

СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 1, 2021

| | |
|---|-----|
| Илья Иосифович Моисеев (15.03.1929–10.10.2020) | 3 |
| О создании нового Электронного архива научных публикаций по тематике «Химия, Биология и Физиология» | 4 |
| Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) <i>Д. П. Жучков, М. В. Ненашева, М. В. Теренина, Ю. С. Кардашева, Д. Н. Горбунов, Э. А. Караханов</i> | 5 |
| Получение ароматических углеводов из биомассы (обзор) <i>А. И. Нехаев, А. Л. Максимов</i> | 21 |
| Современные достижения в области применения и разработки присадок к смазочным маслам (обзор) <i>А. М. Данилов, Р. В. Бартко, С. А. Антонов</i> | 43 |
| Влияние кислотной композиции пролонгированного действия и углеводородоксилирующей микрофлоры на состав нефти Усинского месторождения в лабораторных и опытно-промышленных условиях <i>В. С. Овсянникова, Е. А. Ельчанинова, И. В. Кувишинов, Л. К. Алтунина, А. Г. Щербакова</i> | 52 |
| Структурная оценка каменноугольного пека несколькими методами <i>Zhilei Wang, