличением энергии структурного перехода в Fe(bdp). Условия, необходимые для структурного перехода, можно было также регулировать путем приложения небольшого давления к МОК.

Эта же группа авторов [101] продемонстрировала еще один способ регулирования давления CH_4 -индуцированного расширения каркаса – путем функционализации лиганда. Такой подход позволяет управлять структурным переходом МОК для улучшения характеристик сорбции метана. Было получено новое семейство изоретикулярных материалов на основе гибкого металлорганического каркаса Co(bdp) путем функционализации фтором F, дейтерием D и метильными группами Me лигандов (Co(F-bdp), Co(p-F₂-bdp), Co(o-F₂-bdp), Co(D₄-bdp) и Co(p-Me₂-bdp)). Эти каркасы также обладают структурной гибкостью и при увеличении давления CH_4 переходят от низкопористой сжатой фазы к высокопористой расширенной фазе. Оказалось, что фторирование ароматического кольца нарушает π - π -взаимодействия между арильными кольцами (та называемые edge-to-face interaction), которые работают для стабилизации сжатой фазы при низких давлениях газа, в то время как дейтерирование сохраняет эти взаимодействия, а метилирование усиливает их. Таким образом, изотермы адсорбции метана при высоком давлении показывают, что давление расширения каркаса, вы-

званного CH_4 , можно регулировать функционализацией лиганда, поскольку материалы без такого рода взаимодействий в сжатой фазе расширяются при более низких давлениях CH_4 , в то время как каркасы с усиленным взаимодействием расширяются при более высоком давлении.

Q-Y. Yang. и M. Zaworotko с сотрудниками [104] предложили гибкий координационный каркас NiL_2 (где L – 4-(4-пиридил)-бифенил-4-карбоновая кислота) с алмазоподобной (dia) топологией. Из-за своей достаточной длины лиганд обладает очень высокой гибкостью и подвержен деформации (искажению), индуцированной давлением и растворителем. При определенных давлениях CH_4 предложенный каркас может переключаться между непористыми – закрытыми и несколькими пористыми – открытыми состояниями (происходит так называемое «открытие и закрытие ворот»). На изотермах адсорбции метана для закрытой и открытой фазы наблюдается одна ступень при высоком давлении. При обмене с молекулами растворителя (CH_2Cl_2) или нагревании при 85°C в течение 24 ч каркас претерпевает превращения монокристалл – монокристалл (SCSC) с образованием менее открытых фаз. Общее поглощение CH_4 одного из фазовых вариантов исследованных каркасов (X-dia-1-Ni) при 298 К составляет $176 \text{ см}^3/\text{г}$ ($150 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 35 бар и $222 \text{ см}^3/\text{г}$ ($189 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 65 бар, а рабочая емкость – $147 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (35–5 бар). Однако при повторном цикле адсорбции-десорбции на изотермах наблюдался гистерезис, и рабочая емкость снижалась до $110 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (35–5 бар) и $149 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар). Авторы считают, что NiL_2 может служить прототипом большого семейства родственных пористых материалов, однако для достижения стабильности в его циклической работе требуются дополнительные исследования.

В работе [107] исследован эффект замены линкера для точной настройки давления «открытия и закрытия ворот». С этой целью были синтезированы три варианта МОК X-*pcu*-5-Zn на основе цинка. Полученные каркасы различались лигандами: X-*pcu*-6-Zn (где 6 – 1,2-бис(4-пиридил)этан (bpe)), X-*pcu*-7-Zn (где 7 – 1,2-бис(4-пиридил)ацетилен (bpa)), и X-*pcu*-8-Zn (где 8 – 4,4'-азопиридин (apy)). В зависимости от природы лиганда, каждый каркас претерпевал структурный фазовый переход при

разных давлениях. Изотермы адсорбции для N_2 , CO_2 , C_2H_2 и C_2H_4 однозначно свидетельствовали, что наиболее гибким является дипиридил-содержащий линкер 6, обеспечивающий более низкое давление «открытия и закрытия ворот». Этот простой принцип конструкции позволяет рационально управлять переключением в адсорбирующих материалах.

Авторы [108] сообщают о синтезе нового устойчивого на воздухе, пористого металлоорганического каркаса на основе бензолдикарбоксилата урана $U(BDC)_2$. На основании исследования поглощения дейтерированного метана *in situ* методом рассеяния нейтронов было показано, что размеры связывающих полостей («карманов») регулируются за счет избирательных сокращений каркаса. Это приводит к усилению взаимодействия гость–хозяин. Результаты показывают, что комбинация связывающих полостей и структурной гибкости в металлоорганических каркасах является перспективной стратегией для разработки новых адсорбентов с повышенным сродством к субстрату.

Нетипичным примером проявления деформации металлоорганического каркаса является образец с очень высокой пористостью DUT-49 [109]. Он представляет собой кубооктаэдрические полиэдры, образованные гребными колесами $Cu(II)$ и связанными бифенилен-9Н-карбазол-3,6-дикарбоксилатными звеньями. Этот образец проявляет отрицательное поглощение газа, то есть, во время повышения давления в определенном диапазоне температуры и давления самопроизвольно десорбирует метан. Такое поведение наблюдается в виде необычных адсорбционных переходов на изотермах МОК (восходящие профили гистерезисного хранения газа). Во время адсорбции в иерархической пористой структуре происходит внутренняя перестановка молекул метана в DUT-49 из пор жесткого МОК в сжатые октаэдрические пустоты. Создается сильно перегруженное долгоживущее метастабильное состояние, в результате чего происходит самопроизвольная десорбция и структурная релаксация, когда энергетический барьер преодолен. Адсорбция компенсирует потерю энергии структурного перехода. В результате из-за деформации каркаса, вызванного адсорбцией, происходит резкое уменьшение пористости

и последующий выпуск ранее адсорбированного газа. При повышенном давлении поры этого МОК сужаются, обеспечивая аккумуляцию метана.

Несмотря на ряд преимуществ, для гибких МОК может потребоваться сложная конструкция резервуара, чтобы приспособиться к их резкому расширению/сжатию. Кроме того, для них, так же как и для жестких каркасов, характерно большое несоответствие между объемной и кристаллографической плотностью [62]. Тем не менее, синтез и функционализация гибких МОК является многообещающей стратегией по созданию эффективных адсорбентов хранения метана.

Проблема стабильности МОК и подходы к ее решению

Важная проблема с точки зрения практического использования МОК – повышение их механической, химической и термической стабильности. Стабильность МОК может регулироваться множеством факторов, в том числе степенью окисления, восстановительным потенциалом и ионным радиусом металлов, их координационной геометрией, гидрофобностью поверхности пор, pK_a лигандов и т. д. [110].

В обзоре [4] представлены исследования механической и химической устойчивости МОК, в том числе в водной среде, позволяющие прогнозировать стабильность определенного МОК на основе энергии связей металл-лиганд и порового окружения. Сделан вывод, что стабильность конкретного МОК будет зависеть не только от структуры каркаса, но и также от размера частиц, дефектов кристаллов, условий эксплуатации и продолжительности, в течение которой МОК будет находиться в этих условиях. Многие ранее синтезированные МОК на основе двухвалентных металлов, такие как MOF-5 и HKUST-1, показывали исключительную пористость и перспективность. Однако их практическое применение в хранении газа в конечном итоге ограничено их стабильностью. Повышение стабильности МОК может значительно расширить сферу их применения.

Авторы [111] предложили метод синтеза, который приводит к образованию высококристаллических и чрезвычайно прочных металлоорганических каркасов с сохраненным металлическим кластер-

ным ядром. В работе сообщается о получении 34-х монокристаллических каркасов Fe–MOF с тридцатью различными лигандами типа $[\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (где M – Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II)). Из них образец PCN-250 (на основе Fe_2Co) продемонстрировал самое высокое объемное поглощение CH_4 – $200 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 35 бар и 298 К. Высокую адсорбцию CH_4 можно объяснить подходящим размером пор в PCN-250 и хорошо распределенными, сильно заряженными открытыми металлическими центрами. Каждая кубическая ячейка в PCN-250 обращена к лиганду, и каналы между каждым кубом окружены открытыми сайтами металлов с высокой валентностью. Таким образом, все пустоты снабжены центрами адсорбции, которые могут сильно взаимодействовать с молекулами CH_4 . Наряду с высоким поглощением метана, эти соединения продемонстрировали хорошую химическую стабильность: не подвергались изменениям в течение 6 месяцев при нахождении в водных средах в широком диапазоне pH.

Однако в работах [112, 113] показано, что МОК на основе Fe(BDC) деградировал при длительном (6 месяцев) хранении на воздухе. Его удельная поверхность уменьшилась с 2240 до $570 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем микропор снизился почти в 4 раза – от 0.83 до $0.21 \text{ см}^3/\text{г}$, причем изменился характер распределения пор по размерам.

Сообщается о получении МОК на основе $\text{Zn}(\text{BTC})_4$ с новой сферической объемной структурой в виде полой корзины, размер которой составляет около 5 мкм [114]. Несмотря на относительно невысокую величину удельной поверхности ($1022 \text{ м}^2/\text{г}$), образец имеет значительный объем микропор – $0.41 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер микропор 0.38 нм. По мнению авторов, этот МОК перспективен в качестве адсорбента метана. Термогравиметрический анализ показал, что материал может оставаться стабильным до 400°C .

Проблема стабильности может решаться путем получения МОК на основе металлов с высокой степенью окисления (таких как Cr(III), Al(III) и Zr(IV)), поскольку эти металлы образуют прочные координационные связи с карбоксилатными лигандами [38, 115, 116]. Металлы в высокой степени окисления способны образовывать многосвязные полиметаллические кластеры или металлсодержа-

щие цепочки, что приводит к получению МОК с большой удельной поверхностью и высокой пористостью.

Высокой стабильностью обладает ряд цеолитоподобных тетраэдрически связанных металлоорганических каркасных материалов, так называемых ZMOF. Они имеют большую удельную поверхность, увеличенные полости без взаимного проникновения (обеспечивая открытый доступ гостевых молекул к системам пористых каналов). Эти свойства ZMOF и, в частности, цеолитоподобных имидазольных каркасов (ZIF) привлекают внимание исследователей (например, [56]). Так, в ряде работ сообщалось о металлоорганическом каркасном материале MIL-101(Cr) на основе терефталата Cr(III) [117–119] как перспективном адсорбенте различных газов, в том числе метана. В процессе его синтеза для образования хороших кристаллов обычно использовалась плавиковая кислота. Авторы [120] предложили более простой и экологически чистый способ получения MIL-101(Cr) без использования HF. В результате был получен отличающийся хорошей стабильностью высокопористый кристаллический каркас с площадью поверхности $3302 \text{ м}^2/\text{г}$ и общим объемом пор $1.54 \text{ см}^3/\text{г}$. Объемная емкость адсорбции MIL-101(Cr) достигает $215 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65 бар и 298 К), а рабочая емкость – $180 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар и 298 К). При этом МОК обладает хорошей химической и термостабильностью (до 350°C). Авторы показывают, что MIL-101(Cr) может эффективно работать при низкой температуре, и на его примере предлагают технологическое решение проблемы хранения природного газа – объединение процесса испарения сжиженного природного газа и заполнения резервуара с адсорбентом. Заполнение резервуара холодным газом может производиться при более низком давлении. В этом случае для закачки необходимого количества газа в резервуар не нужен многоступенчатый газовый компрессор, что может привести к экономии энергии и уменьшить экономические затраты.

Металлоорганическим соединениям на основе циркония посвящен обзор [53]. Вследствие высокой степени окисления Zr(IV) имеет сильное сродство к атомам кислорода карбоксилатных лигандов, что приводит к образованию сильной координационной связи между ними. В результате

большинство Zr-MOF устойчивы в органических растворителях, в воде и даже в кислых водных средах. Кроме того, цирконий широко распространен в природе и встречается во всех биологических системах, обладая низкой токсичностью. Эти факторы, а также большая величина удельной площади поверхности и ее доступность для гостевых молекул, однородные и регулируемые размеры пор и ряд других свойств способствуют дальнейшему развитию и применению Zr-MOF.

Помимо упомянутых выше цирконийсодержащих UiO-66, UiO-67 и их производных, обладающих высокой сорбционной способностью, следует отметить NU-1100 на основе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и бензойной кислоты [121]. Его удельная поверхность составляет $4020 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $1.53 \text{ см}^3/\text{г}$. После замачивания этого МОК в течение 24 ч в воде явные изменения кристалличности и пористости не наблюдались, что указывает на его хорошую водостойкость. Гравиметрическая и объемная емкости по метану при 65 бар и 298 К для NU-1100 составили, соответственно, около 0.27 г/г и $180 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, что делает этот Zr-MOF одним из многообещающих материалов для хранения метана.

Высокую стабильность также проявляют металлоорганические каркасы на основе алюминия. Следует отметить, что алюминий – второй по распространенности металл в природе – имеет относительно низкую стоимость. Алюминийсодержащие МОК и продукты их деградации менее токсичны и экологически менее опасны, чем МОК на основе некоторых других металлов, например хрома.

Синтезирован металлоорганический каркас Al-BTC с удельной площадью поверхности $1422 \text{ м}^2/\text{г}$, на котором была исследована адсорбция метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303–333 К [122]. В наиболее востребованной области давлений 3.5–10.0 МПа количество аккумулированного метана достигает $120\text{--}130 \text{ см}^3(273.15 \text{ К}, 1 \text{ атм}, \text{ далее } -\text{НТД})/\text{см}^3$. Показано, что для адсорбционного аккумулирования метана на Al-BTC наиболее эффективен интервал давлений 3.5–6 МПа, причем при понижении температуры эффективность сорбции растет.

Авторы [123] сообщают о получении высокостабильного каркасного материала BUT-22 – $Al_3(\mu^3\text{-O})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPTTA})_{3/2}$ (где H_4PPTTA – 4,4',4'',4'''-(1,4-фениленбис(пиридин-4,2,6-триил))-

тетрабензойная кислота). Этот МОК имеет высокую удельную поверхность ($4380 \text{ м}^2/\text{г}$) и большой объем пор ($2.01 \text{ см}^3/\text{г}$) и демонстрирует значения адсорбции метана, превосходящие показатели многих перспективных МОК. Так, при 296 К, 65 и 80 бар значения гравиметрической емкости составили, соответственно, 478 и $530 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (0.340 и 0.379 г/г), а при 270 К и 100 бар – $700 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (0.5 г/г), что соответствует целевым показателям DOE. Объемная емкость при 296 К и 80 бар составила $202 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$. Немаловажно, что BUT-22 обладает высокой рабочей емкостью – 0.295 ($65\text{--}5$ бар, 296 К) и 0.334 г/г , или $178 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ ($80\text{--}5$ бар, 296 К). Рабочая емкость BUT-22 возрастает при уменьшении температуры – до $207 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 270 К и 80 – 5 бар.

Формование металлоорганических каркасных материалов

Со стабильностью МОК тесно связана и проблема формования каркасных материалов. Синтезированные образцы МОК обычно получают в виде мелкокристаллического порошка. Их практическое использование создает ряд неудобств, поскольку порошкообразные материалы могут легко просыпаться, имеют плохие показатели массо- и теплопередачи, низкую механическую стабильность, а также небольшой насыпной вес, что не позволяет добиться высоких значений объемной емкости по отношению к запаасаемым газам. Разработка технологичных методов изготовления формованных материалов на основе порошкообразных МОК с улучшенными характеристиками без ущерба для их адсорбционных свойств имеет большое значение с точки зрения получения эффективных адсорбентов метана с высокими объемными показателями. Эта задача также очень важна для получения металлоорганических каркасов в промышленном масштабе. При рассмотрении способов увеличения объемной емкости нужно учитывать, что должен существовать баланс между объемом пор (которые в металлоорганических каркасах, в основном, представлены микропорами или мелкими мезопорами) и плотностью материала. Объем микропор достигает значения насыщения ($0.5 \text{ см}^3/\text{г}$), когда кажущаяся (насыпная) плотность становится слишком высокой (принимает значение 1.2 г/см^3). Это объясняется тем, что структуры МОК пусты и состо-

ят только из каркаса, который имеет тенденцию разрушаться, когда внешнее давление становится слишком высоким [49].

В работе [124] представлен подробный обзор классических и современных исследований по формированию металлоорганических каркасных материалов. Рассмотрены методы формирования, включающие гранулирование, экструзию, распыление, сушку, прессование, золь–гель метод и послойное осаждение. МОК имеют свою специфику, связанную с относительно низкой (по сравнению, например, с углеродными материалами и цеолитами) термической, механической и химической стабильностью. Поэтому в последние несколько лет, помимо традиционных методов механического формирования, появились некоторые новые методы формирования МОК, в том числе шаблонное формирование, самоформование, формирование путем выращивания *in situ* на подложках и формирование с помощью вспомогательных материалов. С использованием этих методов порошкообразные образцы МОК могут превращаться в твердые материалы с определенными геометрическими формами или размерами, что позволяет добиться плотной упаковки в резервуарах и топливных баках.

Методам формирования МОК посвящен ряд обзорных работ, например, подробный обзор некоторых фасонных изделий из материалов МОК, таких как гранулы, хлопья, пленки, пены, гели, листы бумаги, полые конструкции (например, [125]). Авторы [126] провели обзор работ по формированию МОК механическими методами – гранулированием, экструзией, распылительной сушкой, прессованием. В работе [127] обсуждаются методы, используемые для масштабирования синтеза МОК для потенциальных промышленных применений, а также для придания порошковым МОК удобной с точки зрения технологии формы, такой как таблетки, гранулы и др.

В обзоре [7] отмечаются два основных подхода к формированию МОК. Один из них предполагает использование субстрата (подложки) для высаживания (или выращивания) на ней осадка, пленок, волокон МОК. Другой подход – обработка МОК путем экструзии, гранулирования, шаблонирования, одноосного прессования, а также импульсным воздействием тока или вспениванием.

Традиционным методом получения формованных структур является прессование – как с использованием связующих, так и без них. Так, сообщалось о высоком гравиметрическом поглощении метана гранулами на основе МОК, приготовленными со связующим из оксида алюминия [128] и в присутствии желирующих агентов [129].

Влияние давления на свойства сжатого материала на основе МОК неоднозначное. С одной стороны, сжатие положительно влияет на объемную емкость МОК, увеличивая его плотность. Прессование увеличивает твердость поверхности и механическую прочность. С другой стороны, сжатие оказывает отрицательное влияние на структуру и свойства МОК. Как правило, адсорбционная способность порошкового образца МОК отличается от прессованной формы МОК. Поэтому необходимо правильно подобрать величину давления, чтобы избыточное сжатие не привело к разрушению пористой структуры и самого образца. Так, образцы Ni–MOF-74, спрессованные без связующего, при 0.1 ГПа были стабильны. Их гравиметрическая емкость по CH_4 была близка по значению к емкости порошкового образца, хотя и относительно невысока (129 $\text{см}^3/\text{г}$ при 34 бар и 303 К). Давление прессования 1 ГПа привело к разрушению образца [130].

Авторы [131] сообщают о получении цилиндрических моноблоков при прессовании образца Zr–BDC со связующим (поливиниловый спирт) и без него при давлениях от 30 до 240 МПа. Было изучено влияние давления формирования на насыпную плотность полученных образцов и на их структурно-энергетические характеристики. Как и следовало ожидать, повышение давления формирования приводит к увеличению плотности (от 0.7 у исходного образца до 1.6 и 1.1 $\text{г}/\text{м}^3$ для образцов со связующим и без него, соответственно). Вместе с этим снижается удельная поверхность (с 1030 до 700 $\text{м}^2/\text{г}$) и пористость. При использовании связующего пористая структура исходного МОК подвергается меньшей деградации, чем в его отсутствие, и при 30 МПа образовывались механически стабильные таблетки нанопористого Zr–BDC–ПВС. Однако значение рабочей емкости уплотненного образца было ниже, чем у исходного образца и при 303 К и 100 бар составило 128 $\text{см}^3(\text{НТД})/\text{см}^3$ против 182 $\text{см}^3(\text{НТД})/\text{см}^3$, что можно объяснить частичной деградацией пористой структуры при прессовании.

В работе [132] было проведено сравнение влияния ряда связующих (ПВС, хитозан в уксусной кислоте, оксигеллюлоза и латекс) с добавлением углеродсодержащего компонента (графитизированной сажи) и без него, а также условий формования на структурные характеристики и адсорбционные свойства Cu–BTC. Оптимальным было использование 5% раствора ПВС (1:1) в качестве связующего и давления формования 160 МПа. Добавление сажи оказалось нецелесообразным, так как привело к снижению величины $S_{БЭТ}$ и микропористости, а также плотности упаковки.

Сообщается [133] об экструзионном приготовлении гранул МОК на основе магнитных наночастиц ($MgFe_2O_4$), водостойкого Al-фумарата и поливинилового спирта. При 1 бар и 300 К сформированный Al-фумарат проявлял высокую адсорбционную способность по метану ($18.2 \text{ см}^3/\text{г}$). Эксперименты с динамическим выпуском показали, что гранулы после более 10 циклов регенерации не теряли адсорбционной способности по метану. Однако, по мнению авторов, для образования фасонных гранул необходимы частицы определенного размера и плотности, так как более мелкие частицы могут вызвать чрезмерное падение давления CH_4 или сопротивление газовому потоку, что нежелательно для практического применения.

Авторы [134] предлагают достаточно простой способ экструзии с использованием метилцеллюлозы в качестве связующего, при котором гибкие металлоорганические каркасы, такие как MIL-53 и функционализированный MIL-53- NH_2 , могут полностью сохранять свойства «дыхания», то есть обратимого увеличения пор. Детальное исследование механической стабильности экструдатов MIL-53 с различным количеством связующего показало, что его низкая концентрация способствует увеличению стабильности, максимум стабильности достигается при 5 мас. % связующего. Величина адсорбции метана при высоком давлении на экструдатах MIL-53 и MIL-53- NH_2 сравнима с поглощением чистого порошка. Такой подход к формованию открывает путь к использованию гибких структур МОК в технических приложениях.

Ранее в работе [63] для увеличения объемного поглощения метана была предпринята попытка уплотнения HKUST-1 в форме пластины. Однако из-за невысокой прочности HKUST-1 это привело к

частичному разрушению каркаса и значительному уменьшению как объемной, так и гравиметрической емкости МОК. Авторы отмечают, что одна из важных задач – найти способы эффективной упаковки металлоорганических каркасов без серьезных повреждений их структуры или синтезировать МОК, способные выдерживать значительное механическое давление.

К разрушению пористой структуры МОК может привести превышение порогового давления в процессе формования. Кроме того, относительно низкая термическая стабильность многих МОК часто препятствует высокотемпературному отжигу после формования. J. Dhainaut с сотрудниками провели исследование четырех различных металлоорганических каркасов (UiO-66, UiO-66- NH_2 , UiO-67 и HKUST-1), используя для их формования мягкое гранулирование сжатием [135]. Была показана линейная зависимость между уплотнением и пределом прочности на разрыв для всех четырех изученных МОК. По сравнению с исходными порошками устойчивость к влаге воздуха МОК в виде плотных таблеток значительно не увеличилась – по-видимому, из-за образования плотной корки из МОК во время таблетирования, которая несколько замедляла диффузию влаги внутри таблеток, но не предотвращала деградацию. При этом наличие небольшого количества растворителей, остающееся в порах после синтеза, приводило к улучшению прочностных свойств МОК.

Тем не менее, авторы [136] сообщают об успешном приготовлении таблетированного HKUST-1 из коммерческого порошка Basolite C300 путем прессования. При давлении прессования 400 бар образовывались механически прочные таблетки. Было показано, что основным источником структурной нестабильности HKUST-1 во время уплотнения являются молекулы воды, адсорбированные порошкообразным образцом перед таблетированием. С учетом этого была разработана методика уплотнения. Таблетки HKUST-1, полученные этой методикой, сохраняли кристаллическую структуру и пористость исходных порошков, причем их удельная поверхность была на 15% выше, чем у исходного порошкового каркаса (1935 и 1620 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно).

Сообщается о получении цеолитных монолитов для сепарации газов на 3-D принтере [137]. В

работе [138] напечатанные на 3-D принтере монолиты MOF-74 (содержащий Ni) и UTSA-16 (содержащий Co) были использованы для адсорбции CO₂ с поглощением 1.35 и 1.31 ммоль/г, соответственно, что составляет 79 и 87% от соответствующих значений для их порошковых аналогов МОК при таких же условиях. Кроме того, напечатанные на 3D-принтере монолитные каркасные материалы были стабильны и демонстрировали хорошую кинетику адсорбции.

Монолиты UTSA-16 были напечатаны на 3D-принтере на основе новой рецептуры неводных чернил с использованием гидроксипропилцеллюлозы и бемита [139]. Полученные структуры не подвергались отжигу. Наличие связующей матрицы не только обеспечивало физические свойства, пригодные для печати, но также способствовало созданию однородной дисперсии UTSA-16 в монолитных структурах. Адсорбция метана при давлении 100 кПа (0.1 бар) и 293 К составила 0.3 ммоль/г.

Работа [140] посвящена разработке способа приготовления гранулированных образцов МОК с контролируемой морфологией с помощью роботизированного литья. Авторы исследуют влияние условий приготовления чернил для 3D-принтера (6 красок, составленных с четырьмя различными структурами МОК, включая HKUST-1, CPL-1, ZIF-8 и UiO-66-NH₂) на их свойства, в том числе на вязкость и сорбционную емкость. Реальное значение гравиметрического поглощения метана твердым образцом на основе HKUST-1, напечатанным на 3D-принтере (0.081 г/г при 35 бар и 298 К), соответствует теоретическому (0.101 г/г), рассчитанному на основании корреляции с удельной поверхностью образца. Принимая во внимание наличие 19.5 мас. % пластификаторов в составе образца, общее гравиметрическое поглощение метана достигает 0.101 г на 1 г HKUST-1. Для твердотельного образца ZIF-8 реальная гравиметрическая емкость при 30 бар и 298 К составляет 0.059 против 0.068 г/г для коммерческого порошкообразного ZIF-8. Для «напечатанного» UiO-66-NH₂ эта величина (0.030 г/г) гораздо меньше, чем для порошкообразного (0.076 г/г 20 бар и 298 К) – возможно, из-за более низкой удельной поверхности по БЭТ (871 против 1123 м²/г). Поглощение метана образцом CPL-1 было незначительным.

Таким образом, полученные на 3-D принтере цилиндрические твердотельные МОК имеют высокую степень пустот из-за используемой стадии быстрой сушки, макроотверстия для отвода тепла и постоянной подачи метана, обладают довольно высокой прочностью при сжатии. Они могут легко устанавливаться друг на друга, обеспечивая компактность системы хранения, и способны адсорбировать большое количество метана.

Перспективным способом формования является приготовление монолитных металлоорганических каркасных материалов посредством золь-гель синтеза. Металлоорганическим гелям и монолитам посвящены обзоры [141, 142]. Авторы подробно рассматривают процессы кристаллизации и гелеобразования МОК. Гель МОК, являющийся предшественником монолитов МОК, представляет из себя коллоидную сеть дискретных кристаллических наночастиц, которые объединяются через слабые нековалентные взаимодействия в жидкой фазе. Его можно рассматривать как частный случай гелей на основе координационных полимеров, то есть, как тип металлоорганического геля, который состоит исключительно из дискретных наночастиц кристаллического МОК. Кристаллизация МОК включает два процесса – зародышеобразование и рост кристаллов. Образование гелей МОК происходит в том случае, если агрегация наночастиц превосходит рост кристаллов. Таким образом, главным принципом образования гелей МОК является управление конкуренцией между ростом кристаллов и агрегацией наночастиц.

В работе [143] исследованы условия получения монолитов из геля на основе одного из самых стабильных МОК, Zr–UiO-66. Оказалось, что относительно незначительные различия в синтезе (растворитель – этанол или диметилформамид, температура) привели к изменениям в физических свойствах образцов монолита Zr–UiO-66, таких как плотность, флуоресценция и адсорбционные свойства. Все полученные монолиты имели как микропоры, так и мезопоры. Из четырех исследованных образцов отличную объемную емкость показал монолит *monoUiO-66_D* (условия получения: ДМФА, 30°C, центрифугирование для уплотнения первичных частиц перед сушкой). Поглощение CH₄ составило 211 и 296 см³(СТД)/см³ при 65 и 100 бар, 298 К, соответственно.

Т. Tian с соавторами [144] сообщают о получении монолитного образца HKUST-1 высокой плотности, синтезированного с использованием золь–гель процесса – без связующих и прессования. Сначала материнский раствор, содержащий первичные частицы HKUST-1, центрифугировали с получением уплотненного твердого вещества, который можно считать гелем. Окончательная морфология HKUST-1 (порошок или плотный монолит) была определена процессом сушки, в котором зарождаются первичные частицы МОК и растет кристалл. Порошковый HKUST-1 был получен, если плотный гель сушили при высокой температуре. После медленного высыхания при комнатной температуре получался плотный (1.1 г/см^3) стекловидный монолит *моно*HKUST-1, обладающий улучшенными механическими свойствами. Внутри этого монолитного образца не существует границы или раздела фаз между первичными частицами, в результате получается непрерывная фаза без мезопор. Образец имел значительную объемную емкость по метану – $259 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65 бар и 298 К. Рабочая емкость достигала $172 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5.8 бар и 298 К), что является выдающимся результатом для формованных МОК. Следует отметить, что уплотнение существенно не ухудшает кинетику адсорбции. Однако высокая микропористость и сильное физическое взаимодействие с метаном при низком давлении HKUST-1 приводят к снижению рабочей емкости хранения CH_4 . Кроме того, HKUST-1 теряет кристалличность и адсорбционную емкость во влажных условиях окружающей среды.

В более ранней работе этих авторов были сформулированы три ключевых фактора, влияющих на качество синтезируемых монолитов [145]. Во-первых, первичные частицы монолита должны быть небольшими. Во-вторых, процессы зародышеобразования и роста кристаллов между первичными частицами МОК во время процесса сушки должны быть быстрыми при выбранных условиях (в противном случае может образоваться некристаллический гель). Третий фактор – мягкие условия процесса сушки (обычно без вакуума, при температуре ниже 40°C), при которых можно избежать механического напряжения мениска растворителя внутри пор на границе раздела пар–жидкость и получить плотную монолитную структуру вместо порошковой МОК.

Следует отметить, что в настоящее время ряд металлоорганических каркасных материалов получают как в кристаллическом, так и в формованном виде в промышленном масштабе (например, в компании BASF [127]). Тем не менее, в целом, проблема перехода от лабораторного синтеза к масштабному производству по-прежнему требует своего решения. Необходима дальнейшая оптимизация исследований с целью предотвращения разрушения структуры МОК, блокирования пор и установления оптимальной доли пустот между частицами исходного порошка [125]. Разработка технологических методов синтеза и формования МОК является важным шагом на пути решения этой проблемы.

В целом, стратегии улучшения адсорбционных свойств МОК, в том числе оптимизация структуры пор, введение полярных функциональных групп, конструирование динамических органических линкеров и использование эффекта открытия ворот гибких каркасов, позволили существенно увеличить показатели адсорбционной и рабочей емкости по метану. Несмотря на то, что эти величины все еще остаются ниже целевых показателей DOE-APRA-E при 35 или 65 бар и 298 К, металлоорганические каркасы являются одними из самых перспективных материалов для аккумулирования метана.

Ковалентные органические каркасы и другие высокопористые полимеры

Помимо углеродных материалов и металлоорганических каркасов, существует целый ряд высокопористых материалов, которые потенциально могут служить адсорбентами для хранения метана. К ним относятся пористые органические полимеры (POP), которые, в отличие от МОК, содержат связанные с линкерами неметаллы (обычно легкие элементы, такие как углерод, водород, кислород, азот, бор, кремний, фосфор) [146]. Как и в случае МОК, возможно создание огромного числа ковалентных органических каркасов с почти неограниченным количеством органических линкеров или их комбинацией, а также проведение их постсинтетических модификаций. Структурой пор и связностью можно управлять посредством функциональных групп, прикрепленных к вершинам клетки, позволяющих соединять или разъединять

объемы молекулярных пустот в ковалентных клетках. Это принципиально новый метод получения высокопористых органических материалов путем синтетической сборки предварительно сконструированных молекулярных структурных единиц [147, 148]. Прочность ковалентных связей является причиной высокой механической прочности, термической и химической стабильности, в том числе устойчивости в водных растворах [10, 149]. Эти соединения имеют высокую удельную поверхность и пористость, что позволяет добиться хороших показателей гравиметрической сорбции метана. Вместе с тем, их низкая плотность является препятствием к достижению значительных объемных емкостей.

Можно выделить два класса пористых органических полимеров – кристаллические и аморфные [150]. Наиболее известными из кристаллических ПОР являются ковалентные органические каркасы, COF [148, 151, 152]. Кристаллические полимеры имеют упорядоченную структуру и, следовательно, одинаковые размеры пор, определяемые размерами мономерных звеньев. Как следует из названия, для них характерна прочная ковалентная связь между неметаллическими узлами и линкером. Они обладают большой удельной поверхностью, низкой плотностью каркаса, хорошей стабильностью, возможностью простого введения в структуру различных функциональных групп и настраивания конфигурации пор.

К аморфным ПОР относятся сверхсшитые полимеры (hypercrosslinked polymers, НСР), полимеры с собственной микропористостью (polymers of intrinsic microporosity, PIM), конъюгированные микропористые полимеры (conjugated microporous polymers, СМР), элемент-органические каркасы (element-organic frameworks, EOF), пористые ароматические каркасы (porous aromatic frameworks, PAF), органические каркасы с водородной связью (hydrogen-bonded organic frameworks HOF) и пористые полимерные сетки (porous polymer networks, PPN) [73, 153]. Для аморфных ПОР также характерна модульная молекулярная структура, но их особенность – отсутствие протяженных ковалентных или координационных связей в твердом состоянии. Такие пористые молекулярные материалы являются растворимыми, и их можно перерабатывать в различные формы. Структуру пористых модулей можно точно настроить для конкретных примене-

ний, причем, в основном, пористость может определяться индивидуальными молекулами полимера (например, в пористых органических клетках) или создаваться твердотельной кристаллической структурой [150]. Аморфность не исключает наличие пористости и высокой величины удельной поверхности: так, аморфные полимерные материалы PAF-1 и PPN-4 имеют площади поверхности 5640 и 6461 м²/г, соответственно [154].

Высокая удельная площадь поверхности, микропористость, устойчивость, возможность функционализации – как в процессе синтеза, так и постсинтетической – обуславливает использование данных материалов во многих приложениях, в том числе в качестве сорбентов для хранения метана [73, 155].

Н. Furukawa и О.М. Yaghi синтезировали на основе бороновой кислоты и ряда ароматических лигандов семь пористых ковалентных органических каркасов и исследовали адсорбцию газов на них [156]. Удельная площадь поверхности была наибольшей для образцов COF-102 и COF-103 – 3620 и 3530 м²/г, объем пор – 1.55 и 1.54 см³/г, соответственно. Эти каркасы продемонстрировали наибольшую гравиметрическую емкость по метану – 0.187 и 0.175 г/г (35 бар и 298 К) и 0.243 и 0.229 г/г (85 бар и 298 К), соответственно. Такие значительные величины определяются особенностями строения COF-102 и COF-103, представляющих собой трехмерные структуры с трехмерными порами среднего размера (12 Å). Остальные каркасы имели либо меньшие, либо более крупные поры, и их сорбционная емкость по метану была ниже. Объемная емкость COF-102 при 35 бар и 70 бар и 298 К составляет, соответственно, 136 и 193 см³(СТД)/см³, однако с учетом меньшей насыпной плотности фактические значения будут ниже на 20–30%.

С помощью компьютерного моделирования было показано, что к значительному увеличению поглощения метана может привести допирование литием, вследствие влияния дисперсионных сил и индуцированного дипольного взаимодействия каркаса с молекулой CH₄ из-за сильного сродства катиона Li к молекулам метана [157].

Было проведено исследование влияния заместителей на сорбционную емкость 24-х образцов COF

по метану с помощью моделирования методом GCMC [158]. Расчет был выполнен для образцов COF-102, COF-103 и COF-105 и ряда других COF, модифицированных функциональными группами ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OCH}_3$ и $-\text{CH}_3$). Результат зависел как от исследуемого COF, так и от вида заместителя, а также от выбранного давления CH_4 . Лучшими заместителями в области выше 20 бар и 298 К оказались галогены, образующие сильную связь с молекулой метана, а также группа $-\text{NH}_2$. Наиболее перспективными адсорбентами CH_4 можно считать COF-102-I и COF-102-Br.

Дальнейшие вычислительные исследования этих авторов показали, что COF-102, структурный фрагмент которого дважды замещен атомами галогена, может демонстрировать еще более высокую величину объемной емкости адсорбции метана – до $181 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ и рабочей емкости – до $166.4 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (при 35–5 бар и 298 К) для COF-102-1,4-2I [159]. Треугольное расположение шести атомов I вокруг центрального кольца B_3O_3 исследуемого каркаса обеспечивает тесный контакт между ними и усиливает притяжение CH_4 к адсорбционным центрам.

Еще одним методом, способствующим увеличению поглощения метана на COF, является модификация лиганда. Были разработаны 14 новых ковалентных каркасов на основе COF-102, COF-103, COF-105, COF-108 и COF-202, содержащих алкильные заместители [160]. Рабочая емкость по CH_4 двух из исследованных каркасов, COF-103-Eth-trans и COF-102-Ant при 35 бар и 298 К составила 192 и $180 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, соответственно. Полученные результаты показывают, что действие ван-дер-ваальсовых и электростатических сил в высокопористых каркасах на основе легких элементов (C, O, B, H и Si) может приводить к увеличению поглощения CH_4 , сопоставимому с поглощением металлоорганических каркасных материалов.

В работах [161, 162] представлена база данных номенклатуры и свойств COF *in silico*. На 2018 год база насчитывала 69840 COF (включая 18813 взаимопроницающих и 42386 не взаимопроницающих трехмерных структур) на основе 666 различных органических линкеров. На этих гипотетических COF было изучено поглощение CH_4 в зависимости от топологии и параметров связи. Так, было

показано, что 3D COF продемонстрировали более высокое поглощение, чем 2D COF из-за более сильных сайтов адсорбции (например, связывающих карманов по сравнению со слоями). Максимальное значение рабочей емкости, которое способны достигнуть такие ковалентные каркасы, составило $216.8 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65 бар и 298 К, что намного выше, чем для реально существующих МОК и COF.

M.Tong с соавторами [163] провели скрининг базы данных CoRE COF, содержащей около 300 экспериментально синтезированных структур COF, из которых только несколько были протестированы на адсорбцию метана. Исследовалась связь между характеристиками и физико-химическими свойствами COF. Показано, что для ковалентных каркасных материалов большую роль играет площадь поверхности, так как для COF взаимодействие адсорбат-адсорбент выше, чем адсорбат-адсорбат. Для увеличения рабочей емкости следует увеличивать площадь поверхности, отнесенную к единице объема. В целом, для эффективного аккумулирования метана COF должны одновременно иметь размер пор 8–12 Å, долю свободного объема 0.75–0.85 и значение изостерической теплоты адсорбции 13–18 кДж/моль. Также в работе был подтвержден вывод о том, что COF с трехмерной структурой пор могут адсорбировать больше метана, чем двумерные структуры. Преобразовать двумерную структуру в трехмерную можно путем регулирования расстояния между слоями с использованием «подпорок» или готовых трехмерных блоков. Наибольшей рабочей емкостью – $190 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ между 65 и 5.8 бар и 298 К обладал PI-COF-4 с двойным взаимопроникновением и алмазной топологией (dia). Его объемная площадь поверхности составила $2795 \text{ м}^2/\text{см}^3$, диаметр пор – 8.2 Å, а доля свободного объема – 0.76.

Было проведено вычислительное исследование с целью разработки дизайна нового ковалентного органического каркасного материала с цеолитоподобной структурой (ZCOF), в котором кремний был заменен углеродом [164]. В качестве линкеров использовались тиофен, фуран и пиррол. В результате исследования было получено 300 гипотетических структур ZCOF со 100 топологиями цеолита, значительно превышающих исходный цеолит по величине удельной площади поверхности (структу-

ра под названием RWY-N с пиррольным линкером имела самую большую удельную поверхность – 3437 м²/г). Наибольшей объемной емкостью по метану (до 231 см³(СТД)/см³ при 65 бар и 298 К для JSR-N) обладали 11 структур. Для NPT-S (35–1 бар и 298 К) и JST-S при (65–5.8 бар и 298 К) рабочая емкость достигла 177 и 183 см³(СТД)/см³, соответственно. Это связано с наличием активных центров адсорбции CH₄, находящихся на тиофеновых, фурановых и пиррольных кольцах линкеров и с оптимальными размерами пор (1.0–2.0 нм) этих ZCOF. Было показано, что такие структуры можно получить экспериментально.

Однако, несмотря на целый ряд замечательных свойств, широкое применение COF в настоящее время ограничивается отсутствием простых, недорогих и экологически безопасных методов их крупномасштабного синтеза [155].

В свою очередь, сверхсшитые полимеры и пористые сетчатые полимеры PPN обладают такими преимуществами, как простота приготовления, низкая стоимость, большое количество способов синтеза и функционализации и хорошая химическая и механическая стабильность, что важно для потенциального использования таких материалов в практических крупномасштабных приложениях.

Так, сообщается о синтезе нанопористых полимеров с регулярной пористой структурой и большой площадью поверхности до 2084 м²/г, полученных путем сверхсшивки сополимеров стирола [165]. Были приготовлены сверхсшитые полимеры двух типов – непрерывные монолитные блоки и «бусы» с общим объемом пор 0.70–0.78 см³/г и размером пор около 0.63 нм. Общая гравиметрическая емкость метана, рассчитанная по изотермам адсорбции, составила 0.156 г/г (при 65 бар и 273 К), что, с учетом плотности образцов, соответствует объемной емкости 164 см³ CH₄(СТД)/см³ для монолитных полимеров и всего 82.7 см³CH₄(СТД)/см³ для «бусин» – из-за неизбежного присутствия незанятого объема между частицами. Таким образом, монолитная форма сверхсшитых полимеров оказалась более предпочтительной из-за высокой плотности упаковки и, соответственно, большей величины объемной емкости. Изостерическая теплота адсорбции CH₄ на монолите и на «бусинах» составила 14.5 и 15.0 кДж/моль, соответственно, что достаточно

для адсорбции метана при комнатной температуре. Сверхсшитый монолит можно было использовать повторно, и он не терял своей емкости даже после двадцати циклов использования. Авторы считают, что функционализация мономеров и модификация поровой структуры монолитных полимеров может привести к увеличению поглощения метана.

В работе [166] исследовалась адсорбция метана на полимерах, полученных путем трехмерной полимеризации или конденсации коммерчески доступных недорогих мономеров с увеличивающимся числом фенильных, фениленовых, карбазольных и аценовых колец. В результате синтеза получаются гибкие трехмерные пористые сетки, в которых каждый мономер связан более чем с двумя другими мономерными единицами короткими метиленовыми и более длинными алкиленовыми мостиками. Полимеры обладали высокой площадью поверхности и большим объемом пор (преимущественно мезопор) – до 4784 м²/г и 2.7 см³/г у PAF1 на основе тетрафенилметана. Особенностью этих полимеров является возрастание адсорбируемого количества CH₄ при увеличении давления свыше 100 бар, в результате чего повышается их объемная емкость. Так, рекордную гравиметрическую емкость при 298 К и давлениях 180 и 100 бар – 916 и 643 см³(СТД)/г (0.654 и 0.46 г/г) продемонстрировал PAF1. Этот же полимер обладал высокой объемной емкостью (266 и 198 см³(СТД)/см³ при 180 и 110 бар и 298 К, соответственно). Следует отметить, что при низком давлении изотермы адсорбции метана на этих полимерах имеют низкий наклон, что способствует достижению высокой рабочей емкости. Существенным преимуществом этих полимеров является легкость и экономичность получения в промышленных масштабах и высокая механическая и химическая стабильность. Это открывает перспективу использования таких полимеров для хранения метана под высоким давлением в промышленных масштабах.

Ранее сообщалось [167] о создании пористого сетчатого полимера PPN-4 из тетраэдрического мономера тетракис(4-бромфенил)силана. Этот полимер был стабилен при нагревании и при нахождении на воздухе в течение длительного времени, имел очень большую площадь поверхности – 6461 м²/г, обладал большой микро/мезопористостью и демонстрировал высокие показатели ад-

сорбции метана – 0.25 г/г при давлении 50 бар и комнатной температуре. Тем не менее, вследствие невысокой плотности полимера, показатели объемной емкости были невелики. Авторы [168] сообщают о синтезе 10 г порошкового PPN-4 и уплотнении его в гранулы путем прессования при 117 МПа. При уплотнении величина удельной площади поверхности исходного порошкообразного полимера (4000 м²/г) снизилась на 36% – до 2460 м²/г. Вместе с тем, плотность гранулированного полимера увеличилась на 80% и составила 0.133 г/см³. Это позволило увеличить и гравиметрическую, и объемную емкость по метану (за счет возрастания доли микропор размером 0.75–0.92 нм), однако объемная адсорбция все же оставалась невысокой – 85 см³ (1 атм, 293 К)/см³ при 50 бар и 298 К. Тем не менее, авторы делают вывод, что уплотнение можно использовать для дальнейшей оптимизации пористости и, следовательно, для улучшения характеристик материала.

Двадцать девять гибких пористых полимерных сеток (PPN) с прочными углерод-углерод связями были получены из бензола и 1,2-дихлорэтана в килограммовом количестве [102]. Полимерная сетка COP-150 в условиях эксперимента по масштабированию показала соответствующую целевым показателям DOE рабочую емкость по метану – 0.625 г/г и 294 см³(СТД)/см³ при циклическом изменении давления от 5 до 100 бар и температуре 273 К. Такие высокие показатели обусловлены химической природой COP-150, состоящего из ароматических колец и алифатического гидрофобного углеводородного каркаса. Этиленовые мостики обеспечивают свободу вращения и широкоугольный изгиб, делая этот полимер гибким, что обеспечивает быструю десорбцию и терморегулирование. COP-150 содержит поры, недоступные при более низких давлениях. При более высоких давлениях в результате расширения эти поры становятся доступными для адсорбции («открытие ворот»). В свою очередь, гидрофобность и природа ковалентно связанного каркаса позволяют материалу быть устойчивым к механическим воздействиям и примесям, таким как вода.

Еще одним классом потенциальных адсорбентов природного газа являются пористые органические молекулярные клетки (Porous organic cages, POC), представляющие собой отдельные

молекулы с собственными доступными для гостевых молекул полостями или 3-х мерной сетью пор [147, 169]. Клетки также должны сохранять постоянную форму при добавлении и удалении гостевых молекул, таких как растворитель, иначе схлопывание внутренней полости нарушит сеть пор. Пористость заранее обусловлена структурой молекулярной клетки, в отличие от нековалентной самосборки непористых субъединиц. Путем химической функционализации можно регулировать трехмерную пористую структуру, так что могут быть получены либо непористые клетки, либо клетки с постоянной пористой структурой в твердом состоянии – как органические, так и металлоорганические [147]. Кроме того, возможна их постсинтетическая модификация [170, 171]. Значения площади поверхности и поглощения газа для пористых молекулярных сорбентов превышают соответствующие величины для молекулярных твердых тел. Существует тесная структурная связь между POC и металлоорганическими каркасами (MOC), ковалентными органическими каркасами (COF) и пористыми полимерными сетками (PPN), поскольку пористые клетки можно считать структурными блоками таких материалов [172]. POC можно синтезировать в большом количестве с высоким выходом, но существует ряд проблем при их активации и кристаллизации из-за дискретной молекулярной природы таких клеток. Поэтому они обычно используются в растворе, и их можно рассматривать как растворимые адсорбенты с настраиваемой структурой пор.

В работе [173] сообщается о синтезе POC типа Cr₁₂(cdc)₁₂ на основе карбазола с хромом, а также молибденом и медью. Они имеют довольно высокие площади поверхности. Так, для Cr₁₂(cdc)₁₂ площадь поверхности составляет 1235 м²/г, что является одним из самых высоких значений для молекулярного металлоорганического материала. Полученные каркасы демонстрируют довольно высокую гравиметрическую емкость по метану, при 35 бар и 298 К равную 148 и 135 см³/г для клеток из Cr(II) и Mo(II), соответственно. При 65 бар для Cr₁₂(cdc)₁₂ наблюдается самое высокое значение гравиметрической (194 см³/г), а для Mo₁₂(cdc)₁₂ – объемной емкости – 150 см³(СТД)/см³, что можно объяснить оптимальным строением пор. Клетки на основе меди характеризуются меньшими значениями

ми адсорбционной емкости. Авторы делают вывод, что исследованные ими материалы демонстрируют потенциальную возможность использования пористых координационных каркасов для хранения газа под высоким давлением. Идеальный материал для хранения метана может почти полностью состоять из клеток типа $M_{12}(cdc)_{12}$, независимо от того, является ли он молекулярным или протяженным твердым телом. Дальнейшая работа в этом направлении должна заключаться в получении более стабильных клеток, а также в улучшении растворимости и поглощения газа посредством функционализации лиганда.

Авторы [172] разработали воспроизводимый способ синтеза молекулярных кубооктаэдрических клеток, соединенных в трех измерениях с помощью молекул-столбиков 1,4-диазабицикло[2.2.2]-октана (dabco) (Cu_bdc_dabco и Fe_bdc_dabco), которые сохраняли свою структуру после удаления растворителя. Площади поверхности этих клеток составили 1673 и 2290 м²/г, соответственно.

В продолжение этих работ была синтезирована и исследована серия изоструктурных кубооктаэдрических координационных каркасов (клеток) на основе гребного колеса, функционализированных трет-бутильными группами – $M_{24}(tBu-bdc)_{24}$ (где M – Cr(II), Mo(II), Ru(II), Ru(III); tBu-bdc – 5-трет-бутилизифталат) [62]. Было показано, что при оптимизации условий синтеза, замене растворителя и активации значения площади поверхности пористых координационных каркасов могут приближаться к значениям для трехмерных МОК (их МОК-аналогам на основе «столбиков» dabco). При этом $Mo_{24}(tBu-bdc)_{24}$ имел рекордную площадь поверхности для пористой клетки – 1320 м²/г. Как при 35, так и при 65 бар (298 К) значения гравиметрической емкости по метану (138–216 см³/г) коррелировали с площадями поверхности. Объемные показатели были относительно невысоки. Однако если учитывать не кристаллографическую, а фактическую плотность материалов, рабочая емкость для $Mo_{24}(tBu-bdc)_{24}$ составила 72 см³(СТД)/см³ (65–5.8 бар, 298 К). Эта величина сопоставима с рабочей емкостью 83 см³(СТД)/см³ для эталонного HKUST при тех же условиях (исходя из его реальной, а не кристаллографической плотности), несмотря на более низкую удельную поверхность пористой клетки. Хотя гибкие МОК или каркасы

с очень высокой площадью поверхности превосходят пористые клетки при сравнении адсорбционной способности по метану, их молекулярная структура дает возможность более точной настройки формы клетки, размера пор, а также порового пространства между клетками.

Гибридные композиционные материалы

Металлоорганические, ковалентно-органические каркасы и ряд других пористых полимерных материалов демонстрируют уникальные свойства, например очень высокие значения удельной поверхности и пористости (микропористости), огромное количество вариантов сборки и возможность синтетической и постсинтетической настройки структуры, что позволяет добиться высоких величин сорбции метана. Однако недостаточная стабильность этих материалов, трудно масштабируемый синтез, относительно низкая плотность и ряд других недостатков не позволяют в настоящее время использовать их в реальных системах аккумуляции природного газа. В свою очередь, углеродные материалы обладают высокой стабильностью, относительно низкой стоимостью и производятся по отработанной технологии, имеют развитую структуру микропор, способствующую хорошему тепло- и массопереносу. Тем не менее, в целом, они сорбируют меньше метана, чем лучшие образцы МОК и других пористых каркасов. Объединение этих двух больших групп материалов с образованием функциональных композитов может привести к нивелированию их негативных свойств и появлению новых характеристик, превосходящих свойства отдельных компонентов, а также к повышению эффективности хранения метана.

Одним из часто используемых компонентов в ряде композитов является активированный уголь марки Maxsorb-III, который обладает одной из самых высоких для коммерческих активированных углей адсорбционной емкостью по метану – 0.408 г/г при 35 бар и 298 К – [49]. В работе [174] сообщается о получении композита MAX-MIL путем добавления порошка активированного угля типа Maxsorb-III (с массовой долей ~0.01) к металлоорганическому каркасу MIL-101(Cr) в процессе его синтеза гидротермальным методом. Авторы подчеркивают, что в реакции не используются со-

единения фтора. Была исследована адсорбция метана на полученном композите и на отдельных его компонентах при давлении до 10 бар и 300 К. Гравиметрическая емкость была самой высокой у исходного угля, что связано с его наибольшими значениями удельной площади поверхности и объема пор (микропоры) из сравниваемых материалов. Однако объемная емкость адсорбции для исходного угля была низкой из-за относительно низкой плотности Maxsorb-III (0.3 г/см³). В свою очередь, композит МАХ-МІІ (плотность 0.43 г/см³) превосходил Maxsorb-III по величине объемной емкости, а исходный МІІ-101(Сг) – по обоим показателям (на 9–12% выше). Таким образом, предлагаемый подход к созданию композита МАХ-МІІ обеспечивает стратегию улучшения общей объемной и гравиметрической адсорбционной способности материалов по метану. Кроме того, полученный композит обладал более высокой степенью гидрофобности, чем исходный МОК, что обеспечивает его более высокую стабильность по отношению к влаге.

Авторами [175] был предложен метод создания композиционного блочного адсорбента с повышенной плотностью упаковки на основе Cu-BTC110 и ряда активированных углей, полученных из разных предшественников (торф, растительное сырье, полимер). Формованные композиты были получены путем прессования синтезированного МОК с 30–70% активированного угля в присутствии связующего – поливинилового спирта. Предполагалось, что такой композит будет иметь повышенную устойчивость к влаге вследствие гидрофобности углеродного компонента, а также механическую стабильность. Добавка активированного угля на основе торфа приводила к увеличению плотности композита по сравнению с исходными компонентами, в то время как удельная поверхность и объем микропор исходного МОК изменялись незначительно. В результате объемная емкость по метану полученных композитов в некоторых случаях превышала значения, характерные для исходного Cu-BTC110, и достигала 160–200 см³(НТД)/см³ в диапазоне давлений 3.5–10.5 МПа. Механическая прочность образца композита уменьшалась с увеличением количества активированного угля в композите (прочность была наибольшей при его 30% содержании).

Композиционный материал МІІ-53-Сu был синтезирован путем добавления очищенных мно-

гостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) *in situ* во время синтеза металлоорганического каркаса МІІ-53-Сu [176]. Дифракция рентгеновских лучей (XRD) показала, что включение МУНТ не нарушило кристаллическую структуру МІІ-53-Сu. Значения площади поверхности для композиционного материала оказались несколько меньше по сравнению с исходным МІІ-53-Сu (1150 и 1123 м²/г, соответственно), что может быть связано с частичным блокированием нанотрубками пор МІІ-53-Сu с уменьшением их ширины. Тем не менее, гравиметрическая емкость композита с МІІ-53-Сu по метану увеличилась с 8.52 до 13.72 ммоль/г при 35 бар и 298 К, что, по-видимому, связано с возрастанием количества микропор с размерами, оптимальными для адсорбции СН₄ (0.8–1.2 нм).

Многостенные углеродные нанотрубки, были также использованы при создании композиционного материала на основе металлоорганического каркаса, Y(BTC)(H₂O)(DMFA) (JUC-32-Y) [177]. Нанотрубки были предварительно функционализированы карбоксильной группой для улучшения роста нанокристаллов МОК на их поверхности вследствие координации между ионами металлов и группами –COOH. Были получены два гибридных композита с разным содержанием компонентов – MWCNTs@JUC32-1 и MWCNTs@JUC32-2. Величина удельной площади поверхности этих композитов (146 и 207 м²/г) значительно превосходила величину для чистых МУНТ (16.1 м²/г), но была ниже, чем у исходного МОК (419 м²/г). Это может быть связано с появлением дефектов в процессе роста JUC-32-Y на поверхности карбоксилированных нанотрубок, а также с различными размерами кристаллов и межкристаллическим расстоянием для двух исследуемых композитов. Значения энтальпии адсорбции СН₄ (23.9 и 26.6 кДж/моль) для композитов были выше, чем для исходного МОК (20.7 кДж/моль). При этом поглощение СН₄ гибридными материалами немного снизилось по сравнению с JUC-32-Y, хотя значения адсорбции, приходящиеся на единицу поверхности, для композитов оказались выше, чем у исходного каркаса. Авторы объясняют такой эффект кривизной графеновой плоскости и, следовательно, неравномерным распределением электронной плотности на поверхности нанотрубок (более высокой на внешней вы-

пуклой поверхности). В этом случае рост МОК и адсорбция метана преимущественно происходят на внешней поверхности МУНТ.

Существуют многочисленные работы, описывающие синтез и свойства нанокомпозитов с добавками графена и графеновых материалов на основе металлов, полимеров, а также гибридных нанокомпозитов, сочетающих материалы разной природы, в том числе МОК и СОФ [178–184]. Показано, что присутствие графена или его производных даже в очень небольшом количестве может существенно улучшить конечный материал. Обычно характеристики нанокомпозитов на основе графена улучшаются из-за включения углеродного нанонаполнителя в матрицу, которая значительно изменяет их свойства и расположение наночастиц, что обеспечивает большую межфазную поверхность контакта между частицей и матрицей. В зависимости от содержания оксидов графена, адсорбционные свойства композитов могут быть ниже, чем у исходных МОК. Однако при низком содержании оксидов графена (1–10%) они обычно либо остаются без изменений, либо улучшаются [185]. При этом добавка графена может привести к улучшению других свойств композита, например, к повышению его стабильности.

Авторами [186] представлен обзор по газодсорбционным свойствам гибридных композитов на основе графеновых материалов и МОК. К наиболее часто используемым в гибридах МОК относятся Cu-BTC, ZIF-8 и MIL-101. Авторы отмечают, что оксид графена (GO) является одной из лучших добавок к другим материалам благодаря двум его основным достоинствам – высокой атомной плотности и большому количеству поверхностных функциональных групп, что может усиливать адсорбцию газов, в том числе CH_4 . Основная масса публикаций по композиционным адсорбентам посвящена поглощению CO_2 и H_2 или селективной адсорбции смесей газов, однако в последнее время появились работы, связанные с исследованием адсорбции метана. Так, композит MIL-101/GO показал высокую гравиметрическую емкость по CH_4 – 7.5 ммоль/г при 25 бар и 298 К, что примерно на 1.5 ммоль/г выше значения для исходного MIL-101. Тем не менее, авторы отмечают, что добавка графена не всегда приводит к увеличению адсорбционной способности исходного МОК, но может

улучшать механические свойства, а также термо- и водостойкость материала.

Этой же группой авторов [187] были синтезированы образцы композитов оксида графена с металлоорганическими каркасами, в том числе с алюминийсодержащим MOF520, путем кристаллизации *in situ* и обработкой ультразвуком. Перед приготовлением композитов оксид графена для активации был предварительно обработан либо КОН, либо CO_2 . В зависимости от используемого метода, композиты демонстрировали различную морфологию, структуру и адсорбционные свойства по отношению к CH_4 . Добавление КОН-активированного графена во время синтеза МОК с обработкой ультразвуком несколько увеличило адсорбционную способность полученного композита по сравнению с исходным MOF520 – с 0.69 до 0.72–0.83 ммоль/г при 1 атм и 293 К.

В работе [188] было подробно исследовано влияние оксида графена GO и восстановленного оксида графена rGO (0.5–5 мас. %) на свойства композитов на основе HKUST-1 (Cu-BTC). Показано, что присутствие rGO несколько уменьшает площадь поверхности из-за агломерации частиц. Напротив, умеренное количество GO оказывает положительное влияние на площадь поверхности композита, поскольку его поверхностные функциональные группы способствуют однородному диспергированию исходных материалов за счет электростатического отталкивания и гидрофильности. Образцы GO/Cu-BTC и rGO/Cu-BTC демонстрируют разную способность адсорбировать полярные и неполярные молекулы, а конкретные характеристики определяются остаточным количеством поверхностных функциональных групп на листах графена. Для неполярных молекул rGO/Cu-BTC показывает лучшее поглощение газа, чем исходный Cu-BTC, причем адсорбционная способность (как адсорбционная емкость, так и константа скорости адсорбции) композитов тесно связана со степенью восстановления используемого rGO и массовой долей восстановленного оксида графена в композите. Кроме того, добавленный rGO оказывает положительное влияние на термическую стабильность Cu-BTC: присутствие rGO увеличивает температуру разложения Cu-BTC с 300 до 330°C, расширяя диапазон его применения. Кристалличность HKUST-1 в композиционном материале сохранялась после

воздействия относительной влажности 55% в течение одного месяца.

Были получены и исследованы сорбционные свойства по метану гибридных нанокомпозитов на основе металлоорганического каркаса HKUST-1 и ряда графеновых материалов [189]. Использовали оксид графена, восстановленный оксид графена и оксид графена, функционализированный карбоксильной группой (fGO). Все три типа нанокомпозитов имели более высокие значения площади поверхности и пористости, чем у исходного МОК. Нанокомпозит с 10 мас. % восстановленного оксида графена MOF@rGO обладал лучшей рабочей емкостью по метану – $193 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ в диапазоне давлений 65–5.8 бар и 298 К. Значения рабочей емкости MOF@GO и MOF@fGO были также высоки и составляли 181 и $162 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, соответственно.

A. Domán с сотрудниками [179] синтезировали и исследовали композиты HKUST-1 с оксидом графена (GO) (9–24%). Целью работы было изучить адсорбционные свойства полученных материалов, а также влияние оксида графена на стабильность HKUST-1 по отношению к воде. Присутствие оксида графена (за исключением 24% GO) не приводило к заметному изменению текстурных свойств композитов по сравнению с исходным МОК. Все образцы, кроме содержащего 24% GO, показали очень близкую адсорбционную емкость по CH_4 – в среднем 1.3 ± 0.1 ммоль/г (при 1 атм и 298 К), что лишь немного ниже, чем у чистого HKUST-1. Вместе с тем, композиты оказались более стабильны при воздействии влаги, даже после выдерживания в условиях 85%-ной влажности. Очевидно, что GO обеспечивает существенную степень защиты HKUST-1 в этой среде.

В развитие этих работ было исследовано влияние внешнего давления на свойства исходного HKUST-1 и композита на его основе с оксидом графена HKUST-1@GO при их гранулировании без связующего [190]. Оказалось, что как HKUST-1, так и его композит способны образовывать однородные гранулы. Полученные гранулы, так же как и исходные порошковые образцы, были микропористыми, однако величина общего объема пор как до, так и после прессования уменьшалась для всех образцов, но в разной степени. В композитах снижение удельной поверхности, пористости и ми-

кропористости было менее значительным, чем у чистого HKUST-1. Гравиметрическая емкость при сорбции метана исходным HKUST-1 (при 1 бар и 273 К) уменьшалась с 23.3 мг/г для порошкового образца до 20.1 или 17.0 мг/г для гранул при приложенном давлении прессования 25 или 50 бар. В то же время, для композита HKUST-1@GO эффект был примерно вдвое слабее: 21.8 мг/г и 20.3 или 19.3 мг/г, соответственно, что свидетельствует о положительном влиянии оксида графена. Авторы предполагают, что гибкие листы GO с высокой механической стабильностью действуют как сжимаемые прокладки между кристаллами МОК, препятствуя разрушению их пористой структуры. Поскольку HKUST-1 является одним из лучших каркасных материалов с точки зрения адсорбционной емкости, но имеет низкую механическую прочность и водостойкость, эти работы показывают пути улучшения свойств HKUST-1 с помощью создания на его основе композитных материалов.

В работе [191] была смоделирована адсорбция ряда газов, включая метан, на композите MOF-5/GO. Композит имел сэндвич-подобную структуру и адсорбировал большее количество метана, чем исходный MOF-5 за счет увеличения объема пор и оптимизации их размеров.

M. Alfe и A. Policicchio предложили использовать в гибридных композитах так называемые графеноподобные слои (GL) с низкой концентрацией графена – 5 мас. % [192]. Основой гибридов служили три каркаса с Cu, Al, Fe-металлическими центрами и BTC линкерами (HKUST-1, MIL96 и MIL100). Следует отметить, что об адсорбции газа на такой Al–MIL-96 композитной структуре сообщается впервые. Присутствие слоев GL в процессе синтеза не оказывало значительного влияния на рост кристаллов МОК. Вместе с тем, наблюдалось возрастание удельной поверхности (с 2632 до $2768 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема микропор (с 0.99 до $1.03 \text{ см}^3/\text{г}$) для медного композита по сравнению с исходным МОК. Для композитов на основе Al и Fe текстурные свойства ухудшились. Добавление GL оказывало разное влияние на их адсорбционную емкость по метану, значительно ухудшая ее в случае Cu–HKUST-1/GL или оставляя неизменной для Fe–MIL100. Возможно, что в случае медного композита интеркаляция графеновыми слоями вызывает негативные изменения в структуре или

химических свойствах материала. В то же время, Al-MIL96/GL адсорбировал 1.81 ммоль/г, что почти вдвое выше, чем величина 0.94 ммоль/г для исходного Cu-HKUST-1. Однако эти значения невысоки, что связано с низкими площадями поверхности этих материалов (47 и 51 м²/г). Авторы отмечают, что в литературе существуют расхождения в данных по адсорбции газов на гибридах МОК с графеновыми материалами, поэтому требуются дальнейшие исследования в этой области.

В итоговой табл. 2 представлены высокопористые органические полимерные материалы, обладающие высокими значениями гравиметрической и объемной емкости (в порядке упоминания в настоящей работе).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перед исследователями, занимающимися созданием и совершенствованием адсорбентов метана, стоит цель получить материалы, обладающие высокой емкостью хранения, стабильностью, возможностью получения в промышленном масштабе и имеющие относительно невысокую стоимость. Важной проблемой является достижение компромисса между объемной и гравиметрической емкостью, а также увеличение производительности (рабочей емкости) адсорбентов – определяющего фактора эффективности системы АПП.

Традиционно в качестве адсорбентов рассматриваются активированные угли и другие углеродные материалы. Они имеют высокую удельную поверхность, развитую систему микропор, обладают доступностью, механической и химической стабильностью, а также устойчивостью к влаге, производятся в промышленном масштабе и недорого. Повышение адсорбционной емкости углеродных материалов возможно за счет увеличения их удельной поверхности, создания адсорбентов с оптимальным размером пор, функционализации, а также разработки углеродных волокон и других композитных материалов. В целом, они могут служить потенциальными адсорбентами для аккумуляции метана.

Появление в последние годы металлоорганических и ковалентных каркасных материалов, а также ряда других пористых полимеров и их активное исследование значительно расширило круг

потенциальных адсорбентов для систем хранения природного газа. Эти материалы обладают большой площадью поверхности и объемом пор, постоянной пористостью, а также возможностью настройки размеров и структуры пор, возможностью синтетической и постсинтетической модификации, практически неисчислимым количеством комбинаций центрального блока и лигандов. Существует ряд МОК, обладающих высокой адсорбционной емкостью по метану. К ним относятся, например, HKUST-1, NiMOF-74 и MAF-38, PCN-14, которые имеют высокую объемную емкость. Такие каркасы, как Al-soc-MOF-1, Cu-tbo-MOF-5 демонстрируют очень высокое гравиметрическое поглощение. В последнее время использование различных стратегий позволило дополнительно увеличить емкость адсорбентов. К таким стратегиям можно отнести настройку энергетических характеристик сайтов связывания, дизайн пористой структуры, позволяющий максимально увеличить плотность метана в порах. Методы, позволяющие оптимизировать размер и пространственное расположение пор, разнообразны – это создание МОК с изоретикулярными лигандами, использование громоздких линкеров, создание дефектов, регулирование расстояния между слоями с помощью лигандов-«распорок» и др. Кроме того, возможна функционализация каркасов, например, азотом, фтором, метильными и этильными группами. В результате, были созданы каркасные материалы, достигающие или даже превосходящие по своим сорбционным свойствам ранее существующие (например, UTSA-110, LIFM-2, LIFM-3, NJU-Bai-43 и ряд других).

Особое внимание в последнее время уделяется гибким каркасным материалам, которые могут изменять конфигурацию и, таким образом, параметры пористой структуры под воздействием гостевых молекул. Примером может служить Co(bdp), который при адсорбции-десорбции метана подвергается обратимому фазовому переходу. Этот МОК имеет не только высокую адсорбционную и рабочую емкость, но также обладает внутренней терморегуляцией, что является полезным свойством при потенциальном использовании в системе АПП.

Формование адсорбентов является одним из методов увеличения объемной емкости вследствие повышения плотности материала. Однако применение связующих и прессование может уменьшить

Таблица 2. Результаты исследований сорбции метана образцами высокопористых органических полимерных материалов

№	Адсорбент	Гравиметрическая емкость, г/г	Объемная емкость, см ³ (СТД)/см ³	P, бар/Т, К	Рабочая емкость		P, бар/Т, К	Литературная ссылка
					г/г	см ³ (СТД)/см ³		
1	NU-111	0.360 (0.500)	206 (284)	65/298 (270)	–	179 (239)	65–5/298 (270)	[64]
2	MOF-177	0.320 (0.427)	203 (257)	65/298 (273)	–	182 (230)	65–5/298 (273)	[64]
3	NiMOF-74	0.135 (0.148)	230 (251)	35 (65)/298	–	129	65–5/298	[63, 65]
4	HKUST	0.0165 (0.150)	–	1.013 (20.26)/296	–	–	–	[19]
5	HKUST	0.184 (0.216)	227 (267)	35 (65)/298	–	190	65–5/298	[63]
6	MFM-112a	0.189 (0.254)	162 (218)	35 (65)/298	–	181	65–5/298	[71]
7	MFM-112a	0.276	236	80/298	–	200	80–5/298	[71]
8	MFM-115a	0.264 (0.338)	186 (238)	35 (65)/298	–	191	65–5/298	[71]
9	MFM-115a	0.363	256	80/298	–	208	80–5/298	[71]
10	LIFM-82	0.191 (0.210)	246 (271)	65 (80)/298	–	182 (218)	65 (80)–5/298	[72]
11	LIFM-83	0.206	265	80/298	–	213	80–5/298	[72]
12	MAF-38	0.247	263	65/298	0.176	187	65–5/298	[75]
13	MOF-905	0.192 (0.302)	145 (228)	35 (80)/298	–	120 (203)	35 (80)–5/298	[66]
14	Cu ₂ (sdc) ₂ (dabco)	0.152	213	35/298	–	–	–	[78]
15	PCN-14	0.163 (0.193)	195 (230)	35 (65)/298	–	157	65–5/298	[30]
16	NJU-Bai-41	0.196 (0.236)	245 (204)	35 (65)/298	–	172	65–5/298	[79]
17	NJUBai-42	0.209 (0.254)	247 (203)	35 (65)/298	–	193	65–5/298	[79]
18	NJU-Bai-43	0.225 (0.283)	254 (202)	35 (65)/298	0.221	198	65–5/298	[79]
19	MFM-185a	0.204 (0.290)	138 (197)	35 (65)/298	0.24	163	65–5/298	[80]
20	Al-soc-MOF-1	0.258	197 (222)	65 (80)/298	0.184	201 (264)	80–5/298 (258)	[38]
21	Cu-tbo-MOF-5	0.265	221	85/298	0.217	175	80–5/298	[81]
22	ST-2	–	–	–	0.567	187 (289)	80 (200)–5/298	[82]
23	NU-1501-A1	0.48 (0.60)	190 (238)	80/296 (270)	0.44 (0.54)	174 (214)	80–5/296 (270)	[83]
24	NU-1501-A1	0.54 (0.66)	214 (262)	100/296 (270)	0.50 (0.60)	198 (238)	100–5/296 (270)	[83]
25	Fe-pbpta*	0.264 (0.414)	139 (219)	35 (65)/298	0.37	192	65 (80)–5/298	[86]
26	UTSA-88	0.206	248	65/298	–	185	65–5/298	[88]
27	NOTT-108a	0.226	247	65/298	–	186	65–5/298	[89]
28	UTSA-110a	0.287	241	65/298	0.226	190	65–5/298	[90]
29	NJU-Bai9	0.210 (0.400)	196 (374)	70/298 (273)	–	–	–	[91]
30	C ₄₈ B ₁₂ -MOF-Li (расчет)	0.54 (0.79)	232 (340)	40/298 (233)	–	–	–	[95]
31	UTSA-76a	0.263	260	65/298	–	200	65–5/298	[100]
32	Co(bdp)	–	–	–	–	197	65–5.8/298	[101]
33	BUT-22	0.340 (0.379)	181 (202)	65 (80)/296	–	154 (178)	65 (80)–5/298	[123]
34	BUT-22	0.5 (ДЮЕ)	–	100/270	–	–	–	[123]
35	моноUiO-66_D (монолит)	0.18	211 (296)	65 (100)/296	–	–	–	[143]

Таблица 2. (продолжение)

№	Адсорбент	Гравиметрическая емкость, г/г	Объемная емкость, см ³ (СТД)/см ³	P, бар/Т, К	Рабочая емкость		P, бар/Т, К	Литературная ссылка
					г/г	см ³ (СТД)/см ³		
36	моноHKUST-1 (монолит)	0.177	259	65/298	–	172	65–5.8/298	[144]
37	PI-COF-4	–	–	–	–	190	65–5.8/298	[163]
38	PAF1 (полимерная пористая сетка)	0.459 (0.654)	198 (266)	100 (180)/298	–	–	–	[166]
39	SOP-150 (полимерная пористая сетка)	–	–	–	0.625	294	100–5/273	[102]
40	MIL-53-Cu (композит с МУНТ)	0.220	–	35/298	–	–	–	[176]
41	MOF@rGO (композит HKUST с восстановленным GO)	–	–	–	–	193	65–5.8/298	[189]
42	MOF@GO (композит HKUST с GO)	–	–	–	–	181	65–5.8/298	[189]
43	MOF@fGO (композит HKUST с функционализированным GO)	–	–	–	–	162	65–5.8/298	[189]

* Гравиметрическая емкость этого образца при 52 бар и 273 К достигла 0.5 г/г, что соответствует требованиям DOE.

пористость, а также привести к разрушению структуры. Поэтому в последнее время появились новые способы получения высокопористых МОК – путем золь–гель синтеза, а также «распечатывания» их на 3-D принтере.

Усовершенствовать характеристики рассматриваемых материалов, в том числе повысить их стабильность, может создание композитов, включающих углеродные материалы (например, графен), а также наночастицы металлов и их оксидов и другие компоненты, которые могут синергетически улучшать свойства исходного материала.

В целом, на сегодняшний день не существует адсорбентов, удовлетворяющих требованиям DOE

при 65 или 35 бар и 298 К. Однако при увеличении давления CH₄ до 80–100 бар или при снижении температуры до 273 К и ниже эти цели могут быть достигнуты, что, несомненно, является существенным преимуществом по сравнению с системами сжатого газа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания (шифр темы: 0089-2019-0018, номер государственной регистрации: ААА-А-А19-119022690098-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов И.В. является заместителем главного редактора журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кнерельман Евгения Иосифовна, к.х.н., в.н.с. Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5920-1139>

Карозина Юлия Антоновна, инженер Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7651-7829>

Шунина Ирина Георгиевна, н.с. Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7365-2243>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., зав. Химико-технологическим отделом Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0001-0002-5370-8251>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prosniowski M., Rash T., Romanos J., Gillespie A., Stalla D., Knight E., Smith A., Pfeifer P.* Effect of cycling and thermal control on the storage and dynamics of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank // *Fuel*. 2019. V. 244. P. 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.022>
2. DOE MOVE program at <https://arpa-e.energy.gov/technologies/programs/move>. Methane opportunities for vehicular energy, advanced research project agency-energy. U.S. Dept. of Energy. Funding Opportunity № DE-FOA-0000672. 2012.
3. *Кнерельман Е.И., Карозина Ю.А., Шунина И.Г., Седов И.В.* Высокопористые материалы как потенциальные компоненты систем хранения природного газа: Часть 1 // *Нефтехимия*. 2022. V. 62. № 4. P. 431–458. <https://doi.org/10.31857/S0028242122040013>, EDN: IFTJNK [*Knerelman E.I., Karozina Yu.A., Shunina I.G., Sedov I.V.* Highly porous materials as potential components of natural gas storage systems: Part 1 (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 6. P. 561–582. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040077>].
4. *Yuan S., Feng L., Wang K., Pang J., Bosch M., Lollar C., Sun Y., Qin J., Yang X., Zhang P., Wang Q., Zou L., Zhang Y., Zhang L., Fang Y., Li J., Zhou H.-C.* Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1704303–1704312. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
5. *Li X., Yang X., Xue H., Pang H., Xu Q.* Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications // *Energy Chem.* 2020. V. 2. I. 2. P. 100027–100057. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100027>
6. *Li B., Wen H.-M., Yu Y., Cui Y., Zhou W., Chen B., Qian G.* Nanospace within metal-organic frameworks for gas storage and separation // *Mater. Today Nano.* 2018. V. 2. P. 21–49. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.09.003>
7. *Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А.* Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумулирования природного газа // *Усп. хим.* 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978. <https://doi.org/10.1070/RCR4873> [*Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A.* Metal-organic framework structures: adsorbents for natural gas storage // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 9. P. 925–978. <https://doi.org/10.1070/RCR4873>].
8. *Tsamarinos I., Fanourgakis G.S., Greasidou E., Klontzas E., Gkagkas K., Froudakis G.E.* An automated machine learning architecture for the accelerated prediction of metal-organic frameworks performance in energy and environmental applications // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 300. P. 110160–110173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110160>
9. *Ghasempour H., Wang K.-Y., Powell J.-A., Zarekarizi F., Lv X.-L., Morsali A., Zhou H.-C.* Metal-organic frameworks based on multicarboxylate linkers // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 426. P. 213542–213573. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213542>
10. *Ploetz E., Engelke H., Lächel U., Wuttke S.* The chemistry of reticular framework nanoparticles: MOF, ZIF, and COF materials // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. P. 1909062–1909139. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909062>
11. *Yu M.-H., Liu X.-T., Space B., Chang Z., Bu X.-H.* Metal-organic materials with triazine-based ligands: From structures to properties and applications // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 427. P. 213518–213562. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213518>
12. *Баркова М.И.* Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металлоорганических координационных полимеров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. М. 2014. 117 с.

13. He Y.B., Zhou W., Qian G.D., Chen B.L. Methane storage in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 5657–5678. <https://doi.org/10.1039/C4CS00032C>
14. Hoenicke I.M., Senkovska I., Bon V., Baburin I. Balancing mechanical stability and ultrahigh porosity in crystalline framework materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57 (42). P. 13780–13783. <https://doi.org/10.1002/anie.201808240>
15. Szczęśniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials // *Materials Horizons*. 2020. V. 7. P. 1457–1473. <https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>
16. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti C. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 3. С. 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554> [Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 3. P. 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>].
17. Dzhardimalieva G.I., Baimuratova R.K., Knerelman E.I., Davydova G.I., Kudaibergenov S.E., Kharissova O.V., Zhinzhilo V.A., Uflyand I.E. Synthesis of copper (II) trimesinate coordination polymer and its use as a sorbent for organic dyes and a precursor for nanostructured material // *Polymers*. 2020. V. 12. № 5. P. 1024–1046. <https://doi.org/10.3390/polym12051024>
18. Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charman J.P.H., Orpen A.G., Williams A.D. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ // *Science*. 1999. V. 283. P. 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
19. Deyko G.S., Glukhov L.M., Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Vergun V.V., Archipov D.A., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Nissenbaum V.D., Kustov L.M. Modifying HKUST-1 crystals for selective ethane adsorption using ionic liquids as synthesis media // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 279–295. <https://doi.org/10.3390/cryst12020279>
20. Kaija A.R., Wilmer C.E. High-pressure methane adsorption in porous lennard-jones crystals // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 4275–4281. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01421>
21. Cohen S.M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 970–1000. <https://doi.org/10.1021/cr200179u>
22. Islamoglu T., Goswami S., Li Z.Y., Howarth A.J., Farha O.K., Hupp J.T. Postsynthetic tuning of metal-organic frameworks for targeted applications // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. P. 805–813. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00577>
23. Chung Y.G., Camp J., Haranczy M., Sikora B. Computation-ready, experimental metal-organic frameworks: a tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 21. P. 6185–6192. <https://doi.org/10.1021/cm502594j>
24. Anderson R., Gómez-Gualdrón D.A. Increasing topological diversity during computational “synthesis” of porous crystals: how and why // *Cryst. Eng. Comm.* 2019. V. 21. P. 1653–1665. <https://doi.org/10.1039/C8CE01637B>
25. Griffin S.L., Champness N.R. A periodic table of metal-organic frameworks author links open overlay panel // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213295–213314. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213295>
26. Moghadam R.Z., Li A., Liu X.-W., Bueno-Perez R., Wang S.-D., Wiggin S.B., Wood P.A., Fairen-Jimenez D. Targeted classification of metal-organic frameworks in the cambridge structural database (CSD) // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 32. P. 8373–8387. <https://doi.org/10.1039/D0SC01297A>
27. Sturluson A., Huynh M.T., Kaija A.R., Laird C., Yoon S., Hou F., Feng Z., Wilmer C.E., Colón Y.J., Chung Y.G., Siderius D.W., Simon C.M. The role of molecular modelling and simulation in the discovery and deployment of metal-organic frameworks for gas storage and separation // *Mol. Simul.* 2019. V. 45. № 10. P. 1080–1155. <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1648809>
28. Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y., Farha O.K., Hauser B.G., Hupp J.T., Snurr R.Q. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks // *Nat. Chem.* 2012. V. 4. P. 83–89. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.1192>
29. Gómez-Gualdrón D.A., Wilmer C.E., Farha O.K., Hupp J.T., Snurr R.Q. Exploring the limits of methane storage and delivery in nanoporous materials // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 13. P. 6941–6951. <https://doi.org/10.1021/jp502359q>
30. Ma S., Sun D., Simmons J.M., Collier C.D., Yuan D., Zhou H.-C. Metal-organic frameworks from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 3. P. 1012–1026. <https://doi.org/10.1021/ja0771639>
31. Gómez-Gualdrón D.A., Simon C.M., Lassman W., Chen D., Martin R.L., Haranczyk M., Farha O.K., Smit B., Snurr R.Q. Impact of the strength and spatial distribution of adsorption sites on methane deliverable capacity in nanoporous materials // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 159. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.030>
32. Simon C.M., Kim J., Gomez-Gualdrón D.A., Camp J.S., Chung Y.G., Martin R.L., Mercado R., Deem M.W., Gunter D., Haranczyk M., Sholl D.S., Snurr R.Q., Smit B. The materials genome in action: identifying the performance limits for methane storage // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 1190–1199. <https://doi.org/10.1039/C4EE03515A>

33. Lee S., Kim B., Kim J. Predicting performance limits of methane gas storage in zeolites with an artificial neural network // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 2709–2716. <https://doi.org/10.1039/c8ta12208c>
34. Cao R., Ding H., Kim K.-J., Penga Z., Wu J., Culp J.T., Ohodnicki P.R., Beckman E., Chen K.P. Metal-organic framework functionalized polymer coating for fiber optical methane sensors // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2020. V. 324. P. 128627–128637. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128627>
35. Zhao H., Sheng L., Wang L., Xu H., He X. The opportunity of metal organic frameworks and covalent organic frameworks in lithium (ion) batteries and fuel cells // *Energy Stor. Mater.* 2020. V. 33. P. 360–381. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.028>
36. Kang Y.-S., Lu Y., Chen K., Zhao Y., Wang P., Sun W.-Y. Metal-organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 378. P. 262–280. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.009>
37. Konnerth H., Matsagar B.M., Chen S.S., Prechtl M.H.G., Shieh F.-K., Wu K.C.-W. Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fine chemical production // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 416. P. 213319–213342. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.21331>
38. Alezi D., Belmabkhout Y., Suyetin M., Bhatt P.M., Weselinski L.J., Solovyeva V., Adil K., Spanopoulos I., Trikalitis P.N., Emwas A.H., Eddaoudi M. MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: Aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 13308–13318. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>
39. Feng X., Song Y., Lin W. Transforming hydroxide-containing metal-organic framework nodes for transition metal catalysis // *Trends Chem.* 2020. V. 2. № 11. P. 965–979. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.08.009>
40. Wang F., Chen L., Liu D., Maa W., Dramoua P., He H. Nanozymes based on metal-organic frameworks: Construction and prospects // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 133. P. 116080–116097. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116080>
41. Gómez-Gualdrón D.A., Wang T.C., García-Holley P., Sawelewa R.M., Argueta E., Snurr R.Q., Hupp J.T., Yildirim T., Farha O.K. Understanding volumetric and gravimetric hydrogen adsorption trade-off in metal-organic frameworks // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 33419–33428. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b01190>
42. Allendorf M.D., Hulvey Z., Gennet T., Ahmed A., Autrey T., Camp J., Cho E.S., Furukawa H., Haranczyk M., Head-Gordon M., Jeong S., Karkamkar A., Liu D.-J., Long J.R., Meihaus K.R., Nayyar I.H., Nazarov R., Siegel D.J., Stavila V., Urban J.J., Veccham S.P., Wood B.C. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 2784–2812. <https://doi.org/10.1039/c8ee01085d>
43. Singh R., Altaee A., Gautam S. Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage // *Heliyon*. 2020. V. 6. I. 7. P. e04487–04498. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04487>
44. Li B., Zhu X., Hu K., Li Y., Feng J., Shi J., Gu J. Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 302. P. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.040>
45. Saeed T., Naeem A., Din U.I., Alotaibi M.A., Alharthi A.I., Khan I.W., Khan N.H., Malik T. Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants // *Microchem. J.* 2020. V. 159. P. 105579–105592. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105579>
46. Kim T.-H., Kim S.-Y., Yoon T.-U., Kim M.-B., Park W., Han H.H., Kong C.-in., Park C.-Y., Kim J.-H., Bae Y.-S. Improved methane/nitrogen separation properties of zirconium-based metal-organic framework by incorporating highly polarizable bromine atoms // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 399. P. 125717–125728. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125717>
47. Lin R.-B., Xiang S., Zhou W., Chen B. Microporous metal-organic framework materials for gas separation // *Chem.* 2020. V. 6. P. 337–363. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.012>
48. Коваленко К.А., Потанов А.С., Федин В.П. Микро и мезопористые металл-органические координационные полимеры для разделения углеводородов // *Успехи химии*. 2022. Т. 91. № 4. Article RCR5026. <https://doi.org/10.1070/RCR5026> [Kovalenko K.A., Potanov A.S., Fedin V.P. Micro- and mesoporous metal-organic coordination polymers for separation of hydrocarbons // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 4. Article RCR5026. <https://doi.org/10.1070/RCR5026>].
49. Policicchio A., Filosa R., Abate S., Desiderio G., Colavita E. Activated carbon and metal organic framework as adsorbent for low-pressure methane storage applications: an overview // *J. Porous Mater.* 2017. V. 24. P. 905–922. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0330-9>
50. Kondo M., Yoshitomi T., Seki K., Matsuzaka H., Kitagawa S. Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules {[M-2(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄]center dot xH₂O}_n (M = Co, Ni, Zn) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. V. 36. P. 1725–1727. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199717251>

51. Li H., Eddaoudi M., Groy T.L., Yaghi O.M. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC–1,4-Benzenedicarboxylate) // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>
52. Li H., Eddaoudi M., Yaghi O., O’Keeff M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature*. 1999. V. 402. P. 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>
53. Bai Y., Dou Y.B., Xie L.H., Rutledge W., Li J.R., Zhou H.C. Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 2327–2367. <https://doi.org/10.1039/C5CS00837A>
54. He Y., Chen F., Li B., Qian G., Zhou W., Chen B. Porous metal-organic frameworks for fuel storage // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 373. P. 167–198. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.002>
55. Feng L., Pang J., She R., Li J.-L., Qin J.-S., Du D.-Y., Zhou H.-C. Metal-organic frameworks based on group 3 and 4 metals // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 2004414–2004445. <https://doi.org/10.1002/adma.202004414>
56. Eddaoudi M., Sava D.F., Eubank J.F., Adila K., Guillerma V. Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): Design, synthesis, and properties // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 228–249. <https://doi.org/10.1039/c4cs00230j>
57. Wang H., Zhu Q.-L., Zou R., Xu Q. Metal-organic frameworks for energy applications // *Chem.* 2017. P. 52–80. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.002>
58. Deegan M.M., Dworzak M.R., Gosselin A.J., Korman K.J., Bloch E.D. Gas storage in porous molecular materials // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 4531–4547. <https://doi.org/10.1002/chem.202003864>
59. Eyas M. Recent advances in the design of metal-organic frameworks for methane storage and delivery // *J. Porous Mater.* 2021. V. 28. I. 1. P. 213–230. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00984-z>
60. Kong G.-Q., Han Z.-D., He Y., Ou S., Zhou W., Yildirim T., Krishna R., Zou C., Chen B., Wu C.D. Expanded organic building units for the construction of highly porous metal-organic frameworks // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 14886–14894. <https://doi.org/10.1002/chem.201302515>
61. He Y., Zhou W., Yildirim T., Chen B. A series of metal-organic frameworks with high methane uptake and an empirical equation for predicting methane storage capacity // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 2735–2744. <https://doi.org/10.1039/C3EE41166D>
62. Loring G.R., Gosseli A.J., Trump B.A., York A.H.P., Sturluson A., Rowland C.A., Yap G.P.A., Brown C.M., Simon C.M., Bloch E.D. Understanding gas storage in cuboctahedral porous coordination cages // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 30. P. 12128–12138. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05872>
63. Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T., Farha O.K., Yildirim T. Methane storage in metal-organic frameworks: Current records, surprise findings, and challenges // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 11887–11894. <https://doi.org/10.1021/ja4045289>
64. Li B., Wen H.M., Zhou W., Xu J.Q., Chen B. Porous metal-organic frameworks for methane storage // *Chem.* 2016. V. 1. P. 557–580. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.09.009>
65. Mason J.A., Veenstrab M., Long J.R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 32–51. <https://doi.org/10.1039/c3sc52633j>
66. Jiang J.C., Furukawa H., Zhang Y.B., Yaghi O.M. High methane storage working capacity in metal-organic frameworks with acrylate links // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 10244–10251. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05261>
67. Yeganegi S., Sokhanvaran V. Adsorption of hydrogen and methane on intrinsic and alkali metal cations-doped Zn₂(NDC)₂(diPyTz) metal-organic framework using GCMC simulations // *Adsorp.* 2016. V. 22. P. 277–285. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9765-1>
68. Shen J., Sulkowski J., Beckner M., Dailly A. Effects of textural and surface characteristics of metal-organic frameworks on the methane adsorption for natural gas vehicular // *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. V. 212. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.032>
69. Pazoki H., Anbia M. Synthesis of a microporous copper carboxylate metal organic framework as a new high capacity methane adsorbent // *Polyhedron*. 2019. V. 171. P. 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.07.013>
70. Hulvey Z., Vlasisavljevich B., Mason J.A., Tsivion E., Dougherty T.P., Bloch E.D., Head-Gordon M., Smit B., Long J.R., Brown C.M. Critical factors driving the high volumetric uptake of methane in Cu₃(btc)₂ // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 10816–10825. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06657>
71. Yan Y., Kolokolov D.I., da Silva I., Stepanov A.G., Blake A.J., Dailly A., Manuel P., Tang C.C., Yang S.H., Schröder M. Porous metal-organic polyhedral frameworks with optimal molecular dynamics and pore geometry for methane storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 13349–13360. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05453>
72. Chen C.X., Wei Z.W., Jiang J.J., Zheng S.P., Wang H.P., Qiu Q.F., Cao C.C., Fenske D., Su C.Y. Dynamic spacer installation for multirole metal-organic frameworks: A new direction toward multifunctional MOFs achieving ultrahigh methane storage working capacity // *J. Am.*

- Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 6034–6037. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01320>
73. *Makal T.A., Li J.-R., Lu W., Zhou H.-C.* Methane storage in advanced porous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7761–7779. <https://doi.org/10.1039/C2CS35251F>
 74. *Breck D.W.* Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. J. Wiley&Sons, NewYork, 1974. 771 p.
 75. *Lin J.M., He C.T., Liu Y., Liao P.Q., Zhou D.D., Zhang J.P., Chen X.M.* A metal-organic framework with a pore size/shape suitable for strong binding and close packing of methane // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 4674–4678. <https://doi.org/10.1002/anie.201511006>
 76. *Volkova E.I., Vakhruhev A.V., Suyetin M.* Triptycene-modified linkers of MOFs for methane sorption enhancement: A molecular simulation study // *Chem. Phys.* 2015. V. 459. P. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.07.019>
 77. *Xue C., Zhou Z., Yang Q., Zhong C.* Enhanced methane adsorption in catenated metal-organic frameworks: A molecular simulation study // *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. V. 17. I. 4. P. 580–584. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60247-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60247-5)
 78. *Seki K., Mori W.J.* Syntheses and characterization of microporous coordination polymers with open frameworks // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. I. 6. P. 1380–1385. <https://doi.org/10.1021/jp0130416>
 79. *Zhang M., Zhou W., Pham T.* Fine tuning of MOF-505 analogues to reduce low-pressure methane uptake and enhance methane working capacity // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 11426–11430. <https://doi.org/10.1002/anie.201704974>
 80. *Moreau F., Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Easun T.L., Dailly A., Lewis W., Blake A.J., Nowell H., Lennox M.J., Besley E., Yanga S., Schröder M.* Tailoring porosity and rotational dynamics in a series of octacarboxylate metal-organic frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. V. 114. P. 3056–3061. <https://doi.org/10.1073/pnas.1615172114>
 81. *Spanopoulos I., Tsangarakis C., Klontzas E., Tylianakis E., Froudakis G., Adil K., Belmabkhout Y., Eddaoudi M., Trikalitis P.N.* Reticular synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with enhanced CH₄ storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 1568–1574. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11079>
 82. *Liang C.-C., Shi Z.-L., He C.-T., Tan J., Zhou H.-D., Zhou H.-L., Yongjin Lee, Zhang Y.-B.* Engineering of pore geometry for ultrahigh capacity methane storage in mesoporous metal-organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. I. 38. P. 13300–13303. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08347>
 83. *Chen Z., Li P., Anderson R., Wang X., Zhang X., Robison L., Redfern L.R., Moribe S., Islamoglu T., Gómez-Gualdrón D.A., Yildirim T., Stoddart J.F., Farha O.K.* Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy // *Sci.* 2020. V. 368. I. 6488. P. 297–303. <https://doi.org/10.1126/science.aaz8881>
 84. *Chen Z., Li P., Zhang X., Li P., Wasson M.C., Islamoglu T., Stoddart J.F., Farha O.K.* Reticular access to highly porous acs-MOFs with rigid trigonal prismatic linkers for water sorption // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. I. 7. P. 2900–2905. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13710>
 85. *Park J., Wang Z.U., Sun L.-B., Chen Y.-P., Zhou H.-C.* Introduction of functionalized mesopores to metal-organic frameworks via metal-ligand-fragment coassembly // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. I. 49. P. 20110–20116. <https://doi.org/10.1021/ja3085884>
 86. *Verma G., Kumar S., Vardhan H., Ren J., Niu Z., Pham T., Wojtas L., Butikofer S., Garcia J.C.E., Chen Y.-S., Space B., Ma S.* A robust soc-MOF platform exhibiting high gravimetric uptake and volumetric deliverable capacity for on-board methane storage // *Nano Res.* 2021. V. 14 (2). P. 512–517 <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2794-9>.
 87. *Li L., Tang S., Wang C., Lv X., Jiang M., Wu H., Zhao X.* High gas storage capacities and stepwise adsorption in a UiO type metal-organic framework incorporating Lewis basic bipyridyl sites // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 2304–2307. <https://doi.org/10.1039/C3CC48275H>
 88. *Chang G., Li B., Wang H., Bao Z., Yildirim T., Yao Z., Xiang S., Zhou W., Chen B.* A microporous metal-organic framework with polarized trifluoromethyl groups for high methane storage // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 14789–14792. <https://doi.org/10.1039/C5CC05850C>
 89. *Chang G., Wen H., Li B.* A fluorinated metal-organic framework for high methane storage at room temperature // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. I. 6. P. 3395–3399. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00385>
 90. *Wen H.M., Li B., Li L.B., Lin R.-B., Zhou W., Qian G.D., Chen B.L.* A metal-organic framework with optimized porosity and functional sites for high gravimetric and volumetric methane storage working capacities // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1704792–1704798. <https://doi.org/10.1002/adma.201704792>
 91. *Xue D.-X., Wang Q., Bai J.* Amide-functionalized metal-organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 378. P. 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.026>
 92. *Zhao D., Yu C., Jiang J., Duan X., Zhang L., Jiang K., Qian G.* A fluorinated Zr-based MOF of high porosity for high CH₄ storage // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 277. P. 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.051>

93. Wiersum A.D., Chang J.-S., Serre C., Llewellyn P. An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: Application to metalorganic frameworks // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 3301–3309. <https://doi.org/10.1021/la3044329>
94. Ye Y., Lin R.-B., Cui H., Alsalme A., Zhou W., Yildirim T., Zhang Z., Xiang S., Chen B. A microporous metal-organic framework with naphthalene diimide groups for high methane storage // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 3658–3661. <https://doi.org/10.1039/c9dt01911a>
95. Xu G., Meng Z., Liu Y., Guo X., Deng K., Lu R. Heterofullerene-linked metal-organic framework with lithium decoration for storing hydrogen and methane gases // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 13. P. 6702–6708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.134>
96. Wu H., Chua Y.S., Krungleviciute V., Tyagi M., Chen P., Yildirim T., Zhou W. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 10525–10532. <https://doi.org/10.1021/ja404514r>
97. Kim S.-Y., Kim A.-R., Yoon J.W., Kim H.-J., Bae Y.-S. Creation of mesoporous defects in a microporous metal-organic framework by an acetic acid-fragmented linker co-assembly and its remarkable effects on methane uptake // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 335. P. 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.078>
98. Wang Z., Sezen H., Liu J., Yang C., Roggenbuck S.E., Peikert K., Froba M., Mavrandonakis A., Supronowicz B., Heine T., Gliemann H., Woll C. Tunable coordinative defects in UHM-3 surface-mounted MOFs for gas adsorption and separation: A combined experimental and theoretical study // *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. V. 207. P. 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.033>
99. Mason J., Oktawiec J., Taylor M., Hudson M.R., Rodriguez J., Bachman J.E., Gonzalez M.I., Cervellino A., Guagliardi A., Brown C.M., Llewellyn P.L., Masciocchi N., Long J.R. Methane storage in flexible metal-organic frameworks with intrinsic thermal management // *Nature*. 2015. V. 527. P. 357–361. <https://doi.org/10.1038/nature15732>
100. Li B., Wen H., Wang H., Wu H., Tyagi M., Yildirim T., Zhou W., Chen B. A porous metal-organic framework with dynamic pyrimidine groups exhibiting record high methane storage working capacity // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. I. 17. P. 6207–6210. <https://doi.org/10.1021/ja501810r>
101. Taylor M.K., Runcevski T., Oktawiec J., Gonzalez M.I., Siegelman R.L., Mason J.A., Ye J., Brown C.M., Long J.R. Tuning the adsorption-induced phase change in the flexible metal-organic framework Co(bdp) // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 15019–15026. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09155>
102. Rozyyev V., Thirion D., Ullah R., Lee J., Jung M., Oh H., Atilhan M., Yavuz C.T. High-capacity methane storage in flexible alkane-linked porous aromatic network polymers // *Nat. Energy*. 2019. V. 4. P. 604–611. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0427-x>
103. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity // Academic Press, New York. 1982. 303 p.
104. Yang Q.-Y., Lama P., Sen S., Zaworotko M., Lusi M., Chen K.J., Gao W., Shivanna M., Pham T., Kusaka S., Hosono N., Perry J., Ma S., Space B., Barbour L., Kitagawa S. Reversible switching between highly porous and nonporous phases of an interpenetrated diamondoid coordination network that exhibits gate-opening at methane storage pressures // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2018. V. 57. I. 20. P. 5684–5689. <https://doi.org/10.1002/anie.201800820>
105. Simon C.M., Braun E., Carraro C., Smita B. Statistical mechanical model of gas adsorption in porous crystals with dynamic moieties // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. V. 114. P. E287–E296. <https://doi.org/10.1073/pnas.1613874114>
106. Zheng B., Tian D., Li Z., Zheng X., Liu C., Lu H., Chen J., Maurin G., Shi Q. Investigation of methane adsorption in strained IRMOF-1 // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. № 40. P. 24592–24597. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06960>
107. Zhu A.-X., Yang Q.-Y., Mukhrjee S., Kumar A., Deng C.-H., Bezrukov A.A., Shivanna M., Zavorotko M.J. Tuning the gate opening pressure in a switching pcu coordination network, X-pcu-5-Zn, by pillar ligand substitution // *Angew. Chem.* 2019. V. 131. I. 50. P. 18380–18385. <https://doi.org/10.1002/ange.201909977>
108. Halter D.P., Klein R., Boreen M.A., Trump B.A., Brown C.M., Long J.R. Self-adjusting binding pockets enhance H₂ and CH₄ adsorption in a uranium-based metal-organic framework // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 26. P. 6709–6716. <https://doi.org/10.1039/d0sc02394a>
109. Krause S., Bon V., Senkovska I., Stoeck U., Wallacher D., Többens D.M., Zander S., Pillai R.S., Maurin G., Coudert F.-X., Kaskel S. A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transi-

- tions // *Nature*. 2016. V. 532. P. 348–352. <https://doi.org/10.1038/nature17430>
110. *Burtch N.C., Jasuja H., Walton K.S.* Water stability and adsorption in metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10575–10612. <https://doi.org/10.1021/cr5002589>
 111. *Feng D., Wang K., Wei Z., Chen Y.-P., Simon C.M., Arvapally R.K., Martin R.L., Bosch M., Liu T.-F., Fordham S., Yuan D., Omary M.A., Haranczyk M., Smit B., Zhou H.-C.* Kinetically tuned dimensional augmentation as a versatile synthetic route towards robust metal-organic frameworks // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 5723–5732. <https://doi.org/10.1038/ncomms6723>
 112. *Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Платонова Н.П., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Ширяев А.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р.* Синтез и структурно-энергетические характеристики металлоорганической структуры каркасной структуры Fe-BDC // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 6. С. 537–543. <https://doi.org/10.1134/S0044185618060153> [*Князева М.К., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Solovtsova O.V., Platonova N.P., Pulin A.L., Men'shchikov I.E., Shiryaev A.A., Vysotskii V.V., Kiselev M.R.* Synthesis and structural-energy characteristics of Fe-BDC metal-organic frameworks // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. № 6. P. 1004–1009. <https://doi.org/10.1134/S2070205118060151>].
 113. *Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А., Школин А.В., Соловцова О.В., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е.* Адсорбция метана на металл органической пористой структуре Fe-BDC при высоких давлениях // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 4. С. 350–355. <https://doi.org/10.31857/S0044185620040154> [*Князева М.К., Tsivadze A.Yu., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Solovtsova O.V., Pribylov A.A., Pulin A.L., Yakovlev V.Yu., Men'shchikov I.E.* Methane adsorption on Fe-BDC metal-organic porous structures at high pressures // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. № 4. P. 682–687. <https://doi.org/10.1134/S2070205120040152>].
 114. *Linxin D., Song L.* Synthesis, structural characterization, methane and nitrogen adsorption of a 3D MOF $\{(ZnBTC)(CH_3)_2NH_2 \cdot DMF\}_n$ with a novel hollow-basket spherical cumulate structure // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1223. P. 128871–128876. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128871>
 115. *Gándara F., Furukawa H., Lee S., Yaghi O.M.* High methane storage capacity in aluminum metal-organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 5271–5274. <https://doi.org/10.1021/ja501606h>
 116. *Wang J.H., Ying Z., Li M., Yan S., Li D., Zhang X.M.* Solvent-assisted metal metathesis: A highly efficient and versatile route towards synthetically demanding chromium metal-organic frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 6478–6482. <https://doi.org/10.1002/anie.201701217>
 117. *Senkovska I., Kaskel S.* High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks $Cu_3(btc)_2$, $Zn_2(bdc)_2dabco$, and $Cr_3F(H_2O)_2O(bdc)_3$ // *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. V. 112. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.016>
 118. *Llewellyn P.L., Bourrelly S., Serre C., Vimont A., Daturi M., Férey G., Hamon L., De Weireld G., Chang J.-S., Hong D.-Y., Lee K.Y., Jung S.H.* High uptakes of CO_2 and CH_4 in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 7245–7250. <https://doi.org/10.1021/la800227x>
 119. *Chowdhury P., Mekala S., Dreisbach F., Gumma S.* Adsorption of CO , CO_2 and CH_4 on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: effect of open metal sites and adsorbate polarity // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. V. 152. P. 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.022>
 120. *Kayal S., Sun B., Chakraborty A.* Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks) // *Energy*. 2015. V. 91. P. 772–781. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.096>
 121. *Gutov O.V., Bury W., Gomez-Gualdrón D.A., Krunčevićiute V., Fairen-Jimenez D., Mondloch J., Sarjeant A.A., Al-Juaid S.S., Snurr R.Q., Hupp J., Yildirim T., Farha O.* Water-stable zirconium-based metal-organic framework material with high-surface area and gas-storage capacities // *Chemistry Eur. J.* 2014. V. 20. P. 112389–12393. <https://doi.org/10.1002/chem.201402895>
 122. *Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е.* Адсорбция метана в металлоорганической каркасной структуре MOF Al-BTC // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 1. С. 11–17. <https://doi.org/10.1134/S0044185619010011>

- org/10.1134/S0044185619010066 [Knyazeva M.K., Tsivadze A.Yu., Solovtsova O.V., Fomkin A.A., Pribylov A.A., Shkolin A.V., Pulin A.L., Men'shchikov I.E. Methane adsorption on the metal-organic framework structure Al-BTC // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*. 2019. V. 55. № 1. P. 9–14. <https://doi.org/10.1134/S2070205119010064>].
123. Wang B., Zhang Z., Xiang S., Zhang Z., Yildirim T., Zhou W., Xiang S., Chen B. A microporous aluminum-based metal-organic framework for high methane, hydrogen, and carbon dioxide storage // *Nano Res.* 2020. V. 14. I. 2. P. 507–511. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2713-0>
124. Liu Xi.-M., Xie L.H., Wu Y. Recent advances in the shaping of metal-organic frameworks // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. I. 7. P. 2840–2866. <https://doi.org/10.1039/c9qi01564g>
125. Valizadeh B., Nguyen T.N., Stylianou K.C. Shape engineering of metal-organic frameworks // *Polyhedron*. 2018. V. 145. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.004>
126. Lee U.-H., Valekar A.H., Lee K.Y., Chang J.-S. Granulation and shaping of metal-organic frameworks, the chemistry of metal-organic frameworks // in *The chemistry of metal-organic frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley. 2016. P. 551–572.
127. Kinik F.P., Kampouri S., Ebrahim F.M., Valizadeh B., Stylianou K.C. Porous metal-organic frameworks for advanced applications // In *Comprehensive Coordination Chemistry III (Third Edition)*. Elsevier. 2021. P. 590–616. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102688-5.00011-8>
128. Cho S.J., Chang J.-S., Valekar A.H., Cho K.-H., Lee U.-H., Lee J.S., Yoon J.W., Hwang Y.K., Lee S.G. Shaping of porous metal-organic framework granules using mesoporous alumina as a binder // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 55767–55777. <https://doi.org/10.1039/C7RA11764G>
129. Spjelkavik A.I., Aarti Dr., Divekar S., Didriksen T., Blom Dr.R. Forming MOFs into spheres by use of molecular gastronomy methods // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 8973–8978. <https://doi.org/10.1002/chem.201402464>
130. Tagliabue M., Rizzo C., Millini R., Dietzel P.D.C., Blom R., Zanardi S. Methane storage on CPO-27-Ni pellets // *J. Porous Mater.* 2011. V. 18. P. 289–296. <https://doi.org/10.1007/s10934-010-9378-0>
131. Соловцова О.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Платонова Н.П., Князева М.К., Чугаев С.С., Школин А.В., Фомкин А.А. Металл-органические нанопористые адсорбенты высокой плотности на основе циркония для аккумуляции метана // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 6. С. 570–578. <https://doi.org/10.31857/S0044185620060224> [Solovtsova O.V., Pulin A.L., Men'shchikov I.E., Platonova N.P., Knyazeva M.K., Chugaev S.S., Shkolin A.V., Fomkin A.A. Zr-based metal-organic nanoporous adsorbents of high density for methane storage // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. P. 1114–1121. <https://doi.org/10.1134/S2070205120060222>]
132. Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Князева М.К., Пулин А.Л., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. Функциональные композитные адсорбенты высокой насыпной плотности на основе металлоорганических каркасных структур для аккумуляции метана // *Физикохимия поверхности и защита материалов* // 2019. Т. 55. № 5. С. 471–478 <https://doi.org/10.1134/S0044185619050231> [Solovtsova O.V., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Knyazeva M.K., Pulin A.L., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. Functional composite adsorbents of high packing density based on metal-organic framework structures for methane accumulation // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55. № 5. P. 826–832. <https://doi.org/10.1134/S207020511905023X>]
133. Sadiq M.M., Rubio-Martinez M., Zadehahmadi F., Suzuki K., Hill M. Magnetic framework composites for low concentration methane capture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 6040–6047. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00810>
134. Kriesten M., Schmitz J.V., Siege J., Smith C.E., Kaspereit M., Hartmann M. Shaping of flexible metal-organic frameworks: combining macroscopic stability and framework flexibility // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. P. 4700–4709. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901100>
135. Dhainaut J., Avci-Camur C., Troyano J., Legrand A., Canivet J., Imaz I., Maspoch D., Reinsch H., Farrusseng D. Systematic study of the impact of MOF densification into tablets on textural and mechanical properties // *Cryst. Eng. Comm.* 2017. V. 19. P. 4211–4218. <https://doi.org/10.1039/c7ce00338b>

136. Terracina A., Todaro M., Mazaj M., Agnello S., Gelardi F.M., Buscarino G. Unveiled the source of the structural Instability of HKUST-1 powders upon mechanical compaction: definition of a fully preserving tableting method // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. I. 3. P. 1730–1741. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08846>
137. Lawson S., Adebayo B., Robinson C., Al-Naddaf Q., Rownaghi A.A., Rezaei F. The effects of cell density and intrinsic porosity on structural properties and adsorption kinetics in 3D-printed zeolite monoliths // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 218. P. 115564–115576. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115564>
138. Thakkar H., Eastman S., Al-Naddaf O., Rownaghi A.A., Rezaei F. 3D-Printed metal-organic framework monoliths for gas adsorption processes // *Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. I. 41. P. 35908–35916. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11626>
139. Grande C.A., Blom R., Middelkoop V. Multiscale investigation of adsorption properties of novel 3D printed UTSA16 structures // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 402. P. 12616–12625. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126166>
140. Dhainaut J., Bonneau M., Ueok R., Kanamori K., Furukawa S. Formulation of metal-organic framework inks for the 3D printing of robust microporous solids toward high-pressure gas storage and separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 9. P. 10983–10992. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22257>
141. Hou J., Sapnik A.F., Bennett T.D. Metal-organic framework gels and monoliths // *Chem. Sci.* 2019. V. 14. I. 11(2). P. 310–323. <https://doi.org/10.1039/c9sc04961d>
142. Zhuang Z., Mai Z., Wang T., Liu D. Strategies for conversion between metal-organic frameworks and gels // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 421. P. 213461–213477. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213461>
143. Connolly B.M., Aragonés-Anglada M., Gandara-Loe J., Danaf N.A., Lamb D.C., Mehta J.P., Vulpe D., Wuttke S., Silvestre-Albero J., Moghadam P.Z., Wheatley A.E.H., Fairen-Jimenez D. Tuning porosity in macroscopic monolithic metal-organic frameworks for exceptional natural gas storage // *Nature Comm.* 2019. V. 10. P. 2345–2356. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10185-1>
144. Tian T., Zeng Z., Vulpe D., Casco M.E., Divitini G., Midgley P.A., Silvestre-Albero J., Tan J.-C., Moghadam P.Z., Fairen-Jimenez D. A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake // *Nature Mater.* 2018. V. 17. I. 2. P. 174–179. <https://doi.org/10.1038/nmat5050>
145. Tian T., Zeng Z., Vulpe D., Casco M.E., Divitini G., Midgley P.A., Silvestre-Albero J., Tan J.-C., Moghadam P.Z., Fairen-Jimenez D. Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 2999–3005. <https://doi.org/10.1039/C4TA05116E>
146. Cooper A.I. Porous molecular solids and liquids // *ACS Cent. Sci.* 2017. V. 3. P. 544–553. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00146>
147. Tozawa T., Jones J.T.A., Swamy S.I., Jiang S., Adams D.J., Shakespeare S., Clowes R., Bradshaw D., Hasell T., Chong S.Y., Tang C., Thompson S., Parker J., Trewin A., Bacsá J., Slawin A.M.Z., Steiner A., Coope A.I. Porous organic cages // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. № 12. P. 973–978. <https://doi.org/10.1038/nmat2545>
148. Guan X., Chen F., Fang Q., Qiu S. Design and applications of three dimensional covalent organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 1357–1384. <https://doi.org/10.1039/c9cs00911f>
149. Li X., Cai S., Sun B., Yang C., Zhang J., Liu Y. Chemically robust covalent organic frameworks: Progress and perspective // *Matter*. 2020. V. 3. № 5. P. 1507–1540. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.09.007>
150. Little M.A., Cooper A.I. The chemistry of porous organic molecular materials // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. I. 41. P. 1909842–1909872. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909842>
151. Coté A.P., Benin A.I., Ockwig N.W., O’Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks // *Sci.* 2005. V. 310. P. 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
152. Song Y., Sun Q., Aguila B., Ma S. Opportunities of covalent organic frameworks for advanced applications // *Adv. Sci. (Weinh.)*. 2018. V. 6. I. 2. P. 1801410–1801444. <https://doi.org/10.1002/advs.201801410>
153. Lin R.-B., He Y., Li P., Wang H., Zhou W., Chen B. Multifunctional porous hydrogen-bonded organic framework materials // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. P. 1362–1389. <https://doi.org/10.1039/C8CS00155C>
154. Dawson R., Cooper A.I., Adams D.J. Nanoporous organic polymer networks // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 530–563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002>
155. Zhang N., Ishag A., Li Y., Wang H., Guo H., Mei P., Meng Q., Sun Y. Recent investigations and progress in environmental remediation by using covalent organ-

- ic framework-based adsorption method // *J. Cleaner Prod.* 2020. V. 277. P. 123360–123375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123360>
156. *Furukawa H., Yaghi O.M.* Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8875–8883. <https://doi.org/10.1021/ja9015765>
157. *Lan J., Cao D., Wang W.* High capacity of methane in Li-doped 3D covalent organic frameworks // *Langmuir.* 2010. V. 26. P. 220–226. <https://doi.org/10.1021/la9020383>
158. *Zhao J., Yan T.* Effects of substituent groups on methane adsorption in covalent organic frameworks // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 15542–15551. <https://doi.org/10.1039/c3ra47429a>
159. *Hu J., Zhao J., Yan T.* Methane uptakes in covalent organic frameworks with double halogen substitution // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 2010–2014. <https://doi.org/10.1021/jp512908k>
160. *Mendoza-Cortes J.L., Pascal T.A., Goddard W.A.* Design of covalent organic frameworks for methane storage // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. P. 13852–13857. <https://doi.org/10.1021/jp209541e>
161. *Martin R.L., Simon C.M., Smit B., Haranczyk M.* In silico design of porous polymer networks: High-throughput screening for methane storage materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 5006–5022. <https://doi.org/10.1021/ja4123939>
162. *Mercado R., Fu R.-S., Yakutovich A.V., Talirz L., Haranczyk M., Smit B.* Design of 2D and 3D covalent organic frameworks for methane storage applications // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 5069–5086 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01425>
163. *Tong M., Lan Y., Qin Z., Zhong C.* Computation-ready, experimental covalent organic framework for methane delivery: Screening and material design // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. P. 13009–13016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04742>
164. *Do H.H., Kim S.Y., Le Q.V., Pham-Tran N.-N.* Design of zeolite-covalent organic frameworks for methane storage // *Mater.* 2020. V. 13. № 15. P. 3322–3333. <https://doi.org/10.3390/ma13153322>
165. *Tong W., Lv Y., Svec F.* Advantage of nanoporous styrene-based monolithic structure over beads when applied for methane storage // *Appl. Energy.* 2016. V. 183. P. 1520–1527. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.066>
166. *Bracco S., Piga D., Bassanetti I., Perego J., Comotti A., Sozzani P.* Porous 3D polymers for high pressure methane storage and carbon dioxide capture // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 10328–10337. <https://doi.org/10.1039/C7TA00934H>
167. *Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H.C.* Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 3723–3725. <https://doi.org/10.1002/adma.201101759>
168. *Kizzie A., Dailly A., Perry L., Lail M.A., Lu W., Nelson T.O., Cai M., Zhou H.-C.* Enhanced methane sorption in densified forms of a porous polymer network // *Mater. Sci. Appl.* 2014. V. 5. P. 387–394. <https://doi.org/10.4236/msa.2014.56044>
169. *Briggs M.E., Cooper A.I.* A perspective on the synthesis, purification, and characterization of porous organic cages // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 1. P. 149–157. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02903>
170. *Gosselin E.J., Rowland C.A., Balto K.P., Yap E.D.B., Bloch E.D.* Design and synthesis of porous nickel(II) and cobalt(II) cages // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. I. 19. P. 11847–11850. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01130>
171. *Taggart G.A., Antonio A.M., Lorz G.R., Yap G.P.A., Bloch E.D.* Tuning the porosity, solubility, and gas-storage properties of cuboctahedral coordination cages via amide or ester functionalization // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 22. P. 24913–24919. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06434>
172. *Gosselin E.J., Lorz G.R., Trump B.A., Brown C.M., Bloch E.D.* Gas adsorption in an isostructural series of pillared coordination cages // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 6392–6395. <https://doi.org/10.1039/c8cc03216e>
173. *Rowland C.A., Lorz G.R., Gosselin A.J., Trump B.A., Yap G.P.A., Brown C.M., Bloch E.D.* Methane storage in paddlewheel-based porous coordination cages // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 36. P. 11153–11157. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05780>
174. *Kaya S., Chakraborty A.* Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 780–788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.080>
175. *Соловцова О.В., Школин А.В., Меньшиков И.Е., Князева М.К., Пулин А.Л., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г.* Функци-

- ональные композитные адсорбенты высокой насыпной плотности на основе металлоорганических каркасных структур для аккумуляции метана // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 471–478. <https://doi.org/10.1134/S0044185619050231> [Solovtsova O.V., Shkolina A.V., Men'shchikov I.E., Knyazeva M.K., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Khozina E.V. Functional composite adsorbents based on metal-organic frameworks in a carbon matrix applied for methane storage // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2019. V. 55. № 6. P. 1080–1084. <https://doi.org/10.1134/S2070205119060303>]
176. Anbia M., Sheykhi S. Preparation of multi-walled carbon nanotube incorporated MIL-53-Cu composite metal-organic framework with enhanced methane sorption // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. № 5. P. 1583–1586. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.026>
 177. Kang Z., Xue M., Zhang D., Fan L., Pan Y., Qiu S. Hybrid metal-organic framework nanomaterials with enhanced carbon dioxide and methane adsorption enthalpy by incorporation of carbon nanotubes // Inorg. Chem. Comm. 2015. V. 58. P. 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.06.007>
 178. Samaddar P., Son Y.-S., Tsang D.C.W., Kim K.-H., Kumar S. Progress in graphene-based materials as superior media for sensing, sorption, and separation of gaseous pollutants // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 368. P. 93–114. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.013>
 179. Domán A., Klébert S., Madarász J., Sáfrán G., Wang Y., László K. Graphene oxide protected copper benzene-1,3,5-tricarboxylate for clean energy gas adsorption // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1182–1204. <https://doi.org/10.3390/nano10061182>
 180. Szczeńniak B., Choma J., Jaroniec M. Effect of graphene oxide on the adsorption properties of ordered mesoporous carbons toward H₂, C₆H₆, CH₄ and CO₂ // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 261. P. 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.054>
 181. Арсланов В.В., Калинина М.А., Ермакова Е.В., Райтман О.А., Горбунова Ю.Г., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Грачев В.А., Цивадзе А.Ю. Гибридные материалы на основе производных графена и порфириновых металл-органических каркасов // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 8. С. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878> [Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V., Raitman O.A., Gorbunova Y.G., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Grachev V.A., Tsivadze A.Y. Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878>].
 182. Zheng Y., Zheng S., Xue H., Pang H. Metal-organic frameworks/graphene-based materials: preparations and applications // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1804950–1804978. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804950>
 183. Liu X.-W., Sun T.-J., Hu J.-L., Wang S. Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: Preparations, functionalities and applications // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 3584–3616. <https://doi.org/10.1039/C5TA09924B>
 184. Liu Y., Zhou W., Teo W.L., Wang K., Zhang L., Zeng Y., Zhao Y. Covalent-organic-framework-based composite materials // Chem. 2020. P. 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.021>
 185. Iqbal A., Sakib N., Iqbal P., Nuruzzaman D.M. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications // Mater. 2020. V. 12. P. 100815–100837. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110048>
 186. Szczeńniak B., Choma J., Jaroniec M. Gas adsorption properties of hybrid graphene-MOF materials // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 514. P. 801–813. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.049>
 187. Szczeńniak B., Choma J., Jaroniec M. Development of activated graphene-MOF composites for H₂ and CH₄ adsorption // Adsorption. 2019. V. 25. P. 521–528. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00024-6>
 188. Sun Y., Ma M., Tang B., Li S., Jiang L., Sun X., Que M., Tao C., Wu Z. Graphene modified Cu-BTC with high stability in water and controllable selective adsorption of various gases // J. Alloys Compounds. 2019. V. 808. P. 151721–151730. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151721>
 189. Al-Naddaf Q., Al-Mansour M., Thakkar H., Rezaei F. MOF-GO hybrid nanocomposite adsorbents for methane storage // Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 51. P. 17470–17479. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03638>
 190. Domán A., Madarász J., Sáfrán G. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (HKUST-1)-graphene oxide pellets for methane adsorption // Microporous Mesoporous Mater. 2021. V. 316. P. 110948–110956. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110948>
 191. Lin L.-C., Paik D., Kim J. Understanding gas adsorption in MOF-5/graphene oxide composite materials // Phys. Chem. 2017. V. 19. P. 11639–11644. <https://doi.org/10.1039/C7CP00066A>
 192. Alfe M., Policicchio A., Lisi L., Gargiulo V. Solid sorbents for CO₂ and CH₄ adsorption: The effect of metal organic framework hybridization with graphene-like layers on the gas sorption capacities at high pressure // Renew. Sust. Energy Rev. 2021. V. 141. P. 110816–110832. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110816>

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МИНИМИЗАЦИИ СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ИЗ-ЗА ОТЛОЖЕНИЯ КОКСА В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТА

© 2022 г. Abarasi Hart^{1,*}

¹ Department of Chemical and Biological Engineering, the University of Sheffield, Sir Robert Hadfield Building, Sheffield, S1 3JD, UK

*E-mail: Abarasi.hart@sheffield.ac.uk; hartabarasi@yahoo.com

Поступила в редакцию 7 сентября 2021 г.

После доработки 30 ноября 2021 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

Одной из многообещающих технологий одновременного извлечения и повышения качества тяжелой нефти является новая технология прямой закачки воздуха для создания фронта внутрислоевого горения (THAI) в сочетании с процессом каталитического обогащения в условиях пласта (CAPRI). Благодаря процессу CAPRI добываемая нефть частично обогащается до средней или даже до легкой нефти с увеличением плотности на 3°–7° по классификации Американского института нефти (API), снижением вязкости на 70–90% и повышением степени извлечения исходных пластовых запасов нефти на 70–85%. Однако при этом существенно снижается активность катализатора из-за закрытия активных центров и закупорки пор в результате отложений кокса и тяжелых металлов. В данном обзоре рассмотрены методы продления активного периода катализатора при каталитическом обогащении тяжелой нефти в условиях пласта в ходе процесса THAI, чтобы восполнить имеющийся в течение длительного времени пробел и использовать его в качестве руководства для разработки недорогого катализатора с целью улучшения экономических показателей процесса. Для определения направления будущих исследований были сформулированы и изучены несколько подходов, в частности, с использованием структурированного защитного слоя, наноразмерного катализатора, сконструированного носителя катализатора и размеров пор, отсортированного по размерам слоя катализатора, добавления водорода, водородно-донорных растворителей и паровых сред для подавления коксообразования при каталитическом обогащении тяжелой нефти. Помимо соображений по структуре катализатора для обогащения нефти в условиях пласта, в исследовании также обсуждаются условия эксплуатации и среда обогащения, которые сводят к минимуму коксообразование и оптимизируют срок службы катализатора в процессе THAI–CAPRI и в таких аналогичных процессах, как гравитационное дренирование посредством закачки пара (SAGD).

Ключевые слова: тяжелая нефть, процесс THAI–CAPRI, снижение активности катализатора, коксообразование, извлечение нефти, каталитическое обогащение в условиях пласта

DOI: 10.31857/S0028242122050021, **EDN:** JDCJZW

Процесс индустриализации широко распространяется благодаря использованию нефти. Энергия – важное звено мировой экономики, и нефть является основным источником продуктивной части мировой энергии. Потребление нефти тесно связано с валовым внутренним продуктом (ВВП) [1]. Сегодня активно развивается разведка низкоугле-

родных энергетических ресурсов и возобновляемых источников энергии, но в то же время в этот переходный период приходится сталкиваться с сокращением поставок обычной легкой нефти, что переключает внимание на богатые запасы тяжелой нефти и нефтеносных песков. В настоящее время около 53.3% мировых запасов нефти представле-

но тяжелой нефтью, сверхтяжелой нефтью, битумом и горючими сланцами [2]. По мере того, как запасы обычной легкой нефти продолжают снижаться, извлечение и интеграция тяжелой нефти в существующие нефтеперерабатывающие заводы будут увеличиваться, это необходимо для поддержки экономики и удовлетворения растущего спроса на энергию. Известно, что тяжелая нефть содержит значительное количество гетероатомов, таких как сера и азот, примеси металлов (например, Ni и V) в виде металлоорганических соединений, а также большое количество высокомолекулярных соединений, в частности, асфальтенов и смол, придающих тяжелой нефти высокую вязкость, при том что их плотность не превышает 20° по классификации Американского института нефти (API) [3–7]. Обычно качество нефти повышают, подвергая тяжелую нефть первоначальному обогащению для улучшения соотношения Н/С и ее свойств при одновременном снижении содержания примесей. Низкое отношение Н/С приводит к ингибированию реакции каталитического обогащения и снижению активности катализатора из-за образования кокса и отложения гетероатомов и металлоорганических компонентов [6].

Основным способом извлечения тяжелой нефти является термическое воздействие на пласт, либо нагнетание пара, либо создание внутривластового движущегося очага горения. Однако, чтобы свести к минимуму воздействие этих процессов на окружающую среду, лучше одновременно проводить обогащение в условиях пласта в процессе термического извлечения. Это может быть достигнуто за счет сочетания новой технологии прямой закачки воздуха для создания фронта внутривластового горения (THAI) с дополнительным процессом каталитического обогащения в условиях пласта (CAPRI) [8–10]. Обычно для этого используются катализаторы гидроочистки – кобальт-молибденовые (Co–Mo), никель-молибденовые (Ni–Mo), никель-вольфрамовые (Ni–W) и др., нанесенные на оксид алюминия [6]. Было обнаружено, что катализатор быстро теряет активность в течение короткого времени из-за отложения кокса и таких загрязняющих примесей, как S, N, Ni, V и т. д., присутствующих в тяжелой нефти [4, 6, 7, 11]. Снижение активности катализатора при обогащении тяжелой нефти происходит в основном из-за отложения

кокса в результате выделения несгоревших частиц углерода и металлов; это приводит к закрытию активных центров и закупорке устья пор, сокращая срок службы катализатора [7, 12, 13]. К факторам снижения активности катализатора относятся отравление, спекание, истирание, эрозия и образование нагара [14, 15]. При использовании технологии обогащения в условиях пласта продление срока службы катализатора может быть достигнуто за счет разработки устойчивого катализатора, конфигурации процесса и схемы контакта, оптимизации процессов для предотвращения или замедления снижения активности катализатора и улучшения обогащения реакционной среды водородом.

Снижение активности катализатора неизбежно, но его можно замедлить за счет структуры катализатора в сочетании с оптимизацией процесса, чтобы обеспечить достаточное время обработки и улучшить экономические показатели. Снижение активности катализатора при каталитическом обогащении зависит как от сложности состава и наличия примесей в тяжелой нефти, так и от условий процесса [15]. Однако сохранение катализатором активности и избирательной реакционной способности в течение значительного периода времени, имеет практическое и экономическое значение. Это связано с необходимостью технической остановки промышленного процесса для замены потерявшего активность катализатора и высокой стоимостью его замены, которая может исчисляться миллиардами долларов в год. В большинстве процессов каталитического крекинга в нефтяной промышленности активность катализатора существенно зависит от отложения кокса, которое вызывает закрытие каталитических активных центров, закупорку пор и, как следствие, потерю активности катализатора [13]. Это влияет на процесс обогащения нефти и избирательную способность катализатора, а также вызывает изменение качества продукта. По мере снижения активности катализатора при внутривластовом каталитическом обогащении тяжелой нефти или во время процессов THAI–CAPRI или SAGD катализатор претерпевает структурные, текстурные и морфологические изменения, а также теряет со временем каталитическую активность и избирательную способность [14–16]. Закупорка устьев пор катализатора в результате отложения асфальтенов и кокса приводит к неполному использованию

активных центров внутренней части катализатора [14]. В результате отложений, занимающих большую часть объема пор, активизируется коксообразование. Это вызывает изменение геометрии пор, ограничивая доступ внутрь катализатора за счет диффузии [17]. Следовательно, сам процесс внутрипластового горения может вызвать термическое разложение, а именно, спекание катализатора, которое приводит к его разрушению пористой структуры и деформации поверхности. Подробный обзор механизмов снижения активности катализатора опубликован в [14–16]. Однако скорость снижения активности зависит от природы и характеристик тяжелой нефти, условий реакции и режима работы реактора (катализатор с неподвижным слоем, диспергированный наноразмерный катализатор). Как правило, снижение активности катализатора, вызванное отложением кокса, является обратимым и может быть подавлено. А при снижении активности катализатора из-за отложения присутствующих в тяжелом сырье металлов, таких как Ni и V, восстановление активности катализатора сопряжено с большими трудностями [18].

После того как гранулы катализатора помещают в горизонтальную добывающую скважину, макромолекулярные частицы постепенно накапливаются и закупоривают поверхностный слой катализатора, что приводит к коксообразованию и постепенному падению давления, замедляя реакции и препятствуя молекулярной диффузии реагентов [19, 20]. Аналогичным образом инкапсулирование коксом нанодисперсного катализатора для обогащения тяжелой нефти в условиях пласта приводит к быстрому снижению активности катализатора, что также приведет к его замене. На степень снижения активности катализатора большое влияние оказывают свойства тяжелой нефти, характеристики катализатора (например, размер частиц, распределение пор по размерам, сила кислотных центров, форма и т. д.) и рабочие условия. Снижение активности катализатора происходит довольно быстро из-за свойств тяжелой нефти, что указывает на необходимость разработки недорогих катализаторов и обеспечения медленного снижения активности катализатора вследствие образования кокса. Снижение активности катализатора связано также с отложением кокса и металлов, закрытием активных центров и закупориванием устьев пор, хемосорбцией тяжелых ме-

таллов и спеканием, вызванным внутрипластовым горением [4]. Поскольку либо большая часть гранул катализатора вводится в горизонтальные добывающие скважины, либо диспергированный наноразмерный катализатор инкапсулируется коксом и теряет свою активность, стоимость катализаторов значительно влияет на общую экономическую эффективность обогащения в условиях пласта. Таким образом, структура катализатора имеет решающее значение для замедления снижения его активности, вызванного коксом, а достижение диапазона плотности от 28° до 38° по API расширяет потенциальный рынок для обогащенной тяжелой нефти на несколько порядков.

В данной статье приведен обзор современной литературы о механизмах снижения активности катализатора и методах сведения ее к минимуму из-за отложения кокса во время процесса THAI–CAPRI, используемого для извлечения и обогащения тяжелой нефти в условиях пласта. Освещены такие направления активных исследований в этой области, как разработка недорогих катализаторов, подавление коксообразования и повышение качества фракций дистиллятного топлива.

КОНЦЕПЦИЯ ПРОЦЕССА THAI–CAPRI

Тяжелую нефть и битум труднее извлекать и перерабатывать, чем обычную легкую нефть. Были внедрены следующие технологии: моделирование циклического закачивания пара (CSS), гравитационный дренаж с применением пара (SAGD), внутрипластовое горение и THAI (прямая закачка воздуха для создания фронта внутрипластового горения). Узким местом технологий, связанных с закачкой пара, является потребность в большом количестве газа и воды для производства пара, потери тепла в пласте и необходимость дорогостоящего обогащения поверхности перед переработкой. Концепция процесса THAI была разработана в 1990-х годах группой повышения нефтеотдачи в Университете Бата (University of Bath) [21] и впервые испытана на практике в начале 2005 г. компанией Petrobank Ltd. в Кристина-Лейк, Альберта, Канада (Christina Lake, Alberta) [22]. THAI представляет собой процесс термического повышения нефтеотдачи пласта (EOR), который объединяет внутрипластовое горение с горизонтальной продуктивной

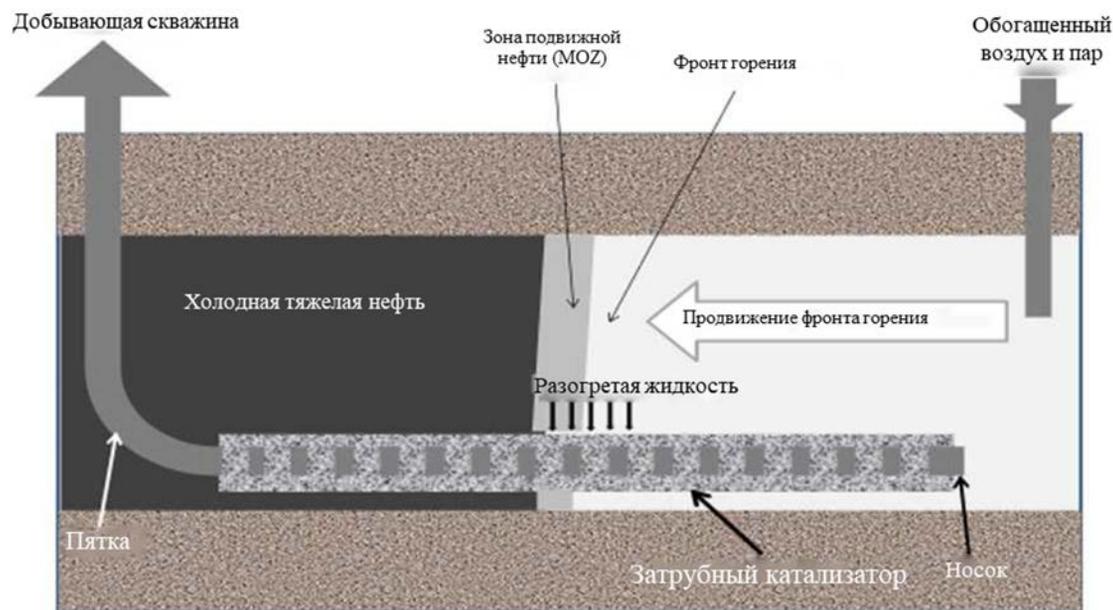


Рис. 1. Схематическое изображение процесса THAI-CAPRI.

скважиной (рис. 1) [23]. Инициирование процесса осуществляется путем сжигания небольшой части нефти в пласте, что позволяет высвободить тепловую энергию реакции горения, которая происходит между обогащенным воздухом и углеводородами. В результате непрерывной закачки воздуха фронт горения распространяется от носка к пятке горизонтальной добывающей скважины [24]. На рис. 1 и 2 показано, как подвижная разогретая

нефть перед фронтом горения стекает вниз под действием силы тяжести в горизонтальную добывающую скважину.

Для дальнейшего обогащения нефти практически до легкой в условиях пласта Институт добычи нефти (PRI), Калгари, Канада, в сотрудничестве с группой повышения нефтеотдачи Университета Бата разработал в 1998 г. метод CAPRI (CAlytic upgrading PRocess In situ – процесс каталитического обогащения в условиях пласта), который является каталитическим вариантом процесса THAI. Первоначально метод CAPRI включал введение слоя гранулированного катализатора между концентрическими обсадными трубами с щелевыми отверстиями горизонтальной добывающей скважины (скважин), как показано на рис. 1 и 2 [25, 26]. Однако в последнее время появились сообщения о применении дисперсного наноразмерного катализатора для процесса каталитического обогащения в условиях пласта [5]. Тепло для поддержания данного процесса обеспечивается за счет закачки пара или внутрипластового горения. Топливом для зоны горения является кокс, полученный в результате пиролиза тяжелой нефти. Горение снижает вязкость нефти, способствует ее обогащению в условиях пласта и обеспечивает мобильность нефти

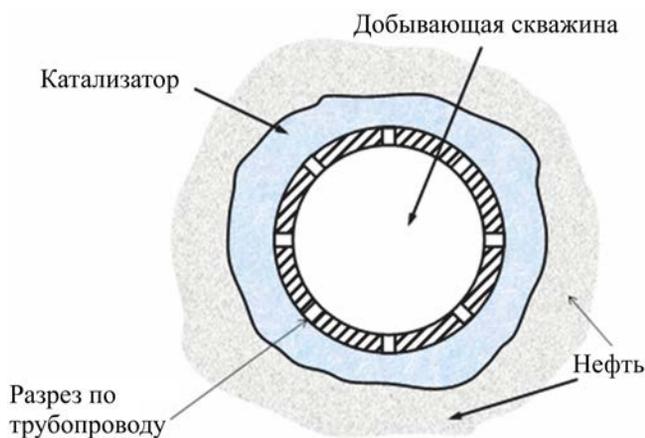


Рис. 2. Разрез добывающей скважины с гравинабивным слоем катализатора [3, 4].

для добычи [7, 25]. Несмотря на то, что в процессе THAI осаждающийся кокс является топливом, по мере протекания разогретой нефти над слоем катализатора или диспергированным нанокатализатором происходит дополнительное обогащение, а катализатор быстро теряет свою активность [7]. Эта концепция и ее возможности были подтверждены моделированием, лабораторными и полевыми испытаниями [8–10, 25, 27, 28]. Оценка проектов процессов THAI и SAGD на Керрбертском (Kerrobort) месторождении показала, что пиковый уровень добычи нефти при использовании процесса THAI составил около $0.06 \text{ м}^3/(\text{сут} \cdot \text{м})$, что ниже, чем значение аналогичной характеристики при применении процесса SAGD, составившее $0.3 \text{ м}^3/(\text{сут} \cdot \text{м})$ [28]. Однако оценка качества нефти, добытой в ходе испытаний в полевых условиях с помощью процесса THAI, продемонстрировала обогащение с повышением плотности до 5° API , в то время как нефть, добытая с применением процесса SAGD, показала лишь незначительное обогащение [28]. Лабораторный эксперимент по сжиганию в ходе процесса THAI–CAPRI доказывает, что в зависимости от среды обогащения и условий процесса может быть достигнуто повышение плотности до 10° API со снижением вязкости более чем на 80% [6, 7, 10]. Полученное дополнительное повышение плотности на 5° API достигается за счет встроенного каталитического обогащения.

Кроме того, в работе Xia и Greaves [25] было проведено исследование тяжелой нефти Wolf Lake с использованием двух катализаторов гидродесульфуризации (HDS), Ni–Mo/глинозем и Co–Mo/глинозем, и трехмерной физической модели процесса THAI–CAPRI при температурах $500\text{--}600^\circ \text{C}$. Использование только одного процесса THAI привело к увеличению плотности добываемой нефти примерно на 10° API , а включение процесса CAPRI – к дополнительному увеличению плотности на $4^\circ\text{--}7^\circ \text{ API}$ и вязкости на $10 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ при температуре 20°C . В 2002 г. в работе Xia и др. [10] был смоделирован процесс THAI–CAPRI с помощью серии трехмерных экспериментов с камерами сгорания с использованием ллойдминстерской (Lloydminster) тяжелой нефти (11.9° API) и катализатора Co–Mo/глинозем в диапазоне температур $500\text{--}550^\circ \text{C}$. В ходе экспериментов было извлечено около 79% исходных пластовых запасов нефти

(OOIP), при этом плотность нефти увеличилась до 23° API , а вязкость снизилась до $20\text{--}30 \text{ мПа} \cdot \text{с}$. Эти результаты доказывают, что каталитическое обогащение в условиях пласта потенциально может превратить тяжелую нефть в среднюю или даже легкую за один этап с одновременной минимизацией углеродного следа.

Для имитации и создания реальных условий пласта в работе [25] были проведены лабораторные исследования при температуре в диапазоне $400\text{--}600^\circ \text{C}$, аналогичном диапазону температур в зоне подвижной нефти (MOZ) перед фронтом горения, и типичном пластовом давлении в диапазоне $30\text{--}50 \text{ бар}$. Реакция пиролиза, происходящая в коксе и зоне MOZ, обеспечивает тепло, которое требуется для поддержания процесса CAPRI. К основным химическим реакциям процесса относятся термический крекинг, окисление кокса, окисление тяжелого остатка, выделение углерода, присоединение водорода, газификация углеводородов и реакция конверсии водяного газа [25–31]. К двум основным направлениям химических реакций, которые можно использовать для обогащения тяжелой нефти, относятся присоединение водорода и выделение углерода [30]. Помимо реакций внутрипластового горения также происходит внутрипластовая газификация, которая, наряду с реакцией конверсии водяного газа, считается источником водорода в свободном состоянии в условиях пласта [29, 31]. Реакция газификации превращает неподвижный углеводород и осаждающийся кокс в синтез-газ, преимущественно CO и H_2 [29]. В результате внутрипластовой газификации высвобожденный водород становится сореагентом, помогающим блокировать свободные радикалы и реакции гидрирования на стадии CAPRI, когда разогретая нефть проходит сквозь слой катализатора перед извлечением через добывающую скважину. Такие химические реакции являются комбинированными, поскольку они связаны с одновременным переносом тепла, массы и импульса в многофазной системе газ–нефть–вода–твердые фазы в матрице горных пород. Пиролиз нефти приводит к образованию кокса, являющегося реакционноспособным компонентом твердой фазы [29–31]. Основными химическими реакциями, происходящими в зоне горения, являются пиролиз и термический крекинг нефти, гетерогенное горение и газификация

Таблица 1. Реакции, происходящие во время процесса TNAI [29, 32]

Реакция	Описание	Стехиометрия
R1	Низкотемпературное окисление	Легкая нефть + 3.43 O ₂ → 0.47 тяжелая нефть
R2	Низкотемпературное окисление	Тяжелая нефть + 7.51 O ₂ → 101.54 кокс
R3	Пиролиз	Легкая нефть → 0.37 тяжелая нефть
R4	Пиролиз	Тяжелая нефть → 11.89 кокс + летучие вещества
R5	Горение кокса	Кокс + 1.23 O ₂ → 0.90 CO ₂ + 0.1 CO + 0.56 H ₂ O
R6	Паровая газификация	Кокс + H ₂ O → H ₂ + CO
R7	Реакция Будуара	Кокс + CO ₂ → 2CO
R8	Гидрогазификация	Кокс + 2H ₂ ↔ CH ₄
R9	Горение	H ₂ + 0.5O ₂ → H ₂ O
R10	Горение	CO + 0.5O ₂ → CO ₂
R11	Горение	CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O
R12	Горение	C ₂ H ₄ + 2O ₂ → 0.97 CO + CO ₂ + 2H ₂ O
R13	Горение	C _n H _{2n+2} + n/2O ₂ → nCO + (n + 1) H ₂ , n > 2
R14	Конверсия водяного газа	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂
R15	Паровой риформинг метана	CH ₄ + H ₂ O ↔ CO + 3H ₂
R16	Паровой риформинг	C _n H _{2n+2} + nH ₂ O ↔ nCO + (2n + 1) H ₂ , n ≥ 2

кокса и горение летучих веществ в газовой фазе. Однако при наличии кислорода перед фронтом горения при температуре в диапазоне 350–600°C происходит низкотемпературное окисление (LTO), в результате которого могут образовываться смолы и асфальтены/кокс [10, 25, 29, 32]. При температурах более 600°C происходит высокотемпературное окисление (HTO) и возникают гетерогенные реакции кокса с кислородом, водяным паром и CO₂ [29, 32]. В табл. 1 показаны основные химические реакции, которые происходят во время процесса TNAI, установленные в работе Karadia и др. [32] на основе пиролиза битума Атабаски (Athabasca). Эти реакции использовались при моделировании процессов TNAI и внутрипластового горения [29].

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ И СНИЖЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ TNAI–CAPRI

Реакции каталитического обогащения, которым подвергаются различные классы углеводородов, присутствующих в тяжелой нефти, подробно описаны в работе [4]. Катализаторы, используемые для обогащения тяжелой нефти, в основном представляют собой катализаторы гидроочистки (HDT), которые содержат Ni–Mo, Co–Mo, Ni–W и т. д. на подложке из глинозема, кремнезема или алюмоси-

ликата и активированного угля. Эти катализаторы продемонстрировали способность к катализу реакций гидрокрекинга, гидродесульфуризации (HDS), гидроденитрогенизации (HDN), гидродеметаллизации (HDM) и устранению коксумости по Конрадсону (Conradson Carbon Removal – HDCCR), преобразованию асфальтенов в присутствии водорода при высокой температуре (375–425°C) и высоком давлении в диапазоне 500–2000 фунт/дюйм² [20, 30, 33].

Эффективность катализатора зависит от состава тяжелой нефти, продолжительности ее контакта с катализатором, физико-химических свойств катализатора и рабочих условий [3, 4]. Кислотный центр носителя катализатора отвечает за функциональные возможности крекинга, особенно за разрыв связи C–C, в то время как импрегнированные металлы, в частности Ni, Co, W и Mo, отвечают за реакции гидрирования/дегидрирования и переноса водорода [11, 34, 35]. Активность катализатора со временем снижается из-за ослабления кислотных центров в результате поглощения примесей и крекинга, закоксовывания активных центров и закупорки устьев пор [13, 36]. Подвижная горячая нефть, которая была подвергнута термическому обогащению в результате выделения тепла в ходе реакции окислительного горения перед фронтом

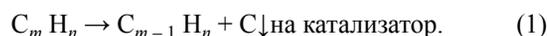
горения в процессе ТНАИ, впоследствии подвергается каталитическому обогащению при прохождении через слой катализатора (см. рис. 1) [7–9]. Эти сложные одновременные процессы приводят к отложению кокса, вызывая снижение каталитической активности и, в то же время, нарастающее снижение качества обогащенной нефти. Однако, поскольку данные процессы осуществляются внутри скважины, восстановление активности катализатора в условиях пласта сопряжено со значительными трудностями. При этом было продемонстрировано, что отложение кокса может привести к закупорке слоя катализатора [3, 4, 7]. Производственные затраты на замену катализатора, простои и остановку технологических процессов могут составлять миллиарды долларов в год. Следовательно, необходимо свести к минимуму коксообразование и одновременно повысить степень обогащения и долговечность катализатора. Компоненты тяжелой нефти ускоряют снижение активности катализатора [37]. Большинство из них, подобно асфальтенам и смолам, являются известными прекурсорами кокса, которые при отложении сокращают срок службы катализатора из-за закрытия активных центров и закупорки пор [13]. Таким образом, как показано на рис. 3 [38, 39], при каталитическом обогащении тяжелой нефти происходит гораздо более сильное коксообразование, чем при гидроочистке дистиллятов/нафты [37].

Результаты исследования, описанные в работе Ванегее и др. [40], показали, что коксообразование уменьшается в следующем порядке: асфальтены > смолы > ароматические соединения > насыщенные соединения. Следовательно, тяжелая нефть с высокой долей асфальтенов проявляет большую склонность к закоксовыванию по сравнению с легкой нефтью. Быстрое снижение активности катализатора на ранней стадии обогащения вызвано потерей объема пор и удельной площади поверхности из-за начального отложения кокса [41]. Уменьшение объема пор и площади поверхности составляет около 40–50% [41]. Отложение кокса может быть смоделировано либо как избирательная модель снижения активности в зависимости от времени, либо как неизбирательный подход, который является эмпирическим и достаточно сложным для точного измерения содержания кокса в катализаторе во время процесса обогащения нефти [42]. Коли-



Рис. 3. Фотография катализатора, закоксованного и потерявшего активность в процессе ТНАИ–САРИ [38].

чество кокса, образующегося при обогащении тяжелой нефти, значительно превышает количество металлов, присутствующих в ней, поэтому интенсивное коксообразование является основной причиной снижения активности катализатора в процессе ТНАИ–САРИ [7, 13]. Закупорка устьев пор и закрытие слоя катализатора (рис. 3) могут привести к остановке процесса. Поэтому основным способом обогащения тяжелой нефти является выделение углерода, как показано в уравнении (1) [37]:



Процесс выделения углерода усиливается и ускоряется при высоких температурах (выше 420°C), что указывает на чувствительность коксообразования к температуре [7, 20]. Кроме того, рабочее давление оказывает большое влияние на осаждение металлов [43]. Снижение активности, вызванное выделением углерода, происходит в три этапа:

1) первоначальное снижение активности в основном связано с быстрым отложением и накоплением асфальтенов и кокса в мелких порах, что приводит к потере 40–50% микропористости и площади поверхности [20];

2) естественное снижение каталитической активности в результате постепенного нарастания коксового слоя, закрытия активных центров и отло-

жения металлов, что ограничивает доступ к активным центрам катализатора [13];

3) физическая блокировка и закупорка устьев пор катализатора и закрытие пустот слоя и межпоровых пустот коксом [44].

Как следствие, в процессе THAI–CAPRI будет наблюдаться потеря каталитической активности и увеличение перепада давления. В работе Hart [13] сообщается о подробном исследовании влияния отложения кокса на микроструктуру катализатора с использованием методов порометрии (измерения пористости). В работе Leuva и др. [11] сообщается, что чем сильнее кислотные центры катализатора, тем выше коксообразование. Механизмы и пути снижения активности гетерогенных катализаторов описываются в работе [45].

К проблемам использования обычных катализаторов гидроочистки (HDT) для обогащения нефти в условиях пласта относят узкие поры, которые сильно ограничивают реакции деме­таллизации и вызывают внутридиффузионное торможение молекул тяжелой нефти [18]. Полиароматические углеводороды, смолы и асфальтены, которые, как известно, являются прекурсорами кокса, с трудом диффундируют в узкие поры таких обычно используемых катализаторов гидроочистки, как Ni–Mo/Al₂O₃, вызывая закрытие активных центров и блокирование устьев пор [13, 46, 47]. Это свидетельствует о том, что степень ограничения диффузии в порах либо изнутри наружу, либо снаружи внутрь в ходе реакции деме­таллизации определяет зону осаждения металлов внутри катализатора. Следовательно, срок службы катализатора обусловлен объемом пор, доступным для размещения металлов, осаждаемых из тяжелой нефти, в дополнение к происходящему одновременно с этим отложению кокса. Как следствие, срок службы катализатора истекает, когда пустоты и устья пор полностью закупориваются отложениями кокса и металлов [13, 47]. Количество образующегося кокса и степень снижения активности катализатора зависят от содержания асфальтенов, металлоорганических соединений в тяжелой нефти, условий переработки и физико-химических свойств катализатора [3, 4, 20, 46]. Однако срок службы катализатора определяется его способностью выдерживать снижение активности, возникающее из-за отложения кокса и металлов. Таким образом, критиче-

скими факторами, которые следует учитывать при разработке катализатора, являются его характеристики (размер пор, размер гранул и сила кислотных центров), стоимость и условия производственного процесса [7, 13, 14, 36, 37].

МИНИМИЗАЦИЯ СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ THAI–CAPRI

Несмотря на успешное подтверждение концепции процесса THAI–CAPRI в лабораторных условиях, при моделировании и в ходе пробных эксплуатационных испытаний [8, 9] по-прежнему приходится сталкиваться с проблемой снижения активности катализатора из-за отложений кокса. Вследствие снижения активности катализатора в процессе THAI–CAPRI возникают две основные проблемы: достижение оптимальных рабочих условий для замедления снижения активности катализатора и сложность определения, каким образом и когда производить его регенерацию или утилизацию. Известно, что основными причинами снижения активности катализатора являются коксообразование и отложение металлов [13]. Ввиду этого средства контроля и замедления снижения активности катализатора в процессе THAI–CAPRI могли бы улучшить экономические показатели процесса и обеспечить его признание в нефтяной промышленности. Поэтому были предложены следующие (см. ниже) способы увеличения срока службы катализатора за счет подавления коксообразования.

Использование структурированного защитного слоя. Правильно сконструированный защитный слой для улавливания загрязняющих веществ и частиц расщепления асфальтенов, распределенный поверх слоя катализатора, может значительно замедлить снижение активности этого катализатора (рис. 4). На рис. 5 показан типичный структурированный материал защитного слоя, способный обеспечить расщепление и улавливание таких прекурсоров кокса, как асфальтены. Это материал с высокой макропористостью, который действует как фильтр для улавливания частиц, а также способствует распаду макромолекул на мелкие фрагменты перед слоем катализатора [19]. Среда защитного слоя, размещенного поверх слоя катализатора, уменьшает накопление загрязняющих веществ, защищает нижний слой катализатора при про-

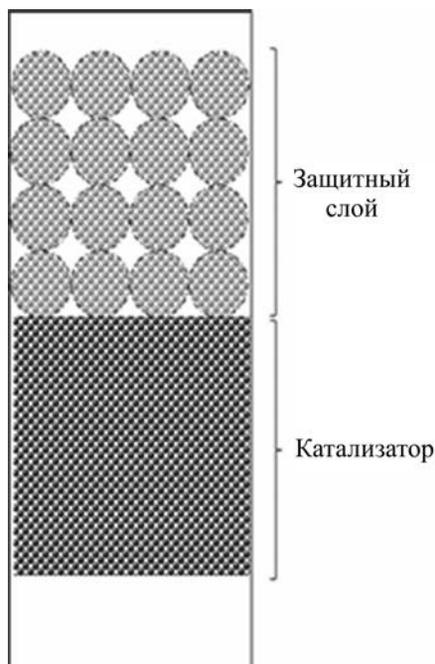


Рис. 4. Иллюстрация системы защитного слоя.

хождении нефти через него и продлевает срок его службы. Благодаря уменьшению количества загрязняющих частиц, прекурсоров кокса и содержания металлоорганических соединений в тяжелой нефти до того, как она достигнет зоны катализатора, процесс может продолжаться в течение значительного периода времени. Загрязняющие вещества и тяжелые металлы осаждаются (улавливаются) в среде защитного слоя с довольно крупными порами. Это значительно уменьшает коксообразование и отложение металлов в зоне катализатора, располагающегося под защитным слоем. Кроме того, осаждение в порах защитного слоя загрязняющих примесей, которые могли бы закупорить катализатор, помогает свести к минимуму рост перепада давления. Защитный слой может также выступать в качестве мягкого катализатора деме­таллизации, помогая уменьшить отравление катализаторов содержащимися в нефти металлоорганическими соединениями таких металлов, как V, Ni и т. д. [43, 48].

Хорошо известно, что такие высокомолекулярные соединения тяжелой нефти, как смолы и асфальтены, в значительной степени способствуют коксообразованию. В свете этого в работе Hart и др. [6] описывается исследование структурированного

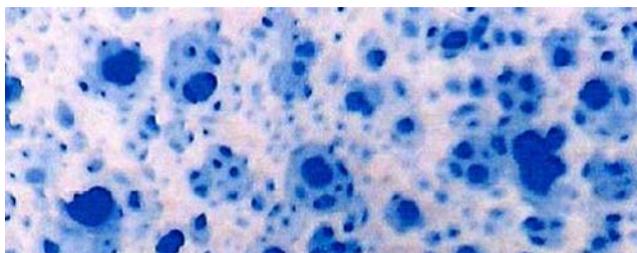


Рис. 5. Типичная внутренняя структура среды защитного слоя [19].

активированного угля (удельная площадь поверхности $819.92 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор 412 нм) в качестве защитного слоя при каталитическом обогащении тяжелой нефти. Защитный слой был введен поверх слоя катализатора ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) для предотвращения преждевременного снижения активности катализатора из-за осаждения асфальтенов в результате изменений температуры и давления во время каталитического обогащения. Было обнаружено, что размещение защитного слоя из активированного угля значительно замедляет снижение активности катализатора, поскольку он адсорбирует макромолекулы в тяжелой нефти до того, как они попадают в слой активного катализатора. Кроме того, активированный уголь обладает сильным сродством к высокомолекулярным веществам и избирательно адсорбирует большинство асфальтенов, металлоорганических соединений и других прекурсоров кокса. В результате наблюдалось дополнительное увеличение плотности на 2° API , по сравнению с системой без защитного слоя из активированного угля, а активность катализатора сохранялась в течение дополнительных 9 ч [6]. При этом в системе без защитного слоя плотность добываемой нефти в градусах API значительно снижалась вскоре после начала реакции и достигала наименьшего значения через 3.5 ч [6]. Важно, что количество кокса, отложившегося на катализаторе, было значительно снижено и составило примерно 20 мас. % по сравнению с количеством кокса 57.4 мас. %, наблюдаемым без использования структурированного защитного слоя из активированного угля [6]. Следовательно, размещение защитного слоя перед слоем катализатора может значительно минимизировать снижение его активности из-за образования кокса.

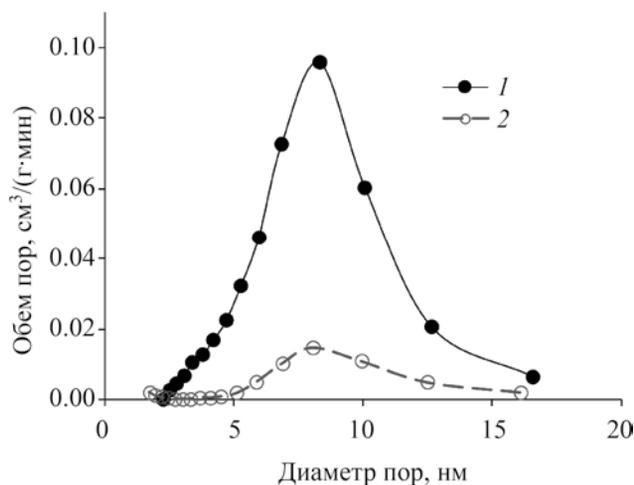


Рис. 6. Свежий (1) и закоксованный (2) катализаторы обогащения тяжелой нефти Ni–Mo/Al₂O₃.

Специализированная защита катализатора и распределение пор по размерам. Основной причиной снижения активности катализатора при каталитическом обогащении тяжелой нефти является отложение кокса и тяжелых металлов [49, 50]. Размер пор оказывает весьма существенное влияние на срок службы катализатора, поскольку они влияют на диффузию молекул. Так как тяжелая нефть содержит высокомолекулярные частицы, при узком распределении пор по размерам ожидается ограничение диффузии в порах и, как следствие, может произойти закрытие активных центров и закупорка пор, начиная с микропор, при одновременном сужении мезо- и макропор, как показано на рис. 6. Очевидно, что поры размером менее 5 нм оказываются полностью закрытыми, их объем равен нулю. При этом большие поры сужаются из-за отложения кокса или асфальтенов. Отложение посторонних примесей внутри мезопор препятствует молекулярной диффузии в порах и замедляет скорость реакции, так что зона массопереноса становится слишком большой. Усовершенствованная технология защиты катализатора с адаптированным распределением пор по размерам может обеспечить большую устойчивость к отложениям кокса и металлов до того, как проявится снижение активности [19]. Это максимально увеличивает дисперсию активных металлов и обеспечивает доступ к активным центрам, способствуя десульфуризации, деметаллизации и деароматизации гетероатомов

тяжелой нефти, металлоорганических соединений и компонентов асфальтенов. Кроме того, адекватный контроль таких технологических условий, как температура и давление, может помочь свести к минимуму количество кокса, образующегося во время операций.

Разработка и использование высокопористых катализаторов с широким диапазоном пористости и целостностью структуры позволили бы уменьшить загрязнение катализатора и осаждение металлов, вызванное микропорами и узкими мезопорами, что происходит с используемым в настоящее время катализатором гидроочистки (HDT). Крупные поры в катализаторе допускают частичное отравление, продлевая тем самым активность и срок службы катализатора; кроме того, обеспечивается постепенное восстановление неотравленной/загрязненной части катализатора [18]. Исследования, проведенные в работе Sekhar [51], показывают, что катализатор для гидрокрекинга тяжелой нефти и битума с диаметром пор в диапазоне 7–20 нм продемонстрировал более высокую активность и увеличенный срок службы по сравнению с катализатором с размером пор 3–7 нм. Это указывает на то, что распределение пор по размерам играет ключевую роль в снижении активности катализатора, при этом большие поры обеспечивают меньшее ограничение диффузии и/или уменьшают размер гранул катализатора [46, 52]. Ограничение диффузии, вызванное малыми порами, отрицательно влияет на срок службы катализатора, поскольку механизм снижения активности катализатора при каталитическом обогащении тяжелой нефти заключается в основном в закрытии активных центров, сужении устьев пор и их закупорке [13, 49, 52]. Это ограничивает доступ реагентов внутрь катализатора. Детальное описание роли пор катализатора и размера гранул при снижении активности можно найти в работах Chang и Crynes [46] и Adam и др. [52]. Недавно в работе [13] сообщалось о снижении активности катализатора из-за отложения кокса в микроструктуре обычного катализатора гидроочистки (Ni–Mo/Al₂O₃), используемого на нефтеперерабатывающем заводе.

Комбинация различных марок катализаторов. Тяжелая нефть содержит различные компоненты, в частности, асфальтены, смолы, ароматические соединения, насыщенные углеводороды,

гетероатомы (например, S, N и т. д.) и металлоорганические соединения, содержащие тяжелые металлы (например, Ni, V и т. д.). Эти компоненты отрицательно влияют на активность катализатора, вызывая ее снижение. Загрязнение и закоксовывание в наиболее неблагоприятных условиях ограничивают активность катализатора в основном слое, что потенциально снижает окупаемость инвестиций в катализаторы. Использование комбинации катализаторов различных марок вместо одного в реакторной цепочке, когда, например, высокоактивный катализатор с ограниченной устойчивостью к металлам располагается на выходе, а за ним следуют катализаторы, обладающие высокой устойчивостью к отложению металлов, для обогащения металлоорганических соединений, присутствующих в нефти, а также способные справиться с дезактивацией из-за осаждения сульфидов металлов, вызванных реакциями демееталлизации и десульфуризации, может защитить катализатор, располагающийся ниже по потоку [18]. Типичное расположение и конфигурация каталитического слоя показаны на рис. 7.

В зависимости от исходного сырья и загрязняющих веществ система катализаторов может быть адаптирована для улавливания макромолекулярных частиц или твердых частиц, загрязняющих фильтры веществ и каталитических ядов, таких как тяжелые металлы (Ni, V и т. д.) и гетероатомы (S, N и т. д.), а также для нейтрализации прекурсоров кокса. Дополнительной проблемой, возникающей при каталитическом обогащении тяжелой нефти, является повышенный перепад давления, вызванный отложениями асфальтенов и кокса в слое катализатора [7]. Это постепенно снижает объемную долю пор в слое, обычно большую во входной части реактора. Закупорка слоя может быть вызвана твердыми частицами, полимеризацией и конденсацией смол и асфальтенов, а также отложением кокса в результате крекинга тяжелой нефти в частично обогащенную нефть [3, 7]. Технология ранжированного каталитического слоя (рис. 7), может быть адаптирована и сконструирована с постепенным переходом от катализаторов с более крупными частицами к катализаторам с более мелкими частицами. Слой катализаторов различных размеров, форм и разнообразных инертных и активных материалов с различными размерами пор, объемами пор, пло-

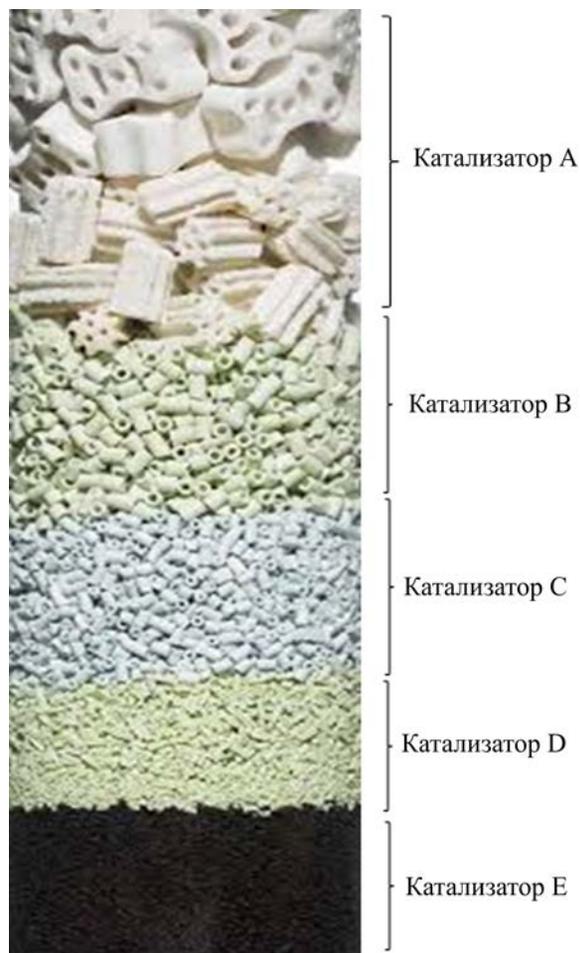


Рис. 7. Комбинация различных слоев катализаторов.

щадями поверхности, активностью и сродством к определенным загрязняющим веществам и молекулам может быть разработан и сконструирован в строгом соответствии с конкретными параметрами исходной тяжелой нефти. Выбирая катализаторы различных форм и размеров, можно регулировать объемную долю пор в слое, чтобы получить слой с переменным фильтрующим эффектом сверху вниз, тем самым максимально повышая улавливающую способность слоя катализатора. При каталитическом обогащении тяжелой нефти сильные кислотные центры и высокая каталитическая активность увеличивают коксообразование [34]. Чтобы регулировать уровень каталитической реакции вдоль слоя и ограничить образование кокса, каталитическую активность инертного верхнего материала можно постепенно снижать до основного каталитического

слоя (т. е. от инертного до высокоактивного). Сведение коксообразования к минимуму способствует значительному увеличению срока службы катализатора. С точки зрения сортировки по размеру пор катализатора, большие поры могут занимать верхнюю часть первого слоя катализатора (т.е. от очень больших до пор меньшего размера), в котором металлоорганические соединения, типа порфириновых и непорфириновых структур никеля и ванадия, будут иметь доступ через поры к активным центрам катализатора, быстро распадаясь с образованием сульфидов металлов. Однако, если поры маленькие, происходит закупорка их устьев и сокращается срок службы катализатора [35].

Добавление водорода и водородно-донорный растворитель. Известно, что тяжелая нефть имеет низкое отношение Н/С по сравнению с легкой нефтью. Таким образом, суть обогащения состоит в том, чтобы либо уменьшить содержание углерода, либо увеличить содержание водорода в дополнение к уменьшению количества таких гетероатомов, как сера и азот, а также преобразовать металлоорганические компоненты. Каталитическое обогащение тяжелой нефти в среде водорода включает сложные реакции, инициируемые термическим крекингом связей С–С, С–Н и С-гетероатом, в дополнение к гидрокрекингу и гидрированию полиароматических соединений. Поскольку каталитическое обогащение за счет чрезмерного выделения углерода вызывает закоксовывание катализатора, это приводит к быстрому снижению его активности [13]. Что касается снижения активности катализатора из-за отложения кокса, то одним из способов подавления коксообразования при каталитическом обогащении тяжелой нефти является добавление водорода для насыщения олефинов, ароматических соединений, полиароматических углеводородов и, следовательно, для ограничения и остановки реакций свободнорадикальной полимеризации с одновременным уменьшением отщепления водорода от адсорбированных молекул углеводородов [35]. Гипотеза заключалась в том, что водород будет облегчать разрыв свободнорадикальных углеводородных цепей, образующихся во время крекинга, гидрировать ароматические и полиароматические соединения, способствовать десорбции продуктов крекинга с поверхности катализатора, минимизировать образование олефинов и их реакции поли-

меризации и конденсации, а также способствовать реакциям гидродесульфуризации и гидродеметаллизации. Ожидается, что все это будет увеличивать содержание водорода в обогащенной нефти, одновременно подавляя коксообразование и удаляя такие загрязняющие вещества, как сера и тяжелые металлы [50]. На рис. 8 представлены пути реакций при каталитическом обогащении с водородом и без него. Без добавления водорода усиливаются реакции, приводящие к коксообразованию, в том числе дегидрирование, полимеризация и конденсация ароматических соединений в полиядерные ароматические соединения и, в конечном счете, закоксовывание [3, 4, 50].

Сообщалось, что использование газообразного водорода замедляет снижение активности катализатора вследствие закоксовывания на 5–17%, тем самым продлевая срок его службы [7, 53, 54]. Это вызвано тем, что присутствие газообразного водорода способствует реакциям гидропроцесса, таким как, реакции гидрокрекинга и гидрогенизации, а также реакциям гидроочистки, ответственным за удаление из тяжелой нефти серы и таких тяжелых металлов, как ванадий и никель. Кроме того, удаление значительного количества серо- (S) и азотсодержащих (N) компонентов, присутствующих в тяжелой нефти, с помощью избирательной гидродесульфуризации (HDS) и гидроденитрификации (HDN), соответственно, является одним из наиболее важных и сложных аспектов каталитического обогащения тяжелой нефти [2].

Транспортировка газообразного водорода в резервуар с тяжелой нефтью может быть рискованной, дорогостоящей и опасной операцией. В связи с этим внимание исследователей переключилось на носители водорода, в частности, на полициклические органические соединения, хранение, транспортировка и высвобождение водорода из которых, как известно, осуществляется более безопасным и экономичным способом [55]. Аналогичным образом, полициклические органические растворители растворяют высокомолекулярные соединения тяжелой нефти, предотвращая их осаждение, но при этом они подвергаются распаду на более мелкие фрагменты, которые немедленно гидрируются водородом, выделяемым самим водородно-донорным растворителем [35, 56]. В качестве примера обычно используемых полициклических органических со-

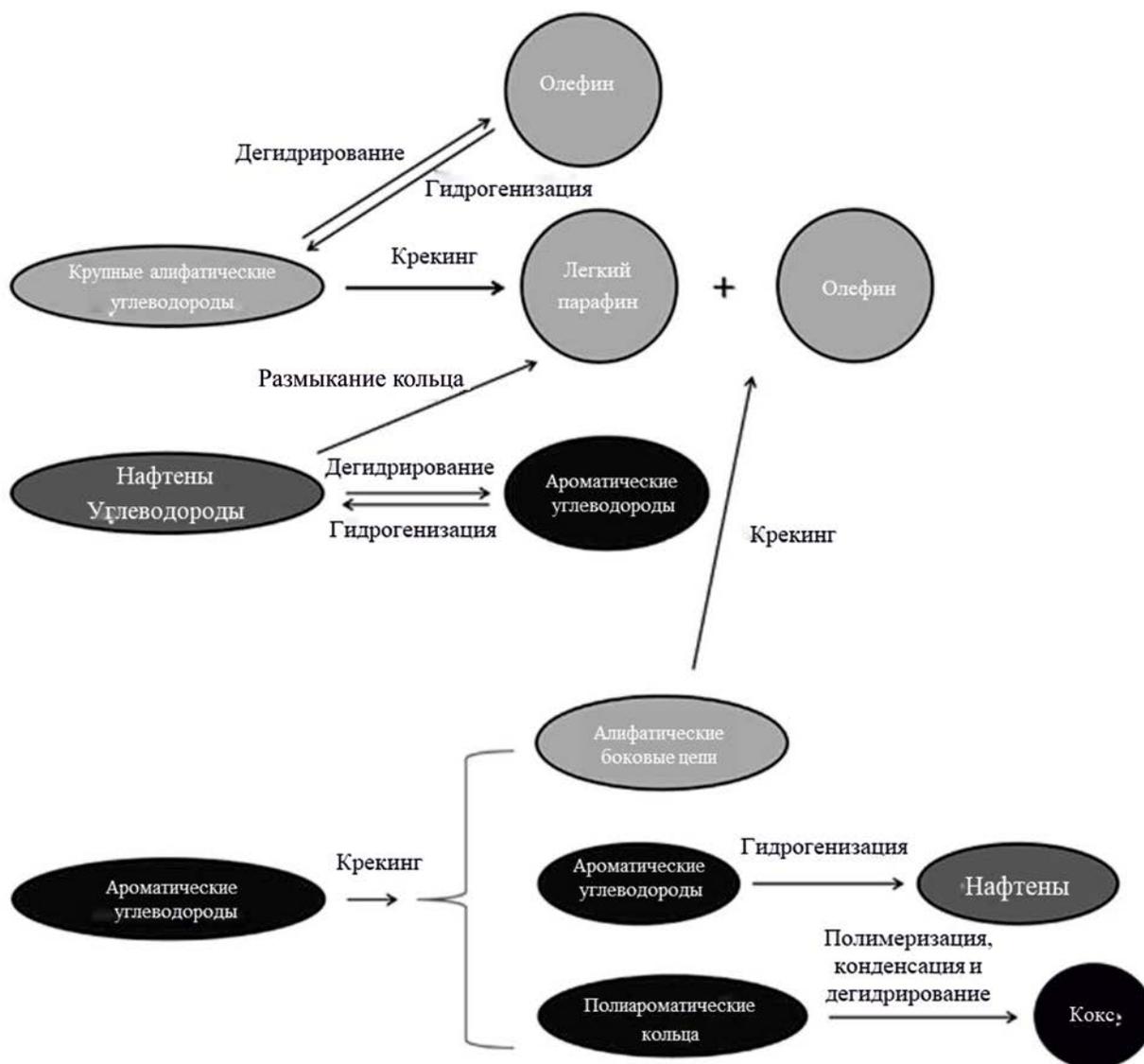


Рис. 8. Крекинг алифатических, нафтенных и ароматических соединений тяжелой нефти в отсутствие и в присутствии водорода [50].

единений можно привести циклогексан, декалин и тетралин. Они продемонстрировали возможность высвобождения водорода при температуре 250–425°C посредством механизма дегидрирования в количествах, необходимых для реакций гидрокрекинга, гидрирования и гидроочистки (т. е. для удаления гетероатомов и тяжелых металлов из нефти). В работе Hart и др. [35] сообщалось, что снижение коксообразования при использовании тетралина и декалина сравнимо с использованием реакционной среды газообразного водорода при отношении

растворителя к нефти 0.4 (г/г). Однако было доказано, что циклогексан и декалин подавляют коксообразование намного лучше, чем сам газообразный водород [35, 56], в зависимости от соотношения нефти и растворителя. Выход кокса в водородной среде и в среде водородно-донорных растворителей тетралина и декалина можно обобщить следующим образом: 17.3 мас. % (тетралин), 13.4 мас. % (декалин) и 14.2 мас. % (газообразный H₂) по сравнению с 21.7 мас. % в среде газообразного азота [35]. Также сообщалось, что каталитическое обо-

гащение тяжелой нефти в среде водорода снижало выход кокса на 42% по сравнению со средой азота при температуре 425°C и начальном давлении 20 бар. В связи с этим, при отношении циклогексан/нефть = 0.08 выход кокса снижается на 45% [56]. Значительное снижение коксообразования в среде водорода и в присутствии водородно-донорного растворителя может потенциально продлить срок службы катализатора благодаря подавлению коксообразования. Было показано, что водород и его донорные растворители подавляют образование кокса и увеличивают срок службы катализатора, улучшают средние дистиллятные фракции и активируют удаление гетероатомов, что приводит к улучшению качества нефти.

Наноразмерный катализатор. При использовании гранулированного катализатора возникают проблемы ограничения диффузии, закрытия активных центров и закупорки устьев пор из-за отложений асфальтенов, металлоорганических соединений и кокса. Это является причиной быстрого снижения активности катализатора [13, 35, 49]. Следовательно, уменьшение размера частиц катализатора с миллиметрового диапазона до микроили даже наноразмера (< 100 нм) сократит длину диффузии, максимально повысит степень использования поверхности катализатора и активных центров за счет их доступности для макромолекулярных частиц и минимизирует закупорку устьев пор. Катализаторы гидродесульфуризации (HDS), используемые для каталитического обогащения в условиях пласта, получают из оксидов переходных металлов групп VIB (Mo, W) и VIII (Co, Ni), нанесенных на подложку из глинозема, кремнезема или алюмосиликата и имеющих большую площадь поверхности. В этом отношении внимание было обращено на каталитическую модернизацию *in situ* катализаторной суспензии с использованием соответствующих наночастиц вместо гранул.

Влияние отложения кокса на пористость и активность катализатора было исследовано и описано в работе Adam и др. [52]. Закупорка пор из-за отложений кокса делает активные центры недоступными для реагентов. Было обнаружено, что при использовании гранулированного катализатора большая часть отложений кокса возникает на внешних слоях гранул катализатора. Это приводит к тому, что отработанные гранулы катализатора теряют более

70% удельной поверхности и объема пор в результате отложения кокса [13, 52]. Данный пример доказывает, что при использовании гранулированного катализатора большинство реакций обогащения происходит на внешней поверхности гранул [49]. Катализаторы с малым размером частиц продемонстрировали превосходную степень обогащения с точки зрения достижения более высокой плотности API, более низкой вязкости и более высокой десульфуризации по сравнению с их гранулированными аналогами. Дисперсный наноразмерный катализатор (менее 100 нм) продемонстрировал многочисленные преимущества по сравнению с миллиметровым гранулированным аналогом, в том числе высокую степень использования металлов из-за отсутствия ограничения диффузии, большее количество активных центров на единицу массы, снижение вероятности закупорки пор в гранулах, улучшение тепло- и массопереноса, высокую степень сдерживания коксообразования и снижения активности катализатора [5, 57–60]. Состав катализаторов в виде наночастиц аналогичен составу обычных гранулированных катализаторов, в которых используются растворимые прекурсоры кокса или эмульсии вода-в-нефти, содержащие прекурсоры металлов (Mo, W, Co, Ni или их смесь) [61]. В работе Galarraga и Pereira-Almao [58] был испытан триметаллический (Ni–W–Mo) субмикронный катализатор в реакторе периодического действия для обогащения дисперсной фазы при температуре 380°C, скорости перемешивания 500 об/мин и длительности реакции 3–70 ч. После завершения реакций каталитического обогащения было обнаружено, что плотность пробы нефти по API увеличилась до 16°, а вязкость при 40°C снизилась до 60 сП по сравнению с исходным битумным сырьем Athabasca (плотность 9.5° API и вязкость 7680 сП). Однако восстановление и повторное использование порошка катализатора после реакции сопряжено со значительными трудностями. Эта проблема может быть решена путем придания магнитных свойств наноразмерным частицам катализатора, чтобы можно было обеспечить магнитное разделение [5]. Наноразмерный катализатор можно транспортировать в пласт-коллектор в виде суспензии для каталитического обогащения в условиях пласта пневматическим способом или осаждать в пласте с использованием подходящего прекурсора метал-

ла, например нефте- или водорастворимых солей [61]. В качестве альтернативы катализатор можно приготовить, используя металлы, содержащиеся в самой вмещающей породе нефтеносного пласта. В работе [5] продемонстрировано превосходство ультрадисперсных частиц катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ над их аналогом в виде миллиметровых гранул. Таким образом, коксообразование можно замедлить, регулируя силу кислотных центров наночастиц. В целом отложение кокса и его влияние на активность катализаторов остается одной из проблем каталитического обогащения тяжелой нефти, требующей дальнейшего изучения. При использовании гранулированного катализатора для улучшения диффузии внутрь частиц и сведения к минимуму отложения кокса на внешних слоях следует использовать либо микро-/наноразмерные частицы, либо катализатор с более однородными порами большего размера. Однако применение наноразмерного катализатора может привести к уносу частиц в нефть и, следовательно, вызвать трудности с разделением. Кроме того, проблему представляет транспортировка наноразмерного катализатора в пласт и перед фронтом горения для максимального использования катализатора, контакта и обогащения. Альтернативой может быть применение минералов вмещающих пород для приготовления наноразмерного катализатора в условиях пласта с использованием подходящих исходных химических веществ. Кроме того, катализатор с большим размером пор может уменьшить удельную площадь поверхности и активность катализатора [52]. Исследован и отработан переход к наноразмерным и ультрадисперсным катализаторам, синтезированным без носителей *in situ* в среде тяжелой нефти на основе термохимической трансформации водоили нефтерастворимых прекурсоров. Недавно был изучен катализатор MoS_2 , синтезированный *in situ* из прекурсора парамолибдата аммония для гидроконверсии тяжелой нефти. В результате его использования образование кокса и газообразных углеводородов было подавлено [62]. Однако между подавлением образования кокса и концентрацией катализатора существует обратная зависимость. Кроме того, в работе сообщалось о различных нанокатализаторах на основе переходных металлов, включая MoS_2 , NiO и Fe_2O_3 . Результаты, полученные с наночастицами Fe_2O_3 , сравнимы с результа-

тами для нанокатализаторов MoS_2 и NiO [63, 64], а это не что иное, как путь к созданию дешевых катализаторов. Следовательно, нефтерастворимые катализаторы, в частности, ацетилацетонаты Fe , Mo , Ni и Co , продемонстрировали потенциал в подавлении образования кокса и улучшении качества обогащенной нефти в процессе термокаталитического крекинга тяжелой нефти [65]. В 2020 г. было продемонстрировано, что использование 0.5% алюмосиликатов с размером пор 70 \AA и 1.0 мас. % Al-Si с размером пор 50 \AA улучшает крекинг высокомолекулярных компонентов на 13–14% и выход фракций, кипящих при температуре ниже 360°C , более чем на 20 мас. % [66].

Регенерация в условиях пласта. Каталитическая активность, потерянная из-за отложения кокса и металлов, может быть восстановлена посредством регенерации/восстановления катализатора в условиях пласта при снижении качества добываемой нефти вследствие закупоривания пустот и устьев пор катализатора. Регенерация рассматривается как процесс восстановления площади поверхности и пористости катализатора и, по возможности, максимального восстановления каталитической активности путем удаления отложившегося кокса. Она подходит для потерявшего активность катализатора с примесями металлов (например, Ni и V) в пределах 5 мас. % [67]. Кокс, отложившийся на катализаторе, обычно имеет отношение H/C в пределах 0.3–1.0 [68]. Коксообразователями при каталитическом крекинге тяжелой нефти являются каталитический кокс, кокс дегидрирования или металлизированный кокс, угольный кокс Конрадсона (Conradson), мягкий и твердый кокс. Одним из способов регенерации закоксованного катализатора в условиях пласта является паровая газификация ($\text{Cокс}_{(n)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$), при которой катализатор, внедренный в горизонтальную добывающую скважину, регенерируется в процессе закачки пара. Такое взаимодействие потенциально может высвободить водород в пласте. Кокс, осажденный на катализаторе, может удаляться с помощью паровой газификации, в результате чего образуется синтез-газ [68]. Во время паровой газификации закоксованного катализатора компоненты гетероатомов превращаются в SO_x и NO_x , эти выбросы происходят внутри пласта, что сводит к минимуму воздействие на окружающую среду. Реакция паровой

газификации кокса катализируется тем же катализатором, что и процесс SAPRI, что приводит к выработке синтез-газа. Хорошо известно, что для каталитического обогащения тяжелой нефти крайне важен водород; паровая газификация кокса для регенерации закоксованного катализатора в условиях пласта будет обеспечивать получение водорода для поддержки и стимулирования реакций гидрокрекинга, гидрирования и гидроочистки. В работе [68] экспериментально продемонстрировано, что высококачественный синтез-газ может быть получен из закоксованного катализатора, регенерированного паровой газификацией, при этом полученный газ содержит более 80 об. % смеси H_2 и CO . Там же сообщается, что энергия активации паровой газификации кокса может быть дополнительно снижена путем введения около 3% кислорода в качестве реагента газификации благодаря экзотермической реакции между коксом и кислородом, обеспечивающей дополнительное тепло для паровой газификации. Основными реакциями, протекающими при паровой газификации кокса, являются паровая газификация углерода ($C_{(m)} + H_2O_{(r)} \rightarrow CO_{(r)} + H_{2(r)}$) и конверсия водяного газа, WGS ($CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + H_{2(r)}$). В результате реакции паровой газификации кокса образуются газы H_2 , CO , CO_2 и CH_4 [68].

Кроме того, были предприняты попытки удаления отложений с поверхности катализатора экстракцией с использованием различных растворителей [67]. Для выщелачивания отложившихся металлов и кокса можно использовать подходящий селективный экстракционный раствор, а не выбрасывать катализатор в виде твердых отходов, поскольку токсичные металлы при выщелачивании водой загрязняют окружающую среду, к тому же это экономически оправдано. Однако необратимое снижение активности может привести к полной непригодности катализаторов. В литературе сообщается, что для восстановления катализаторов, потерявших активность из-за отложения металлов и образования кокса в процессах гидроочистки тяжелой нефти, использовались такие реагенты, как органические и/или неорганические кислоты [69, 70]. Регенерация/восстановление потерявшего активность отработанного катализатора выгоднее утилизации. Регенерация экономически эффективна, поскольку позволяет повторно использовать от-

работанный катализатор и способствует экономике замкнутого цикла. Обычно отработанный катализатор после обработки тяжелых остатков в нефтяной промышленности регенерируют путем сжигания углеродистых материалов (например, кокса) и отложений асфальтенов на катализаторе. Но это сложно реализовать в условиях эксплуатации пласта, к тому же остановка производства с целью своевременного вывода отработанного катализатора для восстановления обходится слишком дорого.

Сверхкритическая вода и пар. Добавление газообразного водорода из внешнего источника может создать некоторые экологические проблемы. Транспортировка газообразного водорода в резервуар является сложной и опасной задачей, поэтому внимание было переключено на пар и сверхкритическую воду (SCW) [35]. Диффузионная способность сверхкритической жидкости выше, чем у обычных растворителей, это снижает ограничения массопереноса. В сверхкритическом состоянии температура и давление жидкости выше ее критической точки, в которой не существует четкой границы фаз между жидкостью и газом. Вода, находящаяся в виде жидкости сверхкритическом состоянии или в виде пара, обладает как растворяющей способностью, присущей жидкостям, так и диффузионной способностью, характерной для газов. Сообщалось, что наиболее подходящей жидкостью для каталитического обогащения тяжелой нефти является сверхкритическая вода с критической температурой $374^\circ C$ и критическим давлением 22.1 МПа [71]. Сверхкритическая вода и пар могут быть использованы в качестве источника водорода в реакции конверсии водяного газа (WGS), способствующей реакциям гидрокрекинга и гидроконверсии. В сверхкритических условиях улучшаются физико-химические свойства воды, повышается ее растворимость в нефти и снижается вязкость тяжелой нефти, что облегчает процесс каталитического обогащения. Следовательно, при наличии соответствующего катализатора смесь SCW/пар можно рассматривать в качестве сор-агента, действующего как донор водорода в процессе каталитического обогащения. В присутствии CO , CO_2 , H_2 и H_2O активный водород может выделяться в результате реакции конверсии водяного газа (WGS: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$) или обратной реакции (RWGS: $CO_2 + H_2 + H_2O \rightarrow CO + 2H_2O \rightarrow$

$2\text{H}_2 + \text{O}_2$) [72, 73]. Водород, высвобождаемый из воды, находящейся в виде пара либо в виде SCW, ускоряет удаление гетероатомов посредством ряда реакций HDS, HDN и HDM. Это одновременно улучшает качество обогащенной нефти и подавляет коксообразование. Высвобожденный водород замедляет реакцию присоединения свободных радикалов и способствует гидрированию. Кроме того, присутствие пара или SCW может значительно подавить коксообразование, тем самым увеличивая срок службы катализатора. Однако для получения заметного количества водорода реакцию WGS необходимо проводить при температурах в диапазоне 400–750°C [74]. Для того чтобы реакция WGS происходила в слое катализатора, необходимо присутствие окиси углерода и смеси SCW/пар. В работе [54] продемонстрировано, что закачка пара способствует выделению водорода для гидрирования в условиях пласта посредством реакции WGS, вследствие чего происходит подавление коксообразования. Авторы обнаружили, что выход кокса снижается на 5 мас. % за 5 ч каталитического обогащения, продлевая срок службы катализатора. Высокий уровень обогащения нефти в пласте продемонстрирован при использовании катализаторов в реакциях акватермолиза с закачкой пара или внутрипластовым парообразованием [75]. Эти реакции способствуют разрыву связей C–S, C–O, C–N, а также некоторых связей C–C, уменьшая коксообразование и увеличивая выход обогащенной нефти повышенного качества. Наноразмерные биметаллические катализаторы с переходными металлами CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 продемонстрировали потенциал в улучшении обогащения тяжелой нефти в условиях пласта за счет реакции акватермолиза при использовании парового метода повышения нефтеотдачи [76].

Hosseinpour и др. [72] обнаружили, что наночастицы оксида железа – гематита с высокой степенью окисления (Fe^{3+}) были более эффективны и в процессе окислительного удаления таких гетероатомов, как сера и азот, и в процессе переработки тяжелых асфальтенов в легкую нефть. Однако, магнетит ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) показал превосходство в гидрировании легких углеводородов с использованием SCW. Это можно объяснить как активной ролью кислорода в кристаллической структуре катализатора, так и выделением активного водорода из воды

при крекинге тяжелой нефти в SCW. Несмотря на улучшение качества обогащенной нефти и наблюдаемое подавление коксообразования, каталитическая активность оксида железа быстро снижалась в паровой среде из-за непрерывного потребления кислорода из решетчатой структуры гематита без соответствующего пополнения [72]. В отличие от пара, SCW компенсирует потерю кислорода в решетке в процессе каталитического обогащения. В работе [77] сообщается, что присутствие сверхкритической воды подавляет коксообразование и препятствует превращению прекурсоров кокса в полициклические ароматические углеводороды. SCW и пар могут значительно снизить вязкость, улучшить диффузионную способность и смешиваемость с нефтью, что приводит к быстрому массопереносу на границах раздела [73]. Эти условия сводят к минимуму коксообразование и загрязнение катализатора, поскольку пар или SCW действуют как растворитель и реагент. Соответственно, Liu и др. [78] установили, что при атмосферном давлении впрыск пара при внутрипластовом горении увеличивает скорость окисления кокса, в то время как влияние на характеристики пиролиза и низкотемпературного окисления тяжелой нефти минимально. Однако при пластовом давлении около 4 МПа в инертной среде закачиваемый пар увеличивал долю алканов и водорода в газообразном продукте. Это подтверждает способность пара отдавать водород. Поэтому в присутствии пара выход кокса существенно снижался за счет повышения окислительной активности кокса и гидрирования. Пар способствовал окислению кокса и расщеплению кислородсодержащих функциональных групп в тяжелой нефти [78]. В работе [79] сообщается о получении водорода и сероводорода во время пиролиза тяжелой нефти в паровой среде при давлении 1–2 МПа, подтверждая, что пар может выступать в качестве донора водорода и улучшать расщепление связей C–S, способствуя удалению гетероатомов. Следовательно, в присутствии пара могут происходить реакции парового риформинга метана и другого углеводородного газа, выделяющегося в результате реакции внутрипластового горения (см. табл. 1), что приводит к большему выделению водорода в свободном состоянии для реакций гидрокрекинга и гидрирования [29]. Поскольку пар является сорреагентом, протекание как парового ри-

форминга метана, так и паровой газификации кокса с образованием водорода и монооксида углерода, значительно снижает отложения кокса, тем самым увеличивая срок службы катализатора. Кроме того, был изучен паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии дисперсного молибденсодержащего катализатора и оценено влияние воды, катализатора и условий процесса [80]. Результат показал, что каталитическое обогащение тяжелой нефти с закачкой пара повысило отношение Н/С добываемой нефти до 1.70, снизило выход кокса, а выход обогащенной нефти увеличился за счет процессов гидрогенизации и гидрокрекинга, которым способствовал перенос водорода из реакции конверсии водяного газа. Недавно в работе Vakhin и др. [81] были представлены каталитические характеристики растворимого в нефти катализатора на основе никеля в процессе акватермолиза нефтенасыщенных измельченных кернов месторождения сверхтяжелой нефти Бока-де-Харуко (Boca de Jaruco). Авторы обнаружили, что прекурсор таллата никеля в тяжелой нефти в процессе закачки пара при температуре 300°C трансформировался в сульфид никеля, размер частиц при этом имел 80–100 нм. Результаты также показали, что каталитическое обогащение при температуре 300°C вызвало снижение содержания смол и асфальтенов, тогда как содержание насыщенных углеводородов увеличилось. Очевидно, что разработка экономичного и эффективного катализатора в дополнение к оптимизированным условиям для минимизации снижения активности из-за отложения кокса улучшит экономические показатели процесса, поскольку извлечение тяжелой нефти постоянно снижается, так как спрос на мазут снижается за счет появления альтернативных видов топлива и более чистых заменителей [82].

ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ НА БУДУЩЕЕ

Процесс THAI-CAPRI был разработан для извлечения огромных залежей тяжелой нефти и битума во всем мире, но быстрое снижение активности катализатора является одной из основных проблем, стоящих перед развитием технологии. Частичное обогащение тяжелой нефти каталитическим путем в условиях пласта характеризуется снижением активности катализатора вследствие коксообразования в результате термического крекинга/пиролиза нефти, что приводит к выделению

углерода, а также к осаждению тяжелых металлов и гетероатомов, присутствующих в тяжелой нефти. Следовательно, экономические показатели каталитического обогащения тяжелой нефти в условиях пласта зависят от разработки надежного и недорогого катализатора. Обзор литературы по этому вопросу указывает на то, что использование наноразмерных частиц и/или макропористого катализатора уменьшило бы снижение активности катализатора и увеличило срок службы катализатора при обогащении тяжелой нефти до легкой. Следует принять во внимание, что размещение гранул катализатора по периметру горизонтальной добывающей скважины приведет к увеличению перепада давления в результате закупоривания устья пор и слоя катализатора с течением времени, что станет причиной роста потребления энергии и снижения эксплуатационных характеристик катализатора. Изучены методы минимизации снижения активности катализатора из-за отложения кокса. Предлагаемые методы включают добавление водорода и использование водородно-донорных растворителей, защитного слоя перед слоем катализатора, пара и сверхкритической воды, моделируемой микроструктуры катализатора и применение нанотехнологий. Однако отложение кокса и его влияние на активность катализаторов и структуру поровой системы требуют дальнейших исследований. Это поможет разработать надежный и недорогой катализатор с такой активностью и структурой пор, которые обеспечат достаточную долговечность катализатора при обогащении тяжелой нефти. Кроме того, требуется исследование роли среды каталитического обогащения в дополнение к условиям эксплуатации при коксообразовании. В соответствии с литературными источниками можно сделать вывод, что окружающая среда регулирует химическую структуру и, как следствие, имеет большое значение для оптимизации условий, при которых образование кокса сводится к минимуму.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку Фонду развития нефтяных технологий (PTDF) Нигерии (Решение о вознаграждении № PTDF/E/OSS/PHD/HA/405/11).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Abarasi Hart, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4433-5887>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arora V., Hodge T., Lidderdale T. Oil-consumption-weighted GDP: description, calculation, and comparison, 2016, P. 1–15. https://www.eia.gov/workingpapers/pdf/OilC_GDP_MAY16_Final.pdf (Accessed 1 May 2021)
2. Bello S.S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 10998–11016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01015>
3. Li Y., Wang Z., Hu Z., Xu B., Li Y., Pu W., Zhao J. A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil // *Petroleum*. 2021. V. 7. № 2. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.09.004>
4. Hart A. The novel THAI–CAPRI technology and its comparison to other thermal methods for heavy oil recovery and upgrading // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2014. V. 4. № 4. P. 427–437. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0096-4>
5. Hart A., Greaves M., Wood J. A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using-CAPRI // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 282. P. 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.101>
6. Hart A., Shah A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Optimization of the CAPRI process for heavy oil upgrading: Effect of hydrogen and guard bed // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 44. P. 15394–15406. <https://doi.org/10.1021/ie400661x>
7. Shah A., Fishwick R.P., Leeke G.A., Wood J., Rigby S.P., Greaves M. Experimental optimisation of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading // *J. Can. Petrol. Technol.* 2011. V. 50. № 11–12. P. 33–47. <https://doi.org/10.2118/136870-PA>
8. Greaves M., Dong L.L., Rigby S.P. Simulation study of the toe-to-heel air injection three-dimensional combustion cell experiment and effects in the mobile oil zone // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. № 3. P. 1656–1669. <https://doi.org/10.1021/ef201925c>
9. Greaves M., Dong L.L., Rigby S.P. Validation of toe-to-heel air-injection bitumen recovery using 3D combustion-cell results // *SPE Reserv. Eval. Eng.* 2012. V. 15. № 1. P. 72–85. <https://doi.org/10.2118/143035-PA>
10. Xia T.X., Greaves M., Werfilli W.S., Rathbone R.R. Downhole conversion of Lloydminster heavy oil using THAI–CAPRI process. SPE/Petroleum Society of CIM/CHOA 78998, presented at Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp. and Int. Horizontal Well Technology Conf., Calgary, Alberta, Canada, November 4–7, 2002.
11. Leyva C., Rana S.M., Trejo F., Ancheyta J. NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing // *Catal. Today*. 2009. V. 141. № 1–2. P. 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.030>
12. Meng X., Xu C., Gao J. Coking behaviour and catalyst deactivation for catalytic pyrolysis of heavy oil // *Fuel*. 2007. V. 86. № 13–14. P. 1720–1726. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.023>
13. Hart A. Microstructural investigation of coke deposition in pelleted catalyst during downhole catalytic upgrading of heavy crude oil using porosimetry and X-ray computed tomography // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. P. 1788–1795. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03444-0>
14. Bartholomew H.C. Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. № 1–2. P. 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
15. Moulijn J.A., van Diepen A.E., Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. № 1–2. P. 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5)
16. Forzatti P., Lietti L. Catalyst deactivation // *Catal. Today*. 1999. V. 52. № 2–3. P. 165–181. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7)
17. Mann R. Catalyst deactivation by coke deposition: Approaches based on interaction of coke laydown with pore structure // *Catal. Today*. 1997. V. 37. № 3. P. 331–349. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00023-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00023-0)
18. Sie S.T. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. № 1–2. pp. 129–151. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00851-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00851-6)
19. Dunleavy J.K. Elimination of fouling in catalyst beds // *Platinum Metals Rev.* 2005. V. 49. № 3. pp. 156–156. <https://doi.org/10.1595/147106705X57764>
20. Absi-Halabi M., Stanislaus A., Trimm D.L. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils // *Appl. Catal.* 1991. V. 72. P. 193–215. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)85053-X](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)85053-X)
21. Greaves M., Saghr A.M., Xia T.X., Turta A.T., Ayasse C. THAI – New air injection technology for heavy oil recovery an in situ upgrading // *J. Can. Pet. Technol.* 2001. V. 40. № 3. P. 38–47. <https://doi.org/10.2118/01-03-03>
22. Greaves M. Short-distance displacement pathway for success for heavy oil recovery and upgrading. Conf. Proc., IOR 2003 – 12th Eur. Symp. on Improved Oil

- Recovery, Kazan, Russia, September 8–10, 2003. <https://doi.org/10.3997/2214-4609-pdb.7.B011>
23. Greaves M., Turta A. Oilfield in-situ combustion process, United States Patent No. 5,626,191, May 6, 1997.
 24. Greaves M., Xia T.X. Downhole upgrading of Wolf Lake oil using THAI/CAPRI process – tracer tests // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 2004. V. 49. № 1. P. 69–72.
 25. Xia, T.X., Greaves M. 3-D physical model studies of downhole catalytic upgrading of Wolf Lake heavy oil using THAI, CIPC Paper 2001-017 presented at the Petroleum Society's Canadian Int. Petroleum Conf., Calgary, Alberta, Canada, June 12–14, 2001.
 26. Greaves M., Rigby S.P. In-situ catalytic upgrading of heavy crude and bitumen: Optimisation of novel CAPRI reactor. 2008. <http://www.environmentalresearch.info/search/searchDetail.aspx?ID=406701> (accessed April 26, 2011).
 27. Greaves M., Xia T., Turta A., Ayasse C. Recent laboratory results of THAI and its comparison with other IOR processes. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symp. 2000. <https://doi.org/10.2523/59334-ms>
 28. Wei W., Wang J., Afshordi S., Gates I.D. Detailed analysis of Toe-to-Heel air injection for heavy oil production // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 186. P. 106704. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106704>
 29. Perkins G. Mathematical modelling of in situ combustion and gasification // Proc. IMechE Part A: J. Power and Energy. 2018. V. 232. № 1. P. 56–73. <https://doi.org/10.1177/0957650917721595>
 30. Weissman G.J. Review of processes for downhole catalytic upgrading of heavy crude oil // Fuel Process. Technol. 1997. V. 50. P. 199–213. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01067-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01067-3)
 31. Hajdo L.E., Hallam R.J., Vorndran L.D.L. Hydrogen generation during in-situ combustion SPE paper 13661, presented at the SPE California Regional Meeting, Bakersfield California, March 27–29, 1985.
 32. Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. A new kinetic model for pyrolysis of Athabasca bitumen // Can. J. Chem. Eng. 2013. V. 91. P. 889–901. <https://doi.org/10.1002/cjce.21732>
 33. Liu Y., Gao L., Wen L., Zong B. Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies // Recent Patents on Chemical Engineering. 2009. V. 2. P. 22–36. <https://doi.org/10.2174/1874478810902010022>
 34. Leyva C., Rana S.M., Trejo F., Ancheyta A. On the use of acid-base-support catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 23. P. 7448–7466. <https://doi.org/10.1021/ie070128q>
 35. Hart A., Adam M., Robinson J.P., Rigby S.P., Wood J. Tetralin and decalin H-donor effect on catalytic upgrading of heavy oil inductively heated with steel balls // Catalysts. 2020. V. 10. № 4. p. 393. <https://doi.org/10.3390/catal10040393>
 36. Gray R.M., Zhao Y., McKnight C.M. Coke and mineral removal from bitumen hydroconversion catalysts // Fuel. 2000. V. 79. № 3–4. P. 285–294. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00162-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00162-3)
 37. Speight J.G. The chemistry and physics of coking // Korean J. Chem. Eng. 1998. V. 5. № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1007/BF02705298>
 38. Hart A., Wood J., Greaves M. In situ catalytic upgrading of heavy oil using a pelletized Ni–Mo/Al₂O₃ catalyst in the THAI process // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 156. P. 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.067>
 39. Hart A., Wood J., Greaves M. Laboratory investigation of CAPRI catalytic THAI-add-on process for heavy oil production and in situ upgrading // J. Anal. Appl. Pyrol. 2017. V. 128. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.004>
 40. Banerjee D.K., Laidler K.J., Nandi B.N., Patmore D.J. Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fraction of heavy crude // Fuel. 1986. V. 65. P. 480–484. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90036-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90036-0)
 41. Ancheyta J., Betancourt G., Centeno G., Marroquin G., Alonso F., Garciafigueroa E. Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions // Energy Fuels. 2002. V. 16. № 6. P. 1438–1443. <https://doi.org/10.1021/ef020045g>
 42. Zhou X., Chen T., Yang B., Jiang X., Zhang H., Wang L. Kinetic model considering reactant oriented selective deactivation for secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 6. P. 2427–2437. <https://doi.org/10.1021/ef200316r>
 43. Seki H., Yoshimoto M. Deactivation of HDS catalyst in two-stage RDS process: II. Effect of crude oil and deactivation mechanism // Fuel Process. Technol. 2001. V. 69. № 3. P. 229–238. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00143-0)
 44. Kallinikos L.E., Bellos G.D., Papayannakos N.G. Study of the catalyst deactivation in an industrial gasoil HDS reactor using a mini-scale laboratory reactor // Fuel. 2008. V. 87. № 12. P. 2444–2449. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.007>
 45. Argyle D.M., Bartholomew H.C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // Catalysts. 2015. V. 5. № 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
 46. Chang J.H., Crynes B.L. Effect of catalyst pore and pellet sizes on deactivation in SRC oil hydrotreatment // AIChE J. 1986. V. 32. № 2. P. 224–232. <https://doi.org/10.1002/aic.690320208>
 47. Chang H.J., Seapan M., Crynes B.L. Catalyst decay during hydrotreatment of heavy coal oil // Chemical

- Reaction Engineering – Boston. Chapter 26. P. 309–320; ACS Symp. Ser. 1982. V. 196. ISBN13: 9780841207325 eISBN: 9780841209206. <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0196.ch026>
48. Norton, MacroTrap guard bed, Norton Chemical Process Product Corporation. 1998. Available at <https://www.norpro.saint-gobain.com/products/bed-topping-media/macrotrap-guard-bed-media> (accessed April 19, 2011).
49. Wood J., Gladden L.F. Effect of coke deposition upon pore structure and self-diffusion in deactivated industrial hydroprocessing catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 249. № 2. P. 241–253. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00200-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00200-X)
50. Hart A., Wood J. In situ catalytic upgrading of heavy crude with CAPRI: Influence of hydrogen on catalyst pore plugging and deactivation due to coke // *Energies*. 2018. V. 11. № 3. P. 636. <https://doi.org/10.3390/en11030636>
51. Sekhar M.V.C. Pore structure engineered catalyst for hydrocracking heavy feeds // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988. V. 38. P. 383–392. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60671-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60671-6)
52. Adam M., Anbari H., Hart A., Wood J., Robinson J.P., Rigby S.P. In-situ microwave-assisted catalytic upgrading of heavy oil: Experimental validation and effect of catalyst pore structure on activity // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 413. P. 127420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127420>
53. Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: Effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation // *Fuel*. 2014. V. 119. P. 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.048>
54. Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Downhole heavy crude oil upgrading using CAPRI: Effect of steam upon upgrading and coke formation // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 3. P. 1811–1819. <https://doi.org/10.1021/ef402300k>
55. Sebastián D., Bordejé E., Calvillo L., Lazaro M.J., Moliner R. Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. № 4. P. 1329–1334. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.037>
56. Hart A., Lewis C., White T., Greaves M., Wood J. Effect of cyclohexane as hydrogen-donor in ultradispersed catalytic upgrading of heavy oil // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 138. P. 724–733. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.016>
57. Alkhalidi S., Husein M.M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 1. P. 643–649. <https://doi.org/10.1021/ef401751s>
58. Galarraga E.C., Pereira-Almao P. Hydrocracking of Athabasca bitumen using submicronic multimetallic catalysis at near in-reservoir conditions // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2383–2389. <https://doi.org/10.1021/ef9013407>
59. Hashemi R., Nassar N.N., Pereira-Almao P. In situ upgrading of Athabasca bitumen using multimetallic ultradispersed nanocatalysts in an oil sands packed-bed column: Part 1. Produced liquid quality enhancement // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 2. P. 1338–1350. <https://doi.org/10.1021/ef401716h>
60. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramirez S.A. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst // *Catal. Today*. 2013. V. 220–222. P. 274–294. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
61. Galarraga E.C., Scott C., Loria H., Pereira-Almao P. Kinetic models for upgrading Athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalyst at low severity conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 1. P. 140–146. <https://doi.org/10.1021/ie201202b>
62. Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Zekel' L.A., Kadieva M.Kh. Heavy oil hydroconversion in the presence of ultrafine catalyst // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. № 7. P. 535–541. <https://doi.org/10.1134/S0965544118070046>
63. Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. № 10. P. 6306–6316. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01451>
64. Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Effectiveness of different transition metal dispersed catalysts for in situ heavy oil upgrading // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 43. P. 10645–10655. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02953>
65. Timoshkina V.V., Zurnina A.A., Solmanov S.P., Maximov M.N., Pimerzin A.A. Study of thermocatalytic destruction of deasphalted oil heavy petroleum feedstock in the presence of catalysts formed from oil-soluble precursors // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 12. P. 1269–1277. <https://doi.org/10.1134/S0965544119120120>
66. Sviridenko N.N., Vosmerikov A.V., Agliullin M.R., Kutepov B.I. General features of catalytic upgrading of Karmalskoe heavy oil in the presence of amorphous aluminosilicates // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 3. P. 384–391. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030214>
67. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Regeneration. In: *Handbook of spent hydroprocessing catalysts*. 2010. Chapter 6. P. 121–190. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53556-6.00006-9>
68. Zhang Y., Yao M., Sun G., Gao S., Xu G. Characteristics and kinetics of coked catalyst regeneration via steam gasification in a micro fluidized bed // *Ind. Eng. Chem.*

- Res. 2014. V. 53. № 15. P. 6316–6324. <https://doi.org/10.1021/ie4043328>
69. *Marafi M., Stanislaus A., Absi-Halabi M.* Heavy oil hydrotreating catalyst rejuvenation by leaching of foulants metals with ferric nitrate-organic acid mixed reagents // *Appl. Catal. B: Environ.* 1994. V. 4. № 1. P. 19–27. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00010-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00010-7)
70. *Trimm D.L.* Deactivation, regeneration and disposal of hydroprocessing catalyst // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989. V. 53. P. 41–60. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61059-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61059-9)
71. *Caniaz O.R., Arca S., Yasar M., Erkey C.* Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 152. P. 104569. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104569>
72. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi J.S., Morimoto M., Akizuki M., Oshima Y., Fumoto E.* The synergistic effect between supercritical water and redox properties of iron oxide nanoparticles during in-situ catalytic upgrading of heavy oil with formic acid. Isotopic study // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 230. P. 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.030>
73. *Hosseinpour M., Soltani M., Noofeli A., Nathwani J.* An optimization study on heavy oil upgrading in supercritical water through the response surface methodology (RSM) // *Fuel.* 2020. V. 271. P. 117618. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117618>
74. *Chen W.-H., Chen C.-Y.* Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review // *Appl. Energy.* 2020. V. 258. P. 114078. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>
75. *Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Al-muntaser A.A., Yuan C., Starshinova V.L., Zinnatullin A., Vagizov F.G., Rakhmatullin I.Z., Emelianov D.A., Chemodanov A.E.* In-situ catalytic upgrading of heavy oil using oil-soluble transition metal-based catalysts // *Fuel.* 2020. V. 281. P. 118753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118753>
76. *AL-Rubaye A.H., Suwaid M.A., Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Rakhmatullin I.Z., Hakimi M.H., Saeed S.A.* Intensification of the steam stimulation process using bimetallic oxide catalysts of MFe_2O_4 ($M = Cu, Co, Ni$) for in-situ upgrading and recovery of heavy oil // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2021. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01311-1>
77. *Guerra P., Zaker A., Duan P., Maag A.R., Tompssett G.A., Brown A.B., Schmidt-Rohr K., Timko M.T.* Analysis of coke formed during zeolite-catalyzed supercritical dodecane cracking: Effect of supercritical water // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 590. P. 117330. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117330>
78. *Liu D., Tang J., Zheng R., Song Q.* Influence of steam on the coking characteristics of heavy oil during in situ combustion // *Fuel.* 2020. V. 264. P. 116904. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116904>
79. *Belgrave J.D.M., Moore R.G., Ursenbach M.G.* Comprehensive kinetic models for the aquathermolysis of heavy oil // *J. Can. Pet. Technol.* 1997. V. 36. № 04. P. 38–44. <https://doi.org/10.2118/97-04-03>
80. *Mironenko O.O., Sosnin A.G., Eletsii M.P., Gulyaeva K.Yu., Bulavchenko A.O., Stonkus A.O., Rodina O.V., Yakovlev A.V.* A Study of the catalytic steam cracking of heavy crude oil in the presence of a dispersed molybdenum-containing catalyst // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 7. P. 618–629. <https://doi.org/10.1134/S0965544117070088>
81. *Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashev O.V., Nurgaliev D.K.* Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: some aspects of in-situ transformation of catalyst precursor // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 2. P. 189. <https://doi.org/10.3390/catal11020189>
82. *Yermakov V., Henderson J., Fattouh B.* Russia's heavy fuel oil exports: challenges and changing rules abroad and at home. – The Oxford Inst. for Energy Studies, 2019, 36 p. <https://doi.org/10.26889/9781784671358>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО МЕХАНИЗМА И ХАРАКТЕРИСТИК БИТУМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПОЗИТОМ ИЗ SBS/СЕРЫ

© 2022 г. Junjian Zeng¹, Jigang Zhao^{2,3,*}

¹ Shaoxing University Yuanpei College, Shaoxing, 312000 China

² International Joint Research Center for green energy Chemical engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237 China

³ Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi, 832003 China

*E-mail: zjg@ecust.edu.cn

Поступила в редакцию 27 января 2022 г.

После доработки 11 марта 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

Для улучшения характеристик модифицированный битум был приготовлен путем добавления в базовый битум блок-сополимера бутадиена и стирола марки стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер (SBS) и порошка серы. Для оптимизации качества добавления SBS и серы провели тестирование характеристик битумов при хранении. Также были изучены вязкоупругие свойства модифицированных битумов и их стабильность при хранении. Результаты показали, что при окончательном дозированном добавлении SBS и серы стабильность при хранении, высокотемпературные и низкотемпературные характеристики битума были значительно улучшены, что позволило удовлетворить требования стабильности при его высокотемпературном хранении. Кроме того, в процессе модифицирования выделялось лишь небольшое количество кислотного серосодержащего газа H_2S . Наблюдение под микроскопом показало, что кусковая структура битума («твердые частицы в жидкости»), модифицированного SBS, после добавления серы изменилась на однородную и непрерывную двухфазную структуру. Было высказано предположение, что сера способствует протеканию химической реакции между SBS и битумом с образованием стабильной сетчатой структуры, улучшающей характеристики битума.

Ключевые слова: полимер, сера, модифицированный битум, характеристики, стабильность

DOI: 10.31857/S0028242122050033, **EDN:** JDGDIX

Обозначения

SBS – стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер	BBR – реометр с изогнутым брусом
SPD – разность температур размягчения, °C	PMA – битум, полученный добавлением 4 мас. % полимера SBS YH-791H
DSR – реометр динамического сдвига	PSMA – конечный модифицированный битум

В мире для строительства дорог [1] используется около двух третей нефтяных битумов, поэтому в стандартах высококачественного дорожного строительства к битуму предъявляются достаточно строгие требования. Битум, модифицированный стирол-бутадиен-стирольным блок-сополимером

(SBS), благодаря превосходным физическим свойствам [2], стал наиболее широко используемым модифицированным типом битума. Однако, поскольку SBS и битум совершенно различны по химическому составу и свойствам, внутренняя часть модифицированной SBS битумной системы находится в

Таблица 1. Физические свойства битума

Параметр	Значение	Метод
Проникающая способность (25°C, 100 г, 5 с), 0.1 мм	63	GB/T4509
Температура размягчения (метод кольца и шарика), °C	48.8	GB/T4507
Пластичность (5°C, 5 см/мин), см	>150	GB/T4508
Вязкость (60°C), Па·с	273.8	SH/T0557
Воск (дистилляция), %	1.84	SH/T0425
SARA (состав предельных углеводородов, ароматических соединений, смолистых веществ и асфальтенов), %		
Предельные углеводороды	13.1	–
Ароматические соединения	48.0	–
Смолистые вещества	28.4	–
Асфальтены	10.5	–

нестабильном термодинамическом состоянии, что позволяет ей легко расслаиваться при высокотемпературном хранении или транспортировке. При этом высокая цена еще больше ограничивает применение модификаторов SBS [3]. Битум, модифицированный серой, улучшает показатели текучести битума при высоких температурах и имеет невысокую стоимость. Но у него также есть серьезный недостаток, связанный с очевидной утечкой серо-содержащего газа H_2S во время изготовления модифицированного серой битума, который вреден для здоровья [4].

Поэтому необходимо искать способ повышения стабильности битума, модифицированного SBS, и решать проблему выделения газа из битума, модифицированного серой. Метод композитной модификации путем добавления к базовому битуму нескольких модификаторов – актуальное направление исследований [5]. Для решения проблемы были применены различные модификаторы, такие как метакриловая кислота [6], полифосфорная кислота (SBR) [7] и ингибиторы H_2S [8]; все они позволили достичь определенного прогресса. Однако эти добавки, как правило, имеют высокую стоимость и процесс их приготовления и обработки относительно сложен, что не способствует их широкому распространению.

Мы предположили, сможет ли добавление серы к битуму, модифицированному SBS, с получением битума, модифицированного композитом из SBS/серы, решить вышеуказанные проблемы за

счет использования хорошей совместимости между серой и битумом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Битум Tahe 100# в качестве базового битума для приготовления модифицированного битума был поставлен компанией Tahe Petrochemical Company (Синьцзян, Китай). Основные физические свойства представлены в табл. 1.

Линейный этилен-бутадиен-стирольный блок-сополимер (SBS) YH-791HX был произведен компанией Maoming Petrochemical Company (Юэян, Китай). Порошок серы высокой чистоты (99.99%) был произведен компанией Shanghai Sulfuric Company (Шанхай, Китай).

Приготовление образцов модифицированного битума. Около 600 г базового битума нагревали в цилиндрическом металлическом контейнере до тех пор, пока он полностью не растекся. Определенную часть SBS и порошка серы смешивали с битумом при высокоскоростном перемешивании в смесителе с высоким сдвигом при температуре 180–200°C в течение примерно 2–3 ч. Модифицированный битум был получен после хранения в печи при температуре 170°C в течение определенного периода времени.

В качестве базового использовался битум Tahe, который был обозначен как А, а модифицированный SBS битум, полученный добавлением 4 мас. % полимера SBS типа YH-791H – как РМА.

Характеристика образцов модифицированного битума. Содержание серы в модифицированном битуме измеряли с помощью флуоресцентного анализатора серы и азота ANTEK-9000 (компания ANTEK, США). Изменения микроструктуры образцов модифицированного битума наблюдали с применением фазово-контрастного микроскопа BM-8 (Shanghai Optical Instrument Company, Китай) при увеличении в 400 раз.

Тестирование модифицированных образцов битума. Физические свойства битума, такие как температура размягчения, пластичность, проникающая способность и вязкость, использовались для определения эталонных стандартов (см. табл. 1).

Тест на стабильность при хранении. Образец заливали в трубку из алюминиевой фольги диаметром 32 мм и высотой 160 мм. После закрытия трубки без воздушной оболочки ее хранили в вертикальном положении при 163°C в печи в течение 48 ч. Затем трубку с модифицированным битумом охлаждали до температуры окружающей среды и разрезали по горизонтали на три равные части. Измеряли разницу в температуре размягчения (SPD) между верхней (T_1) и нижней (T_2) секциями трубки. Когда значение $SPD = T_1 - T_2$ было меньше 2.5°C, считалось, что образец имеет хорошую стабильность при хранении.

Испытание на вязкоупругие свойства. Противоизносные свойства и устойчивость битума к усталостному растрескиванию характеризовали с помощью динамического сдвигового реометра (DSR) RS600 (компания Haake, Германия) с использованием измерительной головки дискового типа с параллельными пластинами диаметром 20 мм, как это было предложено Стратегической программой исследований автомобильных дорог (Strategic Highway Research Program, SHRP) [9]. Температурную кривую измеряли в следующих условиях: постоянная нагрузка 1000 Па, постоянная частота 1 Гц, диапазон температур от 0 до 75°C, скорость нарастания 8°C/3 мин. Условия построения частотной кривой: постоянная температура 25°C, постоянная нагрузка 1000 Па и диапазон изменения частоты от 0.01 до 100 Гц. Согласно SHRP [11], значения $G^* \sin \delta$ необходимо рассматривать с точки зрения сопротивления усталостному растрескиванию.

Низкотемпературные свойства битума в отношении устойчивости к растрескиванию были подтверждены испытанием на ползучесть при изгибе с помощью реометра с изогнутым бруском (BBR) (Yaxing Company, Китай) в соответствии со стандартом ASTM D6648 [12].

Испытание на старение проводилось во вращающейся пленочной печи (RFOT, производства Yaxing Company, Китай): в соответствии со стандартом SH/T0736, температура испытания составляла 163°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния добавок серы и SBS. Взаимодействие между матричным битумом, SBS и серой достаточно сложное. В данном исследовании, исходя из предпосылки обеспечения того, чтобы характеристики модифицированного битума (проникающая способность, вязкость и пластичность) соответствовали государственным стандартам, для косвенной оптимизации влияния количества серы и добавки SBS на стабильность при хранении была выбрана разница температур размягчения после испытания.

В работе была определена зависимость разницы температур размягчения (температур между верхним и нижним слоями битума – SPD) от количества добавленной серы; результаты приведены на рис. 1. На рисунке показано, что в случае чрезвычайно низкой добавки серы (менее 0.04 мас. %) разница между верхней и нижней температурами размягчения модифицированного битума в испытании была выше 45°C. По мере увеличения добавления серы значение SPD постепенно уменьшалось. Когда количество серы составило 0.12 мас. %, значение SPD уменьшилось до 2°C; это означает, что стабильность модифицированного битума при хранении соответствовала отраслевым стандартам. Затем количество серы продолжали увеличивать и значение SPD мало менялось, т. е. необходимое добавление серы составило около 0.12–0.15 мас. %

Впоследствии, при условии добавления 0.15 мас. % серы, также исследовали влияние добавления SBS на модифицированный битум. Результаты определения разности температур размягчения при значительном количестве добавленной серы представлены на рис. 2. В условиях добав-

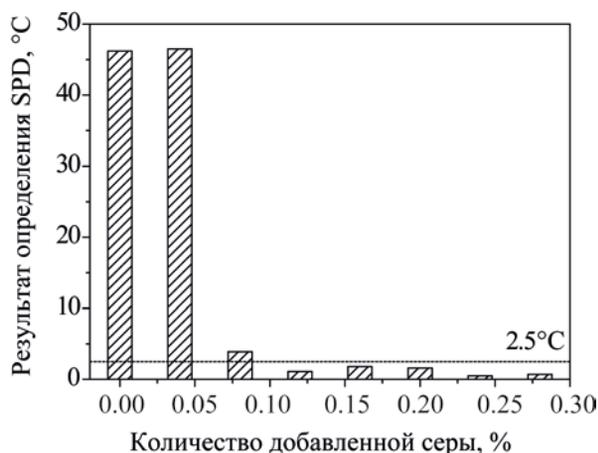


Рис. 1. Зависимость разности температур размягчения (SPD) модифицированного битума от количества добавленной серы.

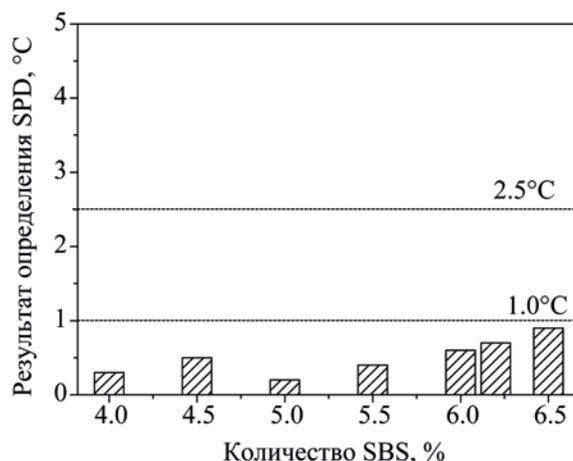


Рис. 2. Зависимость разности температур размягчения модифицированного битума (SPD) от значительного количества добавленной серы.

ления 0.15 мас. % серы и различных добавок SBS (даже если количество добавки SBS превышало 6.2 мас. %) все значения SPD были меньше 1°C, а это достигало или даже превышало требования к стабильности при высокотемпературном хранении битума. На основании приведенных выше экспериментальных результатов и стоимостных факторов был сделан вывод, что соответствующее добавление SBS составляло около 4 мас. %, а это позволяло не только достичь такого же эффекта модификации по сравнению с добавкой 6 мас. %, но и снижало себестоимость модифицированного битума.

Таким образом, был сделан вывод о том, что добавление 4 мас. % полимера SBS и 0.15 мас. % серы

(в расчете на количество базового битума) стало окончательным в подборе состава. Полученный модифицированный битум был обозначен как PSMA для дальнейшего изучения его других свойств. В табл. 2 перечислены физические свойства модифицированных битумов PMA и PSMA. Оба модифицированных битума соответствуют стандарту JTG F40-2004 [13]. По сравнению с PMA, показатели проникающей способности, температуры размягчения, динамической вязкости и вращательной вязкости у PSMA быстро увеличивались. При этом более низкое значение SPD состава PSMA указывало на то, что состав PSMA имел лучшую стабильность при хранении. Можно предположить, что при добавлении серы между битумом и SBS происходили

Таблица 2. Физические свойства PSMA и PMA

Параметр	PMA	PSMA	Метод
Проникающая способность (25°C, 100 г, 5 с), 0.1 мм	49	56	GB/T4509
Температура размягчения (метод кольца и шарика), °C	64.1	82.2	GB/T4507
Пластичность (5°C, 5 см/мин), см	36	41	GB/T4508
Динамическая вязкость (60°C), Па·с	4658	75200	SH/T0557
Вращательная вязкость (135°C), Па·с	1.55	2.76	SH/T0557
Разница температур размягчения, °C	45	0.5	—
Тест в тонкопленочной печи (163°C, 5 ч)	—	—	GB/T5302
Потеря массы, %	0.12	0.43	GB/T5304
Коэффициент проникновения, %	77	69.2	GB/T4509
Пластичность, (5°C), см	24	27	GB/T4508

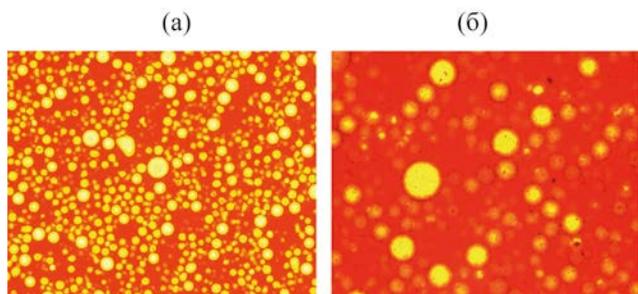


Рис. 3. Микроскопические фотографии PMA: а – верхний слой; б – нижний слой.

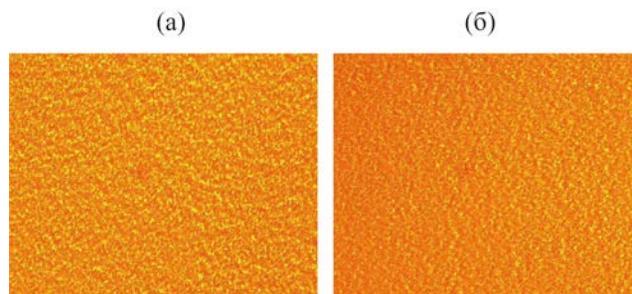


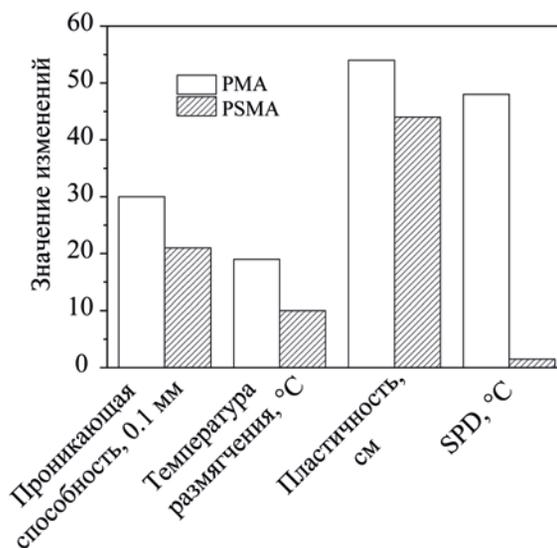
Рис. 4. Микроскопические фотографии PSMA: а – верхний слой; б – нижний слой.

некоторые химические реакции, в результате чего коллоидная структура битума изменялась, способствуя улучшению физических свойств PSMA.

Исследование стабильности при хранении состава PSMA. Из-за большой разницы в молекулярной массе и свойствах SBS и битума при высокотемпературном хранении происходило расслоение битума. Микрофотографии верхнего и нижнего слоев PMA и PSMA после испытания на стабильность при хранении после выдержки при высокой температуре в течение 48 ч представлены на рис. 3 и 4.

Сплошная фаза на фотографии соответствовала битуму, а белый кружок в качестве дисперсной фазы – полимеру SBS. При сравнении рис. 3а и б видно, что верхний слой на рис. 3а имеет явно заметные многочисленные участки «твердых частиц в жидкости», которые значительно отличались от нескольких «твердых частиц» внизу на рис. 3б. Это означало, что концентрация SBS в верхнем слое была значительно выше, чем в нижнем, следовательно, разделение фаз модифицированного битума произошло во время хранения и совместимость между SBS и битумом была очень низкой. На рис. 4 представлены микроскопические фотографии PSMA после высокотемпературного хранения. Этот рисунок заметно отличается от рис. 3. После добавления серы сополимер SBS и битум полностью смешивались и проникали друг в друга с образованием непрерывной фазы, что указывало на очевидное улучшение совместимости между SBS и битумом. В этом случае невозможно было выделить очевидную границу раздела фаз, т. е. явное расслоение отсутствовало.

Далее были исследованы четыре показателя PMA и PSMA после испытания на 48-часовое высокотемпературное хранение: изменение проникающей способности, температуры размягчения, пластичности и разница между верхней и нижней точками размягчения (ВТР) со временем хранения. Результаты испытаний представлены на рис. 5. Как показано на рисунке, по сравнению с PMA, у PSMA был меньший диапазон изменений всех показателей эффективности, а значение SPD у PSMA было менее 2°C , что свидетельствовало о лучших характеристиках устойчивости против старения и лучшей стабильности при хранении у PSMA. По-



Физические свойства модифицированного битума

Рис. 5. Изменение физических свойств модифицированных битумов при высокотемпературном хранении.

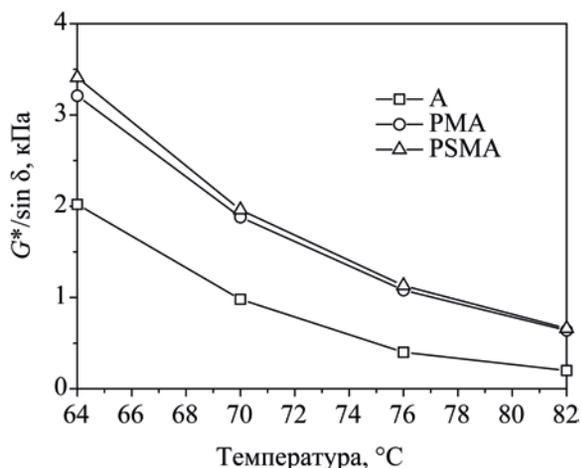


Рис. 6. Зависимость коэффициентов устойчивости модифицированных битумов к образованию колеи от температуры.

сле добавления серы улучшенная совместимость между SBS и битумом обеспечила более равномерное распределение SBS в битуме, и после термического хранения не произошло разделения фаз.

Исследование вязкоупругих свойств PSMA. Некоторые битумные дорожные покрытия в условиях высокой температуры и/или постоянной нагрузки от колес способны течь как жидкость и образовывать колеи – т. е. повреждение дорожного покрытия. Так, реометр динамического сдвига (DSR) часто применяется для определения составного модуля (G^*) и фазового угла (δ) битума, а значение $G^*/\sin \delta$ – для оценки стойкости битума к образованию колеи при высокой температуре; чем выше коэффициент устойчивости к образованию колеи, тем лучше стойкость битума при высоких температурах. Значение $G^* \sin \delta$ использовалось для оценки долгосрочной усталостной стойкости битума в соответствии с предложением Стратегической программы исследований автомобильных дорог (SHRP, США).

Как упоминалось выше, PSMA обладает хорошей стабильностью при хранении. Кривая $G^*/\sin \delta$ базового битума и модифицированного битума PSMA в зависимости от температуры показана на рис. 6. Коэффициенты устойчивости к образованию колеи на рисунке расположились в следующем порядке: PSMA > PMA > A, что указывало на значительное улучшение характеристик PMA, препятствующих образованию колеи при высоких темпе-

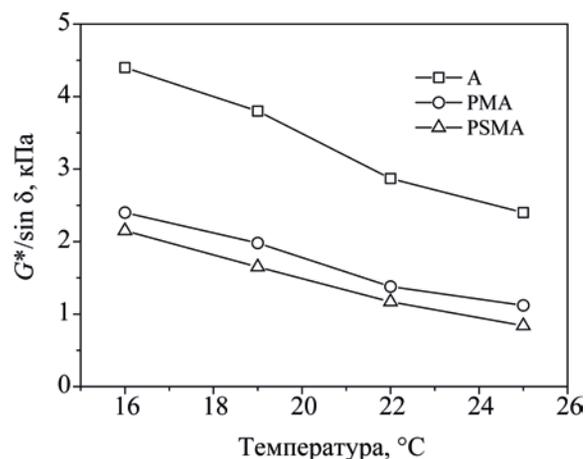


Рис. 7. Зависимость усталостной стойкости модифицированных битумов от температуры.

ратурах, после модификации с помощью SBS. При добавлении серы коэффициент устойчивости к образованию колеи PSMA был дополнительно улучшен. На рис. 7 представлена усталостная стойкость трех образцов битума после испытания на старение во вращающейся пленочной печи. В спецификации SHRP приняты значения G^* и δ для введения коэффициента усталостного растрескивания ($G^* \sin \delta$), оценивающего сопротивление ему битума. Чем меньше значение при той же температуре, тем лучше характеристики. На рис. 7 показано, что при той же температуре коэффициент усталостного растрескивания PSMA был ниже, чем у других битумов, т. е. его сопротивление усталостному растрескиванию было лучшим.

Зимой на битумных покрытиях часто возникают трещины, это вызвано тем, что битум становится хрупким и при низких температурах происходит его низкотемпературное растрескивание. Следовательно, хороший битум должен иметь лучшую устойчивость к усталостному растрескиванию. Низкотемпературные характеристики устойчивости битума к растрескиванию были проверены с помощью реометра с изогнутым брусом (BBR). В испытании использовались два показателя для оценки характеристик битума при низких температурах: жесткость ползучести (s), относящаяся к способности битума противостоять нагрузкам; скорость ползучести (m) – относящаяся к скорости изменения жесткости при нагрузке битума. Когда

Таблица 3. Определение содержания серы в выделяемом газе

Количество добавляемой серы, мас. %	Количество опытов, <i>n</i>	Количество добавленной серы, г	Измеренное содержание серы, мкг/г
0.15	50	≈45	<0.1

жесткость ползучести битума меньше, а скорость ползучести выше, стойкость битума к образованию трещин при низкой температуре выше. Графики жесткости и скорости ползучести образцов битума показаны на рис. 8а и б соответственно. В соответствии с кривыми, представленными на графиках, можно сделать вывод, что модифицированный битум из PSMA имеет самую низкую жесткость ползучести и самую высокую скорость ползучести, следовательно, он обладает лучшей стойкостью к растрескиванию при низких температурах.

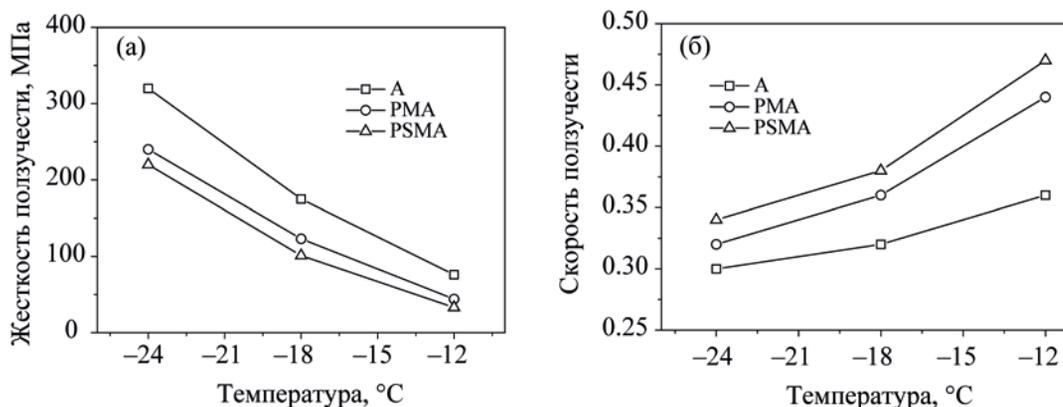
В целом, согласно требованиям SHRP для битума, высокотемпературные и низкотемпературные характеристики битума значительно улучшились после модификации SBS и серой (см. рис. 8а, б), что согласуется с результатами оценки общепринятыми методами.

Исследование кислого серосодержащего газа в выделяемом газе. Таким образом, PSMA обладает хорошей стабильностью во время хранения при высоких температурах. Кроме того, различные тесты также показали, что добавление серы дополнительно улучшает физические свойства, высоко- и низкотемпературные свойства битума, модифицированного SBS. Однако, когда битум был

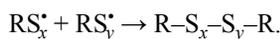
модифицирован только серой, по мере добавления серы и повышения температуры реакции вулканизации образовывались некоторые серосодержащие газы, такие как сероводород, которые представляли опасность для окружающей среды и здоровья. Возникла ли также в процессе производства PSMA проблема выделения серосодержащих газов?

Проведено исследование кислого серосодержащего газа в выделяемом газообразном продукте. Для поглощения выделяемого газа в процессе производства PSMA приготовили 500 мл раствора NaOH с показателем pH около 10. После 50-кратной абсорбции выделяемого газа в процессе модификации PSMA общее содержание серы в абсорбционном растворе определяли по табл. 3. Значение измеренного содержания серы <0.1 мкг/г указывало на то, что лишь небольшое количество H₂S выделялось во время процесса приготовления модифицированного битума.

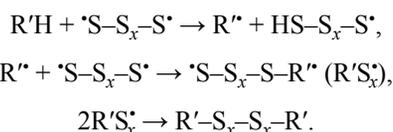
Анализ механизма модификации. В природе свободная сера устойчиво существует в кольцевой структуре, содержащей восемь атомов серы. При высокой температуре серное кольцо активируется и расщепляется на свободные радикалы или ионы:

**Рис. 8.** Зависимость жесткости ползучести (а) и скорости ползучести (б) модифицированных битумов от температуры.

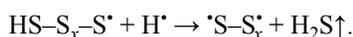
Эти свободные радикалы могут отбирать атом водорода в положении β в полимере, таком как SBS, с образованием макромолекулярных свободных радикалов (обозначенных RS_x^*), которые могут вызывать реакции сшивания полимера. Реакция связывания происходит между макромолекулярными свободными радикалами, т. е. является реакцией сшивания:



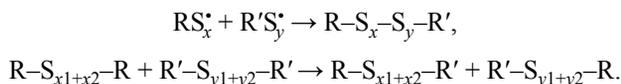
В то же время свободные радикалы серы могли отбирать некоторые атомы органических соединений в смоле (чтобы отличить его от полимерных молекул, молекулы смолы обозначались буквой R'), таких как атомы водорода, и подвергались реакциям конденсации с образованием новых смол с большей молекулярной массой (полисульфид):



Когда достаточное количество атомов водорода соединилось с радикалами серы, образовывался сероводород с запахом тухлых яиц, который улетучился в виде газа:



Кроме того, полисульфидные связи внутри или между молекулами полимера и битума также могли подвергаться обменным реакциям, в результате чего образовывались химические связи:



Следовательно, в процессе модификации PSMA сера, битум и SBS смешивались. Полимерная структура SBS содержала ненасыщенные связи, обладающие высокой активностью к реакции сшивания со свободными радикалами серы. После этого битум (особенно пектин и асфальтен) химически связывался с молекулами полимера через полисульфидные связи с образованием стабильной сетчатой структуры, при этом улучшалась стабильность при хранении и другие свойства PSMA, а также выделялось лишь небольшое количество серосодержащего газа в процессе модификации. В гетерогенной системе SBS и битумной смеси после

добавления серы химическая реакция, протекающая в ней, включала химическую реакцию сшивания, инициируемую серой, химическую реакцию между битумом и серой, химическую реакцию между полимером и битумом с участием серы и т. д.

Таким образом, результаты исследования, в том числе различных испытаний и микроскопических наблюдений, показали, что модификация композитом из SBS и серы значительно улучшила стабильность при хранении, высокотемпературные и низкотемпературные характеристики битума, благодаря чему он сформировал однородную и непрерывную двухфазную структуру и стал соответствовать высоким требованиям к температурной стабильности при хранении. Кроме того, в процессе модификации выделяется лишь небольшое количество кислого серосодержащего газа H_2S . Следует отметить подобранный состав смеси SBS и серы для приготовления модифицированного битума из PSMA, который позволил преодолеть серьезный технический недостаток, связанный с низкой стабильностью при хранении битума, модифицированного SBS, а также решил проблему выделения серосодержащего газа H_2S во время модификации битума, модифицированного серой.

Наконец, было высказано предположение, что сера индуцирует химическую реакцию между SBS и битумом, такую как сшивание и привитая полимеризация, с образованием стабильной сетчатой структуры, что является внутренним механизмом улучшения характеристик битума.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Zeng Junjian, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0228-054X>

Zhao Jigang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2773-7200>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karpenko A.V., Karpenko D.V., Solovev D.B.* Influence of crumb rubber vulcanization degree on the quality of asphalt concrete used in road construction //

- Materials Science Forum. 2020. V. 992. P. 31–35. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.31>
2. He R., Liang Y., Gao L., Chen H., Yang B., Guo F., Geng J. Preparation and performance assessment of asphalt emulsion modified by the fabricated SBS latex // *Adv. Civ. Eng.* 2020. V. 2020. 11 p. <https://doi.org/10.1155/2020/6699416>
 3. Xu J., Pei J., Cai J., Liu T., Wen Y. Performance improvement and aging property of oil/SBS modified asphalt // *Construct. Build. Mater.* 2021. V. 300. № 5. P. 123735. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123735>
 4. Feng Z., Yu J., Han J. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS/sulfur-modified asphalts // *Constr. Build. Mater.* 2011. V. 25. № 1. P. 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.048>
 5. Qian C.D., Fan W.Y., Yang G.M., Han L., Xing B., Lv X. Influence of crumb rubber particle size and SBS structure on properties of CR/SBS composite modified asphalt // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 235. P. 117517. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117517>
 6. Fu Q.H., Xu G., Chen X.H., Zhou J., Sun F. Rheological properties of SBS/CR-C composite modified asphalt binders in different aging conditions // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 215. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.076>
 7. Feng Z., Hu C. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur // *Constr. Build. Mater.* 2013. V. 43. № 6. P. 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.001>
 8. Gladkikh V.A., Korolev E.V. Suppressing the hydrogen sulfide and sulfur dioxide emission from sulfur-bituminous concrete // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1040. P. 387–392. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.387>
 9. Dutta U. Compatibility and rheological study of ASR asphalt binder // *J. Mater. Civ. Eng.* 1998. V. 10. P. 40–44. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1998\)10:1\(40\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1998)10:1(40))
 10. Airey G.D., Rahimzadeh B. Combined bituminous binder and mixture linear rheo-logical properties // *Constr. Build. Mater.* 2004. V. 18. P. 535–548. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.04.008>
 11. Thodesen C., Shatanawi K., Amirghanian S., Bridges W. Development of an empirical model for determining $G^*/\sin \delta$ in crumb rubber modified binders // *Constr. Build. Mater.* 2009. V. 23. № 5. P. 1922–1927. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.09.002>
 12. Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T., Starostenko O., Kovalinska T. Effect of gamma-irradiated recycled low-density polyethylene on the high and low-temperature properties of bitumen // *Int. J. Polym. Sci.* 2013. P. 8062–8070. <https://doi.org/10.1155/2013/141298>
 13. Wong W.-g., Li G. Analysis of the effect of wax content on bitumen under performance grade classification // *Constr. Build. Mater.* 2009. V. 23. № 7. P. 2504–2510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.030>

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕЖФАЗНЫЕ СВОЙСТВА *n*-ГЕКСАН- И *n*-ГЕПТАН-АСФАЛЬТЕНОВ

© 2022 г. Yuwen Wang¹, Tiexin Cheng¹, Guangdong Zhou^{1,*}

¹ College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012 China

*E-mail: zhougd@jlu.edu.cn

Поступила в редакцию 7 апреля 2021 г.

После доработки 28 июня 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

В настоящем исследовании с помощью *n*-гексана и *n*-гептана были отдельно выделены и собраны *n*-гексан-асфальтены (X-A) и *n*-гептан-асфальтены (P-A) соответственно. Два асфальтена были разделены на шесть субфракций (A1–A6) смешанным растворителем (толуол/*n*-гексан или толуол/*n*-гептан). Изучены и сопоставлены различия в свойствах как между асфальтенами, так и субфракциями. Кроме того, была проведена оценка влияния X-A, P-A и субфракций на поверхностное натяжение на границе раздела воды и нефти (IFT). Показано, что содержание и полярность в нефти X-A больше, чем P-A. Способность X-A уменьшать IFT на границе воды и нефти сильнее, чем P-A. Структуры данных асфальтенов были определены с использованием усовершенствованного метода B-L (Bitumen-Liquid product method – метод битумно-жидкого продукта для расчета структурных параметров компонентов). Оба асфальтена, P-A и X-A, являются ката-конденсированными соединениями (т.е. образуют сингулярный ряд – бензол, нафталин, антрацен, тетрацен и их гидропроизводные) и представляют собой в основном трициклические ароматические соединения. Кроме того, X-A – разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации, с регулярным расположением коротких алкильных цепей, низкой жесткостью и большим количеством нафтеновых колец. P-A – разновидность ароматических полимеров с высокой степенью конденсации с плохой регулярностью расположения, длинными алкильными цепями, большой жесткостью, большим количеством ароматических колец; степень конденсации чуть меньше, чем у X-A.

Ключевые слова: асфальтены, субфракции, структура, полярность, межфазное натяжение

DOI: 10.31857/S0028242122050045, **EDN:** JDITPQ

В истории развивающихся стран нефть считалась ключевым фактором развития экономики. С ростом спроса на нефть повышение нефтеотдачи (коэффициента извлечения нефти – EOR) становится все более и более важным. Асфальтены являются важными и наиболее полярными компонентами нефти. Их присутствие в нефти приводит к повышению вязкости, эмульгированию, закоксовыванию, полимеризации и т. д., что создает многочисленные трудности при добыче, хранении, транспортировке и переработке нефти [1, 2]. Для решения этих проблем был проведен ряд исследований асфальтенов.

Асфальтены являются компонентами нефти, растворимыми в толуоле и нерастворимыми в *n*-алканах относительно низкой молекулярной массы (таких как *n*-гептан и *n*-гексан) [3–7]. Они содержат ароматические углеводородные кольца с окружающими их алифатическими цепями, гетероатомы (N, O, S) и металлы (например, V, Ni и Fe) [8, 9]. Атомы азота в них существуют главным образом в составе пиридиновых и пиррольного колец или амидов [10], атомы кислорода – в составе карбоновых кислот, кетонов, простых и сложных эфиров и т. д. [11], атомы серы – тиофена, тиоэфиров, сульфоксидов и сульфидов металлов [12–14].

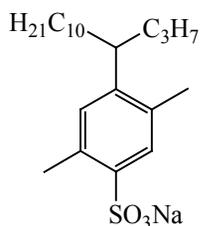


Рис. 1. Молекулярная структура ПАВ p-S14-4.

Структура и свойства асфальтенов вызывают большой интерес с момента их открытия в 1837 г. [15]. Одним из наиболее важных вопросов, обсуждаемых в настоящее время, является структура асфальтенов. В работе Sabbah H. и др. [16] было проведено исследование режимов разрушения шести различных асфальтенов в зависимости от энергии ионизирующего лазерного импульса; в результате было обнаружено, что доминирующим является островной тип структуры асфальтенов. В работе Morales [17] также сделан вывод, что в ходе исследований доминирующей была структура островного типа. Более того, авторы работы Liao и др. [18] при анализе структуры асфальтенов обнаружили, что в ней имеется множество микропористых структурных элементов, на которые не влияют толуол и другие растворители. По модели Йена Маллинза (Yen Mullins model) [19] количественно определили преобладающую молекулярную и коллоидную структуру асфальтенов в нефти и лабораторных растворителях: наиболее вероятная молекулярная масса асфальтенов составляет 750 г/моль с преобладанием островной молекулярной структуры. Стоит отметить, что структура асфальтенов, выделенных различными растворителями в разных физико-химических условиях, может быть различной, а получаемые асфальтены представляют собой смеси соединений, что и обуславливает разнообразие их строения. Однако до сих пор неизвестно, как структура асфальтенов влияет на величину коэффициента извлечения нефти (EOR). Поверхностное натяжение на границе раздела воды и нефти (IFT) является важным параметром для оценки эффективности вытеснения нефти при химическом заводнении [20, 21], поэтому в данной статье использовалось изменение значения IFT для выяснения влияния асфальтенов на характеристики границы раздела нефть–вода.

Чтобы исследовать взаимосвязь структуры асфальтенов и IFT на границе раздела нефти и воды, Р–А и Х–А были разделены на шесть субфракций. Данное исследование преследовало три основные цели:

- 1) выявление разницы в строении между перечисленными асфальтенами;
- 2) исследование структурных характеристики Р–А и Х–А;
- 3) выяснение влияния различных асфальтенов и субфракций на межфазные свойства нефти и воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В лаборатории было синтезировано поверхностно-активное вещество (ПАВ) 2,5-диметил-4-(4-додеканил)бензолсульфонат натрия (p-S14-4); его структура показана на рис. 1 [22–24]. Асфальтены были выделены из нефти месторождения Дацин (Китай). Трихлорметан, толуол, *n*-гексан, *n*-гептан и хлорид натрия (NaCl) были приобретены на Пекинском химическом заводе и использовались без дополнительной очистки; все реактивы были аналитически чистыми. Для приготовления смешанного раствора p-S14-4 и NaCl использовали деионизированную воду.

Разделение асфальтенов и их субфракций методом осаждения. Нефть месторождения Дацин содержит органические компоненты, имеющие различную растворимость в хлороформе, и не растворяющиеся в нем неорганические примеси. Именно поэтому для гарантированного удаления неорганических примесей перед разделением асфальтенов и был использован хлороформ. Затем асфальтены были извлечены методом разделения SARA (насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены) – сначала растворяли органические компоненты в *n*-гептане (массовое соотношение нефти и растворителя 1:40), затем полностью перемешивали и фильтровали. Нерастворимое вещество представляло собой *n*-гептановые асфальтены, которые отделяли и собирали до тех пор, пока их масса не составила 4.0 г. По этой методике также получали *n*-гексан-асфальтены до достижения массы 4.0 г. *n*-Гептан-асфальтены и *n*-гексан-асфальтены были обозначены как Р–А и Х–А соответственно.

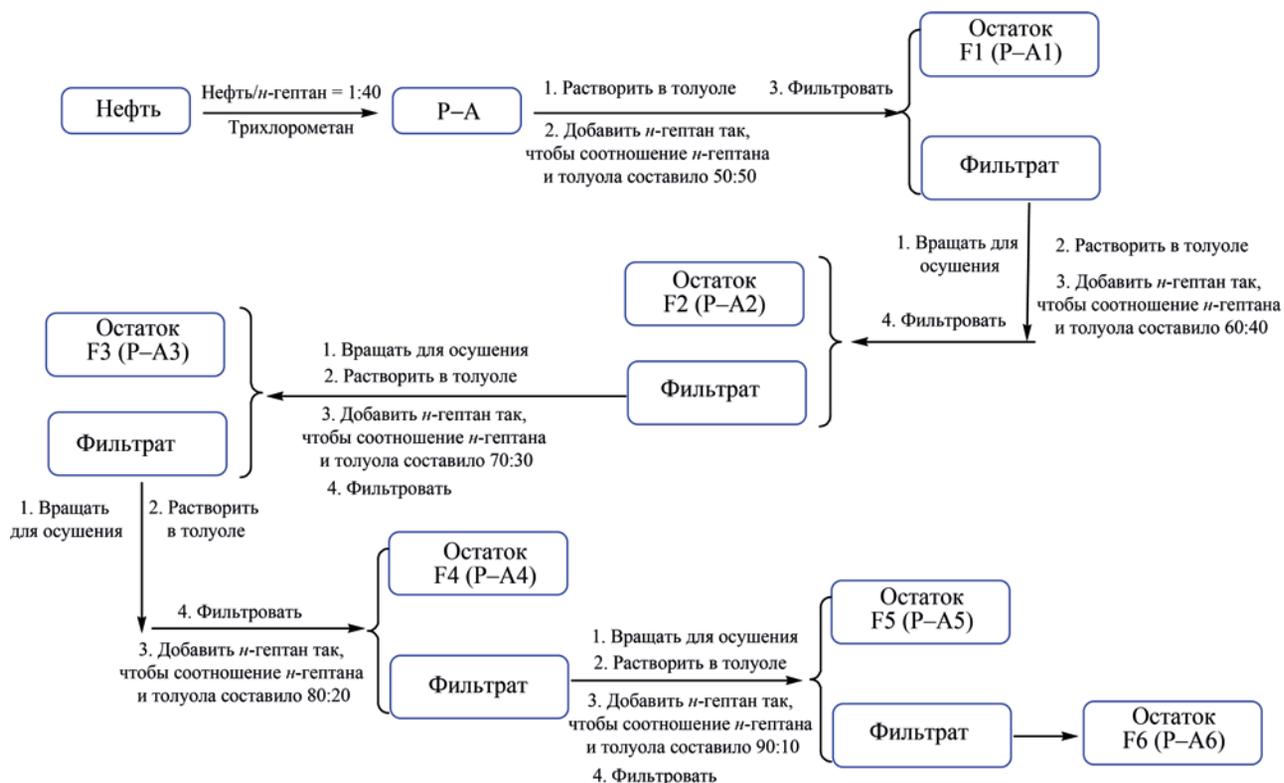


Рис. 2. Отделение субфракций асфальтенов методом осаждения в смешанных растворителях.

Смешанные растворители (толуол/*n*-гептан и толуол/*n*-гексан) использовали для разделения P-A и X-A на шесть субфракций асфальтенов соответственно. Процесс их отделения показан на рис. 2. В качестве примера возьмем отделение P-A: P-A растворяли в толуоле, а затем добавляли *n*-гептан (объемное соотношение толуол/*n*-гептан составляло 50/50). Смесь толуол/*n*-гептан/асфальтены тщательно перемешивали, выдерживали 15 мин, центрифугировали при 350 об/мин в течение 10 мин, сливали надосадочную жидкость и собирали осадок, представлявший собой субфракцию 1 *n*-гептан-асфальтенов. По этой методике последовательно получали субфракции 2, 3, 4 и 5 *n*-гептан-асфальтенов. Объемные соотношения толуол/*n*-гептан составляли 40/60, 30/70, 20/80 и 10/90. Соответствующие субфракции асфальтенов были обозначены как P-A1, P-A2, P-A3, P-A4 и P-A5. Наконец, оставшийся фильтрат центрифугировали и методом ротационного выпаривания получали субфракцию 6 *n*-гептан-асфальтенов, обозначен-

ную как P-A6. Отделение X-A проводили по этой же процедуре, причем субфракции X-A были обозначены как X-A1, X-A2, X-A3, X-A4, X-A5 и X-A6 соответственно.

Анализ методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье-анализ). ИК-Фурье-спектры записывали на спектрометре Nicolet iS5. Пробы готовили с бромидом калия KBr (массовое отношение KBr к асфальтенам составляло около 100:1). Спектральный анализ проводили в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Элементный анализ (ЭА). Содержание C, H, N и S определяли с помощью анализатора химических элементов CHNS (содержание O рассчитывали по разнице).

Гель-проникающая хроматография (ГПХ). Среднечисленную молекулярную массу (M_n) измеряли с помощью гель-проникающего хроматографа Waters 1515. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока составляла 2 мкл/мин.

Таблица 1. Содержание Р–А и Х–А и их субфракций (мас. %)

Асфальтены	А	А1	А2	А3	А4	А5	А6
Х	2.29	5.05	1.25	5.93	7.79	12.38	67.60
Р	1.15	8.44	1.03	7.31	7.91	12.06	63.25

Синхронная флуоресцентная спектроскопия (СФС). Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) различных асфальтенов были охарактеризованы методом синхронной флуоресценции. Диапазон длин волн составлял 310–560 нм, а расстояние между длиной волны возбуждения и длиной волны испускания оставалось фиксированным – 20 нм. Растворы проб готовили с толуолом, концентрация составляла 5 мг/л.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Дифференциальную сканирующую калориметрию TA-Q100 использовали для анализа температуры стеклования (T_g) различных асфальтенов в атмосфере азота. Диапазон температур составлял от –70 до +190°C.

Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия (^1H ЯМР). Анализ асфальтенов и их субфракций методом ^1H ЯМР проводили на ЯМР-спектрометре Avance III-400MHz; в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ, в качестве внутреннего эталона – тетраметилсилан (ТМС).

Измерение динамического межфазного натяжения. 0.0150 г проб Х–А и Р–А и субфракций Р–А соответственно отвешивали в колбу для проб, после чего в нее добавляли 3 мл толуола и растворяли при перемешивании с получением раствора асфальтенов в толуоле с концентрацией 0.50 мас. %, который был весь использован как нефтяная фаза. В качестве водной фазы применяли деионизированный водный раствор, содержащий 1.00 мас. % NaCl и 0.10 мас. % ПАВ р-S14-4. В пробирку с водной фазой вводили нефтяную фазу (0.8 мкл), помещали куб в тензиометр поверхности раздела вращающейся капли JJ2000C для измерения IFT [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ содержания Р–А, Х–А и соответствующих им субфракций. Содержание асфальтенов и их субфракций представлено в табл. 1. В одних и тех же условиях содержание Х–А было больше,

чем Р–А: содержание Х–А составляло 2.29 мас. %, а Р–А – 1.15 мас. %. Это свидетельствует о том, что асфальтены, полученные при экстракции разными растворителями, различны. Х–А содержит нерастворимые в *n*-гексане, но растворимые в *n*-гептане компоненты. Так как между смолами и асфальтенами существует определенный переход, а смолы и переходные компоненты могут адсорбироваться на поверхности асфальтенов, то содержание Х–А, полученное в тех же условиях, больше, чем содержание Р–А.

Регулируя объемное соотношение *n*-гептана (*n*-гексана) и толуола, разделяли Р–А и Х–А на шесть субфракций соответственно. Как показано в табл. 1, независимо от Р–А или Х–А, субфракция А2 имела самое низкое содержание, а А6 – самое высокое. Этот результат можно объяснить тем, что субфракция А6, как оставшийся после разделения компонент, содержит большое количество смол, промежуточных компонентов перехода от смол к асфальтенам и низкомолекулярных асфальтенов. Наименьшее содержание субфракции А2 может быть связано с тем, что после первого извлечения асфальтенов смолы заполняют пустоты между агрегатами асфальтенов и увеличивается их растворимость, в результате чего в растворитель диффундирует большее количество асфальтенов. Содержание нерастворимых компонентов снижается.

ИК-Фурье-анализ. ИК-Фурье-спектры Х–А, Р–А и их субфракций очень похожи (см. рис. 3 и 4). Соответствующие спектральные пики показаны в табл. 2. По сравнению с другими субфракциями, Р–А2 имеет наибольшую характеристическую мощность пика при 1720 cm^{-1} (рис. 4а); Х–А2 имеет наибольшую мощность пика при том же волновом числе (рис. 4б). Это свидетельствует о том, что содержание групп С=О в А2 выше, чем в других субфракциях.

Чтобы сделать вывод о структурных характеристиках асфальтенов, надо в соответствии с

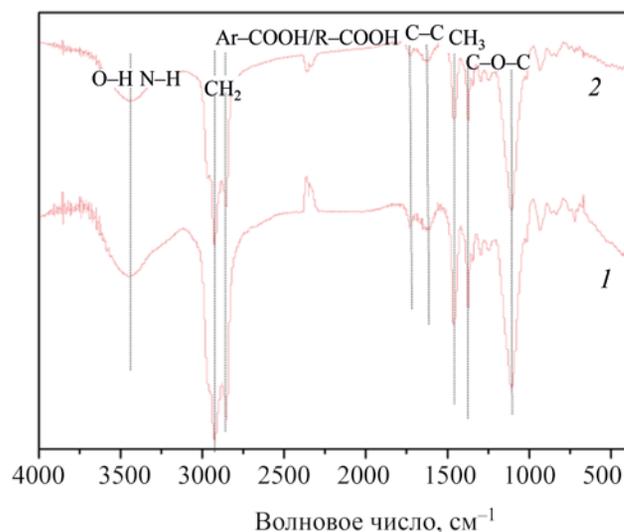
Таблица 2. Определение ИК-спектральных пиков

Функциональные группы	Волновое число, см ⁻¹
CH ₃ (симм. и асимм. валентные колебания)	2987, 2950
CH ₂ (симм. и асимм. валентные колебания)	2850, 2920
R-COO-R/Ar-COO-Ar	3400–3200
Кетон (валентные колебания групп C=O)	1735–1705
Альдегид (валентные колебания групп C=O)	1740–1730
Карбоновая кислота R-COOH или Ar-COOH (валентные колебания групп C=O)	1760 или 1720
Ароматическое кольцо (группа C=C)	1600
CH ₃ (симм. и асимм. деформационные колебания)	1460, 1380
Сложный эфир (C=O); эфир (C-O-C); ароматич. амин (Ar-N)	1280–1306
Ароматические эфиры	1110–1040
Алкил (CH ₂) _n , n ≥ 4	720

площадью пика поглощения ИК-спектра рассчитать различные индексы [26]. Индекс замещения 1 указывает на структуру полиароматических соединений с низкой конденсацией, в которых атом углерода в бензольном кольце имеет общий водород с другими структурами; индекс замещения 2 представляет структуру высококонденсированных полиароматических соединений, в которой атом углерода в бензольном кольце имеет три общих водорода с другими структурами. Если в составе асфальтенов преобладают высококонденсированные полиароматические соединения, то индекс замещения 2 больше, чем индекс замещения 1. При сравнении данных, приведенных на рис. 5, индекс замещения 2 у P-A, X-A и их субфракций был значительно больше, чем индекс замещения 1; это доказывает, что все P-A, X-A и их субфракции существуют в структурной форме высококонденсированных полиароматических соединений.

Более того, при сравнении индекса замещения 2 у P-A и его субфракции (рис. 6а) было обнаружено, что индекс замещения 2 у P-A2 был самым низким. Эти результаты показывают, что содержание высококонденсированных полиароматических соединений в данной субфракции относительно мало. По сравнению с иными субфракциями существует относительно небольшое количество структур бензола, в которых атомы углерода имеют 3 общих атома водорода с другими структурами. Эта структура имеет определенную связь со своим содержанием. Благодаря высокому содержанию низкоконденсированных полиароматических соединений

в структуре данной субфракции ее растворимость увеличилась, а содержание A2 осталось низким. Кроме того, как упоминалось ранее, P-A2 имеет самое высокое содержание групп C=O и относительно большую полярность. Поэтому она отличается относительно высокой растворимостью в экстрагенте с относительно высокой полярностью (объемное соотношение толуол/гептан составляло 40/60), что также является причиной снижения содержания P-A2. При сравнении индекса замещения 2 у X-A и его субфракций (рис. 6б) индекс замещения 2 у X-A1 оказался самым низким, а индекс у X-A2 – относительно низким. Такой результат

**Рис. 3.** ИК-Фурье-спектры P-A (1) и X-A (2).

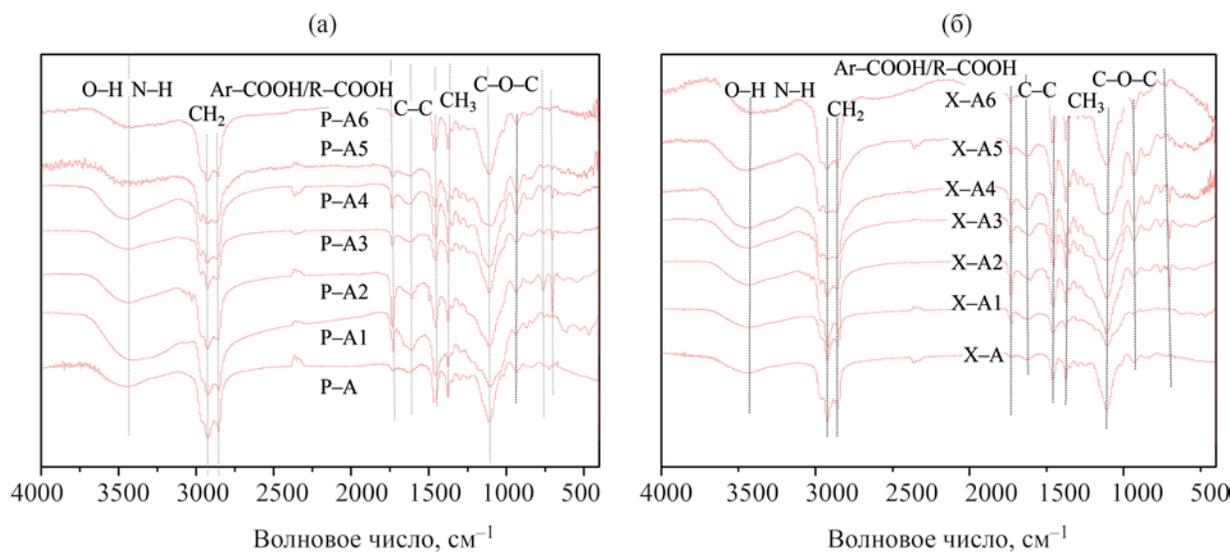


Рис. 4. ИК-Фурье-спектры: P-A и его субфракции (а); X-A и его субфракции (б).

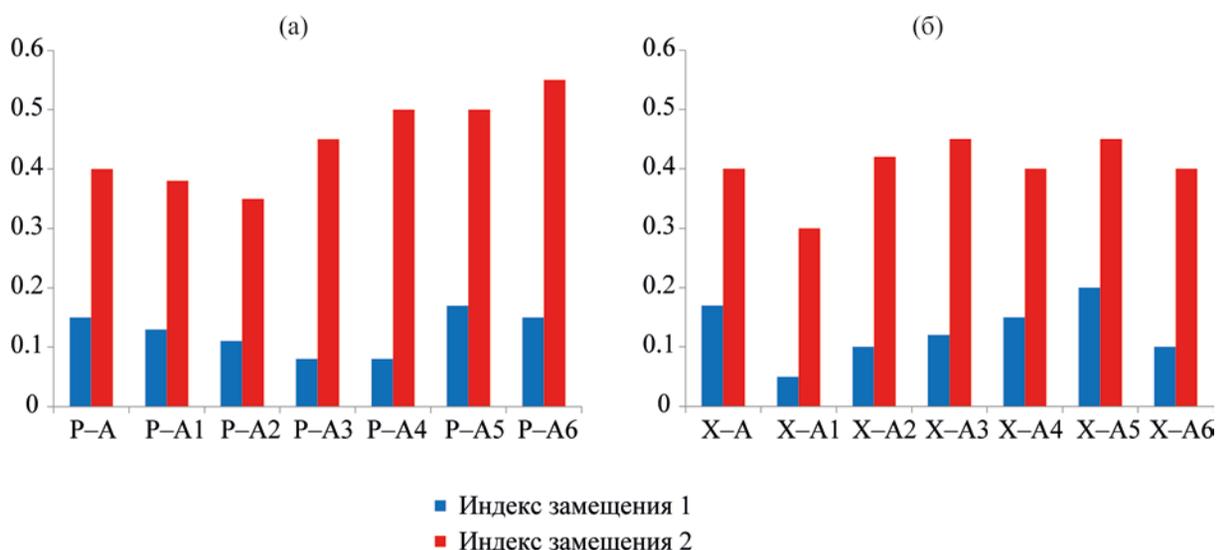


Рис. 5. Индексы замещения 1 и 2 у P-A и его субфракций (а), X-A и его субфракций (б).

может быть связан с тем, что X-A и его субфракции имеют промежуточные компоненты от X-A до P-A, а также с относительно высоким содержанием смол, в определенной степени изменяющих структуру асфальтенов, что влияет на результат сравнения их индексов.

Элементный анализ. Результаты элементного анализа P-A, X-A и их субфракций представлены в табл. 3. Было рассчитано массовое отношение

гетероатом/(C + H) различных асфальтенов [27]. Сравнение отношений гетероатом/углеводород субфракций P-A и X-A показано на рис. 7. Напротив, изменение $m(O)/m(C+H)$ было более очевидным. И для X-A, и для P-A значение $m(O)/m(C+H)$ у A1 было самым высоким, а у A6 – самым низким. По-видимому, полярность A1 самая высокая, а полярность A6 – самая низкая. Однако это утверждение имеет некоторые ограничения, так как полярность асфальтенов не определяется полностью

Таблица 3. Элементный анализ асфальтенов Р-А, Х-А и их субфракций

Асфальтены и их субфракции	С, %	Н, %	Н, %	С, %	О, %	Атомное отношение Н/С
Р-А	71.88	10.49	0.40	3.53	13.70	1.75
Р-А1	61.72	9.29	0.87	2.41	25.71	1.81
Р-А2	68.47	9.44	0.59	1.87	19.63	1.65
Р-А3	66.09	10.09	0.49	1.97	21.36	1.83
Р-А4	69.36	11.03	0.92	1.95	16.75	1.91
Р-А5	63.03	10.04	2.71	1.86	22.36	1.91
Р-А6	68.66	12.89	6.08	2.88	9.49	2.25
Х-А	67.32	10.18	0.76	4.47	17.27	1.81
Х-А1	58.46	8.80	1.46	2.63	28.66	1.81
Х-А2	68.73	9.80	0.78	2.00	18.70	1.71
Х-А3	67.04	10.34	1.39	2.16	19.08	1.85
Х-А4	65.67	9.99	2.23	1.99	20.11	1.83
Х-А5	62.36	10.23	2.09	1.69	23.63	1.97
Х-А6	72.93	11.94	1.02	3.14	10.96	1.97

содержанием гетероатомов, большое влияние на их полярность оказывает структура асфальтенов. Следовательно, хотя содержание гетероатома в А1 самое большое, полярность А1 может не быть самой высокой. За основу лучше брать содержание групп С=О, т. е. А2 – субфракция высшей полярности.

Среднечисленная молекулярная масса асфальтенов Р-А, Х-А и их субфракций. В табл. 4 приведены значения M_n для Р-А, Х-А и их субфракций. Было обнаружено, что значения M_n у

Х-А, Р-А и соответствующих им субфракций близки друг к другу. Когда А3 и А6 не учитывались, порядок M_n между Х-А и Р-А был следующим: А4 > А5 > А > А2 > А1. Эти результаты показывают, что молекулярный размер субфракции А4 относительно велик, что может быть связано с рыхлой структурой ее молекул асфальтенов, позволяющей смолам и другим небольшим молекулам асфальтенов внедряться в нее, образуя, таким образом, агрегаты большого размера, что приводит к относительно

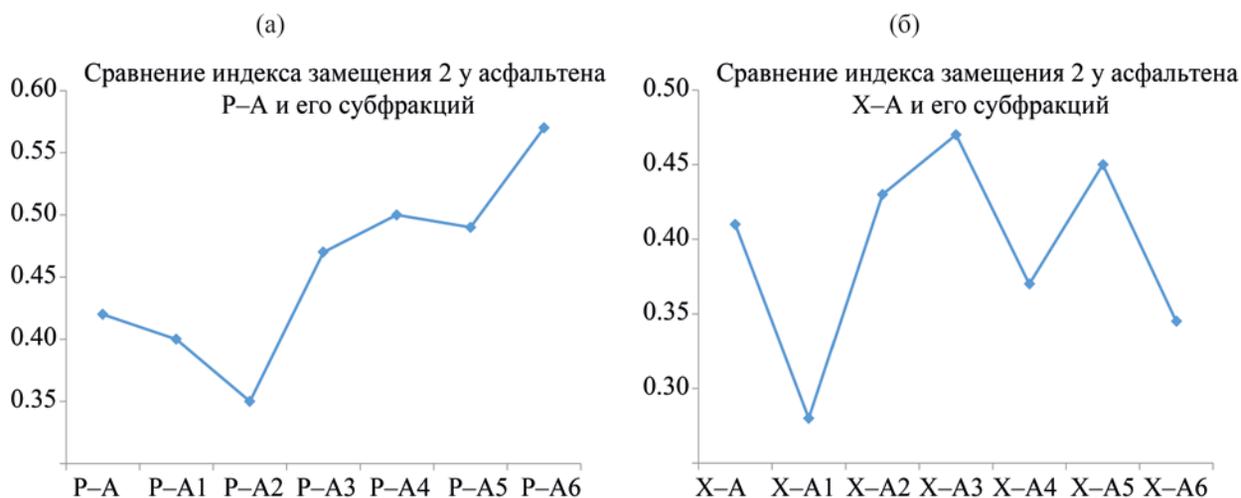


Рис. 6. Сравнение индекса замещения 2 у асфальтенов и их субфракций: Р-А и его субфракции (а); Х-А и его субфракции (б).

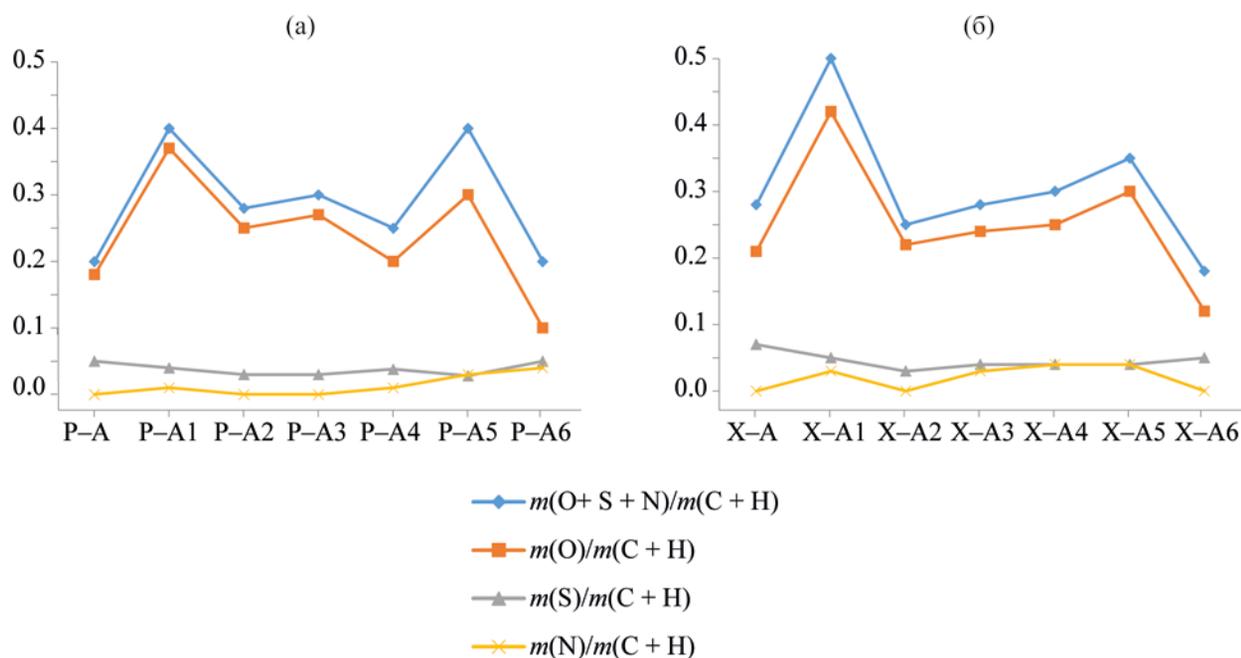


Рис. 7. Отношения гетероатом/углеводород $N/(C+H)$, $S/(C+H)$, $(O+S+N)/(C+H)$ и $O/(C+H)$ у P-A (а), X-A (б) и их субфракций.

высокому значению M_n . Меньший размер молекул субфракций A1 и A2 может быть связан с компактной структурой их молекул асфальтенов, что затрудняет внедрение в них смол и других небольших молекул асфальтенов, приводя к относительно небольшому значению M_n у A1 и A2. Такая компактная структура является основной причиной их низкой растворимости в толуоле. Однако субфракции A3 и A6 имели по два значения M_n ; это связано с тем, что асфальтены представляют собой смесь, определяемую ее растворимостью. Следовательно, при измерении M_n будет происходить раздвоение пика.

Сравнение полициклических ароматических углеводородов в асфальтенах P-A, X-A и их

субфракциях. По характерному положению пика синхронной флуоресценции известных ароматических соединений можно классифицировать число циклов ароматических углеводородов [28].

Как показано на рис. 8, асфальтены P-A, X-A и их субфракции имеют пики поглощения при 380, 400 и 435 нм, причем максимальный пик поглощения приходится на 380 нм. Следовательно, предполагается, что и в P-A, и в X-A преобладают вязкие циклические ароматические углеводороды, содержащие три ароматических кольца, в то же время существует небольшое количество вязких циклических ароматических углеводородов с пятью или более кольцами. Из-за низкой растворимости субфракций A1 и A2 в толуоле не удалось измерить

Таблица 4. Среднечисленные молекулярные массы P-A, X-A и их субфракций

Асфальтены и их субфракции	M_n	Асфальтены и их субфракции	M_n
P-A	2630	X-A	3811
P-A1	2126	X-A1	2001
P-A2	2180	X-A2	2202
P-A3	18527/1760	X-A3	18664/2180
P-A4	12163	X-A4	12893
P-A5	9328	X-A5	9326
P-A6	7375/1456	X-A6	7462/1514

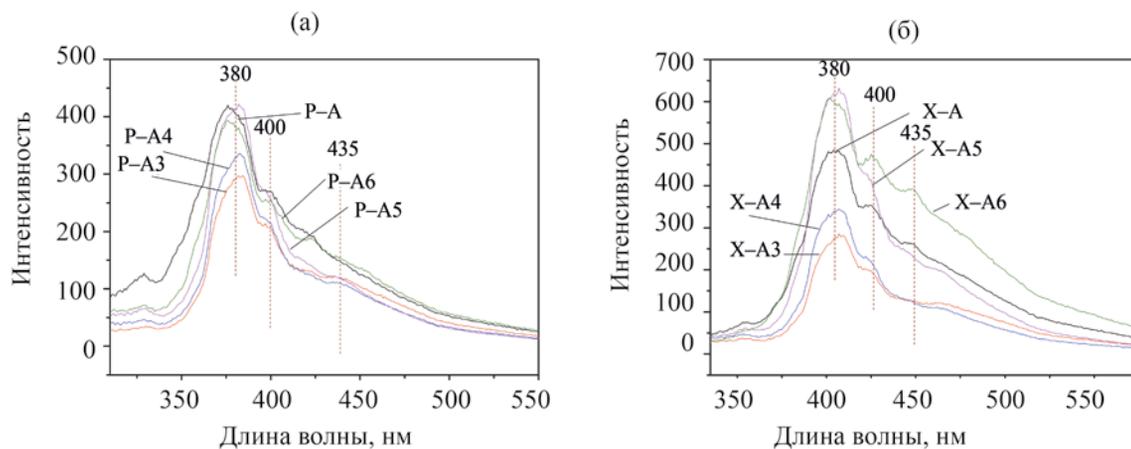


Рис. 8. Спектр синхронной флуоресценции асфальтенов P-A (а), X-A (б) и их субфракций.

их пики поглощения, что оказало определенное влияние на данное исследование.

Сравнение температур стеклования различных асфальтенов. Чтобы лучше понять различие структуры и характеристик X-A и P-A, была измерена температура стеклования T_g двух асфальтенов с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Как показано на рис. 9, T_g у P-A составляла 45, 160 и 173°C, тогда как T_g у X-A – 13 и 45°C соответственно. Эти результаты показывают, что P-A является более жестким, а X-A более гибким. Это связано с тем, что X-A смешивается с бóльшим количеством смол и некоторыми компонентами, переходящими из смол в асфальтены, которые оказывают определенное адсорбционное и диспергирующее действие на асфальтены и разрушают плотную структуру между ними, что приводит к высокой гибкости X-A. Однако из-за отсутствия адсорбции и диспергирования смол и переходных компонентов асфальтен P-A имеет устойчивые внутренние химические связи, поэтому его структура компактная и жесткая.

^1H ЯМР-анализ асфальтенов P-A и X-A. Как показано на рис. 10, спектры водорода ЯМР асфальтенов X-A и P-A аналогичны, и можно выделить четыре разновидности водорода, интерпретация которых представлена в табл. 5. Интегрируя площадь пика поглощения каждого компонента с помощью программного обеспечения MestreNova, можно рассчитать содержание четырех разновидностей водорода (табл. 6).

Структуры асфальтенов P-A и X-A. Для упрощенного определения структур асфальтенов P-A и X-A использовали усовершенствованный метод В-Л, параметры структур показаны в табл. 7. По значению параметра N_{AU}/C_A (все значения у X-A и P-A были больше 0.5) видно, что оба асфальтена, X-A и P-A, являются ката-конденсационными [24], а степень конденсации у X-A была явно больше, чем у P-A. Число n в молекулах X-A значительно больше, чем в молекулах P-A, что свидетельствует об определенной закономерности расположения атомов углерода в структуре X-A, и эта закономерность сильнее, чем у P-A. Кроме того, значения C_p , C_N , R_N и R_T у X-A были больше, чем у P-A, а зна-

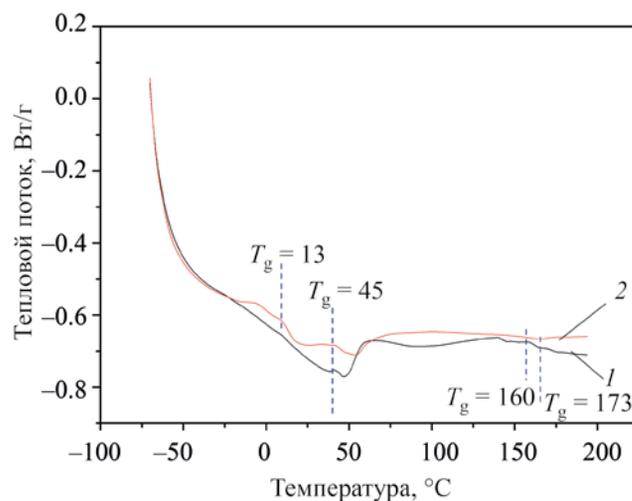


Рис. 9. Кривые температуры стеклования асфальтенов P-A (1) и X-A (2).

Таблица 5. Интерпретация ^1H ЯМР-спектров асфальтенов X–A (слева) и P–A (справа)

H	δ , ppm	H	δ , ppm
H_Δ	6.0–9.0	H_β	1.0–2.0
H_α	2.0–4.0	H_γ	0.5–1.0

Примечание. H_Δ – водород, связанный непосредственно с ароматическим углеродом; H_α – водород, присоединенный к α -углероду ароматического кольца; H_β – водород, присоединенный к β -углероду ароматического кольца, и водород в группах CH_2 и CH , не связанный с β -углеродом; H_γ – водород в группах CH_3 в γ -положении ароматического кольца и вне γ -положения.

Таблица 6. Содержание четырех разновидностей водорода (%) в асфальтенах P–A и X–A

Асфальтены	H_Δ	H_α	H_β	H_γ
P–A	5.04	11.92	77.42	5.62
X–A	11.11	22.22	59.26	7.41

чения L , $n_{\text{ДВ}}$ и R_Δ – меньше, чем у P–A. Значения этих параметров дополнительно иллюстрируют, что существует определенная разница в структуре асфальтенов X–A и P–A. По данным параметрам можно сделать вывод, что X–A представляет собой разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации с регулярным расположением, короткими алкильными цепями, низкой жесткостью и большим количеством нафтеновых колец. P–A представляет собой разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации, плохой регулярностью расположения, длинными алкильными цепями, большой жестко-

стью, большим количеством ароматических колец, но чуть меньшей степенью конденсации, чем X–A.

Влияние асфальтенов на поверхностное натяжение на границе между нефтью и водой. На рис. 11а показан результат сравнения влияния асфальтенов X–A и P–A на ИФТ на границе раздела нефти и воды. Значения ИФТ раствора X–A в толуоле и раствора P–A в толуоле, используемых в качестве нефтяной фазы, были меньше, чем у чистого толуола. Это свидетельствует о том, что введение нефтяных фаз X–A и P–A может уменьшить различие свойств нефти и воды и снизить ИФТ на границе раздела нефти и воды. Значение ИФТ у X–A было

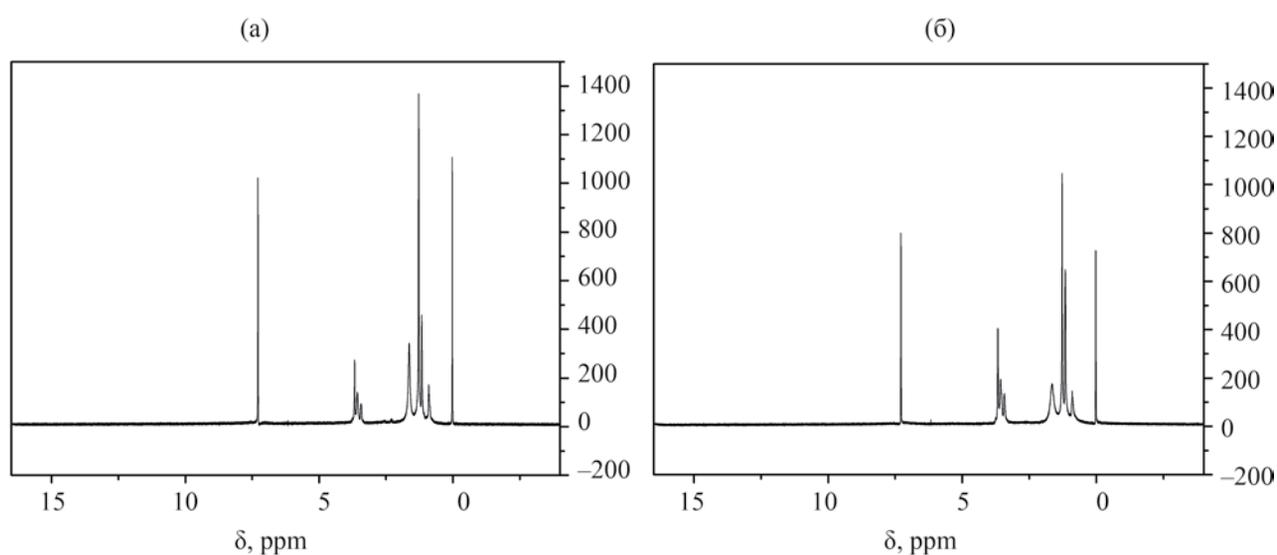
**Рис. 10.** ^1H ЯМР-спектры асфальтенов P–A (а) и X–A (б).

Таблица 7. Средние структурные параметры асфальтенов Р–А и Х–А

Параметры	Р–А	Х–А
H_{AU}/C_A	1.15	5.56
C_T	157.5	213.8
H_T	275.9	388
R_A	6.13	4.40
R_T	7.30	11.00
R_N	4.62	6.60
C_N	1.17	26.38
C_P	126.31	167.81
n	5.74	33.24
usw	45.82	114.65
$N(CH_3)$	32.63	73.46
L	4.27	2.86
n_{DB}	13.25	9.80

Примечание. H_{AU}/C_A представляют собой параметры конденсации системы ароматических колец, C_T – общее число атомов углерода, H_T – общее число атомов водорода, R_A – число ароматических колец, R_T – общее число колец, R_N – число нафтеновых колец, C_N – число атомов углерода нафтена, C_P – число атомов углерода алкила, n – число структурных элементов, usw – относительная молекулярная масса структурных элементов (г/моль), $N(CH_3)$ – число алкильных цепей, L – средняя длина цепи, n_{DB} – число двойных связей в молекуле.

ниже, чем у Р–А, поэтому можно предположить, что Х–А обладает более сильной способностью уменьшать различие свойств нефти и воды. Это может быть связано с тем, что помимо содержания ас-

фальтена Р–А, он также смешивается с компонентами асфальтена Х–А, растворимыми в *n*-гептане, но нерастворимыми в *n*-гексане. Эти компоненты имеют определенную полярность, что делает общую полярность Х–А больше, чем Р–А.

Влияние субфракции Р–А на ИФТ на границе раздела нефти и воды показано на рис. 11б. Порядок равновесного межфазного натяжения (IFT_{eq}) был следующим: $A2 < A1 < A3 < A4 < A5 < \text{толуол} < A6$. Это означает, что субфракция А2 имеет самую сильную, а субфракция А6 – худшую способность снижать ИФТ на границе раздела нефти и воды. Это связано с наибольшим содержанием групп С=О у субфракции А2, что заставляет ее образовывать прочную водородную связь с водой на границе раздела, значительно уменьшая разницу между нефтью и водой. Субфракция А6 состоит из множества мелких молекул асфальтенов. Ее полярность относительно мала, а взаимодействие между молекулами асфальтенов и водой невелико, поэтому изменить ИФТ непросто.

Таким образом, в данной работе *n*-гексан-асфальтены (Х–А) и *n*-гептан-асфальтены (Р–А) были отделены и собраны из нефти месторождения Дацин с помощью *n*-гексана и *n*-гептана соответственно. Два асфальтена были разделены на шесть субфракций (А1–А6) с помощью смешанного растворителя (толуол/*n*-гексан или *n*-гептан). Были изучены различия между Х–А и Р–А и сопоставлены различия

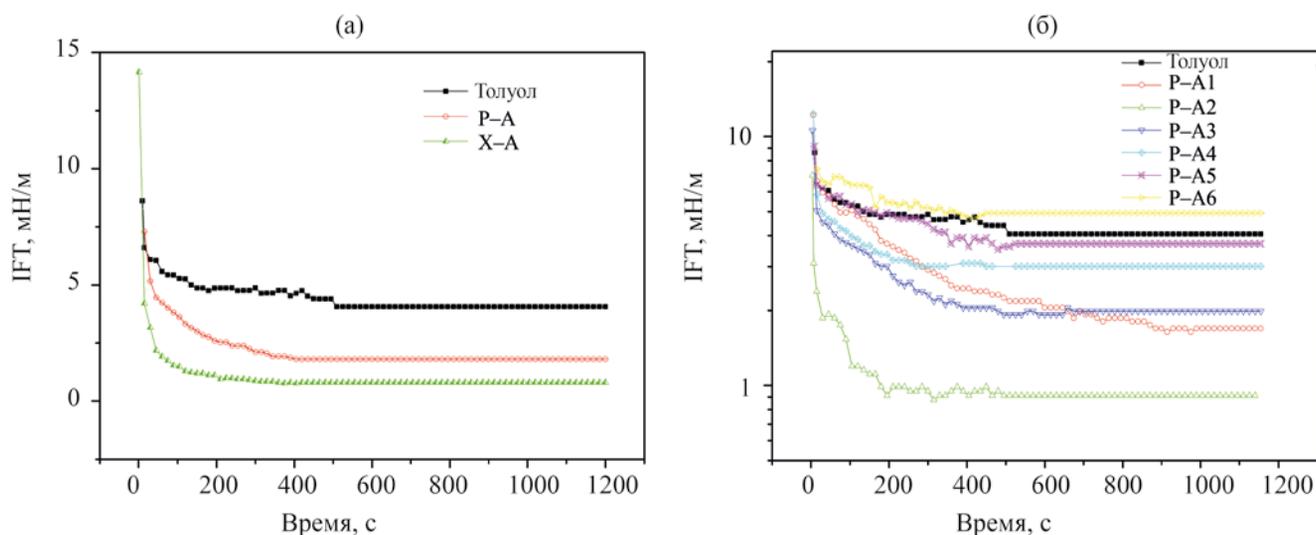


Рис. 11. Влияние асфальтенов на поверхностное натяжение на границе раздела нефть–вода: Р–А и Х–А (а), субфракции Р–А (б).

между субфракциями. Оценено влияние X–A, P–A и субфракций P–A на поверхностное натяжение на границе раздела воды и нефти (IFT). Результаты показали, что асфальтены X–A и P–A аналогичны по составу, содержанию элементов, функциональным группам и полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ). Однако X–A смешивается с нерастворимыми в *n*-гексане, но растворимыми в *n*-гептане компонентами (смолами и переходными компонентами от смол к асфальтенам), содержание X–A (2.29%) больше, чем содержание P–A (1.15%), а полярность X–A больше, чем полярность P–A. Способность X–A уменьшать IFT была сильнее, чем у P–A. Для субфракций, будь то X–A или P–A, содержание A6 было самым высоким (63.25%/67.60%), а содержание A2 – самым низким (1.03%/1.25%). Субфракция A2, как наиболее сильная, способна снижать IFT на границе раздела нефти и воды благодаря самому высокому содержанию групп C=O и наибольшей полярности. Кроме того, структуры асфальтенов X–A и P–A были определены простым предположением с использованием усовершенствованного метода В–L. Оба асфальтена, P–A и X–A, являются ката-конденсированными и представляют собой в основном трициклические ароматические соединения. X–A — разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации, регулярным расположением боковых цепей, короткими алкильными цепями, низкой жесткостью и большим количеством нефтяных колец. P–A – разновидность ароматического полимера с высокой степенью конденсации с плохой регулярностью расположения, длинными алкильными цепями, большой жесткостью, большим количеством ароматических колец, но чуть меньшей степенью конденсации, чем у X–A.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы не получили поддержки ни от одной организации при выполнении представленной работы.

ЗАЯВЛЕНИЕ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Yuwen Wang: концептуализация, методология, программное обеспечение, исследование, написание оригинала статьи. Tiexin Cheng: проверка. Guangdong Zhou: концептуализация, методология, ресурсы, написание отзыва и редактирование.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Yuwen Wang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5659-9444>

Tiexin Cheng, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5614-1297>

Guangdong Zhou, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6003-6214>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rane J.P., Harbottle D., Pauchard V., Couzis A., Banerjee S. Adsorption kinetics of asphaltenes at the oil-water interface and nanoaggregation in the bulk // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 9986–9995. <https://doi.org/10.1021/la301423c>
2. Langevin D., Argillier J.F. Interfacial behavior of asphaltenes // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 233. P. 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005>
3. Liu J., Zhao Y.P., Ren S. Molecular dynamics simulation of self-aggregation of asphaltenes at an oil/water interface: Formation and destruction of the asphaltene protective film // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1233–1242. <https://doi.org/10.1021/ef5019737>
4. Horvath-Szabo G., Masliyah J.H., Elliott J.A.W., Yarranton H.W., Czarnecki J. Adsorption isotherms of associating asphaltenes at oil/water interfaces based on the dependence of interfacial tension on solvent activity // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 283. P. 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.174>
5. Sheu E. Petroleum asphaltene – properties, characterization, and issues // *Energy Fuels*. 2002. V. 16. P. 74–82. <https://doi.org/10.1021/ef010160b>
6. Groenzin H., Mullins O.C. Asphaltene molecular size and structure // *Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. P. 11237–11245. <https://doi.org/10.1021/jp992609w>
7. Eyssautier J., Levitz P., Espinat D., Jestin J., Gummel J., Grillo I., Barré L. Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and X-ray scattering // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. P. 6827–6837. <https://doi.org/10.1021/jp111468d>
8. Kuznicki T., Masliyah J.H., Bhattacharjee S. Aggregation and partitioning of model asphaltenes at toluene-water interfaces: Molecular dynamics simulations // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 5027–5035. <https://doi.org/10.1021/ef9004576>
9. Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Van Elp J., George S.J., Chen J., Cramer S.P. Determination of the nitrogen

- chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 252–258. <https://doi.org/10.1021/ja00054a036>
10. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: Their composition and structure // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 7971–7982. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
 11. Liu P., Shi Q., Chung K.H., Zhang Y.H., Pan N., Zhao S.Q., Xu C.M. Molecular characterization of sulfur compounds in Venezuela crude oil and its SARA fractions by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 5089–5096. <https://doi.org/10.1021/ef100904k>
 12. Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Ralston C.Y., Sellis D., Pareis C. Determination of sulfur species in asphaltene, resin, and oil fractions of crude oils // *Appl. Spectrosc.* 1998. V. 52. P. 1522–1525. <https://doi.org/10.1366/0003702981943220>
 13. Greenfield M.L., Byrne M., Mitra-Kirtley S., Kercher E.M., Bolin T.B., Wu T.P., Craddock P.R., Bake K.D., Pomerantz A.E. XANES measurements of sulfur chemistry during asphalt oxidation // *Fuel*. 2015. V. 162. P. 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.074>
 14. Chacon-Patino M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P. Advances in asphaltene petroleomics. Part 1: Asphaltene are composed of abundant island and archipelago structural motifs // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 13509–13518. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
 15. Boussingault J.B. Mémoire sur l'influence des défrichements dans la diminution des cours d'eau // *Annali di Chimica*. 1837. V. 64. P. 113–141.
 16. Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Zare R.N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltene // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1597–1604. <https://doi.org/10.1021/ef101522w>
 17. Ruiz-Morales Y., Miranda-Olvera A.D., Portales-Martinez B., Dominguez J.M. Experimental and theoretical approach to determine the average asphaltene structure of a crude oil from the Golden Lane (Faja de Oro) of Mexico // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 7985–8006. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00593>
 18. Liao Z.W., Zhou H.G., Gracia A., Chrostowska A., Creux P., Geng A. Adsorption/occlusion characteristics of asphaltene: Some implication for asphaltene structural features // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. P. 180–186. <https://doi.org/10.1021/ef049868r>
 19. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Morales Y.R., Mostowfi F., Mcfarlane R., Goual L., Lepkowicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
 20. Zhao R.H., Huang H.Y., Dong L.F., Zhang L., Zhang L., Zhao S. Effect of Shengli crude oil active fractions on oil-water interfacial tension of the system of alkylbenzene sulfonate solution and the active fraction // *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*. 2012. V. 5. P. 827–833. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2012.05.019>
 21. Yang L., Li Q.Q., Tian Y.C. Effect of oil property on the formation of super low interfacial tension from ASP system // *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*. 2000. V. 19. P. 37–39. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3754.2000.02.013>
 22. Zhao C.M., Zhang L., Wang Y., Cheng T.X., Yang W.S., Zhou G.D. Synthesis and interfacial tensions of sodium *p*-dimethyl dodecylbenzene sulfonates // *Tenside Surf. Det.* 2018. V. 55. P. 317–324. <https://doi.org/10.3139/113.110569>
 23. Wang Y., Zhao C.M., Jiang Y.L., Jia X.M., Cheng T.X., Zhou G.D. The effects of electrolyte anions on lowering the interfacial tension of oil/alkylbenzene sulfonates solution // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 728. P. 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.013>
 24. Jiang Y. L., Zhao C.M., Wang Y., Cheng T.X., Zhou G.D. Interfacial properties of sodium para-dimethyl alkylbenzene sulfonate in the presence of monovalent metal counterions at the oil-water interface // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2019. V. 41. № 6. P. 809–816. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1612249>
 25. Jia X.M., Cheng T.X., Zhou G.D. Synergism between asphaltene and its subfractions and alkylbenzene sulfonate solutions in lowering dynamic interfacial tensions // *Chemical J. of Chinese Universities*, 2020, V. 41. № 7. P. 1631–1637. <http://doi.org/10.7503/cjcu20200099>
 26. Asemani M., Rabbani A.R. Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples // *Geosci. J.* 2016. V. 20. P. 273–283. <https://doi.org/10.1007/s12303-015-0042-1>
 27. Venkataraman P., Zygorakis K., Chapman W.G., Wellington S.L., Shammai M. Molecular insights into glass transition in condensed core asphaltene // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 1182–1192. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02322>
 28. Michels R., Langlois E., Ruau O., Mansuy L., Elie M., Landais P. Evolution of asphaltene during artificial maturation: A record of the chemical processes // *Energy Fuels*. 1996. V. 10. P. 39–48. <https://doi.org/10.1021/ef9501410>

ГИДРОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПИРОКОНДЕНСАТА ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2022 г. Э. А. Гусейнова^{1,*}, Р. А. Исмаилова², Р. Дж. Ибадова¹

¹ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, AZ1010 Азербайджан

² НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, AZ1010 Азербайджан

*E-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Поступила в редакцию 23 июня 2021 г.

После доработки 2 января 2022 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

Представлены результаты исследования процесса гидростабилизации конденсата пиролиза прямогонного бензина в присутствии промышленного никель-хромового катализатора при температуре 80–120°C, подаче водорода 0.3–0.8 м³/л, длительности процесса 30–120 мин. Показано, что выход гидростабилизированного пироконденсата растет с увеличением содержания водорода, степень гидрирования имеет ярко выраженную температурную зависимость при низком соотношении водорода к сырью; с повышением последнего температурная зависимость нивелируется. На основе детального исследования показателей фракционного и компонентного состава гидростабилизированного пироконденсата выявлены существенные различия по селективности катализатора в зависимости от условий реакции. Установлено, что низкая температура процесса и высокое соотношение водород : сырье способствуют интенсивному образованию ароматических углеводородов (при 100°C, подаче H₂ равной 0.8 м³/л выход составил 82 мас. %), тогда как в условиях повышенных температур и низкого содержания водорода интенсивность образования смещается в сторону изопарафинов (при 120°C, H₂ 0.5 м³/л выход составил 32 мас. %). Высказано мнение о возможном механизме гидрирования, обеспечивающем селективность никель-хромового катализатора в рассматриваемом процессе. Показатели фракционного, углеводородного составов и октановых чисел полученных дистиллятов в исследуемых условиях, позволяют предложить их для использования в качестве компонентов моторных топлив.

Ключевые слова: гидростабилизация, пироконденсат, никель-хромовый катализатор, ароматические углеводороды (АрУ), изопарафиновые углеводороды, степень гидрирования, фракционный состав

DOI: 10.31857/S0028242122050057, **EDN:** JDKGPT

В настоящее время нефтеперерабатывающая промышленность во всем мире стоит на пороге коренных технологических изменений. Развитие альтернативных источников энергии и, как следствие, уменьшение спроса на традиционное топливо из не возобновляемого углеводородного сырья с постоянно растущим ужесточением требований к нему, заставляет нефтепереработку пересмотреть технологический цикл. В сложившихся условиях наиболее перспективным направлением является техническое перевооружение производства в направлении выпуска высоколиквидной нефтехимической

продукции, такой как этилен, пропилен, ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) и пр.

Согласно базовому сценарию (Reference Technology Scenario, RTS) [1] Международного энергетического агентства, спрос нефтехимии на нефтяное сырье к 2050 г. увеличится на 50% по сравнению с 2017 г., или на 6 млн. барр/день в абсолютном выражении, и достигнет 18 млн барр/день. При этом доля нефтехимии в структуре мирового спроса на нефть увеличится с 12% в 2017 г. до 16–26% (по разным прогнозам) в 2050 г. В этой связи, для поступатель-

ного развития и обеспечения растущего спроса на нефть, ведущими мировыми производителями уже предприняты усилия по наращиванию мощностей производства основного нефтехимического сырья – низкомолекулярных олефинов C_2 – C_4 .

На сегодняшний день крупнотоннажный процесс пиролиза обеспечивает потребности нефтехимии не только в этилене и пропилене, но и в бутах, бутadiене, циклопентадиене, бензоле, толуоле, ксилолах и др. Существующие мощности установок для проведения пиролиза в мире составляют 113.0 млн т/год по этилену или почти 100% мирового производства и 38.6 млн т/год по пропилену, или более 67% мирового производства (остальные 30% производства пропилена приходятся на каталитический крекинг, около 3% мирового производства пропилен получают из побочных газов нефтеперерабатывающих заводов, а именно из газов процессов замедленного коксования и висбрекинга) [2]. Достаточно привести в пример всемирно известное в производстве полимерной продукции предприятие «Uz-Kog Gas Chemical», которое имеет производственную годовую мощность по полиэтилену 387 тыс. т, по полипропилену – 83 тыс. т, при этом образуется также более 109 тыс. т пиролизного конденсата [3].

Пироконденсат относится к нецелевым жидким продуктам высокотемпературного пиролиза нефтяного сырья, образующимся в значительном количестве: пиролиз углеводородных газов сопровождается образованием 3–10% жидких продуктов, при использовании бензинов – 20–30%, а при использовании газойля – 40–45% [4]. Суммарный мировой объем производства смолы пиролиза превышает 16 млн т. Состав жидких продуктов высокотемпературного пиролиза предопределяется исходным сырьем и условиями проведения процесса.

Жидким продуктам пиролиза – пироконденсатам, присущи определенные преимущества по сравнению с прочим углеводородным сырьем – в них отсутствуют серо-, азот-, кислородсодержащие соединения и тяжелые металлы. Переработка такого сырья не требует сложного технологического оборудования для его предварительной подготовки. А это является немаловажным фактором при разработке технологических схем. Возможность переработки пироконденсатов в высокооктановые компоненты автомобильного бензина, индивидуальные

ароматические углеводороды и пр. рассматривается в широко известной литературе [4–10]. Однако ввиду того, что отношение к пироконденсату, исторически было сформировано как к побочному продукту, чаще всего он не находит квалифицированного применения и используется в зависимости от потребностей нефтехимического комплекса в качестве добавки к сырью при производстве углеродной сажи, кокса, битума, нефтеполимерных смол, суперпластификаторов бетона, компонента мазута и пр. [11–17]. Следует отметить, что более 50% смолы пиролиза, богатой полициклическими ароматическими углеводородами, утилизируются прямо на производстве без дополнительной переработки, что представляет серьезную угрозу для окружающей среды.

На современном этапе развития нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса, когда главной задачей является максимальное вовлечение углеводородного сырья с целью получения высококачественных продуктов, проблема эффективной переработки пироконденсата является как никогда важной исследовательской задачей. Как свидетельствуют публикации последних 10–15 лет [18–22], наибольшее внимание привлекает переработка, а точнее гидростабилизация фракции, выкипающей при 70–170 (200)°С – пироконденсата. Первая стадия гидрогенизации пироконденсата – его гидрирование при невысоких температурах в присутствии катализаторов, содержащих Pd, Ni, Pt др.; вторая стадия – полное гидрирование оставшихся непредельных углеводородов или высокотемпературная гидрогенизация с образованием в результате крекинга легких газообразных углеводородов и деалкилирование алкилбензолов в бензол [23, 24]. Обеспечение максимально возможной эффективности именно первой стадии позволят последующие стадии проводить в более мягких условиях с высокими показателями для очистки и выделения при необходимости товарного бензола, поэтому характер работ в данном направлении ориентирован именно на подбор наиболее селективного катализатора.

В плане экономической доступности и широкого применения в процессах, протекающих по окислительно-восстановительному механизму, в том числе с участием водорода, наиболее привлекательными являются никельсодержащие катали-

заторы. Известны результаты успешного применения двухступенчатого гидрирования нафталиновой фракции в присутствии никель-молибденового и никель-кисельгурового катализатора [25].

Нами ранее были проведены исследования, посвященные гидрированию пироконденсата в присутствии промышленного никель-кисельгурового катализатора [27]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при длительности процесса 60 мин и температуре 100°C степень гидрирования непредельных углеводородов достигает 94.9%, а полученный гидрогенизат является концентратом ароматических углеводородов C₇-C₈ (содержание 60.1 об. %).

В продолжение исследований гидростабилизации конденсата пиролиза прямогонного бензина, в рамках настоящей работы проведены комплексные исследования физико-химических свойств, фракционного, группового углеводородного состава образцов пироконденсата, подвергнутых гидростабилизации в присутствии промышленного никель-хромового катализатора. Никель-хромовый катализатор давно и успешно применяется в промышленности как катализатор метанирования, гидрирования альдегидов, оксосинтеза бензола и пр. [26], однако, в литературе отсутствуют данные о его активности в процессе гидростабилизации пироконденсата. Тот факт, что исследования проводятся именно в присутствии промышленного никель-хромового катализатора, ранее не используемого в данном процессе, продиктован рациональным подходом: в случае проявления высокой активности это позволит расширить сферу его потенциального крупномасштабного использования без затрачивания дополнительных ресурсов на разработку технологии его приготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора был использован промышленный никель-хромовый катализатор (ТУ ОСТ 113-03-4001-90; массовая доля: никеля в нем – не менее 48 мас. %, оксида хрома – не менее 27 мас. %). Сырьем служил конденсат пиролиза прямогонного бензина, выкипающий в пределах Н.к.–200°C, полученный на установке ЭП-300 завода «Этилен-пропилен» ПО «Азербикмья», SOCAR, Азербайджан, г. Сумгаит. Ха-

рактеристика прямогонного бензина: плотность 0.705 г/см³; групповой углеводородный состав (мас. %): *n*-парафины – 32.6, изопарафины – 36.4, нафтены – 24.6, ароматические углеводороды – 6.1, непредельные углеводороды – 0.3.

Компонентный и количественный углеводородный, а также групповой состав исходного бензина, смолы пиролиза и получаемых в ходе гидростабилизации продуктов проводили хроматографическим методом на аппарате Хроматек «Кристалл 5000.1». Условия проведения анализа: размеры капиллярной колонки 0.25x100 м; температура испарителя 250°C, термостата 35–200°C; режим программирования; детектор 220°C. Определение углеводородов по ГОСТу 52714-2007; физико-химические свойства по СТБ-1276-2001, ASTM 6730.6729.

Процесс гидростабилизации проводили при атмосферном давлении на лабораторной установке с реактором барботажного типа, в интервале температур 80–120°C, при продолжительности процесса 30–120 мин, количестве подаваемого водорода 0.3–0.8 м³/л, объеме катализатора равном 15 см³. Перед проведением исследований катализатор был предварительно прогрет до 200°C и активирован в токе водорода в течение 2 ч. Для проверки воспроизводимости результатов каждый единичный эксперимент повторяли 5 раз. Статистическая обработка экспериментальных данных показала их удовлетворительную воспроизводимость. Ошибка эксперимента не превышала 5%.

Степень гидрирования C_{гидр} рассчитывали на основании результатов о количественном содержании олефинов в реакционной смеси согласно формуле:

$$C_{\text{гидр}} = \frac{n_0 - n_i}{n_0} \times 100\%,$$

где n_0 – исходное содержание олефинов, мас. %; n_i – конечное содержание олефинов, мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Селективное проведение любого процесса непростая задача, связанная в первую очередь с выбором катализатора и условий его работы. Поэтому,

Таблица 1. Фракционный состав гидростабилизированного пироконденсата

Условия процесса*: температура °С; расход водорода, м ³ /л	Выход жидких продуктов (мас. %) в пределах выкипания, °С						К.к., °С	Σ выход жидких продуктов, мас. %	C _{гидр} , %
	н.к.	85–120	120–140	140–180	180–240	>240			
Сырье**	–	35.1	29.9	25.2	7.7	2.1	295	–	–
80°С; 0.3 м ³ /л	5.1	45.8	14.3	19.7	10.3	9.9	445	80.4	78.3
100°С; 0.3 м ³ /л	2.4	48.2	15.5	17.5	10.2	8.6	488	77.6	82.1
120°С; 0.3 м ³ /л	0.5	49.5	15.0	15.0	10.0	10.5	514	75.1	86.2
80°С; 0.5 м ³ /л	–	45.6	24.4	15.8	12.1	2.1	335	86.7	90.9
100°С; 0.5 м ³ /л	–	35.8	29.2	20.5	12.5	2.0	341	81.9	94.9
120°С; 0.5 м ³ /л	–	27.4	37.6	20.7	13.1	1.3	372	80.3	95.4
80°С; 0.8 м ³ /л	–	35.7	34.3	20.2	4.7	5.1	311	91.0	91.4
100°С; 0.8 м ³ /л	0.6	38.1	32.9	20.1	5.0	3.9	356	90.5	91.7
120°С; 0.8 м ³ /л	0.5	40.0	30.0	20.0	7.8	2.2	374	89.8	91.9

*загрузка катализатора 15 см³, длительность процесса 30 мин; ** сырье - пироконденсат.

прежде всего было изучено влияние технологических условий на гидрирующую активность и фракционный состав жидких продуктов (табл. 1). Результаты проведенных исследований показывают, что гидростабилизация пироконденсата в присутствии никель-хромового катализатора сопровождается существенным изменением его фракционного состава.

При соотношении водорода к сырью 0.3 м³/л, суммарному образованию жидких продуктов реакции способствуют пониженные температуры, тогда как повышение температуры приводит к увеличению степени гидрирования. Еще одной особенностью дистиллятов, образующихся в этих условиях является наличие относительно высококипящих фракций, что указывает на утяжеление их фракционного состава. При анализе жидкого катализата, полученного в ходе гидрогенизации пироконденсата при соотношении водорода к сырью 0.5 м³/л, отмечены несколько иные результаты. Так, увеличение содержания водорода в реакционном пространстве в большей степени способствует образованию средних фракций: 120–140, 140–180, 180–240°С. Увеличение соотношения водорода к сырью до 0.8 м³/л, приводит к повышению выхода жидких продуктов, фракционный состав которых занимает промежуточное положение, а соотношение фракций идентично исходному пироконденсату.

Как видно из полученных данных, выход жидких продуктов, находится в прямой зависимости от соотношения водорода к сырью. Температура процесса является второстепенным фактором и ее повышение антисимбатно выходу целевого продукта. Степень гидрирования имеет более сложную корреляцию с технологическими факторами: она имеет ярко выраженную температурную зависимость при низком соотношении водорода к сырью, а с повышением последнего она нивелируется.

Наибольшая степень гидрирования непредельных углеводородов была отмечена у катализата, полученного при 100–120°С при подаче водорода 0.5 м³/л, и составляет почти 95%. В данных условиях выход целевого продукта превышает 80 мас. %. Это свидетельствует о том, что применение никель-хромового катализатора позволило провести гидрооблагораживание пироконденсата в мягких условиях с высокой селективностью по гидрированию непредельных углеводородов.

Информация о групповом углеводородном составе получаемых продуктов помогла получить дополнительные сведения к пониманию влияния технологических условий на характер протекающих превращений (рис. 1). Состав исходного пироконденсата отличается неравномерным характером распределения групп углеводородов: ароматические углеводороды составляют основу

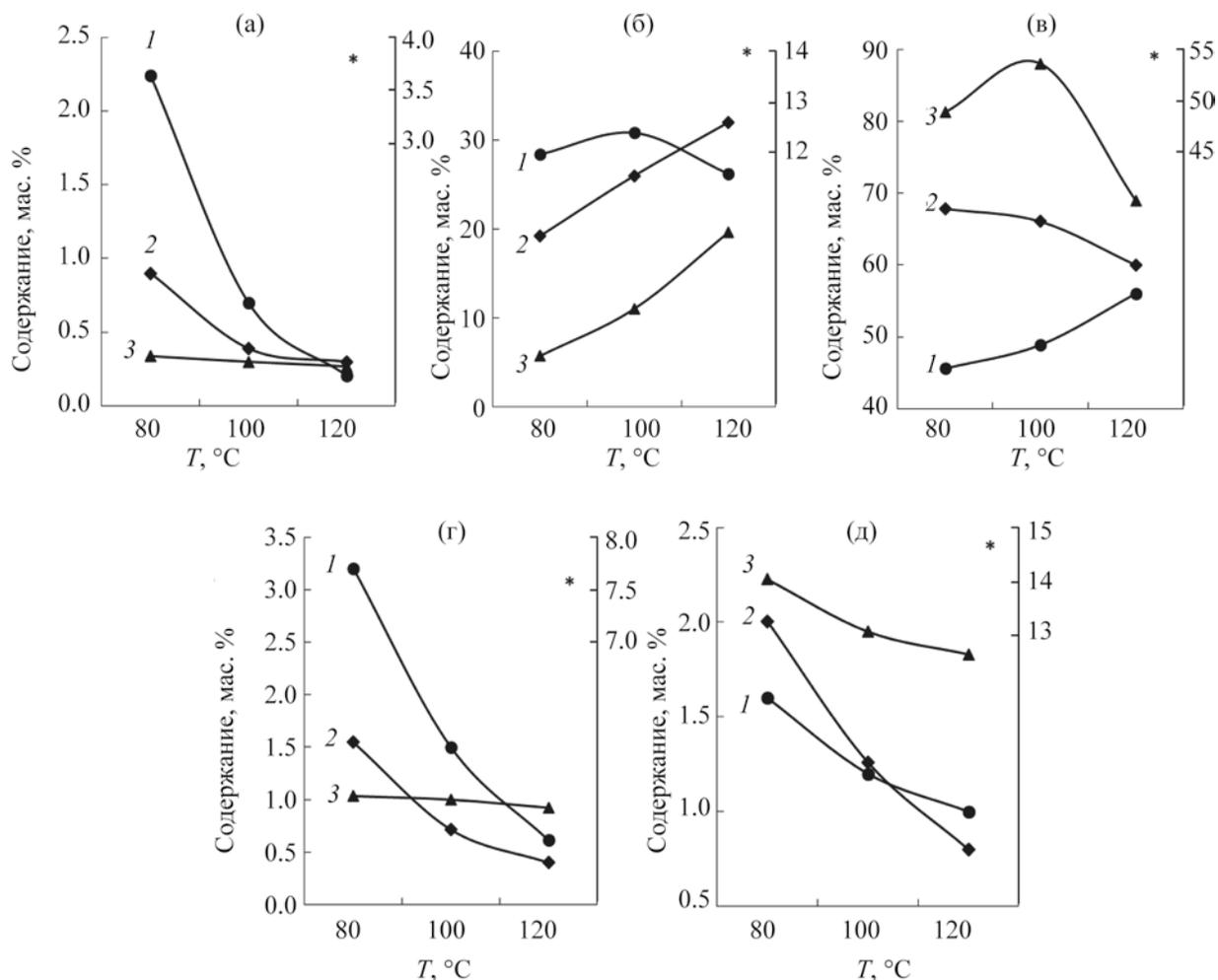


Рис. 1. Зависимость выхода *n*-парафиновых (а), изопарафиновых (б), ароматических (в), нафтеновых (г) и олефиновых (д) углеводородов от температуры и соотношения водорода: 1 – 0.3 м³/л; 2 – 0.5 м³/л; 3 – 0.8 м³/л. * – Содержание мас. % в сырье; значения по вспомогательной оси). Длительность процесса 120 мин.

(54.9 мас. %), следом идут изопарафины (14 мас. %), далее олефины, которые также являются обязательной составляющей продукта пиролиза (14.7 мас. %); нафтеновые и *n*-парафины содержатся в значительно меньших количествах (7.6 и 3.8 мас. %). Сравнительный анализ динамики изменения группового состава пироконденсата в ходе процесса гидростабилизации демонстрирует существенные отличия в проявлении активности исследуемого катализатора относительно отдельных групп углеводородов. Повышение соотношения H₂/сырье приводит к резкому уменьшению содержания *n*-парафиновых и нафтеновых угле-

водородов, что особенно заметно при температуре процесса 80°C, но с повышением температуры влияние водорода сглаживается: при 100 и 120°C количество (мас. %) этих групп углеводородов имеет очень близкие значения при любом содержании водорода. Именно в условиях повышенной температуры и была ранее отмечена максимальная степень гидрирования (табл. 1).

Высокая селективность никель-хромового катализатора по ароматическим углеводородам при подаче водорода 0.8 м³/л при температуре 80 и 100°C свидетельствует о дегидроциклизации (рис. 1в), что не характерно для никеля, хотя в литературе

встречаются сведения о возможности управления данной реакцией такими металлическими катализаторами как Pt, Pd, Ir и Rh [26]. Повышение температуры приводит к снижению выхода ароматических углеводородов, возможно за счет затрагивания ароматического кольца. Практически идентичный характер кривых, характеризующих выход *n*-парафиновых, нафтеновых и олефиновых углеводородов, а также данные о степени гидрирования конденсата (табл. 1) указывают на то, что с увеличением температуры и содержания водорода в реакционной зоне активность металлических центров, ответственных за дегидрирование растет. Наряду с этим, при сравнительном анализе содержания изопарафиновых углеводородов от условий ведения процесса, было замечено, что оно значительно превышает исходное при низком соотношении H_2 /сырье и высокотемпературном режиме (100°C и выше). Это свидетельствует о том, что в условиях данного процесса никель-хромовый катализатор выступает в качестве бифункционального, обладающего не только активными центрами, способными ускорять реакции, классические для никеля и протекающие по гомолитическому, но также и по гетеролитическому механизму.

Следующим этапом работы было изучение влияния технологических параметров процесса гидрирооблагораживания пироконденсата на распределение углеводородов по числу атомов углерода в группах (табл. 2). Как следует из приведенных результатов, в исходном сырье преобладают C_5 -*n*-парафины, C_9 -изопарафины, C_6 -АрУ, C_{10} -нафтены, C_5 -олефины. Состав катализата, полученного при температуре 80°C и подаче водорода 0.3 м³/л в течении 30 мин, в сравнении с исходным пироконденсатом, в отдельных группах представлен идентичными углеводородами по количеству углеродных атомов. Между тем, отмечаются изменения в их количественном значении: в составе *n*-парафинов выход C_{11} уменьшается более, чем в 70 раз, что указывает на их интенсивное расходование, в то же время накапливаются C_{10} -АрУ (содержание возрастает более чем в 3 раза). С увеличением длительности процесса до 120 мин в составе *n*-парафинов и изопарафинов преобладает высокомолекулярный C_{11} , причем содержание C_{11} в изопарафинах резко увеличивается, достигая значения 16.63%; содержания АрУ и нафтенов остаются

без изменений, а у олефинов преобладают углеводороды C_7 . Резкое уменьшение концентрации *n*-парафинов и *изо*-парафинов, нафтенов и олефинов (содержание C_5 -*n*-парафинов снизилось в 500, C_6 -нафтенов в 740 раз) при 80°C относительно исходного, отмеченное выше (рис. 1), связано с высокой скоростью реакций присоединения, дегидроциклизации и конденсации АрУ в более высокомолекулярные.

Рассматривая влияние температуры и длительности проведения процесса на распределение АрУ в процессе гидростабилизации, можно отметить, что при низкой температуре и малой длительности процесса состав АрУ представлен в основном C_6 , тогда как при высоких температурах – C_7 . Изменение количества подаваемого в реакционное пространство водорода не оказывает столь существенного изменения в количествах сравниваемых ароматических углеводородов, оставляя приоритетность при низких температурах за C_6 , а при высоких за C_7 -АрУ.

Анализ поведения изопарафинов в условиях повышенной температуры позволил установить, что повышение суммарного выхода данной группы углеводородов связано в основном с образованием C_9 . При этом увеличение длительности процесса и количества водорода на направление реакции не оказывало существенного влияния. Принимая во внимание эти данные, определенный интерес представлял анализ распределения индивидуальных C_9 -изопарафиновых углеводородов (табл. 3) и ароматических углеводородов в составе жидких продуктов гидрооблагораживания пироконденсата (рис. 2). Наибольшая селективность была отмечена по диэтилпентану при 120°C, практически вне зависимости от содержания водорода (табл. 3).

Наибольшее соотношение АрУ/изопарафины (для C_6 – C_{10}), представляющих приоритетность по содержанию (рис. 2), было отмечено для углеводородов C_6 – C_7 . Приведенные данные укладываются в рамки гипотезы о том, что реакции ароматизации и изомеризации в присутствии никель-хромового катализатора протекают на стереоселективных активных центрах.

Для качественной оценки полученных образцов были определены их октановые числа по исследовательскому методу. Как видно из рис. 4, ОЧ образцов, полученных при 120°C и подаче водорода

Таблица 2. Распределение углеводородов по числу атомов углерода в группах в гидростабилизированном пироконденсате

№ образца (условия процесса)	Группа углеводородов	Содержание углеводородов с соответствующим количеством углеродных атомов в молекуле, мас. %												
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Σ
Сырье	<i>n</i> -Парафины	0.01	0.22	0.20	1.49	0.64	0.31	0.17	0.06	0.01	0.67	0.01	0.05	3.84
	Изопарафины	–	–	–	4.65	1.83	0.49	0.38	5.72	0.89	0.66	0.08	–	14.70
	АрУВ	–	–	–	–	35.59	12.84	3.82	0.94	0.49	0.52	0.22	–	54.42
	Нафтены	–	–	–	0.48	0.74	0.71	0.25	0.15	5.24	0.03	–	–	7.60
	Олефины	–	–	1.11	9.68	1.20	2.40	0.19	0.03	0.16	–	–	–	14.77
1 80°C, 30 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.55	0.37	0.16	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	1.21
	Изопарафины	–	–	–	1.04	0.79	0.23	0.06	6.53	1.73	2.81	0.02	–	13.21
	АрУВ	–	–	–	–	36.24	16.11	5.30	1.05	1.63	0.55	0.23	–	61.11
	Нафтены	–	–	–	–	0.49	0.18	0.14	0.07	7.42	0.03	–	–	8.33
	Олефины	–	–	0.04	4.48	0.67	0.34	0.20	0.03	0.23	–	–	–	5.99
2 80°C, 120 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.01	0.10	0.11	0.05	0.01	0.38	1.39	0.03	0.16	2.24
	Изопарафины	–	–	–	–	0.17	0.35	0.11	9.16	1.51	16.63	0.44	–	28.37
	АрУВ	–	–	–	–	22.91	15.13	4.60	0.56	0.59	0.98	0.84	–	45.61
	Нафтены	–	–	–	0.03	0.01	0.20	0.36	0.39	2.02	0.20	–	–	3.21
	Олефины	–	–	–	0.19	0.25	1.04	0.08	0.04	–	–	–	–	1.60
3 80°C, 30 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.07	0.29	0.17	0.05	0.01	0.01	0.99	0.02	0.10	1.71
	Изопарафины	–	–	–	–	0.46	0.24	0.13	7.35	1.94	1.03	0.27	–	11.42
	АрУВ	–	–	–	–	36.38	17.68	5.98	1.11	7.46	0.95	0.49	–	70.05
	Нафтены	–	–	–	0.15	1.30	0.17	0.35	0.08	0.02	0.07	–	–	2.14
	Олефины	–	–	–	1.48	0.52	0.59	0.08	0.03	0.24	–	–	–	2.94
4 80°C, 120 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	0.01	0.01	0.02	0.01	0.17	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.36
	Изопарафины	–	–	0.01	0.02	0.04	0.08	0.21	0.19	1.45	3.48	0.03	–	5.51
	АрУВ	–	–	–	–	33.80	20.54	15.04	9.05	2.03	0.51	0.28	–	81.25
	Нафтены	–	–	–	0.02	0.21	0.48	0.17	0.07	0.08	0.01	–	–	1.04
	Олефины	–	–	0.11	0.11	0.18	1.34	0.19	0.02	0.29	–	–	–	2.24
5 120°C, 30 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.01	0.02	0.07	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.07	0.31
	Изопарафины	–	–	–	–	0.05	0.12	0.25	20.28	3.46	0.18	0.02	–	24.36
	АрУВ	–	–	–	–	13.65	22.77	14.90	5.41	2.42	0.52	0.16	–	59.83
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.06	0.22	0.25	0.12	0.04	–	–	–	0.70
	Олефины	–	–	–	0.07	0.13	0.14	0.19	0.03	0.76	–	–	–	1.32
6 120°C, 120 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	0.01	0.01	0.01	0.05	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.23
	Изопарафины	–	–	–	–	0.03	0.09	0.20	19.88	3.77	0.18	0.04	–	24.19
	АрУВ	–	–	–	–	9.86	20.49	15.75	5.89	3.15	0.57	0.32	–	56.03
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.05	0.17	0.23	0.11	0.05	–	–	–	0.62
	Олефины	–	–	–	–	0.08	0.11	0.18	0.03	0.88	–	–	–	1.28
7 120°C, 30 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.01	0.02	0.06	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.24
	Изопарафины	–	–	–	–	0.06	0.11	0.27	19.50	3.92	6.19	0.02	–	30.07
	АрУВ	–	–	–	–	11.90	19.32	14.62	6.33	3.31	1.01	0.20	–	56.69
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.07	0.24	0.18	0.11	0.04	–	–	–	0.65
	Олефины	–	–	–	0.08	0.13	0.14	0.19	0.02	0.85	–	–	–	1.41
8 120°C, 120 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	0.01	0.01	0.01	0.03	0.11	0.08	0.02	0.01	0.01	–	–	0.29
	Изопарафины	–	–	–	0.01	0.05	0.03	0.12	16.81	2.18	0.07	0.01	–	19.28
	АрУВ	–	–	–	–	23.76	28.07	12.15	3.14	1.34	0.24	0.28	–	68.98
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.09	0.28	0.45	0.08	0.02	–	–	–	0.93
	Олефины	–	–	0.05	0.04	0.12	0.99	0.11	0.03	0.50	–	–	–	1.84

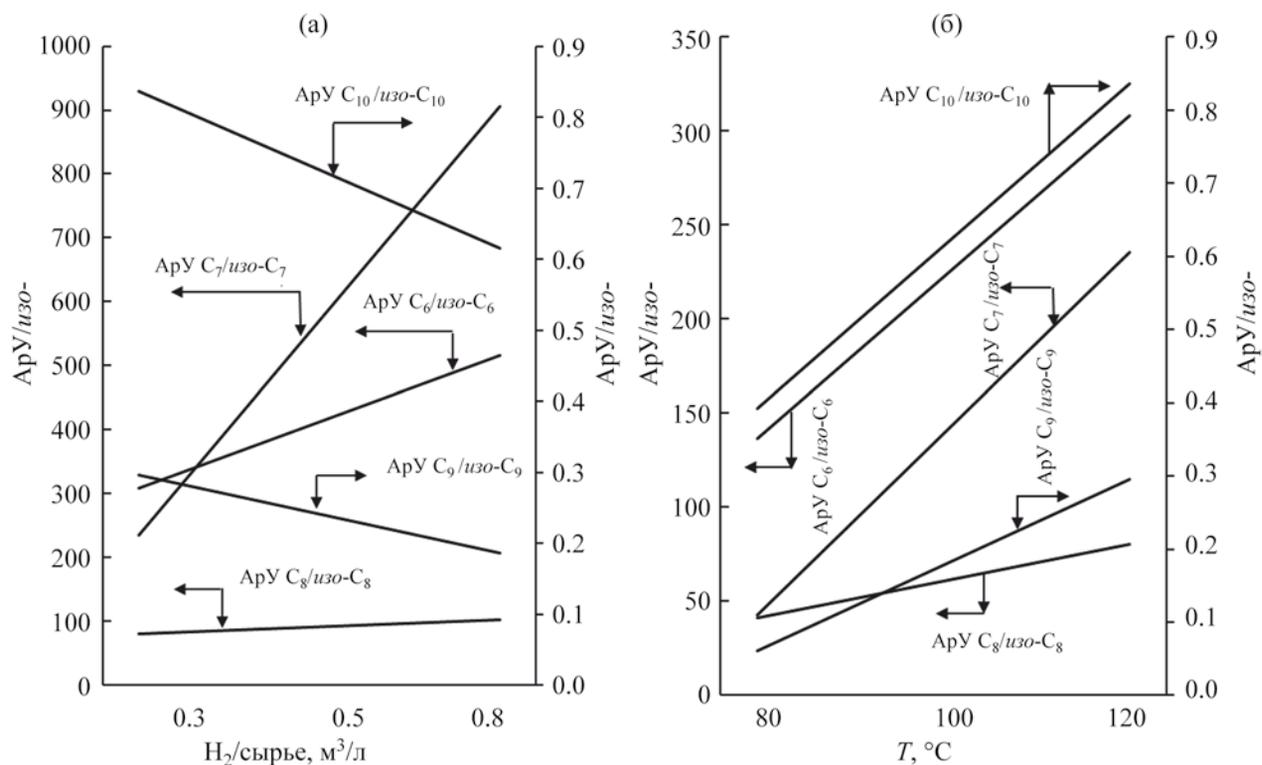


Рис. 2. Зависимость соотношения содержания (мас. %) от параметров процесса: а – длительность процесса 120 мин, температура 120°C; б – длительность процесса 120 мин, содержание водорода 0.8 м³/л.

0.3–0.8 м³/л близка к 110, что обусловлено максимально высоким содержанием изопарафинов (образцы 5–8, рис. 3). Входящие в состав этих дистиллятов АрУ преимущественно представлены С₇–С₈, что позволяет рекомендовать полученные жидкие продукты к использованию в качестве высокооктанового компонента моторного топлива.

Таким образом, установлено, что в процессе гидрооблагораживания пироконденсата в присутствии никель-хромового катализатора, регулируя соотношение Н₂/сырье и температуру процесса, можно управлять групповым и фракционным составом пироконденсата в широком диапазоне. Сравнительные данные позволили заключить, что

Таблица 3. Массовое распределение изононана в гидростабилизированном пироконденсате

№ опыта*	Изомерный состав, мас. %				
	триметилгексан	диметилгептан	метилоктан	диэтилпентан	этилгептан
Сырье	0.15	0.11	0.03	0.01	0.01
1	0.03	0.05	0.05	6.37	0.01
2	0.04	0.11	0.01	8.78	–
3	0.02	0.06	0.07	7.15	–
4	0.02	0.08	0.05	–	0.01
5	0.03	0.11	0.05	20.03	–
6	0.05	0.12	0.02	19.64	–
7	0.02	0.01	0.06	19.31	–
8	0.03	0.10	0.03	16.61	–

* Номера и условия проведения опытов соответствуют, принятым в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс гидростабилизации пироконденсата пиролиза прямогонного бензина в присутствии никель-хромового катализатора. Полученные экспериментальные данные позволили оценить эффективность никель-хромового катализатора в процессе гидростабилизации (степень гидрирования непредельных углеводородов превышает 90% при подаче водорода равном 0.5–0.8 м³/л). Установлена зависимость выхода целевого дистиллята от соотношения водорода к сырью, приводящая к увеличению выхода при повышении количества вовлекаемого в процесс водорода. Температура является второстепенным фактором и ее повышение оказывает антисимбатное влияние на выход целевого продукта. Изучено влияние условий процесса на фракционный состав гидростабилизированного дистиллята. Показано, что повышенное содержание водорода способствует образованию более легкого дистиллята. Детальное исследование группового и индивидуального состава исходного пироконденсата и продуктов его гидрооблагораживания позволило установить зависимость проявляемой ароматизирующей и изомеризирующей селективности от условий процесса. Экспериментально установлена возможность варьирования значений технологических параметров (температура, расход водорода, продолжительность процесса) для целенаправленного изменения маршрута гидростабилизации пироконденсата пиролиза прямогонного бензина на никель-хромовом катализаторе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гусейнова Эльвира, доцент, PhD, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0297-1516>

Исмаилова Ругия, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8241-1393>

Ибадова Рейхан, ст. лаборант, аспирант. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3927-4477>

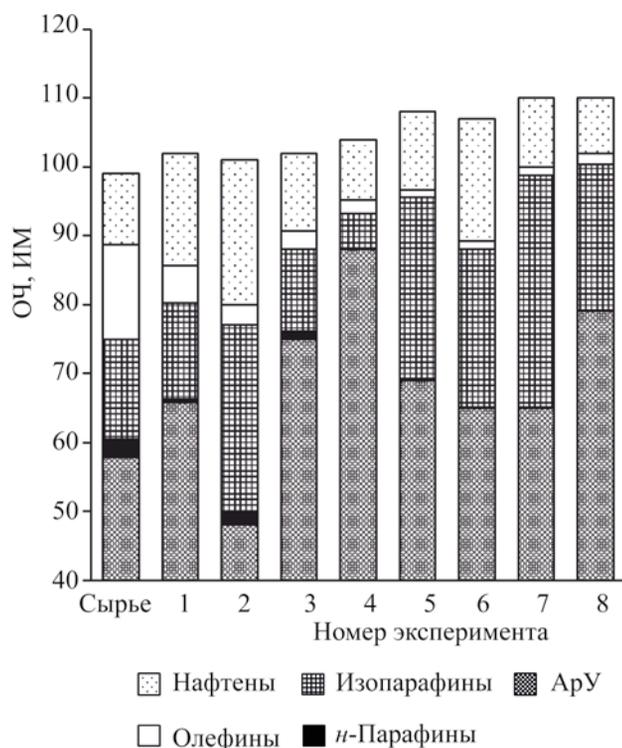


Рис. 3. Влияние условий процесса на групповой углеводородный состав гидрогенизатов. Номера и условия проведения опытов соответствуют, принятым в табл. 2.

при высокой температуре и низком содержании водорода поверхность никель-хромового катализатора склонна проявлять гидрирующую-дегидрирующую активность, тогда как при низкой температуре и высоком соотношении водорода к сырью преобладает активность к изомеризации. Несмотря на то, что в задачу настоящего исследования не входила детализация активных центров, отвечающих за проявление повышенной активности в процессах ароматизации, изомеризации и гидрогенизации, тем не менее, на наш взгляд полученные результаты позволяют предположить, что каталитические свойства никель-хромового катализатора могут быть реализованы по двум маршрутам: путем гомолитического разрыва через полугидрированный промежуточный продукт на участке поверхности определенной геометрической комбинации атомов никеля, либо через олефиновый промежуточный комплекс с участием как никеля, так и оксида хрома, проявляющего активность в гетероклитических реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефтехимия как драйвер спроса на углеводороды. Энергетический бюллетень. Выпуск 65, октябрь 2018. С.14. <https://ac.gov.ru/backend/web/files/publication/a/19119.pdf>
2. <https://neftegaz.ru/tech-library/neftekhimiya/141741-piroliz-uglevodorodnogo-syrya/>
3. <https://transchem.ru/en/35-uz-kor-gas/177-uz-kor-gas-eng.html>
4. Беренц А.Д., Воль-Энштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985. 101 с.
5. Карнов К.А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса. Учебник / под ред. проф. И.А. Садчикова. СПб.: СПбГЭУ, 2013. 471 с.
6. Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гусейнов И.А., Гаджиев Г.Н., Мамедова И.Г., Садыгова Н.С., Гейдарлы Н.И. Комплексная переработка легкой смолы пироконденсата производства ЭП-300. // Азербайджанский химический журнал. 2015. № 4. С. 50–53.
7. Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаш С.Е., Меньщиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. Москва: Химия, 1987. 240 с.
8. Bondaletov V.G., Bondaletova I. Improving the efficiency of high-temperature processes for producing lower olefins via deep processing of by-products. Resource-efficient technologies. ated oligomerization of the C₈/C₉ gasoline pyrolysis fraction // Petrol. Chemistry. 2015. V. 54. P. 69–71. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.10.010>
9. Berents A.D., Menshikov V.A. Waste-free technology for processing the by-products of ethylene production // Chem. Ind. 1993. V. 5. P. 19–23
10. Dumskii Y.V., Butov G.M., Cherednikova G.F., Dumskii S.Y. Synthesis of petroleum polymer resins by initiated oligomerization of the C₈/C₉ gasoline pyrolysis fraction // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. P. 69–71. <https://doi.org/10.7868/S0028242113060063>
11. Цеханович М.С., Харламова Н.И., Меренков Ю.А., Горюнов В.С., Лычагин В.И., Давидан Г.М. Сырье для получения сажи // Патент РФ № 2111222 С1. 1998
12. Lujun Yu, Dahao Jiang, Jiao Xu, Lei Ma, Xiaonian Li Two-stage hydrogenation modification of C₉ petroleum resin over NiWSZ/gamma-Al₂O₃ and PdRu/gamma-Al₂O₃ catalysts in series // China Petrol. Process. Petrochem. Technol. 2012. V. 314. P. 83–89.
13. Бондалетов В.Г., Ляпкина А., Мельникова И., Огородников В.Д. Моделирование процесса олигомеризации фракции C₉ жидких продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 10. С. 33–40.
14. Heavy pyrolysis resin market – global industry analysis, size, share, growth, trends, and forecast 2018–2026. <https://www.transparencymarketresearch.com/heavy-pyrolysis-resin-market.html>.
15. Schulzk T., Iakovleva A., Cao Q., Conrad S., Zabelkin S., Grachev A. Polyurethane foams produced from pyrolysis oil – production and possible application // Biomass and Bioenergy. 2018. V. 115. P. 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.006>
16. Stalmakh D.V., Bulauka Y.A., Yakubouski S.F., Shulha E.A. Complex of technology for processing heavier cut of pyrolysis gas oil // European association of geoscientists & engineers source: conference proceedings. Tyumen. 2021. P. 1–5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202150056>
17. Дошлов О.И., Кондратьев В.В., Угапов А.А. Применение тяжелой смолы пиролиза в качестве компонента связующего для производства анодной массы // Металлург. 2015. № 5. С. 72–77.
18. Чуракова С.К., Константинов Е.К., Муллабаев К.А. Способ выделения стирола из фракции C₈ пироконденсата // Патент РФ № 2722271 С1. 2020
19. Туркова Т.В., Агаронов В.С., Кузнецов Н.Н., Ермизин В.К., Лахман Л.И., Елин О.Л., Цветков В.В., Чижов В.Б., Довганюк В.Ф. Исследование изменения компонентного состава пироконденсата и его фракций в процессе селективного гидрирования в присутствии катализаторов серии АПКГС // Катализ в промышленности. 2005. № 4. С. 36–41.
20. Гоготов А.Ф. Высокоэффективные ингибиторы термополимеризации для нефтехимических производств на основе 4-*трет*-бутилпирокатехина и его композиций // Нефтехимия. 2017. Т 57. № 5. С. 569–574. [Gogotov, A.F. High-Performance thermal polymerization inhibitors based on 4-*tert*-butylcatechol and its compositions for petrochemical plants. Pet. Chem. 2017. V. 57. P. 891–896. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100061>].
21. 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 // В сб. «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». Под ред. О.А. Ивашкевича. Минск, 2008. Вып. 3.

22. *Мустафаева Р.М., Салаева З.Ч., Мамедалиев Г.А.* Некоторые аспекты гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза с целью получения ароматических углеводородов // Вопросы химии и химической технологии. 2009. № 6. С. 37–42.
23. *Алиев Р.Р.* Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: Химия. 2010. 308 с.
24. *Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г.* Гидропереработка остаточных фракций процесса пиролиза // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24. № 2. С. 29–32.
25. *Голосман Е.З., Ефремов В.Н.* Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 36–55.
26. *Брагин О.В., Либерман А.Л.* Превращение углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. 264 с.
27. *Guseinova E.A., Ibadova R.C.* Hydrogenation of the light pyrolysis resin via the presence of catalyst “over surface of nickel kiselgur” // Proceedings of Azerbaijan High Technical Educational Institutes. 2021. V. 23. № 5. P. 16–20.

ПРЕВРАЩЕНИЕ МАЗУТА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ПРИ СТИМУЛИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

© 2022 г. М. В. Цодиков^{1,*}, Г. И. Константинов¹, А. В. Чистяков¹,
Р. С. Борисов¹, А. Е. Гехман¹

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

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

Поступила в редакцию 30 марта 2022 г.

После доработки 27 апреля 2022 г.

Принята к публикации 7 июня 2022 г.

Приведены результаты по превращению смесей мазута с железосодержащими субстратами (углеродный адсорбент и лигнин, модифицированные 0.5 мас. % Fe) в углеводородные продукты и водород. Установлено, что применение микроволнового излучения в присутствии вышеприведенных железосодержащих субстратов, обладающих способностью к его поглощению с генерированием пробойных явлений и плазмы, является перспективным подходом к скоростной переработке устойчивых органических соединений нефтяного и природного происхождения в углеводородные продукты, используемые в органическом синтезе и для получения компонентов топлив.

Ключевые слова: микроволновое излучение, мазут, лигнин древесного происхождения, углеводородные продукты, фракционный состав, водород

DOI: 10.31857/S0028242122050069, **EDN:** JDRQHG

Доминирующая часть нефтяных евро-азиатских месторождений характеризуются повышенным содержанием высококипящих фракций, таких как мазут и гудрон, содержание которых порой достигает 40% [1, 2]. Эти фракции обогащены практически не перерабатываемыми асфальтенами и содержат повышенную концентрацию серо- и азотсодержащих гетероатомных соединений. Высокая химическая устойчивость высокомолекулярных соединений и повышенное содержание гетероатомных соединений, часто являющихся каталитическими ядами, практически не позволяют использовать их в качестве сырья для получения топливных компонентов. Выделение больших количеств токсичных соединений также является существенным осложнением в выработке подходов для их переработки. В то же время столь высокое содержание практически не перерабатываемого сырья осложняет разра-

ботку эффективных методов получения основных энергоносителей, являющимися компонентами топлив.

В последнее время повышенное внимание уделяется разработке процессов переработки ряда устойчивых органических субстратов при микроволновом облучении [3–6]. В [6, 7] представлены результаты работ, в которых воздействие микроволнового излучения (МВИ) на сланцевую нефть в присутствии частиц оксида железа приводило к повышению выхода легких углеводородов. В [8, 9] разработаны способы скоростной деградации аналогов загрязнителей и токсичных соединений, предварительно адсорбированных на пористый углеродный носитель, обладающий высокой способностью к поглощению микроволнового излучения. В развитии этого метода в работах [10–14]

были представлены результаты по поиску оптимальных условий, при которых реализуется скоростное превращение высокоустойчивых субстратов нефтяного и растительного происхождения, таких как метан, гудрон и лигнин древесного происхождения, в синтез-газ, водород и жидкие углеводородные продукты. Основным условием этих работ являлась разработка каталитических систем, обладающих высокой способностью к поглощению МВИ. Уровень поглощения МВИ характеризуется величиной тангенса угла диэлектрических потерь [15]. При высоком значении этого параметра облучение приводит к возникновению локальных электрических пробойных эффектов (ПЭ), так называемых «горячих точек» и генерированию плазмы. В [16] было также показано, что конфигурация пор и концентрация железосодержащих каталитических компонентов также влияют на характер поглощения. В этой работе было найдено, что в макропорах, содержащих наноразмерные частицы оксида железа, происходит существенно более быстрое возникновение пробойных эффектов и генерирование плазмы. В процессе превращения лигнина древесного происхождения, не обладающего высокой способностью к поглощению МВИ, формирование на поверхности до 0.5 мас. % оксида железа приводит к существенному возрастанию динамики нагрева, образованию ПЭ и генерированию плазмы. Железосодержащий лигнин легко подвергается превращению в процессе углекислотного риформинга в синтез-газ, с конверсией органической массы до 65% [16]. Железосодержащий углеродный остаток после превращения лигнина также обладает высокой способностью к поглощению МВИ. Железосодержащие системы на основе углеродного носителя и остаток переработки лигнина были использованы для превращения гудрона в широкую фракцию углеводородов [13]

В настоящей работе приведены результаты по превращению мазута в присутствии углеродного адсорбента, модифицированного ацетилацетонатом железа (~0.5 мас. % по Fe), и смеси мазута с модифицированным ~0.5 мас. % Fe лигнином, в углеводородные продукты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В работе использовали мазут, предоставленный АО «Газпромнефть – Московский НПЗ». Начало

кипения мазута 460°C, элементный состав, мас. %: С – 85.5; Н – 12.7%, сера менее 1%. Лигнин древесного происхождения был предоставлен ООО «Кировский биохимический завод»; его, состав и физико-химические характеристики представлены в [10, 11].

Железосодержащие компоненты наносили на поверхность углеродного адсорбента и лигнина методом пропитки по влагоемкости из бензольного раствора ацетилацетоната железа $Fe(acac)_3$. Перед пропиткой углеродный адсорбент и лигнин выдерживали в вакуумном шкафу 5 ч при температуре 60°C с целью удаления влаги. На поверхность субстратов при перемешивании добавляли по каплям рассчитанное количество раствора ацетилацетоната железа в бензоле. Влагоемкость лигнина и углеродного адсорбента составляла 4 и 5 см³/г, соответственно. После адсорбции ацетилацетонатного комплекса железа субстраты высушивали при комнатной температуре в течении 24 ч, а затем прогревали в токе аргона при температурах 50, 100 или 150°C по 2 ч при каждой температуре. Содержание железа, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, на углеродном адсорбенте составили 0.45 мас. %, на лигнине – 0.48 мас. %.

Эксперименты по превращению мазута в смеси с железосодержащими субстратами (лигнин или углеродный адсорбент), содержащих 0.5 мас. % железа, проводили на оригинальной лабораторной микроволновой установке, описанной в [10–13], путем пропускания через кварцевый реактор ($V = 50 \text{ см}^3$) аргона со скоростью 60 см³/мин и воздействия бегущей волной МВИ (частота 2.45 ГГц).

В типовом эксперименте в реактор загружали мазут, смешанный с железосодержащим субстратом в массовом соотношении субстрат/мазут, равным 1/8 или 1/4. Температуру в реакционном объеме измеряли термопарой, помещенной в изолированный термоустойчивый кожух с отверстием на уровне конца термопары.

При включении магнетрона бегущая волна МВИ в реакторе взаимодействует с загруженной системой, обладающей способностью к поглощению излучения, наблюдается быстрый рост температуры, возникновение пробойных эффектов и генерирование плазмы. Температура регулируется силой тока, питающего магнетрон.

Стабильность температурного режима в процессе переработки обеспечивается силой тока, питающего магнетрон, и образованием высокой концентрации паров продуктов расщепления мазута и смеси мазута с лигнином. Эксперименты проводили при индуцированной облучением температуре в пределах 450–500°C. Пары образующихся продуктов разложения сырьевой смеси попадали в дефлегматор и холодильник; в последнем жидкая часть отделялась от газообразной. Газообразные продукты поступали в газометр и на хроматографический анализ. Окончание эксперимента характеризуется прекращением выделения паров продуктов и быстрым повышением температуры в реакционной зоне.

Выделенную жидкую часть после опыта подвергали разгонке на фракции: н.к.–220°C; 220–350°C и остаток, выкипающий при температуре выше 350°C.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»). Анализ газообразных углеводородов проводили с использованием насадочной колонки длиной 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) α -Al₂O₃ с 15% нанесенного сквалана; детектор – пламенно-ионизационный, элюент – He (Марка «6.0», ООО «Баллонгаз»). Содержание H₂, CH₄, CO и CO₂ определяли с использованием насадочной колонки, заполненной углеродной фазой марки СКТ (ООО «НПФ «Мета-Хром») и детектора по теплопроводности; элюент – аргон (ВЧ 4.8, ООО «Баллонгаз»).

Конверсию сырьевой смеси оценивали по потере массы при удовлетворительном схождении с массой отобранных продуктов (расхождение ~10%):

$$X = \frac{(M_{з.с.} - M_{ост.})}{M_{з.с.}} \times 100 \sim \frac{M_{пр.}}{M_{з.с.}} \times 100,$$

где X – конверсия сырьевой смеси (%), $M_{з.с.}$ – масса загруженного сырья (г), $M_{ост.}$ – масса твердого остатка в реакторе после эксперимента (г), $M_{пр.}$ – масса продуктов.

Анализ отобранных в ходе проведения превращения жидких фракций, полученных из мазута и лигнина, проводили с помощью двумерного газо-

вого хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью и двухстадийным криомодулятором, времяпролетный масс-анализатор Leco Pegasus® BT 4D. Последовательно соединенные колонки [колонка 1 – фаза Rxi-5Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); колонка 2 – фаза Rxi-17Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм)] обеспечивают одновременное разделение основных классов органических соединений за счет сочетания полярной и неполярных хроматографических фаз.

Условия разделения: газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1:500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C, температурный режим 1-й печи – начальная температура 40°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, далее выдержка 5 мин; температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи, соответственно; время модуляции на модуляторе – 6 с.

Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 280°C, диапазон детектируемых масс – 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromTOF (Leco).

Состав высококипящего остатка разгонки жидкого продукта, выкипающего при температуре $\geq 350^\circ\text{C}$, оценивали методом ЯМР. Спектры на ядрах ¹H (ПМР) регистрировали с использованием спектрометра Bruker AVANCE III HD (400 МГц), образец растворяли в дейтерохлороформе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Железосодержащий катализатор на углеродном носителе обладает аномально высоким тангенсом угла диэлектрических потерь (~12.7), и, соответственно, характеризуется чрезвычайно высокой способностью к поглощению МВИ [17]. На рис. 1 (кривые 1, 2) приведена динамика нагрева исследуемых железосодержащих систем при воздействии МВИ. Как видно из рис. 1, лигнин древесного происхождения не обладает достаточной способностью к поглощению МВИ. В тоже время после

нанесения на его поверхность ~0.5 мас. % железосодержащего активного компонента также, как и в присутствии железосодержащего катализатора на основе углеродного носителя, при воздействии МВИ обеспечивается быстрый нагрев, возникновение пробойных эффектов (ПЭ) и генерирование плазмы.

При облучении мазута, содержащего железосодержащую каталитическую систему, а также мазута, смешанного с лигнином, содержащим ~0.5% железосодержащего компонента, наблюдается резкий подъем температуры и интенсивное превращение органической массы сырья с образованием газообразных и жидких продуктов. Время полной переработки мазута составляет 20 мин при совместном превращении с Fe_xO_y/C (рис. 1, кривая 4) и 35 мин при добавлении модифицированного железосодержащим компонентом лигнина (рис. 1, кривая 5).

Постоянная температура реакционной зоны, изменяющаяся в пределах 450–500°C в процессе переработки обеспечивается силой тока, питающего магнетрон, и образованием высокой концентрацией паров продуктов расщепления мазута и смеси мазута с лигнином.

После окончания переработки смеси мазута и лигнина температура резко повышается и соответствует динамике нагрева системы, представленной на рис. 1.

В табл. 1 представлен баланс продуктов превращения, из которого следует, что разложение мазута протекает с преимущественным образованием жидких продуктов.

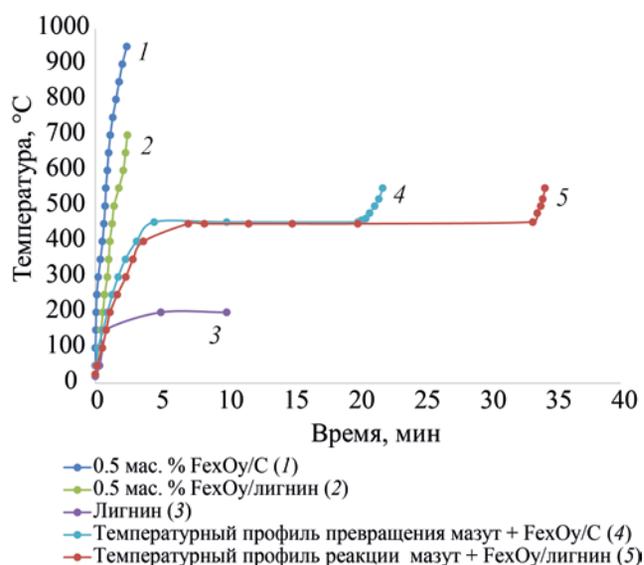


Рис. 1. Температурные профили (динамика нагрева) реакционной зоны: 1 – Fe_xO_y/C , содержащий ~0.5 мас. % оксида железа; 2 – лигнин, содержащий ~0.5 мас. % железосодержащего компонента; 3 – исходный лигнин; 4 – превращение смеси мазута с Fe/C ; 5 – смесь мазута с лигнином, содержащим ~0.5 мас. % железосодержащего компонента.

Конверсия мазута в присутствии железосодержащего катализатора достигает 93% за 25 мин облучения. При переработке смеси мазута и железосодержащего лигнина конверсия сырьевой смеси составляет 76.8%. Фракционный состав продуктов, полученных при переработке смеси мазута и лигнина, показывает, что на первой стадии переработки в большем количестве образуется фракция, выкипающая при температуре выше 350°C.

Таблица 1. Фракционный состав превращения мазута в условиях микроволнового воздействия

Фракционный состав	Мазут + Fe_xO_y/C	Мазута + Fe_xO_y /лигнина	Остаток, выкипающий при $T_{кип} \geq 350^\circ C^*$
Газообразные, мас. %	14.4	13.4	0.7
Жидкие продукты, мас. %:	78.9	63.4	52.3
н.к.–220°C	28.2	9.9	17.6
220–350°C	29.3	11.2	18.2
Остаток, $T_{кип} \geq 350^\circ C$	21.5	42.3	16.4
Твердый остаток, мас. %	6.7	23.2	47
Конверсия сырья, мас. %	93.3	76.8	53

* – Остаток выкипающий при $T_{кип} \geq 350^\circ C$ превращали в присутствии углеродного адсорбента, содержащего 0.5 мас.% Fe/C .

Таблица 2. Состав газообразных продуктов превращения мазута в условиях микроволнового воздействия

Компонеты, об. %	Мазут + Fe _x O _y /C	Мазут+ Fe _x O _y /лигнина
C ₁	25.3	27.3
C ₂	8.4	5.5
C ₂ ⁼	20.3	6.7
C ₃	3.2	2.0
C ₃ ⁼	6.8	3.2
C ₄	2.1	1.4
C ₄ ⁼	3.5	2.0
C ₅	1.9	1.0
H ₂	23.5	36.2
CO	1.7	8.1
CO ₂	3.2	6.5
Не идентифицированные	4.5	5.3

В табл. 2 представлен состав образующихся газообразных продуктов.

Важной особенностью протекания процесса превращения в инертной атмосфере при МВИ высокостабильных органических субстратов является образование ненасыщенных газообразных углеводородов C₂ и C₃ и достаточно высокая концентрация в газе водорода.

Спектр ПМР, зарегистрированный для высококипящей фракции ($T_{\text{кип}} \geq 350^\circ\text{C}$), полученной при переработке смеси лигнина и мазута, содержит сигналы, соответствующие протонам ароматических систем (7–8 м.д.), бензильным протонам алифатических заместителей ароматических соединений (2–3 м.д.) и протонам алифатических соединений или заместителей (0.7–2 м.д.). Также наблюдается малоинтенсивный сигнал около 5.7 м.д., который может свидетельствовать о наличии заместителей с кратными связями. Сравнение интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных (до 1 м.д.) и метиленовых групп (1–2 м.д.) указывает на достаточно большое число относительно короткоцепочечных и/или сильно разветвленных фрагментов молекул. Сопоставление спектров ПМР продуктов переработки мазута с лигнином и аналогичной фракции, выделенной из продуктов переработки мазута в присутствии Fe/C системы, указывает на их практически полную идентичность.

Как было показано ранее, в процессе облучения соединений, обладающих высокой способностью к поглощению МВИ, происходит интенсификация

пробойных эффектов поверхности с последующим генерированием плазмы [9]. Можно предположить, что в условиях пробоя и плазмы высокоустойчивая связь C–H подвергается сильной поляризации и последующему разрыву. Так, в [12] было показано, что при облучении метана в присутствии каталитической системы, обладающей высокой способностью к поглощению МВИ, метан подвергается прямому разложению на водород и углерод.

В табл. 3 приведен групповой состав жидких продуктов, рассчитанный по данным двумерной газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС). Полученные результаты показывают, что в процессе превращения мазута образуется широкий ряд углеводородов. В наибольшем количестве образуются алкановые, олефиновые и ароматические углеводороды и относительно небольшая концентрация кислородсодержащих циклических углеводородов. Важно также отметить, что при переработке смеси мазута и лигнина образуются в заметном количестве декалин и диеновые углеводороды.

Лигнин, содержащий 0.5 мас. % наноразмерных кластеров оксида железа, как было отмечено в [11], наделен двумя функциями – функцией поглощения МВИ с генерированием пробойных эффектов и плазмы, а также одновременно является сырьевым углеродсодержащим источником. Как видно из рис. 1, нанесение ~0.5 мас. % Fe приводит к неаддитивному возрастанию способности железосодержащего лигнина к поглощению микровол-

Таблица 3. Групповой состав продуктов превращения мазута и смеси мазута с лигнином, %-ные доли в суммарном ионном токе

Классы соединений	Исходное сырье		
	мазут + Fe _x O _y /C	мазут + Fe _x O _y /лигнин	фракция ≥350°C + Fe _x O _y /C
Алканы	37.2	33.5	36.7
Алкены	21.6	13.7	18.9
Декалины, диены	1.4	13.7	8.6
Алкилзамещенные бензолы	10.3	14.1	12.8
Алкилзамещенные нафталины	7.6	9.2	4.5
Тетралин + инданы	7.7	8.3	8.9
Индены	3.1	1.8	1.1
Бифенилы	1.5	0.3	1.3
Флюорены	0.9	0.3	0.6
Полиароматические соединения	4.2	0.7	1.5
Фенолы	–	0.4	–
Бензодиолы	0.5	1.4	0.4
Бензофураны	0.6	–	–
Дибензотиофен	0.5	0.6	0.4
Бензотиофен	2.4	–	1.9
Тиофен	0.5	–	0.7
Не идентифицированные	–	2	3.5

нового облучения, интенсификации пробойных эффектов и генерированию плазмы. Ранее [18] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что при МВИ нанесенный ацетилацетонат железа частично разлагается уже на стадии нанесения и полностью превращается в наноразмерные кластеры оксида железа с формированием равномерно распределенных на поверхности наноразмерных частиц с размером 3–5 нм в первые минуты облучения. В этой работе методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что частицы оксида железа связаны с поверхностным кислородом лигнина [18].

С целью повышения выхода более легкокипящих жидких продуктов фракцию, выкипающую ≥ 350°C, полученную при переработке мазута совместно с лигнином, подвергали повторному воздействию МВИ в присутствии Fe/C-катализатора. Конверсия фракции, выкипающей выше 350°C, при воздействии МВИ составила 52.3% при образовании 1.7% газообразных и 50.6% жидких продуктов, выкипающих до 350°C. Как видно из табл. 3, из более высокомолекулярной фракции образуется состав достаточно схожий с составом углеводородсодержащих продуктов, получаемых из мазута.

Полимерная структура лигнина обладает большей устойчивостью к разложению по сравнению с углеводородными компонентами гудрона [13] и, как показано в настоящей работе, по сравнению с углеводородными соединениями, входящими в состав мазута.

Оценивая температурный профиль реакционной зоны, представленный на рис. 1, при превращении мазута в присутствии Fe/C (4) и смеси мазута с лигнином, содержащим ~0.5 мас. % оксида железа (5), видно, что в присутствии железоуглеродной системы превращение мазута протекает существенно быстрее, по сравнению с превращением смеси мазута и лигнина. Анализируя состав полученных продуктов, и сравнивая их с результатами, полученными ранее по превращению одного лишь железосодержащего лигнина можно предположить, что конверсии, главным образом, подвергаются углеводороды мазута, а из лигнина, главным образом, выделяется водород и оксиды углерода [10, 11]. Другой основной функцией железосодержащего лигнина является повышенная способность к поглощению МВИ.

Одним из препятствий в переработке мазута традиционными каталитическими методами яв-

Таблица 4. Содержание металлов в золе, полученной сжиганием твердого остатка при переработке мазута совместно с лигнином

Элемент	Содержание, мас. %
V	0.75
Ni	0.45
Mo	0.09
Σ	1.29

ляются металлы, входящие в состав остаточных фракций. С этой целью был проведен анализ ряда металлов, содержащихся в твердом углеродсодержащем остатке переработки мазута. В табл. 4 представлен ряд металлов, выделенных из мазута и содержащихся в углеродсодержащем остатке переработки мазута совместно с лигнином.

На основании полученных результатов можно заключить, что применение МВИ в присутствии каталитических систем, обладающих способностью к его поглощению с генерированием пробойных явлений и плазмы, является перспективным подходом к скоростной переработке устойчивых органических субстратов нефтяного и природного происхождения в углеводородные продукты, используемые в органическом синтезе и для получения компонентов топлив.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ Проект № 21-13-00457

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

Гехман Александр Ефимович, чл.-корр., д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5081-9095>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.А., Беступов М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 279 с
2. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Изд-во ИЦ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. 559 с.
3. Mutyala. S., Fairbridge C., Paré J.J., Bélanger J.M., Ng S., Hawkins R. Microwave applications to oil sands and petroleum: A review // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. № 2. С. 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.009>
4. Kim T., Lee J., Lee K.H. Microwave heating of carbon-based solid material // Carbon letters 2014. V. 15. № 1. P. 15–24. <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.015>
5. Motasemi F., Afzal M.T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique // Renew Sustain Energy Rev. 2013. V. 28. P. 317–330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>
6. Taheri-Shakib J., Kantzas A. A comprehensive review of microwave application on the oil shale: Prospects for shale oil production // Fuel. 2021. V. 305. Article 121519. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121519>
7. Zhu J., Yang Z., Li X., Qi S., Jia M. Application of microwave heating with iron oxide nanoparticles in the in-situ exploitation of oil shale // Energy Science & Engineering. 2018. V. 6. № 5. P. 548–562. <https://doi.org/10.1002/ese3.231>
8. Цодиков М.В., Передерий М.А., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Мартынов Б.И. Деструкция фосфорорганических соединений, адсорбированных в порах углеродных сорбентов // Химия твердого топлива. 2012. № 1. 39–47.
9. Tsodikov M.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Arapova O.V., Perederii M.A. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.028>
10. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Vasil'kov A.Yu., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // Chem. Eng. J. 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
11. Arapova O.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I. Dry Reforming of Kraft Lignin under MWI Action // Chem. Eng. Transactions. 2017. V. 57. P. 223–228. <https://doi.org/10.3303/CET1757038>

12. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Y.* The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 309. P. 628–637.
13. *Цодиков М.В., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Борисов Р.С., Бондаренко Г.Н., Арапова О.В.* Плазменно-каталитическое превращение гудрона в углеводородные продукты при стимулировании микроволновым облучением // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 4. С. 473–482. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040031> [*Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Borisov R.S., Bondarenko G.N., Arapova O.V.* Plasma-catalytic conversion of tar into hydrocarbon products when stimulated by microwave irradiation // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. P. 721–728. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070070>].
14. *Чистяков А.В., Константинов Г.И., Цодиков М.В., Максимов А.Л.* Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением // *Доклады РАН. Химия, науки о материалах.* 2021. Т. 498. С. 61–65.
15. *Durka T., Van Gerven T., Stankiewicz A.* Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches // *Chem. Eng. & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology.* 2009. V. 32. № 9. P. 1301–1312. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900207>
16. *Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Arapova O.V., Tsodikov M.V.* Lignin conversion into hydrogen and biochar under microwave irradiation // *Chtm. Eng. Transactions,* 2019. Vol. 74. P. 49–54. <https://doi.org/10.3303/CET1974009>
17. *Tsodikov M.V., Perederii M.A., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N.* High-speed degradation of sorbed petroleum residues and pollutants // *Solid Fuel Chemistry.* 2012. V. 46. № 2. P. 121–127. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020115>
18. *Цодиков М.В., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Николаев С.А., Борисов Р.С., Левин И.С., Максимов Ю.В., Гехман А.Е.* Стимулированное микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме // *Журнал прикладной химии.* 2021. Т. 94. Вып. 10. С. 63–74. <https://doi.org/10.31857/S004446182110008X>

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРОПИЛЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ H-MFI И H-BEA

© 2022 г. С. П. Беденко^{1,*}, К. И. Дементьев¹, В. Ф. Третьяков¹

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

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

Поступила в редакцию 12 ноября 2021 г.

После доработки 20 апреля 2022 г.

Принята к печати 7 июня 2022 г.

Изучены кинетические закономерности жидкофазной конденсации пропилена с формальдегидом по Принсу в диапазоне температур 120–180°C в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA. Обнаружено, что наблюдаемый порядок реакции по формальдегиду варьируется от 0.1 до 0.2 в присутствии цеолита H-BEA, и близок к нулю в присутствии H-MFI. Значение эффективной энергии активации для H-MFI и H-BEA составляет 26.1 ± 0.6 и 20.0 ± 4.0 кДж/моль соответственно. На основании полученных результатов показано, что реакция протекает во внутридиффузионной или переходной области, что дополнительно подтверждено расчетом параметра Тиле и фактора диффузионного торможения. При этом изменение начальной концентрации формальдегида приводит к частичному снятию диффузионных ограничений, что выражается в увеличении наблюдаемого порядка по формальдегиду до 1.0 в случае H-BEA и 0.4 в присутствии H-MFI. Предложена модернизированная схема реакции, описывающая наблюдаемые превращения субстрата.

Ключевые слова: реакция Принса, кинетика, пропилен, формальдегид, MFI, BEA

DOI: 10.31857/S0028242122050070, **EDN:** JDTTLI

Реакция Принса – один из альтернативных методов получения диеновых углеводородов, являющихся ценными нефтехимическими продуктами. В последнее время отмечается постоянный рост интереса к этой реакции, что обусловлено легкостью ее интеграции в схему химического связывания диоксида углерода [1]: первичный продукт его переработки – метанол – подвергается конверсии в олефины и формальдегид, в свою очередь, являющиеся сырьем для реакции Принса [2–5]. Традиционные катализаторы реакции – гомогенные кислотные катализаторы различной природы (серная и ортофосфорная кислоты, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ и др.), вызывающие серьезные технологические проблемы и обладающие довольно высоким уровнем негативного воздействия на окружающую среду. Как известно, использование традиционных кислотных гомогенных катализаторов связано с образованием значительного количества сточных вод, кор-

розионным воздействием на аппаратуру, а также сложностью контроля селективности процесса, что в результате оказывает значительное влияние на окружающую среду [6]. В последнее время появляется значительное количество различных работ, в которых в качестве катализаторов реакции Принса исследуются различные твердые кислоты [7–11] и, в частности, цеолиты [12–21].

Значительной проблемой реакции Принса в случае жидкофазной реализации является контроль селективности: в [22, 23] отмечают, что в зависимости от условий реакции и применяемых растворителей продуктами могут быть 4-замещенные-1,3-диоксаны, γ -ненасыщенные спирты или 3-замещенные-1,3-диола. При проведении конденсации низших олефинов с формальдегидом в неводных растворителях образуются γ -ненасыщенные спирты, разнообразные продукты их дальнейшего превращения (диеновые углеводороды, произво-

дные дигидро-2Н-пирана и тетрагидро-2Н-пирана), а также 4-замещенные-1,3-диоксаны, в то время как 3-замещенные-1,3-диоли в этих условиях практически не образуются [16, 17, 19, 21]. Селективность цеолитных катализаторов в реакции Принса главным образом зависит от их физико-химических особенностей (кислотных и текстурных свойств), а также от времени пребывания реагентов в системе. При этом если влияние физико-химических особенностей ряда цеолитов частично изучено в перечисленных выше работах, особенности кинетики при проведении реакции Принса в присутствии гетерогенных катализаторов практически не исследованы. На сегодняшний день есть лишь отдельные публикации на эту тему, ограниченные расчетными работами, в которых моделируется взаимодействие формальдегида с пропиленом в присутствии различных гетерогенных катализаторов методами DFT [24–27], и исследованием кинетики газовой реакции Принса в присутствии гетерополикислот [28].

Целью нашей работы было изучение кинетических закономерностей жидкофазной конденсации пропилена с формальдегидом по Принсу в среде 1,4-диоксана в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA для изучения возможности кинетического контроля реакции в интервале температур 120–180°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов были использованы цеолиты производства Zeolyst International CBV 3024E (Si/Al = 15) и CP814E* (Si/Al = 12.5), соответствующие структурным типам MFI и BEA, соответственно. Для перевода в протонную форму перед экспериментом образцы прокачивали в токе воздуха при 500°C в течение 12 ч. Физико-химические свойства катализаторов ранее были подробно изучены в работе [21]. Размер частиц цеолитных порошков определяли методом динамического светорассеивания (DLS) [29]. Оба образца были охарактеризованы унимодальным распределением размера частиц с максимумом в 0.8 мкм для H-MFI и 1.9 мкм для H-BEA соответственно.

Кинетические исследования проводили в автоклавном реакторе из нержавеющей стали объемом 50 мл при перемешивании (600 об/мин) в

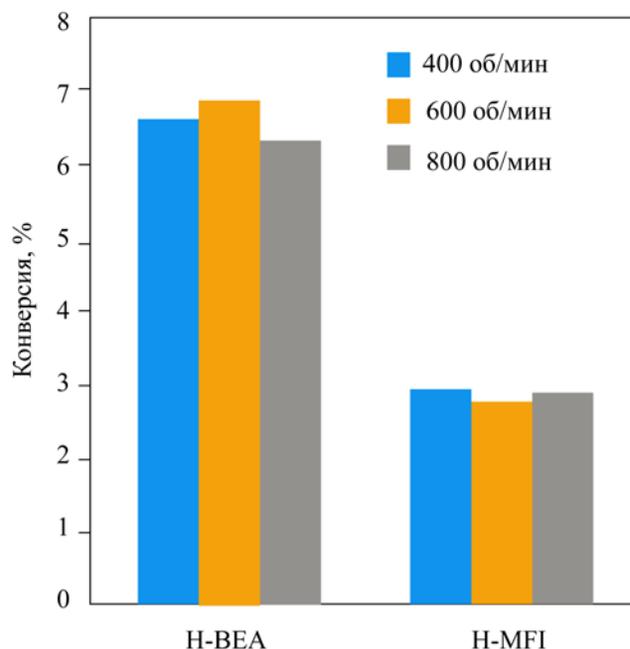


Рис. 1. Зависимость степени превращения формальдегида в присутствии H-BEA и H-MFI от скорости оборотов мешалки: начальная концентрация $\text{CH}_2\text{O} = 1.587$ моль/л, 150°C время реакции 0.25 ч.

среде 1,4-диоксана, традиционно используемым в качестве растворителя в данной реакции [16, 17, 19, 21, 30]. Для выбранной скорости перемешивания предварительно было экспериментально подтверждено отсутствие влияния диффузии реагентов в массе растворителя на конверсию формальдегида и селективность по продуктам. Согласно полученным данным, изменение скорости перемешивания не оказывает влияния на скорость превращения субстрата (рис. 1). Перед проведением эксперимента в автоклав помещали навеску катализатора (0.25 г), 0.5–2.0 г параформальдегида и растворитель (1,4-диоксан); затем автоклав закрывали, продували инертным газом для удаления воздуха, после чего заполняли необходимым количеством пропилена, количество которого постоянно поддерживали на уровне 6.5 г. Время реакции варьировали в диапазоне 0.25–2.0 ч, чтобы снизить влияние дезактивации катализатора на результаты эксперимента. Реакцию проводили при автогенном давлении системы. Во время реакции отбор пробы осуществляли каждый 0.25 ч (15 мин), пробу анализировали с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 2000М, снабженного колонкой

Таблица 1. Значения начальной скорости расходования формальдегида и образования продуктов реакции Принса в присутствии Н-ВЕА

C_f^0	T, C	Начальная скорость изменения концентрации $\times 10^2$, моль/л·ч							
		<chem>CH2O</chem>	<chem>C=CCO</chem>	<chem>C=CC=O</chem>	<chem>C=CC(O)C</chem>	<chem>C1=CCOCC1</chem>	<chem>CC1OCOC1</chem>	<chem>C1CC(O)CCO1</chem>	<chem>C=CC=C</chem>
1.587	150	-42.63	1.84	1.20	0.19	13.26	3.89	1.41	2.28
1.587	150	-44.62	2.00	1.16	0.20	13.96	3.86	1.50	2.62
1.587	150	-40.56	1.89	1.10	0.17	13.44	3.72	1.36	2.40
0.794	150	-31.93	0.95	0.57	0.09	6.55	2.38	3.04	6.28
3.174	150	-81.89	3.75	2.26	0.36	26.42	9.86	0.83	1.32
1.587	120	-25.78	0.80	0.80	0.06	7.07	2.79	0.94	2.48
1.587	135	-31.95	1.25	0.92	0.10	8.69	3.53	1.19	2.97
1.587	165	-49.23	2.08	1.20	0.23	14.15	4.55	2.11	4.24
1.587	180	-55.47	2.60	1.34	0.27	15.98	4.84	2.61	4.47

с фазой SE-54 (50 м, 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором.

Анализ полученных данных проводили с применением программного комплекса Statistica 12 и средств Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для конденсации пропилена с формальдегидом по Принсу в присутствии гетерогенных катализаторов предложено несколько маршрутов превращения, различающихся набором продуктов и выбором протекающих реакций [16, 21, 28]. Во всех схемах при проведении реакции в газовой фазе или в неводных растворителях первичным продуктом считается γ -ненасыщенный спирт, а целевой диен образуется в результате дегидратации этого спирта. Более того, диен является промежуточным продуктом и также может далее вступать в реакции конденсации с формальдегидом с образованием циклических кислородсодержащих продуктов.

Во всех проведенных экспериментах конверсия пропилена не превышала 10%, поэтому можно полагать, что большой избыток пропилена сохраняется во всех экспериментальных точках. Из литературы [16] известно, что уменьшение соотношения

олефин:формальдегид приводит к увеличению селективности образования 4-замещенного-1,3-диоксана, что соответственно способствует снижению потенциала процесса с точки зрения получения бута-1,3-диена или его желаемого прекурсора (бута-3-ен-1-ола), поэтому снижение парциального давления пропилена в данном процессе не желательно. Исходя из этого для описания протекающих процессов были использованы уравнения, которые не учитывали изменение концентрации пропилена.

Кинетические закономерности в присутствии Н-ВЕА. Цеолит со структурным типом ВЕА зарекомендовал себя как наиболее селективный по диеновым углеводородам в ходе жидкофазной реакции, однако наряду с целевым продуктом реакции образуется значительное количество нежелательных побочных, например 3,6-дигидро-2Н-пиран, 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран, 4-метил-1,3-диоксан [16, 21]. В табл. 1 приведена начальная скорость изменения концентрации сырья и продуктов реакции, определенная методом экстраполяции. Наибольшая скорость образования наблюдается для 3,6-дигидро-2Н-пирана и 4-метил-1,3-диоксана, что может указывать на отсутствие превращения этих соединений в условиях реакции.

Таблица 2. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита Н-ВЕА при различных температурах ($C_f^0 = 1.587$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	Константа скорости реакции	Порядок реакции	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель
120	0.24 ± 0.05 моль ^{0.9} /ч·л ^{0.9}	0.12 ± 0.07	20.0±4.0	102±3
135	0.292 ± 0.002 моль ^{0.8} /ч·л ^{0.8}	0.19 ± 0.03		
150	0.334 ± 0.004 моль ^{0.6} /ч·л ^{0.6}	0.42 ± 0.04		
165	0.463 ± 0.002 моль ^{0.9} /ч·л ^{0.9}	0.12 ± 0.02		
180	0.522 ± 0.001 моль ^{0.9} /ч·л ^{0.9}	0.12 ± 0.02		

Вместе с тем, обнаружено, что концентрация формальдегида в исследуемых условиях практически линейно снижается с увеличением времени реакции (рис. 2а); при этом кинетические кривые в координатах $\ln(C/C_0) - t$ обнаруживают существенную нелинейность (рис. 2б). Можно предположить, что порядок реакции конденсации по формальдегиду нулевой или около нулевого. Для проверки этой гипотезы данные были аппроксимированы уравнением вида:

$$\frac{dC_f}{dt} = -kC_f^n,$$

где n – порядок реакции; k – константа скорости реакции; C_f – концентрация формальдегида.

В интегральной форме уравнение выглядит следующим образом:

$$C_f^{1-n} = C_{f0}^{1-n} - (1-n)kt.$$

Определение порядка и константы скорости реакции проводили, используя интегральную форму уравнения, по методу наименьших квадратов с применением алгоритма Левенберга–Марквардта. Дополнительно адекватность описания модели и отсутствие неучтенных факторов контролировали с помощью анализа регрессионных остатков, выдвигая к ним требование гомоскедастичности.

Обнаружено, что во всех случаях наблюдается дробный порядок реакции, лежащий в диапазоне 0.1–0.2 (табл. 2). Наблюдаемая энергия активации

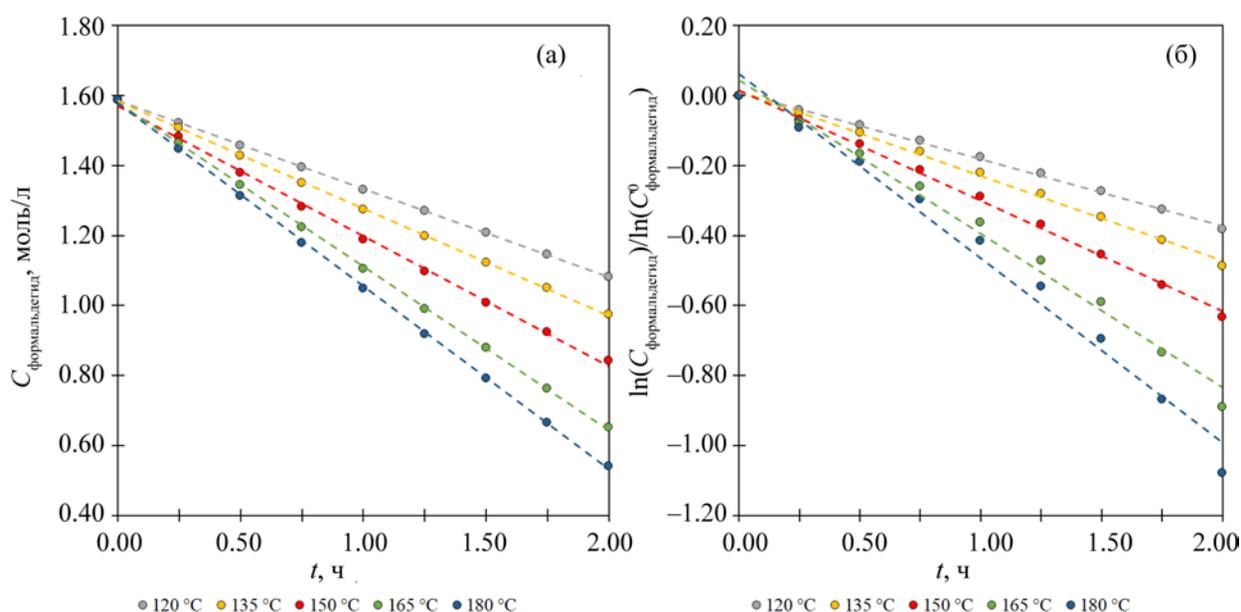
**Рис. 2.** Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции в присутствии Н-ВЕА при различных температурах в различных системах координат: а – C_f-t ; б – $\ln(C/C_0)-t$.

Таблица 3. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита H-BEA при 150°C

Начальная концентрация формальдегида, моль/л	Константа скорости реакции	Порядок реакции
0.794	0.333 ± 0.003 моль ^{0.8} /ч·л ^{0.2}	0.23 ± 0.02
1.587	0.334 ± 0.004 моль ^{0.6} /ч·л ^{0.6}	0.42 ± 0.04
3.174	0.256 ± 0.002 ч ⁻¹	1.0*

* при $n = 1$ используется уравнение $C_f = C_f^0 e^{-kt}$.

при этом составляет порядка 20.0 ± 4.0 кДж/моль. Найденные закономерности свидетельствуют, что в системе наблюдаются существенные диффузионные ограничения, а реакция протекает, по всей видимости, во внутридиффузионной области. Подобная ситуация характерна для цеолитных катализаторов и по всей видимости связана с особенностями строения пор [31, 32]. Анализ кинетических кривых образования продуктов показал, что скорость изменения концентрации продуктов реакции также практически не зависит от времени, что подтверждает предположение о диффузионном торможении.

Вклад диффузионных ограничений в протекание конденсации оценивали в серии экспери-

ментов при различной начальной концентрации формальдегида в тех же условиях. Анализ кинетических кривых (рис. 3) показал, что увеличение начальной концентрации при неизменных остальных условиях приводит к изменению порядка реакции, причем при начальной концентрации 3.174 моль/л порядок становится равным 1.0, что соответствует ожидаемому (табл. 3) и согласуется с данными о кинетических закономерностях процесса синтеза [2-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гепт-2-ена (нопола) по реакции Принса в присутствии гетерогенного катализатора [33]. По всей видимости, повышение начальной концентрации формальдегида приводит к увеличению диффузионного потока реагента и частичному снятию диффузионных ограничений, что может свидетель-

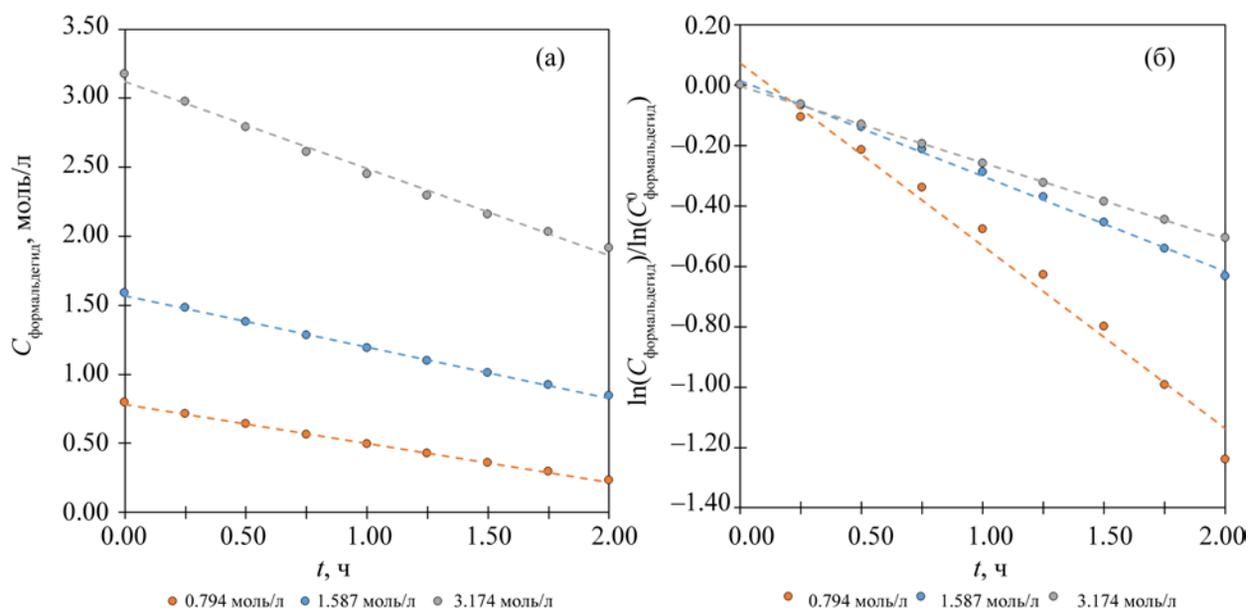


Рис. 3. Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции в присутствии H-BEA при различной начальной концентрации (температура 150°C) в различных системах координат: а – C_f-t ; б – $\ln(C/C_0)-t$.

Таблица 4. Константы образования первичных продуктов в присутствии цеолита Н-ВЕА при 150°C и начальной концентрации 3.174 моль/л

Продукт реакции	Константа скорости реакции $\times 10^2 \text{ ч}^{-1}$	k_i/k_f
Бут-3-ен-1-ол	1.26 \pm 0.02	0.050
Бут-2-ен-1-ол	0.121 \pm 0.002	0.005
<i>n</i> -Бутаналь	0.731 \pm 0.002	0.029
4-Метил-1,3-диоксан	2.2 \pm 0.2*	0.085

* – для 4-метил-1,3-диоксан константа скорости измеряется в л^{1.3}/ч·моль^{1.3}.

ствовать о внешнедиффузионных ограничениях. В то же время, предварительный тест с разными скоростями перемешивания показал, что скорость перемешивания не оказывает никакого влияния на степень превращения сырья, что свидетельствует об отсутствии таких ограничений. Этот противоречивый результат говорит о том о том, что реакция, возможно, протекает в переходной области, однако точно определить эту область в данных условиях довольно затруднительно.

Анализ кинетических данных для продуктов реакции позволил установить, что порядок реакции образования бут-3-ен-1-ола, *n*-бутанала и бут-2-ен-1-ола при начальной концентрации формальдегида 3.174 моль/л также равняется 1.0 и подчиняется нижеприведенному уравнению (см. также рис. 4):

$$C_i = \frac{k_i}{k_f} (C_{f0} - C_f).$$

Вычисленные значения констант скорости образования первичных продуктов превращения, а также их отношение к константе скорости расходования формальдегида приведено в табл. 4. Малое значение констант скорости образования по сравнению с константой скорости расходования формальдегида объясняется, по всей видимости, интенсивным расходованием первичных продуктов в последующих реакциях с образованием бута-1,3-диена и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пирана. Образование 4-метил-1,3-диоксана с хорошей точностью описывается уравнением с наблюдаемым порядком реакции по формальдегиду, равным 1.3 вместо ожидаемого второго порядка. Вероятно, диффузионные ограничения в изучаемых условиях все еще проявляются в части диффузии продуктов реакции. По этой же причине не удалось предложить адекватной модели для расчета констант ско-

ростей для вторичных продуктов превращения – бута-1,3-диена, 4-гидрокситетрагидро-2Н-пирана и 3,6-дигидро-2Н-пирана.

Согласно полученным экспериментальным данным, наибольшая скорость образования бута-1,3-диена и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пирана наряду с наибольшими диффузионными ограничениями наблюдается при начальной концентрации формальдегида 0.794 моль/л. В то же время, увеличение начальной концентрации до 3.174 моль/л приводит к росту скорости образования конечных стабильных продуктов реакции (*n*-бутанала, 4-ме-

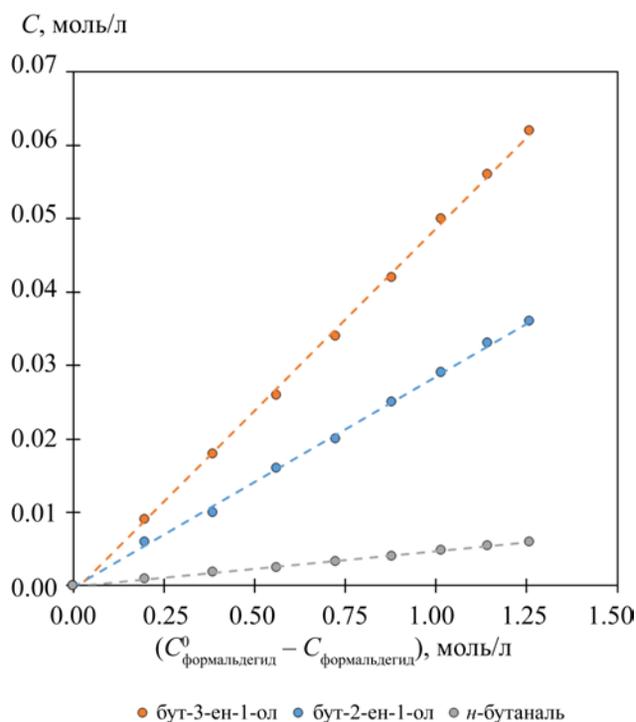


Рис. 4. Зависимость концентрации некоторых продуктов реакции от убыли формальдегида ($C_f^0 - C_f$) в присутствии Н-ВЕА при начальной концентрации 3.174 моль/л.

Таблица 5. Значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения при различных температурах и начальной концентрации формальдегида 1.587 моль/л

Температура, °С	M	E
120	0.155	0.992
135	0.172	0.990
150	0.186	0.987
165	0.221	0.984
180	0.238	0.982

тил-1,3-диоксана и 3,6-дигидро-2Н-пирана). Такая закономерность открывает новый путь контроля селективности реакции в сторону увеличения выхода целевых промежуточных продуктов.

Для оценки влияния диффузионных ограничений на каталитическую активность Н-ВЕА были рассчитаны значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения при различных температурах реакции. При расчете коэффициента диффузии исходили из предположения о Кнудсеновской диффузии в порах цеолита как лимитирующей стадии всего процесса. Значения параметра Тиле определяли по трансцендентному уравнению (1), принимая положительное решение за значения параметра. Определение фактора диффузионного торможения производили по трансцендентному уравнению (2):

$$\frac{k_{f,t}}{V_{\text{пор}}} = \frac{D_{\text{эф}}}{L} M \frac{\exp^M - \exp^{-M}}{\exp^M + \exp^{-M}}, \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{M} \frac{\exp^M - \exp^{-M}}{\exp^M + \exp^{-M}}, \quad (2)$$

где M – параметр Тиле; E – фактор диффузионного торможения; $D_{\text{эф}}$ – коэффициент Кнудсеновской диффузии, см²/с; $k_{f,t}$ – наблюдаемая скорость реакции, см²/г·с; $V_{\text{пор}}$ – объем пор катализатора, см³/г; L – эффективная глубина поры, см

Полученные значения приведены табл. 5. Во всем интервале температур значения фактора диффузионного торможения близко к 1, что свидетельствует о большой степени торможения реакции за

счет диффузии формальдегида к активному центру.

Анализ полученных данных показывает, что бут-3-ен-1-ол, бут-2-ен-1-ол, *n*-бутаналь и 4-метил-1,3-диоксан являются конкурирующими продуктами реакции, образование которых происходит из общего интермедиата, полученного присоединением протонированной формы формальдегида к молекуле пропилена. При этом соотношение констант скорости образования продуктов отражают предпочтительность путей стабилизации интермедиата. Можно также предположить, что бута-1,3-диен и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран являются конкурирующими продуктами реакции и их образование происходит из общего интермедиата $[ZX_2]^+$. Вероятно, что эти промежуточные продукты могут образовываться как из бут-3-ен-1-ола, так и бут-2-ен-1-ола. Схема реакции, полученная на основании анализа кинетических кривых, показана на рис. 5. Согласно полученным экспериментальным данным, *n*-бутаналь, 4-метил-1,3-диоксан и 3,6-дигидро-2Н-пиран являются конечными продуктами реакции, в то время как бут-3-ен-1-ол, бут-2-ен-1-ол, бута-1,3-диен и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран в данной реакционной системе являются промежуточными.

Полученные результаты по реакционным порядкам и механизму реакции были сопоставлены с данными работы [28], в которой исследовались закономерности газофазной конденсации пропилена с формальдегидом в присутствии нанесенной на силикагель гетерополикислоты 24SiW (ГПК). В работе предложены модели образования двух первичных продуктов реакции (*n*-бутанала и бута-1,3-диена) и 2-метиленбутанала, который образуется за счет конденсации формальдегида и *n*-бутанала. Авторы установили, что начальная концентрация формальдегида почти не оказывает влияния на скорость образования первичных продуктов, а порядок реакции близок к псевдо-нулевому. В то же время, скорость образования продуктов имеет первый порядок по пропилену. Данный факт авторы связали с возможностью формальдегида чрезмерно насыщать активные центры ГПК, что в свою очередь приводит к большому избытку формальдегида на активном центре катализатора. Данное явление также отмечено в работе [34], посвященной дегидратации метанола в диметилловый эфир. Также в ходе реакции авторы не обнаружили в составе

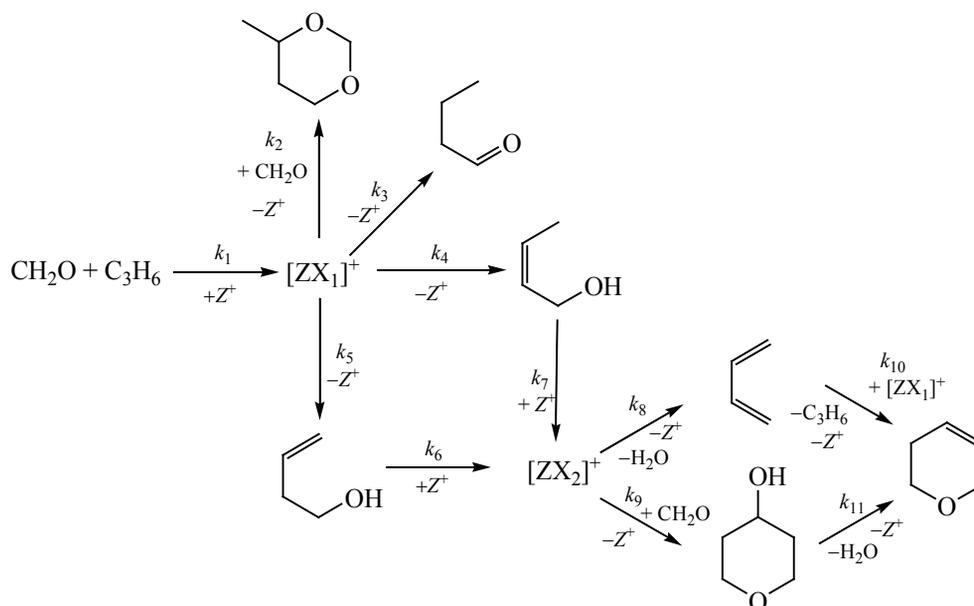


Рис. 5. Предполагаемая схема маршрутов конденсации Принса в неводном растворителе.

продуктов прекурсоры бута-1,3-диена, такие как бут-3-ен-1-ол или бут-2-ен-1-ол, а также крупные молекулы (3,6-дигидро-2H-пиран и 4-гидрокситетрагидро-2H-пиран). По всей видимости, эти продукты реакции в ходе высокотемпературного газофазного процесса вступают в быстрые превращения: бут-3-ен-1-ол или бут-2-ен-1-ол являются боденштейновскими интермедиатами в ходе образования бута-1,3-диена, а 3,6-дигидро-2H-пирана и 4-гидрокситетрагидро-2H-пиран выступают в качестве прекурсоров кокса, что согласуется с [35].

Кинетические закономерности в присутствии H-MFI. Структурный тип MFI обладает высокой избирательностью по γ -ненасыщенному спирту, который рассматривают в качестве желаемого прекурсора для диеновых углеводородов [16, 21]. В табл. 6 приведены значения начальной скорости расходования формальдегида и образования продуктов реакции, полученные в ходе анализа кривых изменения концентрации продуктов от времени. По сравнению с H-BEA, в присутствии H-MFI снижается скорость расходования формальдегида, а также скорость образования продуктов реакции с относительно крупными молекулами (3,6-дигидро-2H-пиран, 4-метил-1,3-диоксан, 4-гидрокситетрагидро-2H-пиран). Основным продуктом реакции становится бут-3-ен-1-ол, в отличие от

H-BEA, на котором скорость образования крупных молекул гораздо выше. По-видимому, различия в скоростях превращения формальдегида и образования продуктов связаны с особенностями текстурных свойств образцов.

Также, как и для цеолита H-BEA, обнаружена линейная зависимость концентрации формальдегида от времени реакции в координатах $C_f - t$ (рис. 6а), и нелинейность этой зависимости в координатах $\ln(C_f/C_f^0) - t$ (рис. 6б). Вместе с тем регрессионный анализ экспериментальных данных показывает наилучшие результаты в предположении нулевого наблюдаемого порядка реакции. Рассчитанные константы скорости при различных температурах приведены в табл. 7. Можно отметить, что константы скорости для H-MFI практически в два раза ниже по сравнению с H-BEA. Вероятно, что в данном случае, как и в случае цеолита H-BEA, скорость реакции ограничена внутренней диффузией в порах катализатора. В то же время, наблюдаемый порядок реакции для H-MFI становится псевдо-нулевым, что очевидно свидетельствует о больших диффузионных ограничениях в системе. Значения наблюдаемой энергии активации для H-MFI составляет 26.1 ± 0.6 кДж/моль против 20 ± 4 кДж/моль для H-BEA. Вероятно, что изменение геометрии поры приводит к затруднению протекания реакции

Таблица 6. Значения начальной скорости расщепления формальдегида и образования продуктов реакции в присутствии H-MFI

C_f^0	$T, ^\circ\text{C}$	Начальная скорость изменения концентрации $\times 10^2$, моль/л·ч							
		<chem>CH2O</chem>	<chem>C=CCO</chem>	<chem>C=CC=O</chem>	<chem>C=CCO</chem>	<chem>C1=CCOC1</chem>	<chem>CC1OCOC1</chem>	<chem>C1=CC(O)OC1</chem>	<chem>C=CC=C</chem>
1.587	150	-17.27	8.08	2.72	0.49	1.66	0.45	0.55	0.46
1.587	150	-17.67	8.47	2.93	0.54	1.65	0.46	0.51	0.44
1.587	150	-17.67	8.47	2.75	0.65	1.65	0.44	0.55	0.47
0.794	150	-10.80	3.19	1.21	0.25	0.98	0.27	1.24	1.10
3.174	150	-31.00	13.62	5.30	1.05	3.95	1.07	0.31	0.28
1.587	120	-9.39	3.25	1.34	0.34	1.28	0.27	0.27	0.33
1.587	135	-11.81	4.34	1.83	0.42	1.45	0.38	0.42	0.36
1.587	165	-22.52	9.30	3.06	0.59	2.62	0.83	0.85	0.79
1.587	180	-27.59	10.48	3.99	0.66	3.14	1.11	1.24	1.01

Таблица 7. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита H-MFI при различных температурах ($C_f^0=1.587$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	Константа скорости реакции, моль/ч·л	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель
120	0.0923±0.0003	26.1±0.6	268±1
135	0.121±0.001		
150	0.156±0.005		
165	0.206±0.004		
180	0.266±0.002		

и возникновению дополнительных диффузионных ограничений для субстрата. В то же время такие низкие значения энергии активации характерны для реакции в диффузионной области.

Кинетические кривые при различной начальной концентрации формальдегида для Hh-MFI приведены на рис. 6. В отличие от цеолита H-VEA при различных концентрациях заметного отклонения зависимости концентрации формальдегида от времени реакции не наблюдается. Регрессионный анализ показал, что наблюдаемый порядок реакции в случае начальных концентраций 0.794 и 1.587 моль/л равен нулю, в то время, как при начальной концентрации 3.174 моль/л порядок составляет 0.4 (табл. 8). Вместе с тем, малая степень превра-

щения, обусловленная более низкой активностью цеолита H-MFI, приводит к некоторой степени неопределенности при расчете порядка реакции.

Значения констант скоростей образования бут-3-ен-1-ола, *n*-бутанала и бут-2-ен-1-ола в присутствии H-MFI значительно выше по сравнению с H-VEA (табл. 9).

Следует также отметить значительное снижение константы скорости образования 4-метил-1,3-диоксана. Из сравнения значений констант скоростей образования первичных продуктов для двух цеолитов можно сделать вывод о существенном подавлении вторичных реакций в случае цеолита H-MFI. Вероятно, изменение структурного типа цеолита является наиболее удобным методом кон-

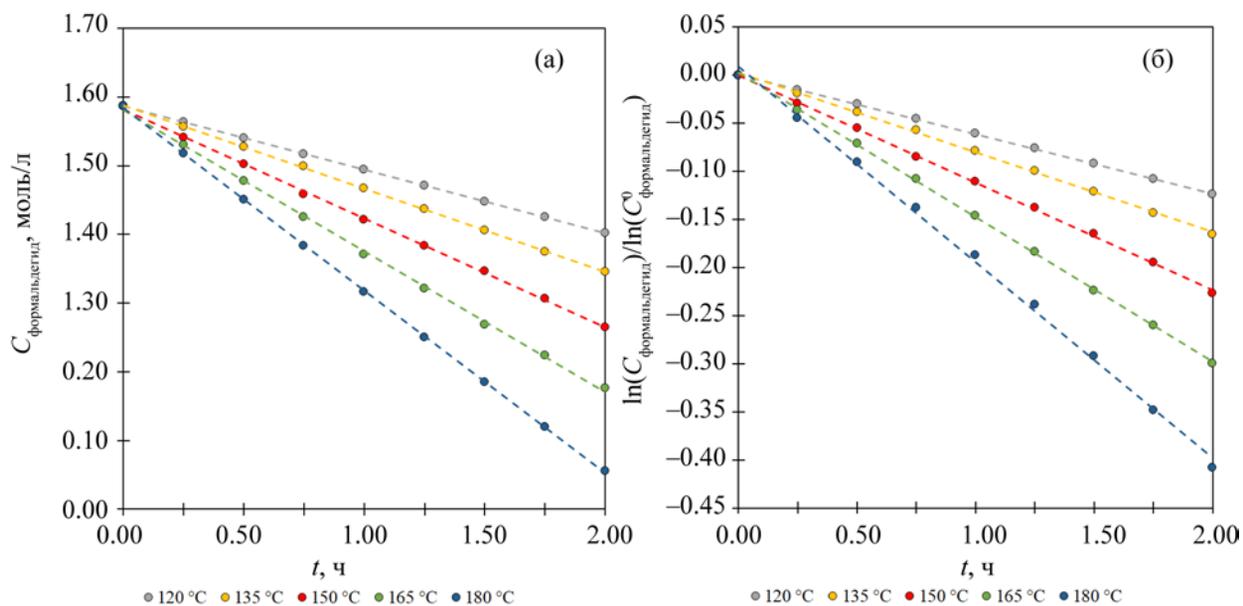


Рис. 6. Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции Принса в присутствии H-MFI при различных температурах в различных системах координат.

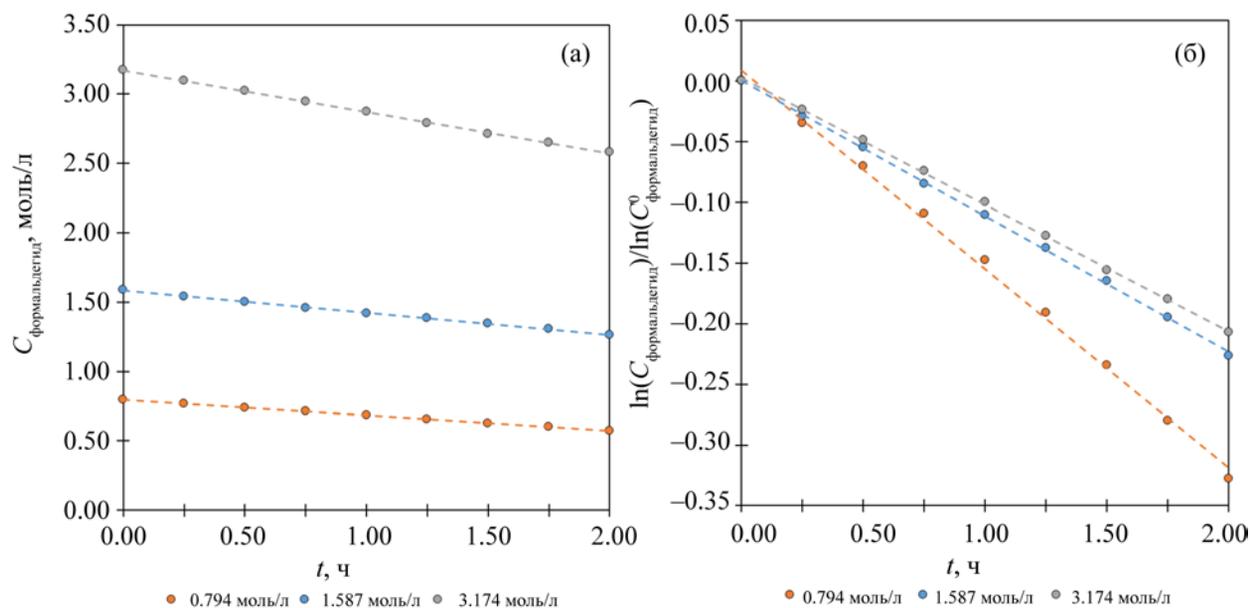


Рис. 7. Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции Принса в присутствии H-MFI при различной начальной концентрации (температура 150 °C).

Таблица 8. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита H-MFI при 150°C

Начальная концентрация формальдегида, моль/л	Константа скорости реакции	Порядок реакции
0.794	0.111±0.001 моль/ч·л	0
1.587	0.156±0.005 моль/ч·л	0
3.174	0.20±0.07 моль ^{0.6} /ч·л ^{0.6}	0.4±0.3

Таблица 9. Константы образования первичных продуктов в присутствии цеолита H-MFI при 150°C и начальной концентрации 3.174 моль/л

Продукт реакции	Константа скорости реакции, 10 ² моль/л·ч	k_i/k_f
Бут-3-ен-1-ол	8.78±0.03	0.44
Бут-2-ен-1-ол	0.670±0.005	0.03
<i>n</i> -Бутаналь	3.21±0.05	0.16
4-Метил-1,3-диоксан	1.0±0.3*	0.05

* – для 4-метил-1,3-диоксан константа скорости измеряется в моль^{0.4}/ч·л^{0.4}.

Таблица 10. Значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения реакции Принса в присутствии H-MFI при различных температурах и начальной концентрации формальдегида 1.587 моль/л

Температура, °C	<i>M</i>	<i>E</i>
120	0.127	0.995
135	0.148	0.993
150	0.173	0.990
165	0.199	0.987
180	0.229	0.983

троля селективности реакции Принса, поскольку H-MFI обладает гораздо большей селективностью по прекурсорах бута-1,3-диена, в то время как образование таких продуктов реакции, как 4-метил-1,3-диоксан, сильно ограничено структурой поры H-MFI. Наблюдаемый порядок реакции для 4-метил-1,3-диоксана в случае H-MFI равен 0.6, что по-прежнему далеко от теоретического порядка 2, и свидетельствует о сильных диффузионных ограничениях в ходе его образования.

Значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения при различных температурах, рассчитанные аналогично описанному выше, показаны в табл. 10. Также, как и в случае с H-BEA, значения фактора диффузионного торможения близки к 1, что прямо свидетельствует о сильном торможении реакции за счет внутренней диффузии. По-видимому, для снятия диффузионных ограничений необходимо дополнительно изучить влияние размера частиц катализатора и пост-синтетических модификаций (десилирования или перекристаллизации) на активность образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы кинетические закономерности конденсации пропилена с формальдегидом в типичных для реакции Принса условиях (среда 1,4-диоксана, интервал температур 120–180°C) в присутствии H-BEA и H-MFI. Установлено, что кинетическая модель первого порядка плохо описывает наблюдаемые превращения формальдегида ввиду возникновения диффузионных ограничений. Наблюдаемый порядок конверсии формальдегида в данных условиях либо близок к псевдо-нулевому (0.1–0.2 для H-BEA) либо равен 0, как в случае H-MFI. При увеличении начальной концентрации наблюдается увеличение наблюдаемого порядка реакции вплоть до первого, что свидетельствует о снятии части диффузионных ограничений в системе. Увеличение начальной концентрации позволяет увеличить наблюдаемый реакционный порядок для прекурсоров формальдегида вплоть до 1.0, однако в то же время, уменьшение начальной концентрации формальдегида способствует увеличению селективности образования бута-1,3-диена. Наблюдаемая энергия активации в случае H-BEA составляет 20±4 кДж/моль, а для H-MFI – 26±0.6 кДж/моль. Полученные значения энергии активации характерны по величине для процессов в диффузионной области, а сама реакция протекает во внутридиффузионной или переходной областях. Расчет параметра Тиле и фактора диффузионного ограничения показал, что реакция сильно лимитирована диффузией (*E* 0.98–1). По-видимому, в случае жидкофазной реализации диффузионные ограничения являются одним из факторов контроля селективности процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90112.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Третьяков Валентин Филиппович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8891-0866>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция Принса в присутствии гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 433–441. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040024> [Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tretyakov V.F., Maksimov A.L. The Prins reaction over heterogeneous catalysts (a review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 723–730. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070026>].
2. Cavani F., Albonetti S., Basile F., Gandini A. Chemicals and fuels from bio-based building blocks. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 758 p.
3. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: A review // Catalysts. 2018. V. 8. № 1. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
4. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах (обзор) // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 243–269. <https://doi.org/10.7868/S0028242114040054> [Khadzhiyev S.N., Magomedova M.V., Peresyapkina E.G. Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 4. P. 245–269. <https://doi.org/10.1134/S0965544114040057>].
5. Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S., Thomas D., De Weireld G. Alternative production of methanol from industrial CO₂ // Renew. Energy. Elsevier Ltd. 2020. V. 146. P. 1192–1203. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>
6. Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U. Green Chemistry and Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 448 p.
7. Songsiri N., Rempel G.L., Prasassarakich P. Isoprene synthesis using MIL-101(Cr) encapsulated silicotungstic acid catalyst // Catal. Letters. 2019. V. 149. № 9. P. 2468–2481. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02837-0>
8. Yadav M.K., Jasra R. V. Synthesis of nopol from β-pinene using ZnCl₂ impregnated Indian montmorillonite // Catal. Commun. 2006. V. 7. № 11. P. 889–895. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.04.002>
9. Fei Z., Ai S., Zhou Z., Chen X., Tang J., Cui M., Qiao X. Enhanced activity of MCM-48 based tin catalyst for synthesis of 3-methylbut-3-en-1-ol by adjusting the mesochannel environment // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 6. P. 4146–4151. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.013>
10. Songsiri N., Rempel G.L., Prasassarakich P. Liquid-phase synthesis of isoprene from MTBE and formalin using cesium salts of silicotungstic acid // Mol. Catal. 2017. V. 439. P. 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.06.002>
11. Zhang R., Zhu H., Xu S., Luo X. The dimensions of different copper species on Cu/SiO₂ catalysts in the one-step condensation of isoprene via formaldehyde and isobutene // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. № 1. P. 413–425. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01643-4>
12. Dumitriu E., Gongescu D., Hulea V. Contribution to the study of isobutene condensation with formaldehyde catalyzed by zeolites // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. Vol. 78. P. 669–676.
13. Dumitriu E., Hulea V., Hulea T., Chelaru C., Kaliaguine S. Selective synthesis of isoprene by prins condensation using molecular sieves // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1997–2004.
14. Dumitriu E., Trong On D., Kaliaguine S. Isoprene by Prins condensation over acidic molecular sieves // J. Catal. 1997. V. 170. № 1. P. 150–160. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1745>
15. Dumitriu E., Hulea V., Fecete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J.-F., Guimon C. Prins condensation of isobutylene and formaldehyde over Fe-silicates of MFI structure // Appl. Catal. A Gen. 1999. V. 181. № 1. P. 15–28. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00366-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00366-4)
16. Vasiliadou E.S., Gould N.S., Lobo R.F. Zeolite-Catalyzed Formaldehyde-Propylene Prins Condensation // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 23. P. 4417–4425. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701315>
17. Vasiliadou E.S., Li S., Caratzoulas S., Lobo R.F. Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites // Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry, 2018. V. 8. № 22. P. 5794–5806. <https://doi.org/10.1039/C8CY01667D>

18. Пономарева О.А., Чистов Д.Л., Коц П.А., Иванова И.И. Синтез изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. Т. 59. № 4. С. 428–436. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040154> [Ponomareva O.A., Chistov D.L., Kots P.A., Ivanova I.I. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutylene over zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 7. P. 711–718. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070156>].
19. Bedenko S.P., Kozhevnikov A.A., Demen'tev K.I., Tret'yakov V.F., Maximov A.L. The Prins condensation between *i*-butene and formaldehyde over modified BEA and MFI zeolites in liquid phase // Catal. Commun. 2020. V. 138. P. 105965. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105965>
20. Yu X., Zhang Y., Liu B., Ma H., Wang Y., Bao Q., Wang Z. Effect of phosphoric acid on HZSM-5 catalysts for prins condensation to isoprene from isobutylene and formaldehyde // Chem. Res. Chinese Univ. 2018. Vol. 34. № 3. P. 485–489. <https://doi.org/10.1007/s40242-018-7236-9>
21. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Deactivation of zeolite catalysts in the Prins reaction between propene and formaldehyde in the liquid phase // Catalysts. 2021. V. 11. № 10. 1181. <https://doi.org/10.3390/catal11101181>
22. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Москва: Наука, 2002. 696 p.
23. Arundale E., Mikeska L.A. The olefin-aldehyde condensation: The Prins reaction // Chem. Rev. 1952. V. 51. № 3. P. 505–555.
24. Sangthong W., Probst M., Limtrakul J. Computational study of the carbonyl-ene reaction of encapsulated formaldehyde in Na-FAU zeolite // J. Mol. Struct. 2005. V. 748. № 1–3. P. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.020>
25. Choomwattana S., Maihom T., Khongpracha P., Probst M., Limtrakul J. Structures and mechanisms of the carbonyl-ene reaction between MOF-11 encapsulated formaldehyde and propylene: An ONIOM study // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 29. P. 10855–10861. <https://doi.org/10.1021/jp8021437>
26. Wannakao S., Khongpracha P., Limtrakul J. Density functional theory study of the carbonyl-ene reaction of encapsulated formaldehyde in Cu(I), Ag(I), and Au(I) exchanged FAU zeolites // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. № 45. P. 12486–12492. <https://doi.org/10.1021/jp205985v>
27. Fu H., Xie S., Fu A., Ye T. Theoretical study of the carbonyl-ene reaction between formaldehyde and propylene on the MgY zeolite // Comput. Theor. Chem. 2012. V. 982. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.12.010>
28. Kots P.A., Artsiusheuski M.A., Grigoriev Y.V., Ivanova I.I. One-step butadiene synthesis via gas-phase prins condensation of propylene with formaldehyde over heteropolyacid catalysts // ACS Catal. 2020. Vol. 10. № 24. P. 15149–15161. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03282>
29. Дементьев К.И., Паланкоев Т.А., Кузнецов П.С., Абрамова Д.С., Ромазанова Д.А., Махин Д.Ю., Максимов А.Л. Влияние размерного фактора на активность цеолитов в реакции жидкофазного крекинга углеводородов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 34–43. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010062> [Dement'ev K.I., Palankoev T.A., Kuznetsov P.S., Abramova D.S., Romazanova D.A., Makhin D.Yu., Maximov A.L. Effect of size factor on the activity of zeolites in the liquid-phase cracking of hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 30–38. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010065>].
30. Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Romero F.J., Urbano F.J. Catalytic use of zeolites in the Prins reaction of arylalkenes // Catal. Letters. 2001. V. 73. № 2–4. P. 203–206. <https://doi.org/10.1023/A:1016624916214>
31. Gao F., Walter E.D., Karp E.M., Luo J., Tonkyn R.G., Kwak J.H., Szanyi J., Peden C.H.F. Structure-activity relationships in NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies // J. Catal. 2013. Vol. 300. P. 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.020>
32. Parikh P.A., Subrahmanyam N., Bhat Y.S., Halgeri A.B. Kinetics of zeolite-catalysed toluene isopropylation // Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 1994. V. 54. № 2. P. 79–85. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(93\)02818-h](https://doi.org/10.1016/0923-0467(93)02818-h)
33. Villa A.L., Correa L.F., Alarcón E.A. Kinetics of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst // Chem. Eng. J. 2013. V. 215–216. P. 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.030>
34. Schnee J., Gaigneaux E.M. Elucidating and exploiting the chemistry of Keggin heteropolyacids in the methanol-to-DME conversion: Enabling the bulk reaction thanks to operando Raman // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. № 4. P. 817–830. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11248>
35. Shi Z., Arora S.S., Trahan D.W., Hickman D., Bhan A. Methanol to hydrocarbons conversion: Why dienes and monoenes contribute differently to catalyst deactivation? // Chem. Eng. J. Elsevier B.V. 2021. P. 134229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134229>

ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ СТРУКТУРЫ КЕГГИНА КАК ПРЕКУРСОРЫ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА НА НЕПРОМОТИРОВАННЫХ Мо–V-КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2022 г. В. В. Тимошкина^{1,*}, С. В. Юдинцев¹, Е. Д. Френкель¹, Ал. А. Пимерзин^{1,2}

¹ Самарский государственный технический университет, г. Самара, 443100 Россия

² ООО «Газпромнефть - промышленные инновации», г. Санкт-Петербург, 197350 Россия

*E-mail: aquariusviktoria@mail.ru

Поступила в редакцию 7 апреля 2022 г.

После доработки 24 мая 2022 г.

Принята к публикации 8 июня 2022 г.

Синтезированы смешанные PMoV-гетерополикислоты структуры Кеггина $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x = 1-6$) и модифицированные сульфидные катализаторы на их основе; определены их физико-химические характеристики и исследованы каталитические свойства в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина. Установлено, что модифицирование Mo-содержащих катализаторов ванадием путем пропитки раствором смешанных гетерополикислот приводит к увеличению их каталитической активности в исследованных реакциях, а также к повышению селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления серы.

Ключевые слова: гидродесульфуризация, гидрирование, дибензотиофен, гетерополикислоты, модифицированные, ванадий

DOI: 10.31857/S0028242122050082, **EDN:** JDVDWE

Каталитические гидропроцессы являются одними из наиболее важных в современной нефтепереработке. Они позволяют удалять нежелательные, например, серосодержащие соединения из нефтяных фракций и повышать качество товарных продуктов [1]. В связи с непрерывным ужесточением экологических требований, предъявляемым к моторным топливам, необходимо постоянно оптимизировать существующие технологии гидрооблагораживания, поэтому наиболее логичным направлением оптимизации является совершенствование катализаторов. Необходимо создание новых каталитических систем, позволяющих получать гидрогенизаты с ультранизким содержанием серы, даже при ухудшении качества перерабатываемого сырья [2].

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой класс неорганических соединений, обладающих разнообразием молекулярной структуры

и широким диапазоном свойств, которые находят свое применение в различных областях науки – химии, биологии, медицине, материаловедении, в частности используются в катализе [3]. Многочисленные исследования посвящены изучению окислительно-восстановительных и кислотных свойств ГПС, которые напрямую связаны с их составом. Вследствие своей стабильности и простоты получения наиболее распространены ГПС структуры Кеггина, которые на протяжении нескольких десятилетий активно используются в качестве предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки [2]. Структурная форма анионов α -Кеггина общей формулы $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, где X – гетероатом (чаще всего это P^{5+} , Si^{4+} или B^{3+}), M – атом присоединения (наиболее распространены Mo и W), самоорганизуется в кислотном водном растворе и является наиболее стабильной структурой полиоксометаллатных катализаторов [4].

Современные катализаторы гидроочистки обычно включают в свой состав соединения $\text{Co}(\text{Ni})$ и $\text{Mo}(\text{W})$, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из водорастворимых солей, например молибдата аммония и нитрата никеля [5]. Неоднократно показано, что замена традиционных прекурсоров на $\text{Mo}(\text{W})$ -содержащие ГПС улучшает каталитические характеристики катализаторов гидроочистки [6–8]. Разнообразие структур и составов ГПС позволяет получить комплексы, содержащие как атомы основных активных элементов, так и элементов-промоторов, варьируя их соотношения [9]. Еще одним способом повышения активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов [10]. Применение смешанных сульфидов типа $\text{Co}(\text{Ni})\text{XMoS}$, где X – d-металл, – один из эффективных подходов к улучшению каталитических свойств [11].

Согласно последним литературным данным установлено, что добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов гидроочистки увеличивает их активность [12–15]. Увеличение каталитической активности может быть достигнуто путем:

- применения ванадия в качестве модифицирующей добавки [12];
- использования сложных металлических композиций [13];
- применения ГПС как предшественников активной фазы [14];
- изменения способа активации [15] и др.

В данном научном исследовании реализована комбинация двух методов увеличения эффективности катализаторов: синтез смешанных ГПС, включающих в свой состав не только активный металл – Mo, но и металл-модификатор, V.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических характеристик и каталитических свойств сульфидных катализаторов, на основе V-содержащих ГПС структуры Кеггина, а также сравнение эффективности синтезированных и традиционно-применяемых катализаторов в реакциях гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексные кислоты, анион которых образован двумя различными кислотообразующими оксидами (PMoV -ГПК) состава $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ структуры Кеггина (где $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) были синтезированы по методике [16]. На первом этапе V_2O_5 растворяют в охлажденном растворе H_2O_2 с получением пероксованадиевых соединений, которые затем самопроизвольно разлагаются с образованием раствора $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Последний стабилизируют добавлением H_3PO_4 , получая раствор $\text{H}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$. Этот раствор вводят в кипящую водную суспензию $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MoO}_3$, при упаривании которой MoO_3 постепенно растворяется, образуя раствор PMoV -ГПК. Далее полученный 0.2 М раствор концентрируют путем упаривания и из полученного концентрата готовят пропиточный раствор.

PMoV -катализаторы получали методом однократной пропитки носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) по влагоемкости раствором ГПК с заданным составом. Образцы сравнения готовили на основе фосфорномолибденовой кислоты и метаванадата аммония. После пропитки образцы сушили при температурах 60 и 80°C по 2 ч и при 110°C – 6 ч. Содержание активных металлов было выбрано на основе опубликованных литературных данных и результатов собственных исследований [17, 18] Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА), используя прибор-анализатор EDX800HS Shimadzu.

Текстурные характеристики приготовленных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли с помощью модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05\text{--}0.3$; общий объем пор и их распределение по диаметрам рассчитывали с помощью модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Структуру синтезированных ГПК подтверждали методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью прибора Rigaku SmartLab с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, скорость сканирования 2 град/мин). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ от 5°

до 70°. ИК-спектры образцов ГПК записывали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на приборе IRTracer-100 (Shimadzu) с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Исследование методом термопрограммируемого восстановления РМоV-образцов осуществляли на приборе TPDR0 1100 (Thermo Scientific) при следующих условиях: температура от комнатной до 600°C, скорость нагрева 10°C/мин, объемный расход аргонно-водородной смеси 30 мл/мин, концентрация водорода в аргонно-водородной смеси 5 об. %.

Каталитические свойства смешанных образцов изучали на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В реактор загружали 0.9 см³ частиц катализатора размером 0.25–0.50 мм. Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°C и 1 МПа в атмосфере H₂S/H₂ (10/90 об. %) в течение 2.5 ч. В качестве сырья при исследовании каталитических свойств использовали модельную смесь ДБТ (0.86 мас. %), нафталина (3.0 мас. %) в толуоле с добавлением внутреннего стандарта – *n*-гексадекана (1.0 мас. %). Активность катализатора исследовали при следующих условиях: температурный интервал 320–360°C, давление водорода в системе 3.0 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 4.5–9 ч⁻¹ и объемное отношение H₂ к сырью 600 нл/л. Процесс гидроконверсии проводили не менее 8 ч после получения стабильной степени превращения реагента.

Состав жидких продуктов, отбираемых каждый час, определяли хроматографически на приборе Кристалл-5000, снабженном пламенно-ионизационным детектором и неполярной колонкой ОV-101 (30 м × 0.5 мм × 0.5 мкм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан).

Активность катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидрирования оценивали по величине наблюдаемой константы скорости реакции, рассчитанной по уравнению псевдопервого порядка:

$$k = -\frac{F}{W} \ln(1-x), \quad (1)$$

где *F* – расход реагента (ДБТ, нафталина), моль/ч; *W* – масса MoO₃, г; *x* – конверсия реагента, %.

Кроме того, оценивали относительную селективность протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования. Величину относительной селективности (*Sel*) рассчитывали как отношение суммарной концентрации продуктов, полученных по маршруту «прямого гидрирования», т.е. тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), дициклогексила (ДЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации бифенила (БФ) – продукта, получаемого по маршруту прямого удаления серы из молекулы ДБТ:

$$Sel_{\text{ГидГДС}} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}} + C_{\text{ТГДБТ}}}{C_{\text{БФ}}}, \quad (2)$$

где *C*_{ЦГБ}, *C*_{ДЦГ}, *C*_{ТГДБТ}, *C*_{БФ} – концентрации циклогексилбензола, дициклогексила, тетрагидродибензотиофена и бифенила, соответственно.

Величину наблюдаемой энергии активации *E*_а оценивали по уравнению Аррениуса – экспериментальной зависимости *lnk* от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны рентгенограммы некоторых синтезированных ГПК состава H_{3+x}РМо_{12-x}V_xO₄₀ (*x* = 1, 2, 3). Наиболее значимые пики РVМо-ГПК обозначены в диапазоне значений 2θ: 7°–10°, 18°–23° и 25°–30°. Добавка ванадия сохраняет кристалличность и основные дифракционные пики в диапазоне 2θ от 5° до 35°. Согласно литературным данным, на рентгеновских дифрактограммах фосфорномолибденовой кислоты присутствуют четко определенные пики; это позволяет предположить, что структура аниона Кеггина осталась практически неизменной после включения одного атома ванадия [19].

Формирование гетерополианионов можно идентифицировать по характерным ИК-полосам в диапазоне 850–1100 см⁻¹, которые имели место в серии ванадийсодержащих ГПК. Полосы поглощения, расположенные в диапазоне 1043–1055 см⁻¹, соответствуют колебаниям Р–О-связей, а полосы в диапазоне 947–955 см⁻¹ – связям М(Мо,V)=О. В диапазоне 868–889 см⁻¹ расположены также полосы мостиковых колебаний связей М–О–М. Из рис. 2 видно, что каждая ИК-полоса в серии полученных ГПК при увеличении числа атомов ванадия в моле-

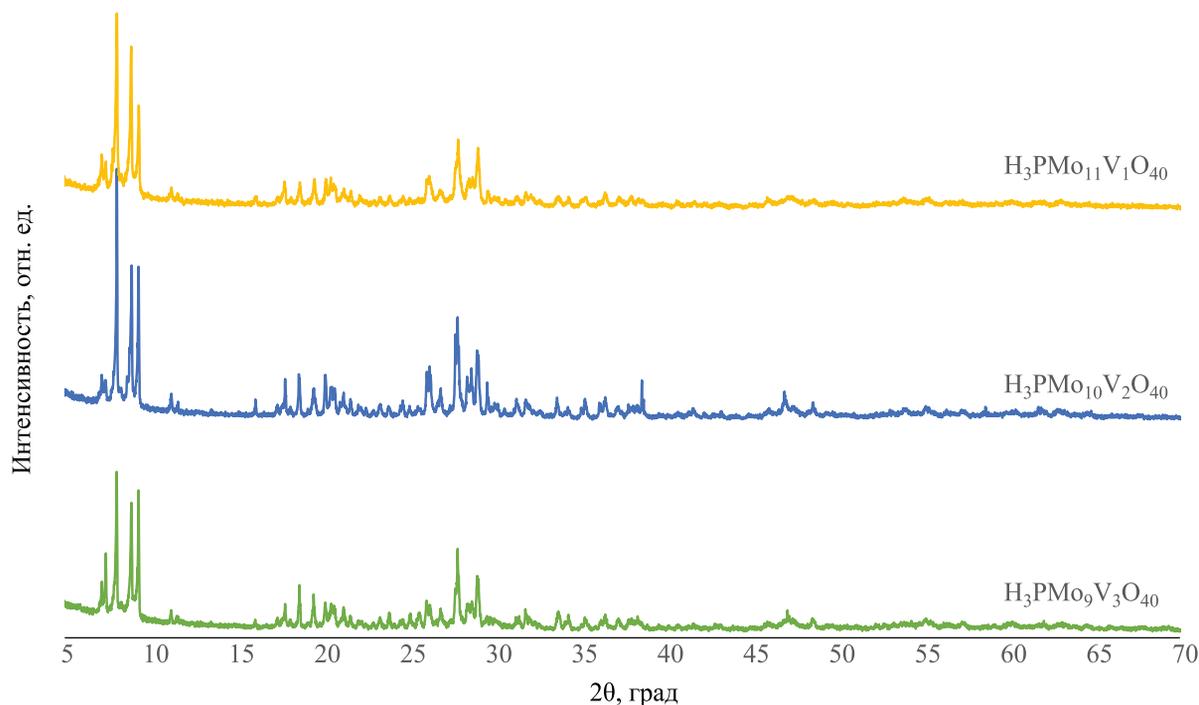


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных ГПК.

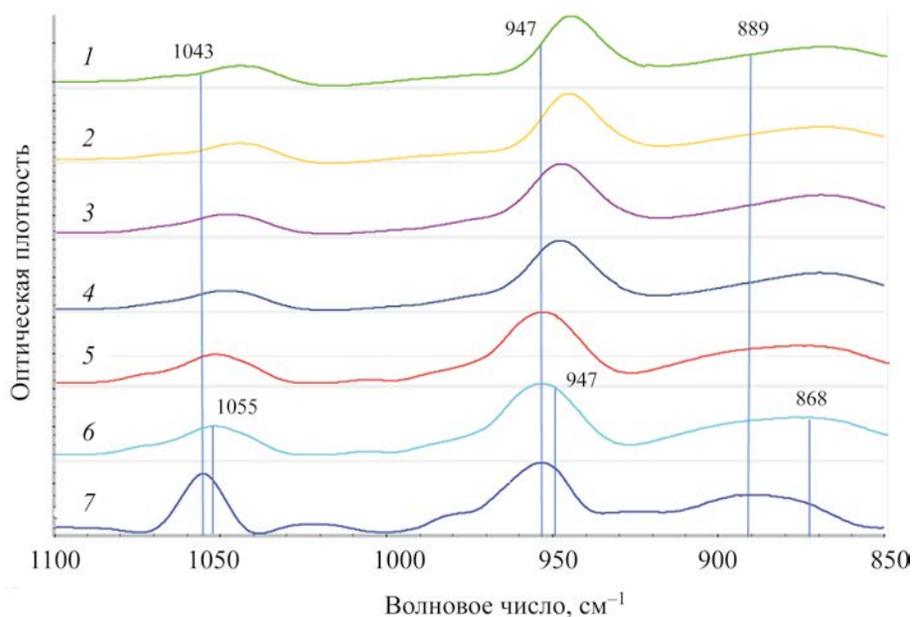


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных ГПК: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x = 1-6$); 7 – $H_3PMo_{12}O_{40}$.

куле $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ смещалась в сторону меньших значений волнового числа, что согласуется с литературными данными [20].

Состав и текстурные характеристики синтезированных катализаторов в оксидной форме приве-

дены в табл. 1, а изотермы адсорбции–десорбции и распределения пор по размерам представлены на рис. 3 и 4.

Пропитка носителя раствором ГПК приводит к снижению удельной площади поверхности (с

Таблица 1. Характеристика носителя и серии катализаторов в оксидной форме

Катализатор (образец)	Содержание, мас. %		Текстурные характеристики		
	MoO ₃	V ₂ O ₅	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{макс} [*] , нм
Al ₂ O ₃	–	–	309	0.83	7.3/13.0
PМо ₁₂	13.0	–	249	0.64	6.3/11.4
PV ₁ Мо ₁₁	13.2	0.9	252	0.62	6.0/11.7
PV ₂ Мо ₁₀	14.8	2.1	234	0.62	5.2/11.7
PV ₃ Мо ₉	13.4	2.8	267	0.66	6.0/11.6
PV ₄ Мо ₈	10.6	3.6	270	0.70	6.5/11.7
PV ₅ Мо ₇	8.8	4.4	277	0.71	5.2/11.6
PV ₆ Мо ₆	8.5	7.8	267	0.68	5.2/11.6
PV ₁₂	–	21.6	255	0.60	5.6/12.3

* – максимум значений на кривой распределения пор по размеру (рис. 4).

309 до 249–277 м²/г) и объема пор (с 0.83 до 0.60–0.71 см³/г); при этом, характер распределения пор по размерам сохраняется (рис. 4). Кривые адсорбции-десорбции азота для носителя и образцов катализаторов имеют характерный вид изотерм IV типа, характерный для мезопористых материалов (рис. 3).

Количество V в составе катализатора влияет на характер кривых ТПВ оксидных образцов катали-

заторов (рис. 5). Восстановление всех исследуемых образцов в оксидной форме начинается при температуре 400–420°С, интенсивность пика температуры восстановления катализаторов увеличивается в ряду PМо₁₂–PV₆Мо₆–PV₁₂ в пределах температурного интервала 490–550°С. Кроме того, с увеличением количества V, нанесенного на катализатор, увеличивается количество водорода, поглощенного в восстановительных условиях.

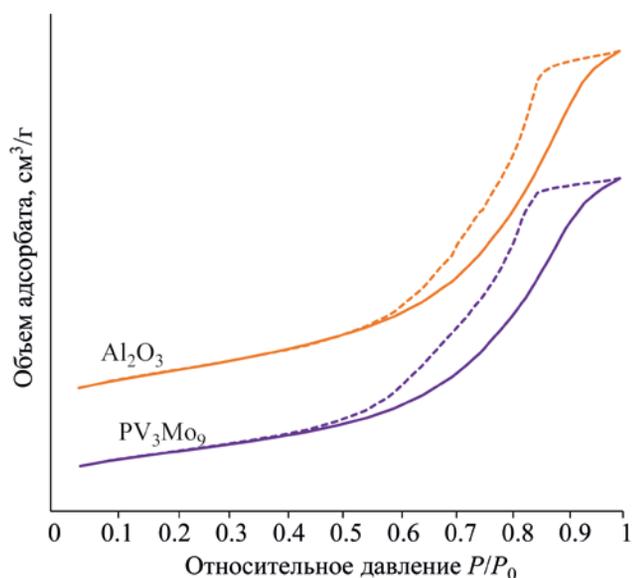


Рис. 3. Кривые адсорбции-десорбции азота при 77 К для носителя и катализаторов.

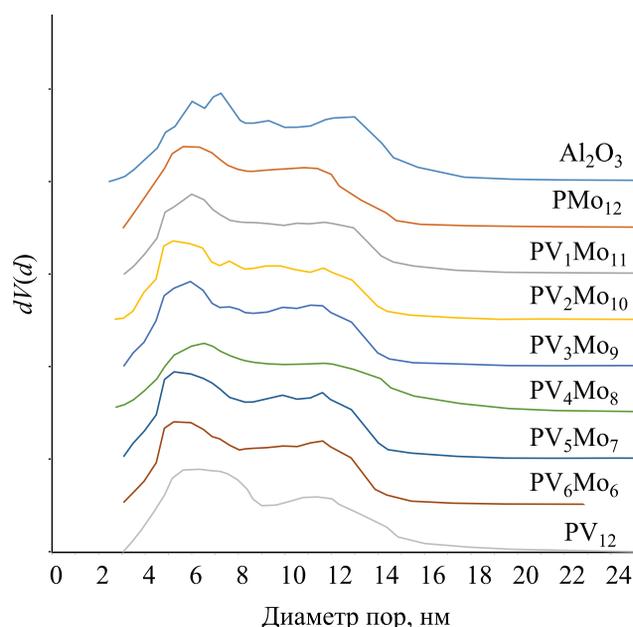


Рис. 4. Кривые распределения пор по размеру для носителя и катализаторов.

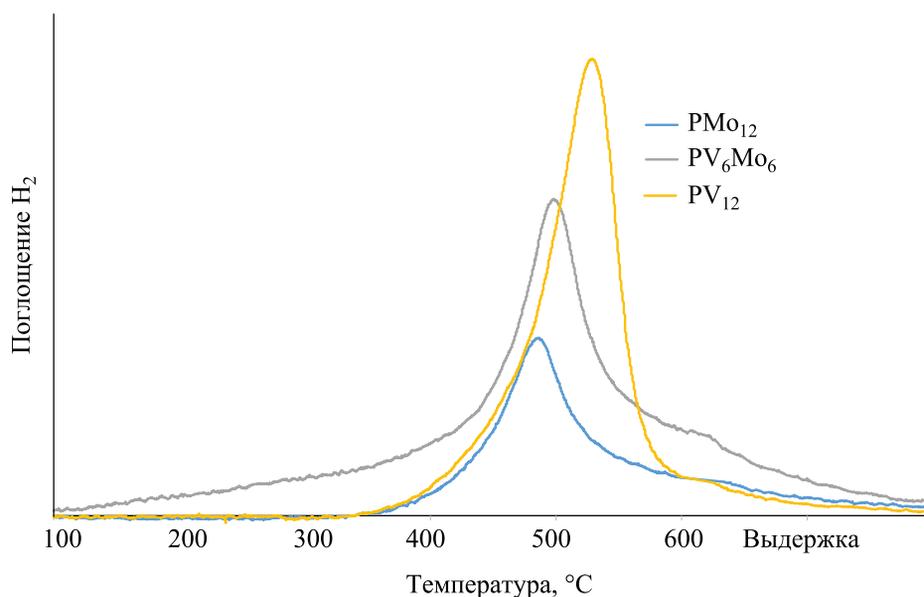


Рис. 5. Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в оксидной форме.

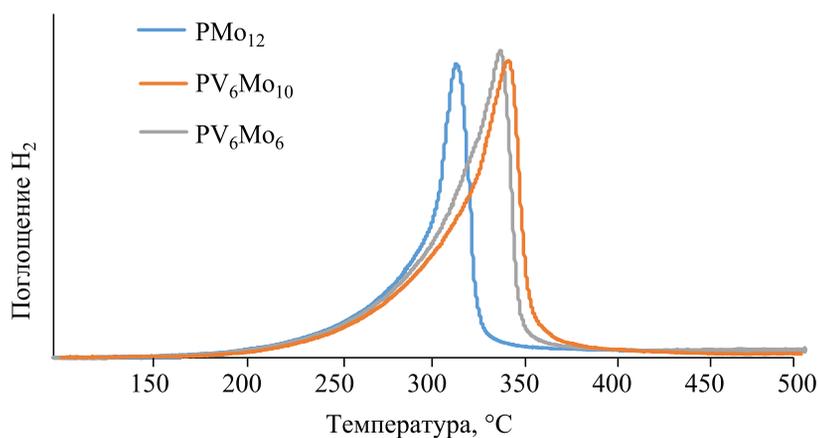


Рис. 6. Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в сульфидной форме.

Введение V в составе катализатора значительно влияет на характер кривых ТПВ (рис. 6) сульфидных катализаторов. Восстановление сульфидов всех исследуемых образцов начинается при температуре 200–220°C. Добавка ванадия сдвигает пик температуры восстановления катализаторов в ряду $\text{PMo}_{12}\text{--V}_2\text{Mo}_{10}\text{--PV}_6\text{Mo}_6$ в пределах температурного интервала 320–350°C в сторону больших значений температуры, причем количество V в катализаторе незначительно влияет на окончательную температуру. При добавлении V в состав катализаторов увеличивается также и площадь пика вос-

становления, что, вероятно, говорит об увеличении количества активных центров на основе сульфидов металлов.

Диапазон значений конверсий дибензотиофена и нафталина в условиях эксперимента представлен в табл. 2. Для серии образцов катализаторов конверсия ДБТ при температуре 320°C находится в интервале 5.6–43.5 %, при температуре 340°C в интервале 16.4–63.0 %, при температуре 360°C – от 25.4 до 69.6 %. Конверсия нафталина при температуре 320°C составляет 7.5–54.8 %, при температуре 340°C находится в интервале 24.7–65.8 %, при тем-

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний

Объемная скорость подачи сырья, ОСПС	Катализаторы							
	PV ₀ Mo ₁₂	PV ₁ Mo ₁₁	PV ₂ Mo ₁₀	PV ₃ Mo ₉	PV ₄ Mo ₈	PV ₅ Mo ₇	PV ₆ Mo ₆	PV ₁₂
Конверсия ДБТ 320°C, %								
4.5 ч ⁻¹	23.2	36.1	40.9	43.5	37.9	38.3	30.3	–
9 ч ⁻¹	10.8	19.6	23.4	23.9	19.0	17.6	18.4	5.6
Конверсия ДБТ 340°C, %								
4.5 ч ⁻¹	43.9	57.3	60.1	60.1	46.4	53.8	63.0	35.4
9 ч ⁻¹	25.5	36.4	37.7	40.7	25.5	35.5	33.6	16.4
Конверсия ДБТ 360°C, %								
4.5 ч ⁻¹	59.1	–	69.6	64.0	57.0	57.5	69.4	60.0
9 ч ⁻¹	39.3	51.7	48.7	46.0	39.2	40.3	47.9	36.8
13.5 ч ⁻¹	25.4	–	35.7	35.4	27.2	30.5	32.6	–
Конверсия нафталина 320°C, %								
4.5 ч ⁻¹	40.4	52.3	54.6	54.8	49.4	50.3	43.0	–
9 ч ⁻¹	24.5	34.8	38.9	38.2	27.8	26.8	41.0	7.5
Конверсия нафталина 340°C, %								
4.5 ч ⁻¹	58.3	65.5	64.9	64.7	56.1	61.1	65.8	42.7
9 ч ⁻¹	39.4	50.2	50.7	50.9	37.2	45.9	43.0	24.7
Конверсия нафталина 360°C, %								
4.5 ч ⁻¹	64.4	–	66.8	62.0	58.3	60.5	66.5	50.8
9 ч ⁻¹	49.5	59.2	56.2	51.2	45.3	47.8	53.3	36.6
13.5 ч ⁻¹	38.3	–	46.8	43.8	33.8	38.4	40.4	–

пературе 360°C – от 33.8 до 66.8 %. Катализатор сравнения PV₁₂ отличается низким уровнем конверсий реагентов.

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидронолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина представлено на рис. 7 и 8. С увеличением доли ванадия в составе прекурсора возрастают константы скоростей обеих реакций. Для реакции гидронолиза ДБТ при температуре 320°C константа скорости реакции увеличивается в интервале 6.7–17.3 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹, при температуре 340°C увеличение происходит в интервале 15.0–37.1, при температуре 360°C – от 23.2 до 49.0. Для реакции гидрирования нафталина при температуре 320°C константа скорости реакции увеличивается в интервале 70.9–127.0 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹, при темпе-

ратуре 340°C увеличение происходит в интервале 126.7–216.0, при температуре 360°C – от 173.6 до 299.1. Следует отметить, что с увеличением температуры характер увеличения значений констант скоростей реакций становится более выраженным. Катализатор сравнения PV₁₂ показал низкую каталитическую активность.

Изменения E_A для Мо-содержащих катализаторов происходят в узком диапазоне значений (54.7–97.5 кДж/моль для реакции ГДС ДБТ, 44.7–77.6 кДж/моль для реакции ГИД нафталина) (рис. 9). С увеличением содержания V в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС и ГИД снижаются. Вероятно, активные центры на модифицированных образцах катализаторов более энергетически выгодны для протекания модельных

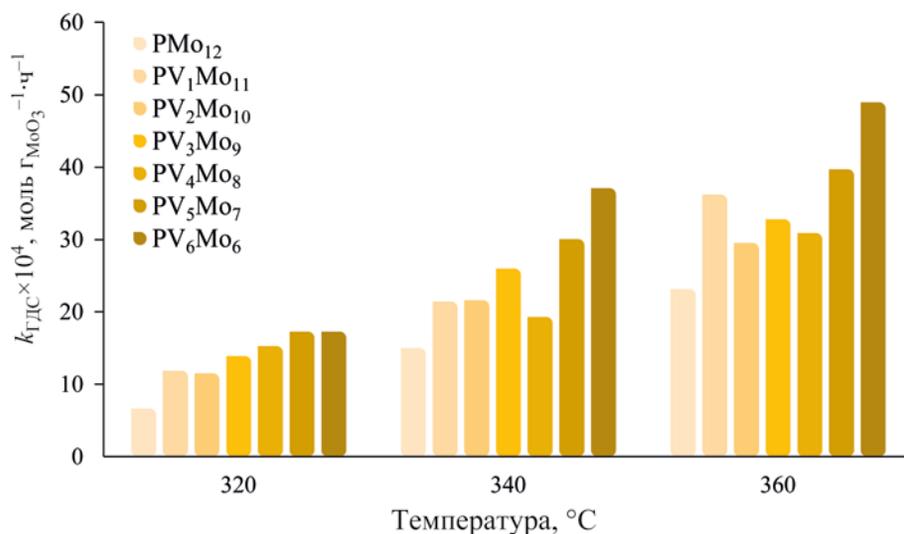


Рис. 7. Константа скорости реакции гидродесульфуризации дибензотиофена при $T = 320, 340, 360$ °C, нормированная на массу MoO_3 .

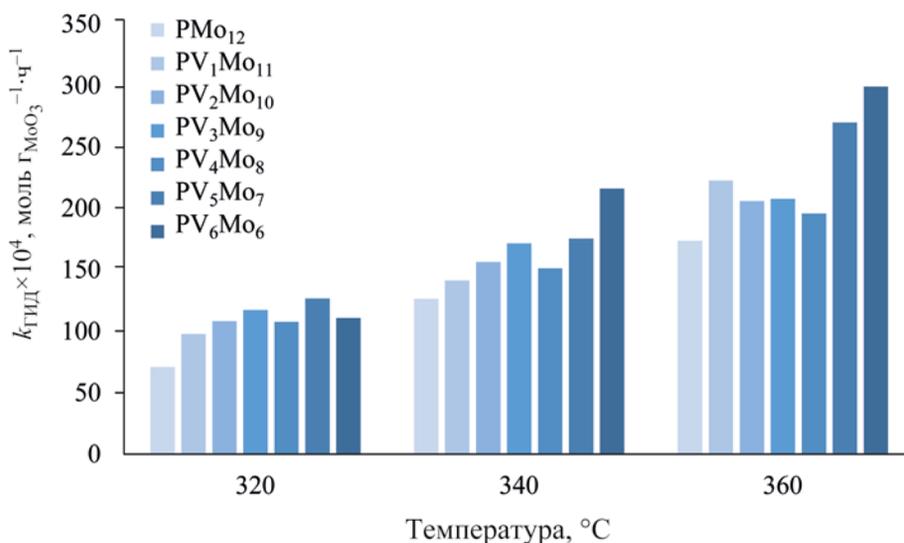


Рис. 8. Константа скорости реакции гидрирования нафталина при $T = 320, 340, 360$ °C, нормированная на массу MoO_3 .

реакций. Наименьшими значениями E_A в реакции ГДС ДБТ обладают катализаторы, имеющие от 3 до 5 атомов V, в реакции ГИД нафталина – имеющие от 2 до 4 атомов V. Образец катализатора на основе V (не содержащий MoO_3) показал значительно большее значение E_a , что, возможно, связано с различием в механизмах протекания реакций.

Введение ванадия в состав катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС

ДБТ (табл. 3). При возрастании доли V в катализаторе увеличивается относительная скорость протекания реакции по маршруту прямого удаления атома серы, значение показателя $Sel_{ГИД/ГДС}$ снижается с 2.66 для PMo_{12} до 1.16 для PV_6Mo_6 катализатора при температуре 320 °C, с 2.35 до 1.31 при температуре 340 °C, с 1.59 до 0.83 при температуре 360 °C. Изменение селективности маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соот-

Таблица 3. Зависимость селективности протекания реакции гидродесульфуризации дибензотиофена по маршруту предварительного гидрирования (формула (2)) от содержания V

Катализатор	$Sel_{ГИД/ГДС}$		
	320°C	340°C	360°C
PMo_{12}	2.66	2.35	1.59
PV_1Mo_{11}	2.27	1.84	–
PV_2Mo_{10}	2.47	1.89	1.38
PV_3Mo_9	1.73	1.99	0.88
PV_4Mo_8	1.43	1.12	0.77
PV_5Mo_7	1.53	1.25	0.84
PV_6Mo_6	1.16	1.31	0.83
PV_{12}	–	0.84	0.57

ношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в их состав V. Следует отметить, что катализатор на основе V обладает низкой селективностью по сравнению с MoV-аналогами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование показало эффективность введения V в состав молибденового катализатора из синтезированного ГПС. Полученные катализаторы проявили повышенную гидрирующую и гидродесульфурирующую активность по сравнению с исходным молибденовым катализатором, а

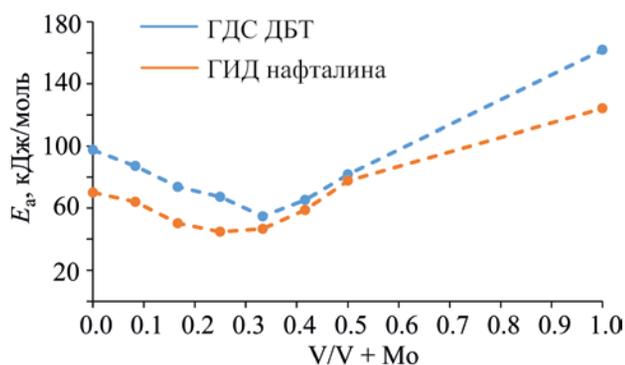


Рис. 9. Зависимость энергии активации реакций гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина от количества ванадия, содержащегося в катализаторах.

также отличались более низкой селективностью в реакциях гидрирования и десульфуризации.

В целом, данное направление исследования является перспективным для изучения модифицированных каталитических систем. Полученные данные могут быть использованы при создании новых высокоактивных катализаторов для существующих технологий гидрооблагораживания нефтяных фракций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тимошкина Виктория Владимировна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1373-2476>

Юдинцев Сергей Вячеславович, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2736-5785>

Френкель Елизавета Дмитриевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7524-1544>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de León J.N.D., Kumar C.R., Antúnez-García J., Fuentes-Moyado S.* Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel: A short review // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 1. P. 1–26. <https://doi.org/10.3390/catal9010087>
2. *Weng X., Cao L., Zhang G., Chen F., Zhao L., Zhang Y., Gao J., Xu C.* Ultradeep hydrodesulfurization of diesel: mechanisms, catalyst design strategies, and challenges // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 49. P. 21261–21274. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04049>
3. *Misono M.* Catalysis of heteropoly compounds (polyoxometalates) // *Studies in surface science and catalysis*. 2013. V. 176. P. 97–155. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00004-1>
4. *Pope M.T.* Polyoxo anions: synthesis and structure. *Comprehensive coordination chemistry II*. Elsevier Ltd., 2004. P. 644–650.
5. *North J., Poole O., Alotaibi A., Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Alsalme A., Siddiqui M.R.H., Kozhevnikov I.V.* Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates // *Appl. Catal. A: Gen. Elsevier B.V.* 2015. V. 508. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.001>

6. *Tanimu A., Alhooshani K.* Advanced hydrodesulfurization catalysts: a review of design and synthesis: review-article // *Energy and Fuels. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 33. № 4. P. 2810–2838. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>
7. *Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L.* Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation // *Catalysis today.* 1998. V.45. № 1–4. P. 277–283. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00230-2)
8. *Lizama L., Klimova T.* Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 // *Appl. Catal. B Environ.* 2008. V. 82 № 3–4. P. 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.018>
9. *Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* Catalytic chemistry of heteropoly compounds // *Adv. Catal.* 1996. V. 41. P.113–252. doi:10.1016/S0360-0564(08)60041-3
10. *Berhault G.* Metal sulfides: novel synthesis methods and recent developments // *New Materials for Catalytic Applications.* 2016. V. 10. P. 313–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7.00010-X>
11. *Afanasiev P., Bezverkhyy I.* Ternary transition metals sulfides in hydrotreating catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. V. 322. P. 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.015>
12. *Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E.* New Mo–V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues // *Appl. Catal. B: Environ.* Elsevier B.V. 2010. V. 98 № 1–2. P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.04.024>
13. *Betancourt P., Marrero S., Pinto-Castilla S.* VNiMo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 114. P. 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.013>
14. *Betancourt P., Rives A., Scott C.E., Hubaut R.* Hydrotreating on mixed vanadium – nickel sulphides. A study of the synergetic effect // *Catal. Today.* 2000. V. 57. P. 201–207.
15. *Janssens J.P., van Langeveld A.D., Moulijn J.A.* Characterisation of alumina-and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reactions // *Applied Catalysis A: General.* 1999. V. 179. № 1–2. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00319-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00319-6)
16. *Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Y.A., Gogin L.L.* Mo–V-Phosphoric heteropoly acids and their salts: aqueous solution preparation – challenges and perspectives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 22. P. 3618–3631. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500359>
17. *Sun M., Adjaye J., Nelson A.E.* Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2004. V. 263. № 2. P. 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.011>
18. *Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Еремينا Ю.В., Тимошкина В.В., Пимерзин А.А., Веревкин С.П.* NiMoW/P–Al₂O₃ катализаторы гидроочистки: влияние соотношения Mo/W на гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. №. 8. С. 1184–1191. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080153> [*Solmanov P.S., Maksimov N.M., Tomina N.N., Eremina Y.V., Timoshkina V.V., Pimerzin A.A., Verevkin S.P.* NiMoW/P–Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts: Influence of the Mo/W ratio on the hydrodesulfurization and hydrogenation activity // *Rus. J. of App. Chemistry.* 2018. V. 91. № 8. P. 1363–1369. <https://doi.org/10.1134/S096554411902018X>].
19. *Barats-Damatov D., Shimon L.J.W., Feldman Y., Bendikov T., Neumann R.* Solid-state crystal-to-crystal phase transitions and reversible structure-temperature behavior of phosphovanadomolybdic acid, H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 2. P. 628–634. <https://doi.org/10.1021/ic502541b>
20. *Park D.R., Kim H., Jung J.C., Lee S.H., Song I.K.* Reduction potentials of H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO₄₀ and H_{6+x}P₂Mo_{18-x}V_xO₆₂ heteropolyacid (HPA) catalysts and their catalytic activity for the vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 2. P. 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.06.025>

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА TiO₂–MNPs/СТ ДЛЯ АДсорбЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НАФТАЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. Adel A. El-Zahhar^{1,2,3}, Abubakr M. Idris^{1,3,*}

¹ Department of Chemistry, College of Science, King Khalid University, P.O. Box 9004, Abha, 61431 Saudi Arabia

² Nuclear Chemistry Department, Hot Laboratory Center, Atomic Energy Authority, P.O. Box 9621, Cairo, 11787 Egypt

³ Research Center for Advanced Materials Science (RCAMS), King Khalid University, P.O. Box 9004, Abha, 61431 Saudi Arabia

*E-mail: abubakridris@hotmail.com

Поступила в редакцию 17 октября 2021 г.

После доработки 17 ноября 2021 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

В статье описан синтез нанокompозита диоксида титана-магнетит/хитозана (TiO₂–MNPs/СТ), в процессе которого наночастицы TiO₂ осаждали на подготовленные подложки из наночастиц магнетита (MNPs) с последующей иммобилизацией на хитозане (СТ). Полученный нанокompозит исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракционной спектрометрии и инфракрасной Фурье-спектрометрии. Нанокompозит применяли для адсорбционного извлечения полициклического ароматического углеводорода нафталина из водных растворов. Были оптимизированы параметры, значительно влияющие на процесс адсорбции. Наибольшая эффективность извлечения (98%) с максимальной адсорбционной способностью (49.7 мг/г) была получена при pH 7, концентрации адсорбента 2 г/л и продолжительности контакта 24 ч. Результаты экспериментов были проанализированы с использованием моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича, которые выявили многослойную адсорбцию с максимальной адсорбционной способностью 60.48 мг/г. Кинетические исследования показали хорошее соответствие экспериментальным результатам, полученным с применением модели псевдо-второго порядка, учитывающей наличие химической адсорбции. Кроме того, отработанные частицы адсорбента регенерировали встряхиванием с этанолом в течение 60 мин и исследовали в повторных циклах адсорбции. Наблюдалось небольшое снижение адсорбционной способности после пятого цикла адсорбции-регенерации, что свидетельствует о хорошей устойчивости нанокompозита к регенерации.

Ключевые слова: нафталин, полициклический ароматический углеводород, нанокompозит, адсорбция, хитозан, оксид титана, магнетит

DOI: 10.31857/S0028242122050094, **EDN:** JDVKHH

В «Декларации тысячелетия Организации Объединенных Наций» сообщается, что доля пресной воды в общем количестве воды на Земле составляет менее 2% [1]. Кроме того, ускоряющийся рост промышленности, урбанизации и деловой активности стран, наряду с неконтролируемым выбросом загрязняющих веществ, может значительно снизить качество пресной воды. Загрязнение воды ограничивает ее запасы и снижает количество доступной пресной воды [1–3]. Наряду с другими наиболее опасными загрязнителями, полицикли-

ческие ароматические углеводороды (ПАУ) были обнаружены в различных объектах окружающей среды, в том числе в пресной воде, в количествах, превышающих предельно допустимые нормы, рекомендованные нормативными актами [4].

Высокая токсичность ПАУ, находящихся в окружающей среде, обусловлена их химической стабильностью и устойчивостью к биоразложению благодаря их гидрофобной и липофильной природе. Эти особенности придают им высокую устойчивость при контакте с окружающей средой [5].

ПАУ являются достаточно сильными мутагенами и канцерогенами и имеют сложную химическую структуру, состоящую из двух или более ароматических колец. Они образуются повсеместно в результате термического разложения органических веществ, связанных с различными видами хозяйственной деятельности, включая использование ископаемого топлива и сжигание отходов, а также сброс сточных вод нефтехимических заводов, нефтедобычу, коксохимическое производство, морской транспорт, строительство, производство электроэнергии [4].

Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) составило список из 16 приоритетных загрязнителей на основе ПАУ. Наиболее распространенным соединением в группе ПАУ является нафталин, который известен своей гидрофобностью, высокой летучестью, горючестью и химической стабильностью в водных средах [6]. Кроме того, имеющий низкую растворимость и биодоступность нафталин, является канцерогеном [7]. В некоторых исследованиях отмечено, что нафталин может вызывать гемолитическую анемию в результате разрушения эритроцитов в организме человека [8]. Также сообщалось о нарушении обонятельной и иммунной систем и нарушении ферментативной активности в организме из-за длительного воздействия нафталина [9].

Нафталин образуется как побочный продукт угольной, нефтяной и химической промышленности, а также в результате природных явлений, например, лесных пожаров [10]. В частности, в химической промышленности нафталин применяется как сырье для получения красителей, пестицидов, поверхностно-активных веществ, фталевого ангидрида [8]. Соответственно, нафталин фиксируется на различных объектах, подверженных влиянию выбросов таких производств [8]. Поэтому значительное внимание уделяется удалению/обезвреживанию нафталина из/в окружающей среды.

Для извлечения нафталина из сточных вод рекомендовано несколько подходов, таких как адсорбция, мембранное разделение, фиторемедиация, химическое окисление, коагуляция/флокуляция и электрохимическое разложение. Идеальным подходом считается адсорбция благодаря ее низкой стоимости, доступности широкого спектра адсорбентов как природного, так и синтетического происхожде-

ния, и возможность их повторного использования [9, 11].

Многообещающие характеристики, необходимые для извлечения органических загрязнителей, продемонстрировали композитные материалы благодаря их уникальным особенностям – селективной функциональной группе, гранулярным свойствам, высокой адсорбционной способности, пригодности к регенерации и возможности повторного использования [12]. Поэтому в настоящей работе было предложено синтезировать гибридный нанокompозитный материал из оксида титана (TiO_2) с магнитными наночастицами (MNPs) и хитозаном (CT) – TiO_2 -MNPs/CT. С целью исследования адсорбционных свойств были изучены структурная функциональность TiO_2 -MNPs/CT, морфология его поверхности, кристаллическое состояние и термическая стабильность нового материала. Эксперименты по адсорбции проводили методом порционного уравнивания. Результаты адсорбции аппроксимировали с использованием различных моделей изотерм адсорбции. Также были рассмотрены кинетика и термодинамика адсорбции. Кроме того, исследование продемонстрировало возможность регенерации нанокompозита после повторного использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Хлорид титана (TiCl_3), использованный для синтеза наночастиц TiO_2 , гидроксид натрия (NaOH) и уксусная кислота (CH_3COOH) были приобретены у компании Merck. Хитозан (молекулярная масса 400 000 Да) и альгинат натрия ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$) были получены от компании Sigma-Aldrich. Нафталин, гексагидрат хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гептагидрат сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) были приобретены у компании Sigma-Aldrich.

Синтез композита TiO_2 -MNPs. Наночастицы магнетита (MNPs) получали добавлением 200 мл раствора FeCl_3 в дистиллированной воде (3.9 г, 14 ммоль,) к $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.95 г, 7 ммоль) и нагреванием при температуре 70°C. По каплям добавляли раствор NaOH в дистиллированной воде (2.5 моль/л) до достижения pH 11. Осажденные наночастицы магнетита (MNPs) собирали, промывали и сушили. К суспензии MNPs (1 г в 50 мл

дистиллированной воды) добавляли раствор TiCl₃ в дистиллированной воде (15 мас. %), после чего доводили его pH до 4.5, используя раствор NaOH. Реакционную смесь нагревали в печи, в результате чего белые наночастицы TiO₂ осаждались внутри MNPs. После этого материал собирали магнитом, промывали деионизированной водой и сушили.

Приготовление нанокompозита TiO₂-MNPs/CT. Предлагаемый нанокompозит TiO₂-MNPs/CT готовили путем растворения 3 г хитозана в 100 мл 0.7 моль/л водного раствора уксусной кислоты. Затем добавляли 1 г TiO₂-MNPs с последующим добавлением 3 г альгината натрия при постоянном перемешивании в течение 24 ч. Реакционную смесь по каплям добавляли к 0.67 моль/л NaOH для образования шариков. Высушенные шарики композита измельчали, калибровали до размеров 0.5–2.0 мм и хранили для дальнейших экспериментов.

Характеристика приготовленного нанокompозита TiO₂-MNPs/CT. Для анализа структурно-функциональных групп полученного нанокompозита в диапазоне волновых чисел 500–4000 см⁻¹ использовали ИК-спектрометр с преобразованием Фурье (FTIR) модели Cary 630 производства компании Agilent. Морфологию поверхности частиц анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели JEOL 6340. Для анализа кристаллической структуры полученных материалов применяли рентгеновский дифракционный спектрометр (Shimadzu Lab-XRD-6000 с CuK_α-излучением).

Эксперименты по исследованию адсорбции. Для адсорбции нафталина нанокompозитом TiO₂-MNPs/CT при температуре 22±1°C применяли метод порционного уравнивания. Водный раствор нафталина заданной концентрации смешивали с приготовленным нанокompозитным адсорбентом в герметичных флаконах в шейкере с термостатом на водяной бане в течение соответствующего времени при частоте вращения 150 об/мин. Остаточные концентрации нафталина определяли при помощи спектрофлуориметрии (Sequoia-Turner Model 450) при возбуждении 360 нм и эмиссии 415 нм. Калибровка системы проводилась с использованием водного раствора с пятью значениями концентрации (5, 10, 25, 50 и 100 мг/л).

Степень извлечения (R , %) и адсорбированное количество (q , мг/г) нафталина рассчитывали по уравнениям (1) и (2):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{wt}, \quad (2)$$

где C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации нафталина, мг/л; V – объем раствора, л; wt – масса адсорбента, г.

Регенерация адсорбента. Была исследована возможность повторного использования нанокompозита TiO₂-MNPs/CT в процессах адсорбции нафталина путем регенерации отработанного адсорбента раствором этанола. Отработанный адсорбент погружали в абсолютный раствор этанола на 1 ч. Затем адсорбент промывали деионизированной водой, сушили и применяли в повторных циклах адсорбции/десорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика нанокompозитного адсорбента. На рис. 1а и 1б представлены микрофотографии поверхности вновь синтезированных нанокompозитных частиц TiO₂-MNPs/CT, полученные с использованием СЭМ. Поверхность композита имеет шероховатую морфологию, причем частицы TiO₂ и MNPs не агломерированы в полимерной структуре. Такое гомогенное распределение частиц отражает наличие физико-химического взаимодействия между полимером и композитом TiO₂-MNPs, что может быть причиной улучшения гранулярных и механических свойств. Наличие поверхностных пор обеспечивает улучшение адсорбционных свойств в результате включения композита TiO₂-MNPs в биосовместимый полимер. Кроме того, на СЭМ-изображениях видна неоднородная пористая слоистая структура с морщинистой поверхностью, на которой сосредоточено большое количество центров адсорбции, пригодных для захвата и адсорбции органических молекул [13].

На рис. 1в представлены рентгенограммы TiO₂, MNPs, TiO₂-MNPs, CT и нанокompозита TiO₂-

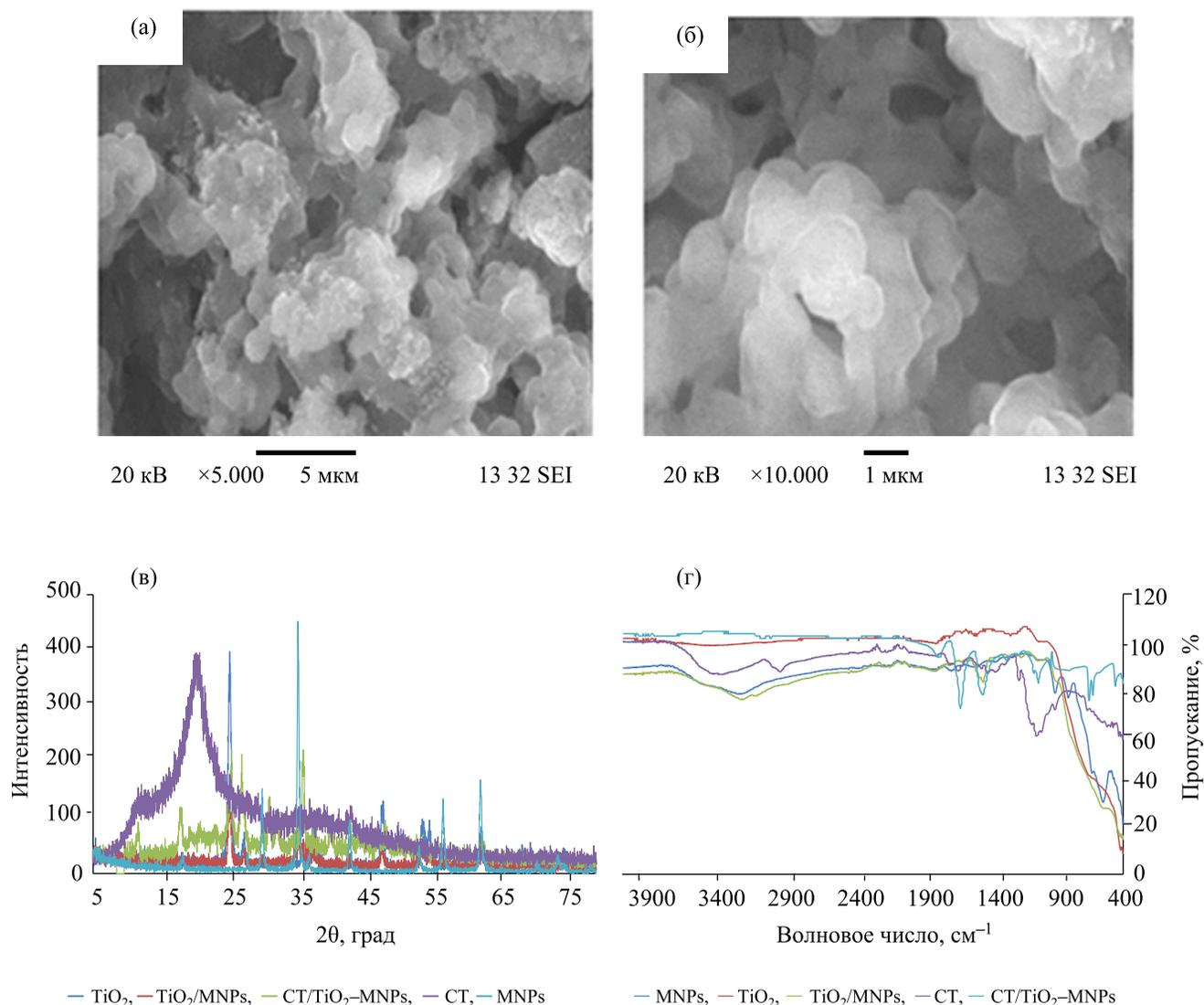


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии нанокompозита TiO₂-MNPs/CT (а – 5000-кратное увеличение, б – 10000-кратное увеличение); рентгенограммы TiO₂, MNPs, TiO₂-MNPs, CT и TiO₂-MNPs/CT (в); FTIR-спектры TiO₂, MNPs, TiO₂-MNPs, CT и TiO₂-MNPs/CT (г).

MNPs/CT. На рентгенограмме CT показаны характерные дифракционные пики при $2\theta = 12.02^\circ$, 15.41° и 20.5° , что соответствует гидратированной и безводной кристаллическим формам хитозана [14]. На рентгенограмме MNPs присутствуют характерные дифракционные пики при $2\theta = 30.4^\circ$, 35.5° , 53.5° , 57.0° и 63.0° , соответствующие планам отражения (220), (311), (422), (511) и (440). Это свидетельствует о кубической кристаллической структуре MNPs со средним размером частиц 30.11 нм, рассчитанным по уравнению Шеррера [15].

На рентгенограмме TiO₂ показаны характерные пики при $2\theta = 25.3^\circ$, 27.12° , 37.6° , 47.7° и 54.2° , средний размер частиц составляет 23.4 нм. Примечательно, что на рентгенограмме композита TiO₂-MNPs/CT выявлены характерные пики как для TiO₂, так и для MNPs, с небольшим отклонением положения пиков, меньшей интенсивностью и большей шириной пика. Эти результаты отражают разницу в межатомном расстоянии (в ангстремах) и свидетельствуют об образовании внедренного композита [16], что объясняется образованием свя-

зей между аминогруппами и (или) гидроксильными группами в СТ и гидроксильными группами в MNPs. Способность к взаимодействию между СТ, TiO₂ и MNPs может привести к образованию упорядоченного многоуровневого композита [16].

На рис. 1г представлены FTIR-спектры структурных функциональных групп в TiO₂, MNPs, TiO₂-MNPs, СТ и TiO₂-MNPs/CT. Так при 3340 см⁻¹ появился характерный пик СТ, который соответствует валентному колебанию связи O–H, а также пик при 2870 см⁻¹, соответствующий валентному колебанию связи C–H алифатического углеводорода, и пик при 1380 см⁻¹, который относится к симметричной деформации CH₃ [17]. Кроме того, пик при 1640 см⁻¹ был отнесен к амидным группам, тогда как пик при 1250 см⁻¹ обусловлен аминогруппами в СТ. На спектре TiO₂ присутствует пик при 3400 см⁻¹, относящийся к группам –OH, пик при 1740 см⁻¹, относящийся к связи Ti–OH, и пик при 490 см⁻¹, обусловленный валентным колебанием связи Ti–O, которое также наблюдается в композите. Кроме того, на FTIR-спектре MNPs виден характерный пик при 550 см⁻¹, который перекрывается пиком при 580 см⁻¹, соответствующим нанокompозиту TiO₂-MNPs/CT, что свидетельствует о наличии в композите связанных MNPs.

Оптимизация условий, регулирующих извлечение нафталина, с использованием нанокompозита TiO₂-MNPs/CT. Были оптимизированы следующие условия: водородный показатель pH, концентрация адсорбата и продолжительность контакта между раствором адсорбата и композитным адсорбентом. Для оптимизации pH исследовали диапазон от 2 до 9 при фиксированных параметрах: концентрация адсорбента – 2 г/л, продолжительность контакта – 24 ч и концентрация нафталина – 20 мг/л. На рис. 2а показано значительное увеличение степени извлечения (%) и адсорбированного количества нафталина в диапазоне pH от 2 до 7 с последующим небольшим снижением этих параметров в диапазоне pH от 7 до 8. Этот эффект можно объяснить влиянием pH как на характеристики поверхностных групп адсорбента, так и на частицы адсорбата. В кислых средах поверхностные группы адсорбента могут быть атакованы ионами водорода, что препятствует образованию водородных связей между адсорбентом и адсорбатом. Также сообщалось, что при низком pH увеличивается элек-

тростатическое взаимодействие между поверхностью адсорбента и частицами адсорбата, которые могут активно связываться [14]. Более того, между нафталином и поверхностными группами композитной смолы могут возникать вандерваальсовы и π-π-взаимодействия, которые усиливаются при низком pH. В результате было установлено, что оптимальный pH для процесса адсорбции находится на уровне 7.

Влияние дозы адсорбента изучали в диапазоне 0.05–2.00 г/л при pH 7, продолжительности контакта 24 ч и концентрации нафталина 20 мг/л. Как показано на рис. 2б, степень извлечения нафталина возрастала с увеличением количества адсорбента, это может быть связано с тем, что более высокое его содержание увеличивает количество активных центров. Соответственно, за оптимальную была принята концентрация адсорбента 2 г/л.

Продолжительность контакта оптимизировали в диапазоне 0–20 ч при фиксированных параметрах: pH – 7, концентрация адсорбента – 2 г/л и концентрации нафталина – 20 мг/л. На рис. 2в можно видеть быстрое увеличение степени извлечения и адсорбированного количества нафталина со временем и регистрацией равновесного состояния через 24 ч. Кроме того, на рис. 2г показано влияние концентрации нафталина (10–100 мг/л) на эффективность адсорбции при pH 7, концентрации адсорбента 2 г/л и продолжительности контакта 24 ч. Результат показывает первоначальный быстрый рост количества адсорбированного нафталина с увеличением концентрации, за которым следует замедление. Это объясняется присутствием движущей силы, влияющей на массоперенос на границе раздела раствор–адсорбент [18].

Изотермические исследования. К полученным экспериментальным результатам были применены различные модели изотерм адсорбции для объяснения их механизма. Модель изотермы Ленгмюра оценивалась по уравнению (3) [19]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}, \quad (3)$$

где C_e – равновесная концентрация нафталина, мг/л; q_e – адсорбированное количество в равновесном состоянии, мг/г; q_m – максимальное адсорбиро-

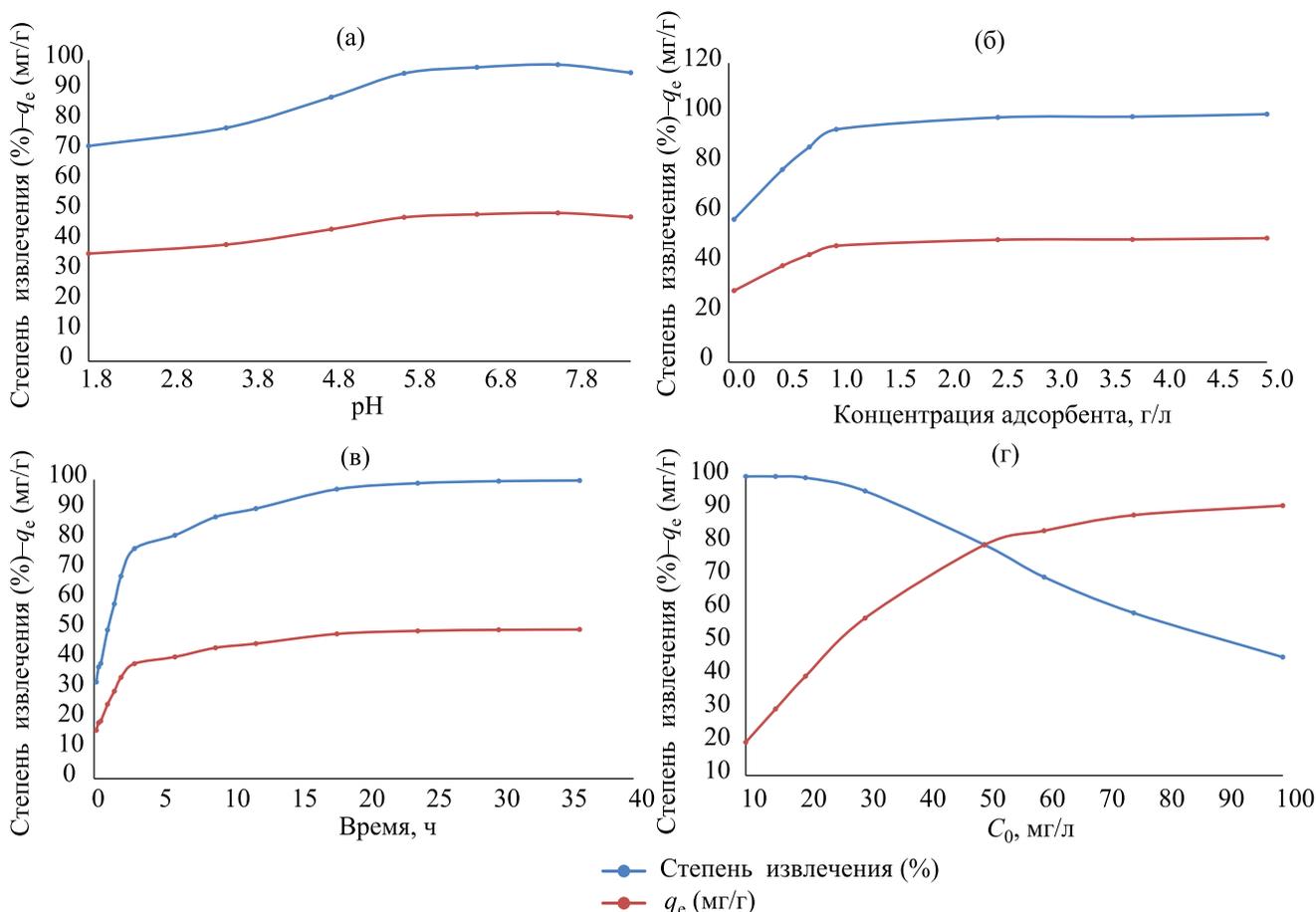


Рис. 2. Адсорбция нафталина с использованием TiO₂-MNPs/CT при различных значениях: а – pH; б – дозы адсорбента; в – продолжительности контакта; г – начальной концентрации нафталина.

ванное количество, мг/г; K_L – константа изотермы Ленгмюра, связанная с энергией адсорбции, л/мг.

Дальнейшее понимание природы адсорбции может быть получено из анализа константы K_L с использованием уравнения (4) [19]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \quad (4)$$

где R_L – производная величина, отражающая характер адсорбции; C_0 – начальная концентрация нафталина, $C_0 = 20$ мг/л. Примечательно, что $R_L > 1$ характеризует неблагоприятную адсорбцию, $R_L = 1$ – линейную адсорбцию, $0 < R_L < 1$ – благоприятную адсорбцию, а $R_L = 0$ – необратимую адсорбцию.

Модель изотермы адсорбции Фрейндлиха, описывающая адсорбцию на неоднородных поверхностях, оценивалась по уравнению (5):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (5)$$

где K_f – константа Фрейндлиха, характеризующая адсорбционную способность, а значение n связано с интенсивностью адсорбции.

Модель изотермы адсорбции Дубинина–Радускевича (Д–Р), описывающая процесс адсорбции на неоднородных поверхностях с гауссовым распределением энергии [20], оценивалась с помощью уравнений (6)–(8):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2, \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right), \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}, \quad (8)$$

Таблица 1. Параметры моделей изотерм адсорбции нафталина на нанокompозите TiO₂-MNPs/CT

Модель Ленгмюра	Модель Фрейндлиха	Модель Дубинина-Радушкевича (Д-Р)
$q_m = 110.29$ мг/г	$1/n = 0.1617$	$\beta = 0.0029$ моль ² /кДж ²
$K_L = 1.292$ л/г	$K_f = 60.46$ мг/г	$q_m = 101.49$ мг/г
$R^2 = 0.998$	$R^2 = 0.985$	$R^2 = 0.968$
$R_L = 0.036$ г/мг	S.D. = 0.077	$E = 13.13$ кДж/моль
S.D. = 0.008		S.D. = 0.074

Примечание: S.D. – стандартное отклонение.

где β – константа изотермы Д-Р; ϵ – потенциал Поланьи; R – газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль·К; T – абсолютная температура; E – средняя энергия адсорбции.

Модель изотермы Д-Р может применяться при промежуточных концентрациях адсорбата, что обосновывает поровый механизм адсорбции. Она описывает участие сил Ван-дер-Ваальса в многослойной адсорбции и объясняет процессы физической адсорбции на микропористых поверхностях [21].

Графики моделей изотерм адсорбции нафталина на композите TiO₂-MNPs/CT представлены на рис. 3.

Расчетные параметры моделей изотерм представлены в табл. 1. Коэффициент корреляции модели Ленгмюра равен 0.998, что свидетельствует о хорошем совпадении экспериментальных результатов с данными моделирования, в то время как расчетная адсорбционная способность оказалась значительно выше экспериментальной. Было обнаружено, что $R_L = 0.036$, это указывает на благоприятную адсорбцию.

Коэффициент корреляции модели Фрейндлиха $R^2 = 0.984$ отражает плохое совпадение экспериментальных результатов с данными моделирования. Было обнаружено, что $K_f = 60.46$ мг/г, что сравнимо с экспериментальным значением и отражает более точное совпадение экспериментальных результатов с данными моделирования. Значение $1/n = 0.1617$ менее единицы, что указывает на благоприятный процесс адсорбции. Рассчитанные параметры моделей изотерм свидетельствуют о том, что в процессе адсорбции участвуют как монослойная химическая адсорбция, так и физическая.

Как показано в табл. 1, параметры модели Д-Р соответствуют коэффициенту корреляции 0.968,

при этом расчетная энергия адсорбции E оказалась равной 13.13 кДж/моль, т. е. находится в пределах диапазона химической адсорбции (8–16 кДж/моль). Следовательно, можно предположить участие химической адсорбции в процессе извлечения нафталина [22, 23].

Кинетика адсорбции. Для исследования механизма адсорбции к полученным экспериментальным результатам были применены различные кинетические модели. Модель псевдопервого порядка выражается уравнением (9):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (9)$$

где q_e и q_t – количество адсорбированного нафталина в равновесном состоянии и в момент времени t соответственно на композите TiO₂-MNPs/CT, мг/г; k_1 – константа скорости адсорбции, мин⁻¹.

Модель псевдовторого порядка выражается уравнением (10):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (10)$$

где q_e и q_t – количество адсорбированного нафталина в равновесном состоянии и в момент времени t , мг/г; k_2 – константа скорости реакции, г/мг·ч.

Начальную скорость адсорбции h (мг/г·ч) оценивали по уравнению (11) [19]:

$$h = k_2 x q_e^2. \quad (11)$$

Диффузия молекул адсорбата между раствором и твердой поверхностью может влиять на процесс адсорбции, а также на диффузию внутри частиц/

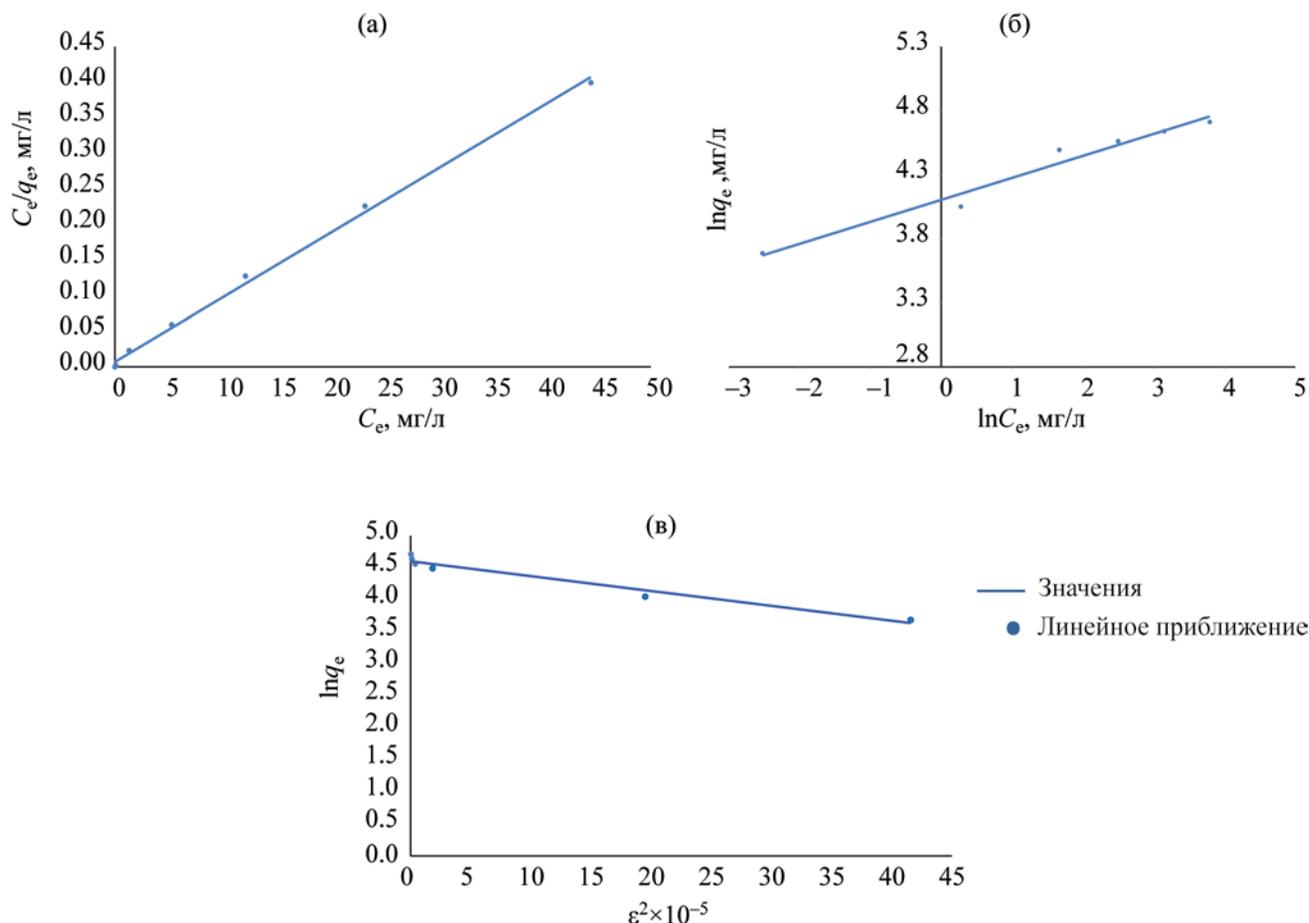


Рис. 3. Изотермы адсорбции нафталина на TiO₂-MNPs/CT: а – модель Ленгмюра; б – модель Фрейндлиха; в – модель Дубинина–Радушкевича.

пор. Для объяснения эффекта поровой и поверхностной диффузии применялась кинетическая модель Вебера–Морриса (диффузия внутри частиц) [24], которую описывает уравнение (12):

$$q_t = k_i t^{0.5} + C_i, \quad (12)$$

где k_i – константа скорости диффузии (мг/г·мин); C_i – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, мг/г.

Графики кинетических моделей адсорбции представлены на рис. 4а–в.

Кинетические параметры рассчитывали по графикам, представленным на рис. 4. Результаты приведены в табл. 2. Значение коэффициента кор-

Таблица 2. Параметры кинетических моделей адсорбции нафталина на нанокompозите TiO₂-MNPs/CT

Модель псевдопервого порядка	Модель псевдовторого порядка	Модель Вебера–Морриса
$q_e = 26.570$ мг/г	$q_e = 51.280$ мг/г	$k_1 = 17.760$ г/мг·мин
$k_1 = 0.152$ л/мин	$k_2 = 0.0193$ г/мг·мин	$R_1^2 = 0.998$
$R^2 = 0.994$	$R^2 = 0.999$	$k_2 = 2.640$ г/мг·мин
S.D. = 0.208	S.D. = 0.007	$R_2^2 = 0.981$

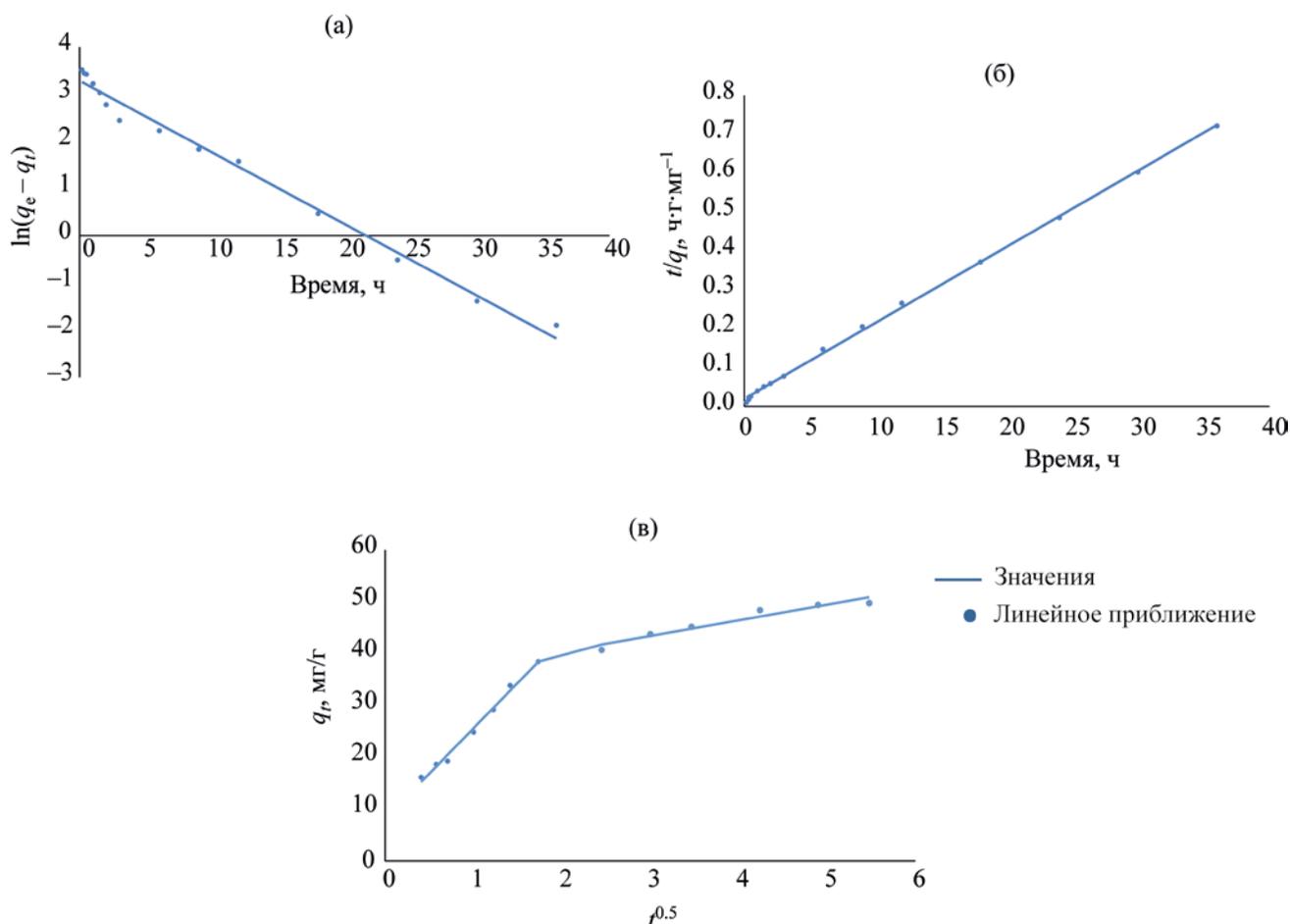


Рис. 4. Кинетические модели адсорбции нафталина нанокomпозитом TiO₂-MNPs/CT: а – модель псевдопервого порядка; б – модель псевдovторого порядка; в – модель внутричастичной диффузии.

реляции $R^2 = 0.999$ и расчетная адсорбционная способность 51.28 мг/г соответствуют расчетным данным модели псевдovторого порядка и показывают, что в механизме адсорбции нафталина на нанокomпозите TiO₂-MNPs/CT помимо физической адсорбции участвует химическая адсорбция в виде π - π или водородных связей [25].

График модели диффузии внутри частиц (рис. 3в) согласуется с предположением о значительном участии в этом процессе химической адсорбции, так как значение C на первой стадии было низким, более высокое значение этого параметра на второй стадии свидетельствует об усилении участия поверхностной адсорбции, что связано с влиянием пограничного слоя. Более высокое значение k_1 по сравнению с k_2 свидетельствует о

большем вкладе хемосорбции в процесс на первой стадии. Линейность графика указывает на участие двух диффузионных стадий реакции в управлении процессом. Молекулы адсорбата сначала адсорбируются на поверхности твердого тела, а затем диффундируют в поры поверхности [26]. Наблюдаемые результаты могут быть связаны с улучшением поверхностных свойств в результате включения TiO₂ и MNPs в полимерный композит, а также с увеличением числа активных центров, что указывает на наличие в процессе нескольких типов адсорбции [27]. На основании изотермических и кинетических результатов исследований показано, что адсорбция нафталина на нанокomпозите TiO₂-MNPs/CT может включать гетерогенную многослойную адсорбцию с заполнением пор, внутричастичную диффузию и хемосорбцию.

Таблица 3. Термодинамика адсорбции нафталина на нанокompозите TiO₂-MNPс/СТ

T , К	k , л/г	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·К
298	3.00	-2.270	10.221	41.919
308	2.70	-2.699		
318	3.30	-3.108		
323	3.57	-3.318		

Термодинамика адсорбции. Было исследовано влияние температуры на извлечение нафталина из водных растворов с использованием нанокompозита TiO₂-MNPс/СТ. Результаты (рис. 5а) свидетельствуют о положительном влиянии температуры на адсорбцию, т. е. процесс является эндотермическим. Это можно объяснить более высокой подвижностью адсорбата и более высоким смачиванием адсорбента при высокой температуре [28]. Влияние этих факторов улучшает адсорбцию нафталина в порах композитных частиц.

Значения коэффициента распределения k вычисляли при различной температуре по уравнению (13):

$$k = q_e / C_e. \quad (13)$$

По результатам вычислений были построены графики зависимости $1/T$, приведенные на рис. 5б.

Термодинамические параметры адсорбции (изменение свободной энергии – ΔG^0 , кДж/моль, изменение энтальпии – ΔH^0 , кДж/моль и изменение энтропии – ΔS^0 , Дж/моль·К) рассчитывали по графику, представленному на рис. 5б, и по уравнениям (14) и (15) [29]:

$$\ln k = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (14)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (15)$$

где R – газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Термодинамические параметры адсорбции нафталина приведены в табл. 3.

Результаты, представленные в табл. 3, показали, что отрицательное изменение $-\Delta G^0$ свободной энергии увеличивается с повышением темпе-

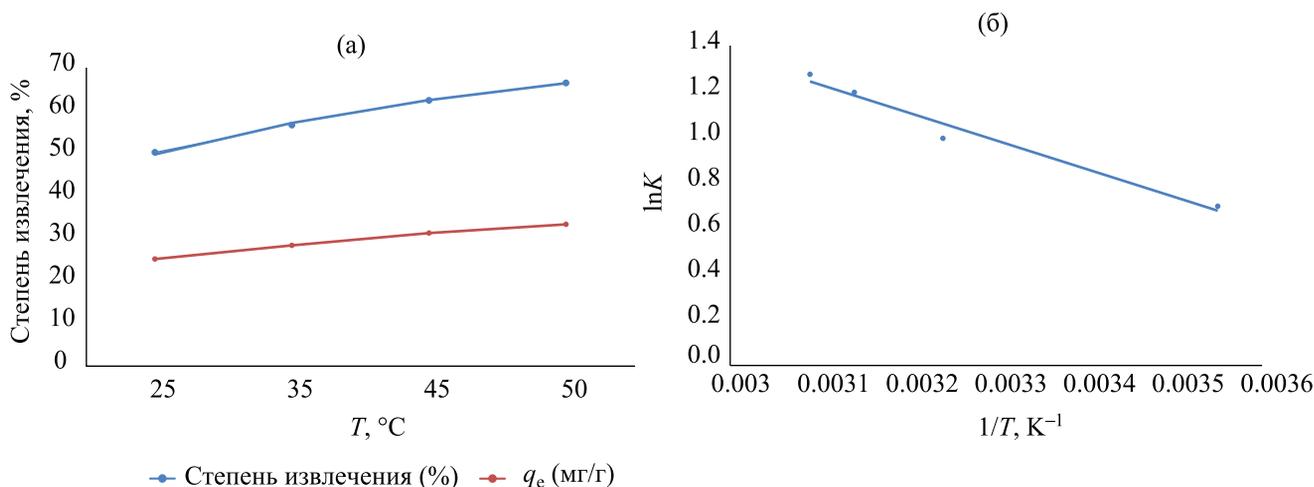


Рис. 5. Зависимость степени извлечения от температуры (а) и зависимость Вант-Гоффа (б) для адсорбции нафталина с использованием нанокompозита TiO₂-MNPс/СТ.

Таблица 4. Адсорбция нафталина с использованием различных адсорбентов

Адсорбент	Модель адсорбции	MAC ^a , мг/г	Время установления равновесного состояния, ч	Ссылки
Коммерческий гранулированный AC ^b	Фрейндлиха	33.70	8.0	[30]
Наночастицы графена	Ленгмюра	139.40	0.3	[31]
Графен из рисовой соломы	Ленгмюра	5.99	85.0	[32]
Аминомодифицированный клиноптилолит	Фрейндлиха	1.88	1.0	[33]
Силан-модифицированный цеолит	Ленгмюра	1.98	12.0	[34]
РАВА ^b -MCM ^г -41 из золы рисовой шелухи	Ленгмюра	0.91	24.0	[35]
APTES ^д -MCM-41 из золы рисовой шелухи	Ленгмюра	0.12	24.0	[36]
MCM-41 из золы рисовой шелухи	Ленгмюра	0.13	24.0	[37]
Стальной шлак NR	Ленгмюра	0.041	24.0	[38]
AC из древесных отходов	Темкина	22.33	2.0	[39]
Коммерческий AC (AG-5)	Ленгмюра	24.57	2.0	[40]
Коммерческий AC (DTO)	Ленгмюра	30.28	2.0	[40]
DP-модифицированные наночастицы гидроксиапатита	Фрейндлиха	10.38	3.0	[41]
Композит TiO ₂ -MNPs/CT ^е	Ленгмюра	110.29	24.0	Настоящее исследование

^a Максимальная адсорбционная способность.

^b Активированный уголь.

^b *n*-Аминобензойная кислота.

^г Мезопористые молекулярные сита Mobil.

^д (3-аминопропил)триэтоксисилан.

^е Магнитные наночастицы/хитозан.

ратуры, что указывает на процесс самопроизвольной адсорбции. Наблюдаемое увеличение скорости адсорбции с повышением температуры может быть связано с более высокой вязкостью раствора и легкой диффузией адсорбата внутрь пор частиц. Положительное изменение $+ve$ энтропии ΔS^0 , равное 41.919 Дж/моль·К, свидетельствует о большей хаотичности на границе раздела твердое вещество-раствор. Результаты термодинамического анализа свидетельствуют об участии химической и физической адсорбции в процессе извлечения нафталина.

Регенерация и повторное использование адсорбента. Отработанные частицы адсорбента регенерировали встряхиванием с этанолом в течение 60 мин и исследовали в повторных циклах адсорбции. Адсорбционная эффективность повторных циклов адсорбции-регенерации представлена на рис. 6. Небольшое снижение наблюдалось после пятого цикла адсорбции-регенерации. Эти результаты свидетельствуют об устойчивости к регенерации композитного адсорбента TiO₂-MNPs/CT.

Сравнение композитного адсорбента TiO₂-MNPs/CT с другими адсорбирующими материалами. Адсорбционные свойства предлагаемого нанокompозита TiO₂-MNPs/CT сравнивали со свойствами других адсорбентов, содержащих и не содержащих углерод, композитных и других материалов, о которых сообщалось в литературе. В табл. 4 приведены некоторые примеры таких адсорбентов. Нанокompозит TiO₂-MNPs/CT демонстрирует сравнимую с ними максимальную адсорбционную способность (110.29 мг/г). Тем не менее, этот адсорбент обладает рядом преимуществ, в том числе, простотой приготовления благодаря доступности исходного материала и метода приготовления и легкостью применения за счет простого отделения обедненных гранул нанокompозита от очищаемого раствора с помощью магнита без необходимости центрифугирования или фильтрации. Установлено, что равновесное время извлечения нафталина с использованием TiO₂-MNPs/CT составляет 24 ч. При использовании MCM-41 из золы рисовой шелухи, модифицированного *p*-ами-

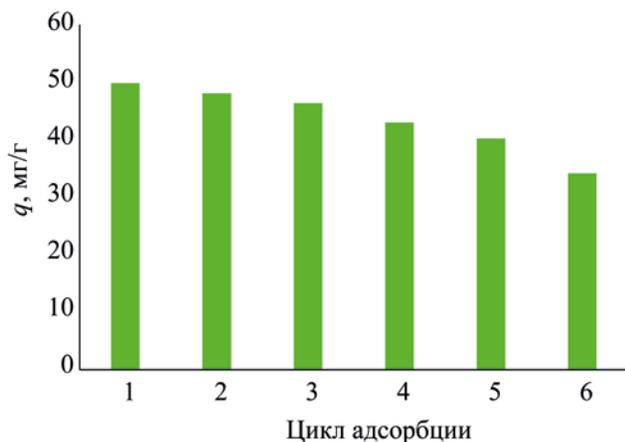


Рис. 6. Адсорбционная эффективность в повторных циклах адсорбции-регенерации нафталина на композите CT/TiO₂-MNPs.

нобензойной кислотой, для извлечения нафталина из водных растворов были получены аналогичные результаты [35]. МСМ-41 из рисовой шелухи, химически модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом, показал сопоставимые результаты адсорбции [36]. Немодифицированный МСМ-41 из рисовой шелухи был применен для извлечения нафталина из водных растворов и показал время равновесия 24 часа при низком адсорбированном количестве [37]. Стальной шлак также исследовали в этом процессе [38], результаты показали аналогичное время равновесия при низкой адсорбционной способности.

Таким образом, был синтезирован, охарактеризован и применен композитный TiO₂-MNPs/CT для адсорбции нафталина из водных растворов. Частицы композита имели однородную поверхность с пористой структурой. Было определено равновесное адсорбированное количество нафталина, которое составило 50.1 мг/г. Изотермические и кинетические исследования показали наличие многослойной химической адсорбции, при этом расчетная адсорбционная способность составила 60.48 мг/г. Результаты показали значительную эффективность повторных циклов адсорбции-регенерации вплоть до пятого, т. е. композитный адсорбент TiO₂-MNPs/CT может быть применен для эффективной органической дезактивации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность декану факультета научных исследований Университета короля Халида (Scientific Research at King Khalid University) за финансирование этой работы в рамках проекта исследовательской группы, номер гранта R.G.P.1/17/42.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arizavi A., Mirbagheri N., Hosseini Z., Chen P., Sabbaghi S. Efficient removal of naphthalene from aqueous solutions using a nanoporous kaolin/Fe₃O₄ composite // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 17. P. 1991–2002. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02521-1>
2. Idriss I.E., Abdel-Azim M., Karar K.I., Osman S., Idris A.M. Isotopic and chemical facies for assessing the shallow water table aquifer quality in Goly Region, White Nile State, Sudan: focusing on nitrate source apportionment and human health risk // *Tox. Rev.* 2021. V. 40. № 4. P. 764–776. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1775255>
3. Ibrahim K.A., Warrag E.I., Ebraheem S.A.M., Khan M.A., Fawy K.F., Ateeg A.A., Idris A.M. Evaluation of water harvesting techniques on soil physiochemical properties in the Juniper procera forest ecosystem, Al-Sauda Park, Asir region, Saudi Arabia // *Fresen. Environ. Bull.* 2020. V. 29. № 5. P. 3940–3951.
4. Patiño-Ruiz D.A., De Ávila G., Alarcón-Suesca C., González-Delgado A.D., Herrera A. // Ionic cross-linking fabrication of chitosan-based beads modified with FeO and TiO₂ nanoparticles: Adsorption mechanism toward naphthalene removal in seawater from Cartagena Bay area // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 41. P. 26463–26475. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02984>
5. Said T.O., Idris A.M., Sahlabji T. Combining relationship indices, human risk indices, multivariate statistical analysis and international guidelines for assessing the residue levels of USEPA-PAHs in seafood // *Polycycl. Aromat. Comp.* 2020. V. 40. P. 758–773. <https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1481114>
6. Preuss R., Angerer J., Drexler H. Naphthalene – an environmental and occupational toxicant // *Int. Arc. Occup. Environ. Health.* 2003. V. 76. P. 556–576. <https://doi.org/10.1007/s00420-003-0458-1>
7. Bhandari R., Harsha Vardhan K., Kumar P.S., Gayathri K.V. Effective removal of naphthalene from contaminated soil using halotolerant bacterial strains

- and vermiremediation techniques // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2021. In press. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1863390>
8. Zeng G., Yang R., Fu X., Zhou Z., Xu Z., Zhou Z., Qiu Z., Sui Q., Lyu S. Naphthalene degradation in aqueous solution by Fe(II) activated persulfate coupled with citric acid // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 264. P. 118441. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118441>
 9. Alshabib M. Removal of naphthalene from wastewaters by adsorption: A review of recent studies // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2021. In press. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03428-6>
 10. Marshall T., Marangoni A.G., Laredo T., Estepa K.M., Corradini M.G., Lim L-T., Pensini E. Laccase-zein interactions at the air-water interface: Reactors on an air bubble and naphthalene removal from water // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 607. P. 125518. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125518>
 11. Zango Z.U., Jumbri K., Zaid H., Sambudi N., Matmin J. Optimizations and artificial neural network validation studies for naphthalene and phenanthrene adsorption onto NH₂-UiO-66(Zr) metal-organic framework // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 842. P. 012015. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/842/1/012015>
 12. Hung C.-M., Huang C.-P., Lam S.S., Chen C.-W., Dong C.-D. The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from marine sediments using persulfate over a nano-sized iron composite of magnetite and carbon black activator // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 104440. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104440>
 13. Song T., Tian W., Qiao K., Zhao J., Chu M., Du Z., Wang L., Xie W. Adsorption behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen derivatives in wastewater on *n*-doped reduced graphene oxide // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 254. P. 117565. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117565>
 14. Flores-Chaparro C., Castilho C., Külaots I., Hurt R.H., Rangel-Mendez J. Pillared graphene oxide composite as an adsorbent of soluble hydrocarbons in water: pH and organic matter effects // *J. Environ. Manage.* 2020. V. 259. P. 110044. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110044>
 15. Dimitriadou S., Frontistis Z., Petala A., Bamos G., Mantzavinos D. Carbocatalytic activation of persulfate for the removal of drug diclofenac from aqueous matrices // *Catal. Today.* 2020. V. 355. P. 937–944. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.025>
 16. Thakur G., Singh A., Singh I. Chitosan-montmorillonite polymer composites: Formulation and evaluation of sustained release tablets of aceclofenac // *Sci. Pharm.* 2016. V. 84. № 4. P. 603–617. <https://doi.org/10.3390/scipharm84040603>
 17. Günster E., Pestreli D., Ünlü C.H., Atıcı O., Güngör N. Synthesis and characterization of chitosan–MMT biocomposite systems // *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 67. № 3. P. 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.004>
 18. Nekouei F., Nekouei S., Tyagi I., Gupta V.K. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 201. P. 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.027>
 19. Huang L., Zhou Y., Guo X., Chen Z. Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Pb(II) from aqueous solution using organoclays: Isotherm, kinetics and mechanism // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 22. P. 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.021>
 20. Celebi O., Üzüüm Ç., Shahwan T., Erten H.N. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 148. № 3. P. 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.122>
 21. Israel U., Eduok U. Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera L.*) coir dust // *Arch. Appl. Sci. Res.* 2012. V. 4. P. 809–819.
 22. Mittal A., Mittal J., Malviya A., Gupta V. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 344. № 2. P. 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.007>
 23. Ali I., Burakova I., Galunin E., Burakov A., Mkrtchyan E., Melezhik A., Kurnosov D., Tkachev A., Grachev V. High-speed and high-capacity removal of methyl orange and malachite green in water using newly developed mesoporous carbon: Kinetic and isotherm studies // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 21. P. 19293–19306. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02669>
 24. Wu F.-C., Tseng R.-L., Juang R.-S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetic // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 153. № 1–3. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>
 25. Jiang L., Liu Y., Zeng G., Xiao F., Hu X., Hu X., Wang H., Li T.-T., Zhou L., Tan X. Removal of 17β-estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 284. P. 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.139>
 26. Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S., Tyagi I. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 417. P. 420–430. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.067>
 27. Cheng H., Bian Y., Wang F., Jiang X., Ji R., Gu C., Yang X., Song Y. Green conversion of crop residues

- into porous carbons and their application to efficiently remove polycyclic aromatic hydrocarbons from water: Sorption kinetics, isotherms and mechanism // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 284. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.104>
28. *Doğan M., Alkan M.* Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite // *Chemosphere.* 2003. V. 50. № 4. P. 517–528. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00629-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00629-X)
 29. *Zhou Y., Jin X-Y., Lin H., Chen Z-L.* Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 166. № 1. P. 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.058>
 30. *Eeshwarasinghe D., Loganathan P., Kalaruban M., Sountharajah D.P., Kandasamy J., Vigneswaran S.* Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water using granular activated carbon: kinetic and equilibrium adsorption studies // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 13511–13524. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1518-0>
 31. *Wang J., Chen B., Xing B.* Wrinkles and folds of activated graphene nanosheets as fast and efficient adsorptive sites for hydrophobic organic contaminants // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. № 7. P. 3798–3808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04865>
 32. *Das P., Goswami S., Maiti S.* Removal of naphthalene present in synthetic waste water using novel G/GO nano sheet synthesized from rice straw: comparative analysis, isotherm and kinetic // *Front. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 2. № 1. P. 38–42. <https://doi.org/10.15761/FNN.1000107>
 33. *Wang C., Leng S., Xu Y., Tian Q., Zhang X, Cao L., Huang J.* Preparation of amino functionalized hydrophobic zeolite and its adsorption properties for chromate and naphthalene // *Minerals.* 2018. V. 8. № 4. P. 145/1–145/14. <https://doi.org/10.3390/min8040145>
 34. *Lin Y-H.* Adsorption and biodegradation of 2-chlorophenol by mixed culture using activated carbon as a supporting medium-reactor performance and model verification // *Appl. Water Sci.* 2017. V. 7. P. 3741–3757. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0522-0>
 35. *Costa J.A.S., Sarmiento V.H., Romão L.P., Paranhos C.M.* Synthesis of functionalized mesoporous material from rice husk ash and its application in the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. P. 25476–25490. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05852-1>
 36. *Costa J.A., Sarmiento V.H., Romao L.P., Paranhos C.M.* Performance of the MCM-41-NH₂ functionalized mesoporous material synthesized from the rice husk ash on the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons // *Silicon.* 2020. V. 12. P. 1913–1923. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00289-0>
 37. *Costa J.A.S., Sarmiento V.H., Romão L.P., Paranhos C.M.* Adsorption of organic compounds on mesoporous material from rice husk ash (RHA) // *Biomass Conv. Bioref.* 2020. V. 10. P. 1105–1120. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00476-4>
 38. *Yang L., Qian X., Wang Z., Li Y., Bai H., Li H.* Steel slag as low-cost adsorbent for the removal of phenanthrene and naphthalene // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018. V. 36. № 3–4. P. 1160–1177. <https://doi.org/10.1177/0263617418756407>
 39. *Barman S.R., Banerjee P., Das P., Mukhopadhyay A.* Urban wood waste as precursor of activated carbon and its subsequent application for adsorption of polyaromatic hydrocarbons // *Int. J. Energy Water Res.* 2018. V. 2. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42108-018-0001-4>
 40. *Puszkarewicz A., Kaleta J.* The efficiency of the removal of naphthalene from aqueous solutions by different adsorbents // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020. V. 17. № 16. P. 5969. <https://doi.org/10.3390/ijerph17165969>
 41. *Bouiahya K., Oulguidoum A., Laghzizil A., Shalabi M., Nunzi J.* Hydrophobic chemical surface functionalization of hydroxyapatite nanoparticles for naphthalene removal // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2020. V. 595. P. 124706. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124706>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ОТКЛИКА

© 2022 г. Aghareed M. Tayeb¹, N. A. Mostafa¹, M. A. Olfat², Rania Farouq^{3,*}, Aliaa M. Monazie⁴

¹ Chemical Engineering Department Faculty of Engineering, Minia University, Minia, 61519 Egypt

² Chemical Engineering Department. Port Said University, 61519 Egypt

³ Petrochemical Engineering Department, Pharos University in Alexandria, Alexandria, 21311 Egypt

⁴ Faculty of Engineering, Fayoum University, Fayoum, 63514 Egypt

*E-mail: olfat@yahoo.com; **E-mail: rania.farouq@pua.edu.eg

Потупила в редакцию 4 сентября 2021 г.

После доработки 8 февраля 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

Приведены результаты исследования производства биологических поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе рамнолипидов посредством биохимического разложения отходов нефтепереработки с использованием синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*), штамм ATCC 9027. Для активизации производства рамнолипидов в качестве индуктора добавляли глицерин. Испытания проводили на стоках с различной исходной концентрацией нефти (1, 1.5 и 2%) при двух вариантах дозирования глицерина (10 и 20% от концентрации нефти в стоках). Была достигнута высокая степень удаления нефти из сточных вод (99.9% – в отношении как полиароматических, так и полиалифатических углеводородных фракций). При этом наблюдался высокий процент выхода рамнолипидов (2.7 г/л). Для оптимизации параметров, влияющих на биохимическое разложение нефти, был применен статистический анализ экспериментальных данных с использованием методологии поверхности отклика (RSM) и статистического плана Бокса–Бенкена. Исследование показало, что оптимальные значения длительности реакции, процентного содержания нефти и добавляемого глицерина составляют 240 ч, 2 и 18.346% соответственно. Эти значения были сопоставимы с результатами, полученными в ходе экспериментальной работы.

Ключевые слова: биологические ПАВ, оптимизация, синегнойная палочка, очистка сточных вод, рамнолипид

DOI: 10.31857/S0028242122050100, **EDN:** JEFLWA

Биологические ПАВ – поверхностно-активные вещества, которые производятся живыми клетками, часто микроорганизмами [1]. Они обладают биологическими свойствами, важными для многих отраслей промышленности и технологических процессов. Биологические ПАВ синтезируются микробами, особенно во время их роста на несмешивающихся с водой субстратах, и с успехом заменяют ПАВ, приготовленные обычным химическим способом.

В последнее время внимание исследователей привлекают природные биологические ПАВ, поскольку они менее ядовитые, биоразлагаемые и приемлемы с экологической точки зрения. Биологические ПАВ можно широко использовать в качестве эмульгаторов, консервантов и моющих средств в косметике, фармацевтике и пищевой промышленности [2]. Их можно синтезировать, используя различные субстраты, которые относятся, главным образом, к возобновляемым ресурсам,

например, растительные масла, отходы молочного производства и т. п.

Биологические ПАВ классифицируют в зависимости от их химической структуры и микробного происхождения. К основным типам биологических ПАВ относятся гликолипиды, липопептиды, фосфолипиды, липопротеины, полимерные ПАВ, жирные кислоты и аэрозольные ПАВ [3].

Бактерии рода псевдомонады (*Pseudomonas*) являются наиболее важным производителем большого количества гликолипидов; они состоят из двух частиц рамнозы и двух частиц *b*-гидроксидекановой кислоты [4–6].

Известно, что рамнолипид представляет собой биологическое ПАВ, которое вырабатывается синегнойной палочкой (*Pseudomonas aeruginosa*) в процессе ферментации. Для синтеза рамнолипида были использованы такие ресурсы углеродного топлива, как этанол, глюкоза и растительное масло. Он применяется для усиления разложения, эмульгирования и диспергирования углеводородов и растительных масел различного типа, а также для удаления металлов из почвы [7].

Микроорганизмы используют различные органические компоненты в качестве источника углерода и энергии, которые требуются для их роста. Синегнойная палочка производит рамнолипид с помощью водорастворимых соединений углерода, в частности, глицерина, глюкозы и этанола [8].

Поверхностная активность позволяет широко применять ПАВ в качестве высокоэффективных эмульгаторов, пенообразующих и диспергирующих материалов [9]. По сравнению с их альтернативами, синтезированными химическим способом, биологические ПАВ обладают более высокими пенообразующими свойствами и более высокой избирательной способностью. Они очень активны при экстремальных значениях температуры, pH и солености, кроме того, их можно выделять из промышленных отходов и побочных продуктов. Последнее свойство делает возможным создание малозатратного производства биологических ПАВ и позволяет утилизировать отработанные субстраты, одновременно снижая их загрязняющее действие [10–13].

Биологические ПАВ часто используются в различных отраслях промышленности: при производ-

стве продуктов питания, в химической, косметической и фармацевтической промышленности, а также в различных областях экологической биотехнологии. Примеры применения биологических ПАВ приведены в многочисленных обзорных статьях [14–17].

Цель данного исследования – оптимизация рабочих параметров процесса биохимического разложения с целью определения оптимальных значений рамнозного эквивалента (г/л) и максимальной степени разложения нефти, которые позволяют достигать наивысшего уровня производства рамнолипидов. В процессе синтеза биологических ПАВ проводили измерение поверхностного натяжения и сухой массы клеток.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Бактериальный штамм, продуцирующий биологические ПАВ. В настоящем исследовании для проведения экспериментов использовали продуцирующий биологические ПАВ микроорганизм, известный как *Pseudomonas aeruginosa*, штамм ATCC 9027. Штамм был получен из Египетской коллекции микробных культур (ЕМСС) сельскохозяйственного факультета Университета Айн-Шамс. Рост синегнойной палочки поддерживали на скошенном агаре (agar slants). В используемую среду, содержащую (г/л): пептон 5, глюкозу 5, хлорид аммония 1.07, гидрофосфат калия 1.5 и гептагидрат сульфата магния 0.37, добавляли 0.5% (по объему) нефти для адаптации микроорганизмов к субстрату ферментации и доводили до pH 7 введением гидроксида натрия.

Эксперименты по ферментации проводили в герметичном 10-литровом стеклянном реакторе с механическим перемешиванием и барботированием воздухом в течение примерно 360 ч. Температуру реактора поддерживали на уровне 37°C [18].

Экспериментальная схема и анализ данных. Для оптимизации производства биологических ПАВ с использованием нефтесодержащих сточных вод (в качестве субстрата) и глицерина (в качестве индуктора) применяли методологию поверхности отклика на основе экспериментальной схемы Бокса–Бенкена. Эта моделирующая аппроксимация может быть полезным инструментом при проектировании и масштабировании биореакторов, необ-

Таблица 1. Экспериментальный диапазон и уровни независимых технологических переменных

Независимая переменная	Обозначение	Диапазон и уровни		
		-1	0	+1
Продолжительность контакта, ч	X_1	48	144	240
Концентрация нефти, %	X_2	1	1.5	2

ходимых для производства биологических ПАВ с несмешиваемыми ресурсами углеродного топлива [19–22].

Для определения оптимальных рабочих параметров при производстве рамнолипидов из отходов нефтепереработки путем аэробной ферментации была применена одна из схем Бокса–Бенкена. Схемы Бокса–Бенкена представляют собой части $3N$ -схем, используемых для определения полной квадратичной модели в N -факторах. Схемы состоят из $2k$ возможных комбинаций высокого и низкого уровней для различных подмножеств элементов размера k , при этом все остальные элементы находятся на центральных уровнях. Подмножества выбираются согласно скорректированному плану неполных блоков для N -обработок в блоках факторов размера k . Кроме того, на центральных уровнях в них могут быть включены различные центральные точки со всеми элементами [23].

В настоящем исследовании была разработана математическая модель для прогнозирования производства рамнолипидов с использованием синегнойной палочки. Были определены три уровня естественных и кодированных переменных, которые представлены в табл. 1.

Оптимальные условия для биохимического разложения нефти были рассчитаны с помощью методологии поверхности отклика (RSM). Для этого использовали экспериментальную схему, состоящую из набора статистических и математических методов, которые позволяли улучшить и оптимизировать результаты выбранного эксперимента. Основная цель методологии RSM состояла в том, чтобы найти оптимальные значения факторов, влияющих на отклик. Методология была основана на представлении отклика в экспериментальном поле. При применении эмпирической математической модели оно зависело от контролируемых переменных (входных данных), называемых естественными переменными.

В качестве эмпирической математической модели можно использовать полиномиальное уравнение (1):

$$r = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j, \quad (1)$$

где r – отклик; $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$ и β_{ij} (i и $j = 1, 2, 3$) – коэффициенты модели; X_i и X_j (i и $j = 1, 2, 3$) – кодированные независимые параметры.

В процессе численного анализа были разработаны две модели, в первой из которых в качестве независимых переменных процесса использовались продолжительность контакта и концентрация нефти. Длительность реакции и процентное содержание нефти обозначены X_1 и X_2 (как показано в табл. 1); им соответствуют экспериментальные значения x_1 и x_2 . Отклики обозначены как Y_1 и Y_2 – выход рамнолипидов и поверхностное натяжение (мН/м) соответственно. На основе оптимальной концентрации нефти можно разработать еще одну модель для добавления глицерина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2. После аппроксимации данных были получены полиномиальные уравнения аппроксимации второго порядка (2), (3):

$$Y_1 = 1.96 + 0.98X_1 + 0.25X_2 - 0.56X_1^2 - 0.14X_2^2 + 0.25X_1X_2, \quad (2)$$

$$Y_2 = 35.54 - 16.63X_1 + 1.77X_2 + 11.33X_1^2 + 0.23X_2^2 - 1.92X_1X_2. \quad (3)$$

Модели производства биологических ПАВ в отношении кодированных переменных выражены в уравнениях (2) и (3), представляющих выход рам-

Таблица 2. Экспериментальная схема и результаты

Номер эксперимента	Кодированные переменные		Естественные переменные		Отклики	
	X_1	X_2	концентрация нефти, %	время, ч	Y_1 , г/л	Y_2 , мН/м
1	+1	-1	1	240	1.7619	30.8
2	+1	+1	2	240	2.6811	30.1
3	-1	0	1.5	48	0.3306	64.0
4	0	-1	1	144	1.4603	33.9
5	0	+1	2	144	2.1278	38.2
6	0	0	1.5	144	2.0221	35.0
7	-1	+1	2	48	0.2859	67.0
8	+1	0	1.5	240	2.4107	30.3
9	-1	-1	1	48	0.3864	60.0

Таблица 3. Дисперсионный анализ выхода рамнолипидов (Y_1)

Источник	Степень свободы	Сумма квадратов	Средние квадраты	Значение критерия Фишера F	Значение вероятности p prob > F
Модель	5	7.00	1.40	97.43	0.0016
Остаток	3	0.043	0.014		
Всего	8	7.04			
R^2		0.9939			

Таблица 4. Дисперсионный анализ поверхностного натяжения (Y_2)

Источник	Степень свободы	Сумма квадратов	Средние квадраты	Значение критерия Фишера F	Значение вероятности p prob > F
Модель	5	1950.55	390.11	937.31	0.0001
Остаток	3	1.25	0.42		
Всего	8	1951.80			
R^2		0.9994			

нолипидов (Y_1) и поверхностное натяжение (Y_2) как функцию продолжительности контакта (X_1) и концентрации нефти (X_2).

Собранные экспериментальные данные были проанализированы с помощью пакета статистического анализа Statistical Analysis System (SAS) и аппроксимированы с использованием полиномиальной модели второго порядка для проведения дисперсионного анализа Analysis of variance (ANOVA). Дисперсионный анализ часто используется для проверки значимости и адекватности модели. Уровень значимости (называемый вероятностью ошибки P) и критерий Фишера рассчитываются с помощью компьютерных программ.

В табл. 3 и 4 представлены поверхности отклика для выхода рамнолипидов (Y_1), поверхностного натяжения (Y_2) и статистического анализа для данных. Этот анализ проводили методами, использующими коэффициент корреляции экспериментальных данных (R^2) и критерий Фишера (F). Коэффициент корреляции являлся критерием согласия между данными моделирования и экспериментальными данными. С помощью критерия Фишера (F) определяли значимость коэффициентов регрессии переменных. Если F равно 97.43 для Y_1 и 937.31 для Y_2 , то модель является значимой. Вероятность того, что такое большое значение F может возникнуть из-за шума, составляет лишь 0.16 и 0.01% соответственно.

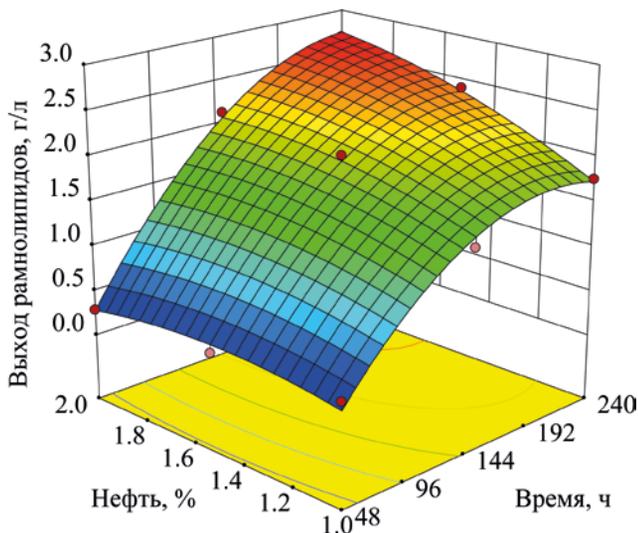


Рис. 1. Поверхность отклика, описываемая моделью Y_1 , которая представляет выход рамнолипидов в зависимости от продолжительности контакта и концентрации нефти.

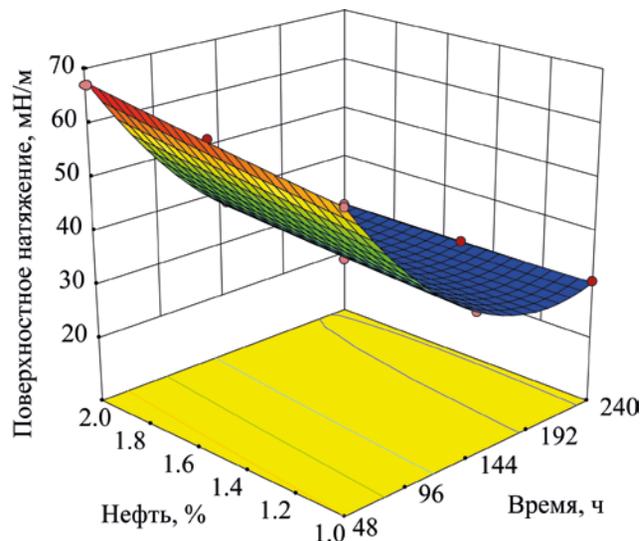


Рис. 2. Поверхность отклика, описываемая моделью Y_2 , которая представляет поверхностное натяжение в зависимости от продолжительности контакта и концентрации нефти.

«Прогнозируемый R -квадрат» 0.9310 для Y_1 и 0.9938 для Y_2 находится в разумном согласии со «скорректированным R -квадратом» 0.9837 и 0.9983 соответственно; разность составляет менее 0.2.

Очевидно, что эти факторы достаточно объясняют разброс данных относительно их среднего значения, т.е. оцениваемые факторы верны. Однако небольшое значение расчетной вероятности ошибки свидетельствует о том, что регрессионная модель более значима.

Как показано в табл. 3 и 4, анализ ANOVA также свидетельствует о наличии несоответствия. Если в экспериментальной матрице имеются повторяющиеся оценки, например, отклики, основанные на одних и тех же группах независимых параметров, что имеет место в данном случае, можно провести тест, который даст значимость дублирующей ошибки при сравнении с ошибкой, обусловленной моделью.

Для графического представления взаимосвязи между одним откликом и двумя независимыми переменными использовали MATLAB 7.0. На рис. 1, 2 показаны трехмерные кривые, построенные для откликов Y_1 и Y_2 соответственно (примеры результатов).

На основе разработанных математических моделей были определены оптимальные значения параметров производства биологических ПАВ, позволяющие достигать максимального выхода рамнолипидов Y_1 и минимизировать поверхностное натяжение Y_2 .

Оптимальные эксплуатационные факторы имели следующие значения: продолжительность контакта – 232.8 ч, концентрация нефти – 1.913%. Максимальный выход рамнолипидов, достигнутый в этих условиях, составил 2.689 г/л при минимальном поверхностном натяжении 30.003 мН/м.

На основе оптимальной концентрации нефти можно разработать модель добавления глицерина, в которой модель производства биологических ПАВ в отношении кодированных переменных (как показано в табл. 5) выражается уравнениями (4) и (5), представляющими выход рамнолипидов (Y_1) и поверхностное натяжение (Y_2) в зависимости от продолжительности контакта (X_1) и концентрации глицерина (X_2):

$$Y_1 = 2.72 + 1.95X_1 + 0.82X_2, \tag{4}$$

$$Y_2 = 29.55 - 11.27X_1 - 5.54X_2 + 8.62X_1^2 + 3.60X_2^2 + 5.30X_1X_2. \tag{5}$$

Таблица 5. Экспериментальный диапазон и уровни независимых технологических переменных

Независимая переменная	Обозначение	Диапазон и уровни		
		-1	0	+1
Продолжительность контакта, ч	X_1	48	144	240
Концентрация глицерина, %	X_2	0	10	20

Таблица 6. Экспериментальная схема и результаты

Номер эксперимента	Кодированные переменные		Естественные переменные		Отклики	
	X_1	X_2	концентрация глицерина, %	время, ч	Y_1 , г/л	Y_2 , мН/м
1	+1	-1	0	240	2.6811	30.10
2	+1	0	10	240	5.1987	29.00
3	-1	-1	0	48	0.2859	65.00
4	-1	+1	20	48	0.6820	42.50
5	0	+1	20	144	3.9068	28.77
6	0	0	10	144	3.5760	28.88
7	-1	0	10	48	0.6257	48.00
8	0	-1	0	144	2.1278	38.20
9	+1	+1	20	240	5.4274	60.00

Таблица 7. Дисперсионный анализ выхода рамнолипидов (Y_1)

Источник	Степень свободы	Сумма квадратов	Средние квадраты	Значение критерия Фишера F	Значение вероятности $p \text{ prob} > F$
Модель	2	26.90	13.45	22.89	0.0016
Остаток	6	3.53	0.59		
Всего	8	30.43			
R^2		0.8841			

Таблица 8. Дисперсионный анализ поверхностного натяжения (Y_2)

Источник	Степень свободы	Сумма квадратов	Средние квадраты	Значение критерия Фишера F	Значение вероятности $p \text{ prob} > F$
Модель	5	1232.31	246.46	59.75	0.0033
Остаток	3	12.37	4.12		
Всего	8	1244.69			
R^2		0.9901			

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 6.

В табл. 7 и 8 представлены значения поверхностностей отклика для выхода рамнолипидов (Y_1), поверхностного натяжения (Y_2) и статистического анализа для данных.

Критерий Фишера (F) использовали для определения значимости коэффициентов регрессии переменных. Если F равно 22.89 для Y_1 и 59.75 для Y_2 , то модель является значимой. Вероятность того, что такое большое значение F может возникнуть из-за шума, составляет лишь 0.16 и 0.33% соответственно.

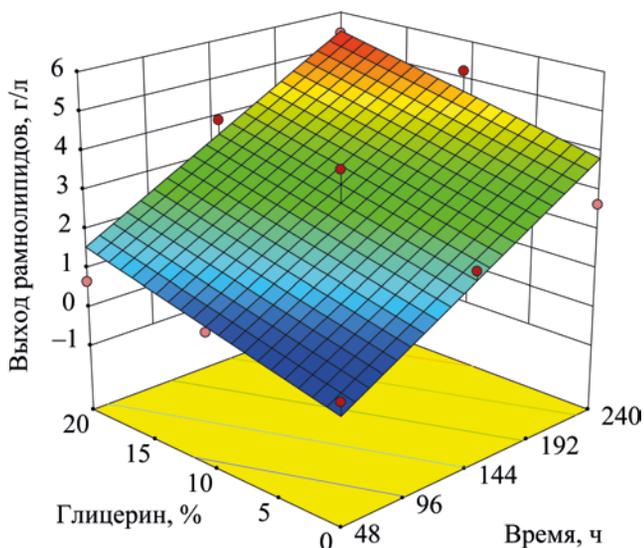


Рис. 3. Поверхность отклика описывается моделью Y_1 , которая представляет выход рамнолипидов в зависимости от продолжительности контакта и концентрации глицерина.

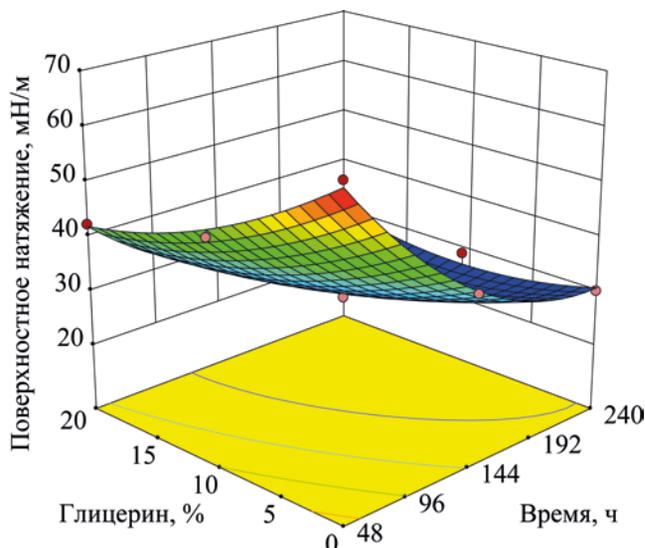


Рис. 4. Поверхность отклика описывается моделью Y_2 , которая представляет поверхностное натяжение в зависимости от продолжительности контакта и концентрации глицерина.

«Прогнозируемый R -квадрат» 0.6924 для Y_1 и 0.8826 для Y_2 находится в разумном согласии со «скорректированным R -квадратом» 0.8455 и 0.9735 соответственно; разность составляет менее 0.2.

Для графического представления взаимосвязи между одним откликом и двумя независимыми переменными использовали MATLAB 7.0. На рис. 3 и 4 показаны трехмерные кривые, построенные для откликов Y_1 и Y_2 соответственно.

На основе разработанных математических моделей были определены оптимальные значения для производства биологических ПАВ, позволяющие достигать максимального выхода рамнолипидов (Y_1) и минимизировать поверхностное натяжение (Y_2).

Оптимальные эксплуатационные факторы при использовании 2% нефти составили 240 ч для продолжительности контакта и 18.346% для концентрации глицерина. Максимальный выход рамнолипидов, достигнутый в этих условиях, составил 5.360 г/л при минимальном поверхностном натяжении 29.216 мН/м.

На рис. 1–4 информативно и наглядно показана

на взаимосвязь между двумя взаимодействующими факторами и откликом, в то время как третий фактор остается постоянным на нулевом уровне. Результаты показали, что при кодированных переменных длительности реакции и процентного содержания нефти значительное снижение поверхностного натяжения имело место при увеличении длительности реакции до тех пор, пока оно не достигало постоянного значения. Однако при более высоких концентрациях нефти снижение поверхностного натяжения занимало больше времени.

Кроме того, снижение поверхностного натяжения происходило при повышении процентного содержания добавляемого глицерина и увеличении длительности реакции.

Любое повышение процентного содержания нефти увеличивало выход продукта до тех пор, пока концентрация нефти не достигала 2%. Эта точка соответствовала максимальному выходу продукта, после чего любое дальнейшее увеличение концентрации нефти снижало выход продукта, поскольку более высокая концентрация субстрата приводит к замедлению роста бактерий.

По виду трехмерной поверхности, показанной на рис. 1, можно заключить, что увеличение длительности реакции и концентрации нефти ведет к повышению эффективности производства рамнолипидов до тех пор, пока она не достигнет своего максимального значения, после чего скорость производства снижается в результате увеличения показателя гибели бактерий. По мере увеличения процентного содержания нефти увеличивается выход продукта, пока концентрация нефти не достигнет 2%. В этот момент выход продукта достигает максимального значения, после чего увеличение концентрации нефти снижает производительность, поскольку концентрация субстрата становится ингибитором роста бактерий. Следует отметить, что увеличение концентрации глицерина повышает скорость роста клеток.

Аналогичным образом трехмерные поверхности, показанные на рис. 2–4, свидетельствуют о том, что сочетание длительности реакции и концентрации нефти оказывает существенное влияние на скорость разложения. Так, при повышении концентрации сырой нефти рост длительности реакции увеличивает скорость разложения до тех пор, пока она не достигнет своего максимального значения (см. рис. 2–4). При содержании нефти 2% производительность достигает максимального значения, после чего любое увеличение концентрации нефти снижает скорость разложения, поскольку более высокая концентрация субстрата действует как ингибитор роста бактерий. Следует отметить, что увеличение концентрации глицерина повышало скорость разложения.

Таким образом, проведены эксперименты по биохимическому разложению отходов нефтепереработки с целью получения рамнолипидных биологических ПАВ с использованием синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*), штамм ATCC 9027. Для активизации производства рамнолипидов добавляли глицерин в качестве индуктора. Для проведения статистического анализа экспериментальных данных использовали методологию поверхности отклика. Результаты показали, что оптимальные значения длительности реакции, процентного содержания нефти и добавляемого глицерина составляют 240 ч, 2 и 18.346% соответственно. Было обнаружено, что оптимальные значения,

полученные в результате статистического анализа, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

1. Биохимическое разложение нефтесодержащих стоков для получения биологических ПАВ на основе рамнолипидов.

2. Изучение влияния концентрации нефти (1, 1.5, 2, 2.5%).

3. Оптимизация параметров, влияющих на биохимическое разложение нефти: с использованием методики RSM и статистического плана Бокса–Бенкена.

4. В качестве индуктора добавляли глицерин.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Aghareed M. Tayeb, ORCID: <https://doi.org/0000-0002-3266-8318>

N. A. Mostafa, ORCID: <https://doi.org/0000-0002-1147-1970>

M. A. Olfat, ORCID: <https://doi.org/0000-0003-4987-9696>

Rania Farouq, ORCID: <https://doi.org/0000-0002-1616-7169>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sáenz-Marta C.I., de Lourdes Ballinas-Casarrubias M., Rivera-Chavira B.E., Nevárez-Moorillón G.V. Biosurfactants as useful tools in bioremediation. In: Advances in bioremediation of wastewater and polluted soil, 2015. <https://doi.org/10.5772/60751>
2. Subasioglu T., Cansunar E., Nutritional factors effecting rhamnolipid production by a nosocomial *Pseudomonas aeruginosa* // Hacettepe J. of Biology and Chemistry. 2008. V. 36. № 1. P. 77–81.
3. Van Bogaert I.N., Saerens K., De Muyneck C., Develter D., Soetaert W., Vandamme E.J. Microbial production and application of sophorolipids // Appl. Microbiol. Bio-

- technol. 2007. V. 76. P. 23–34. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-0988-7>
4. *Syldatk C., Wagner F.* Production of biosurfactants. In: *Biosurfactants and Biotechnology*, ed. by N. Kosaric, W.L. Cairns, Neil C.C. Gray, W.L. Cairns, N.C.C. Gray, 1987, Chapter 3, 32 p. <https://doi.org/10.1201/9781315138428>
 5. *Sharma D., Ansari M.J., Al-Ghamdi A., Adgaba N., Khan K.A., Pruthi V., Al-Waili N.* Biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* DSVP20 isolated from petroleum hydrocarbon-contaminated soil and its physicochemical characterization // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. P. 17636–17643. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4937-1>
 6. *Rahman P.K., Gakpe E.* Production, characterisation and applications of biosurfactants – Review // *Biotechnology.* 2008. V. 7. № 2. P. 360–370. <https://doi.org/10.3923/biotech.2008.360.370>
 7. *Pacwa-Plociniczak M., Plaza G.A., Piotrowska-Seget Z., Cameotra S.S.* Environmental applications of biosurfactants: Recent advances // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. № 1. P. 633–654. <https://doi.org/10.3390/ijms12010633>
 8. *Van der Vegt W., Van der Mei H.C., Noordmans J., Busscher H.J.* Assessment of bacterial biosurfactant production through axisymmetric drop shape analysis by profile // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1991. V. 35. № 6. P. 766–770. <https://doi.org/10.1007/bf00169892>
 9. *De S., Malik S., Ghosh A., Saha R., Saha B.* A review on natural surfactants // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 81. P. 65757–65767. <https://doi.org/10.1039/C5RA11101C>
 10. *Karlapudi A.P., Venkateswarulu T.C., Tammineedi J., Kanumuri L., Ravuru B.K., ramu Dirisala V., Kodali V.P.* Role of biosurfactants in bioremediation of oil pollution – a review // *Petroleum.* 2018. V. 4. № 3. P. 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.03.007>
 11. *Tripathi L., Irorere V.U., Marchant R., Banat I.M.* Marine derived biosurfactants: a vast potential future resource // *Biotechnol. Lett.* 2018. V. 40. № 11–12. P. 1441–1457. <https://doi.org/10.1007/s10529-018-2602-8>
 12. *Souza K.S.T., Gudiña E.J., Schwan R.F., Rodrigues L.R., Dias D.R., Teixeira J.A.* Improvement of biosurfactant production by *Wickerhamomyces anomalus* CCMA 0358 and its potential application in bioremediation // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 346. P. 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.021>
 13. *Wu J.L., Lu J.K.* Marine Microbial Biosurfactin. In: *Springer Handbook of Marine Biotechnology*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2015. P. 1387–1404. https://doi.org/10.1007/978-3-642-53971-8_64
 14. *Rahman K.S.M., Rahman T.J., Kourkoutas Y., Petsas I., Marchant R., Banat I.M.* Enhanced bioremediation of *n*-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients // *Bioresour. Technol.* 2003. V. 90. № 2. P. 159–168. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00114-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00114-7)
 15. *Das K., Mukherjee A.K.* Comparison of lipopeptide biosurfactants production by *Bacillus subtilis* strains in submerged and solid state fermentation systems using a cheap carbon source: Some industrial applications of biosurfactants // *Process Biochem.* 2007. V. 42. № 8. P. 1191–1199. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.05.011>
 16. *Das P., Mukherjee S., Sen R.* Improved bioavailability and biodegradation of a model polyaromatic hydrocarbon by a biosurfactant producing bacterium of marine origin // *Chemosphere.* 2008. V. 72. № 9. P. 1229–1234. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.015>
 17. *Banat I.M., Franzetti A., Gandolfi I., Bestetti G., Martinotti M.G., Fracchia L., Marchant R.* Microbial biosurfactants production, applications and future potential // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010. V. 87. № 2. P. 427–444. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2589-0>
 18. *Mostafa N.A., Tayeb A.M., Mohamed O.A., Farouq R.* Biodegradation of petroleum oil effluents and production of biosurfactants: Effect of initial oil concentration // *J. Surfactants Deterg.* 2019. V. 22. P. 385–394. <https://doi.org/10.1002/jsde.12240>
 19. *Smith L.H., McCarty P.L., Kitanidis P.K.* Spreadsheet method for evaluation of biochemical reaction rate coefficients and their uncertainties by weighted nonlinear least-squares analysis of the integrated Monod equation // *Appl. Environ. Microbiol.* 1998. V. 64. № 6. P. 2044–2050. <https://doi.org/10.1128/aem.64.6.2044-2050.1998>
 20. *Moshtagh B., Hawboldt K., Zhang, B.* Kinetic modeling of biosurfactant production by *Bacillus subtilis* N3-1P using brewery waste // *Chemical Product and Process Modeling.* 2021. P. 000010151520200118. <https://doi.org/10.1515/cppm-2020-0118>
 21. *Selvaraj S., Natarajan K., Nowak A., Murty V.R.* Mathematical modeling and simulation of newly isolated

- bacillus cereus* M1GT for tannase production through semi-solid state fermentation with agriculture residue *triphalala* // S. Afr. J. Chem. Eng. 2021. V. 35. № 1. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.10.001>
22. Maass D., Ramirez M.I., Roman G.R., Alameda E.J., de Souza A.A.U., Valle J.A.B., Vaz D.A. Two-phase olive mill waste (alpeorujo) as carbon source for biosurfactant production // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2016. V. 91. № 7. P. 1990–1997. <https://doi.org/10.1002/jctb.4790>
23. Youssef N.H., Duncan K.E., Nagle D.P., Savage K.N., Knapp R.M., McInerney M.J. Comparison of methods to detect biosurfactant production by diverse microorganisms // J. Microbiol. Methods. 2004. V. 56. № 3. P. 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2003.11.001>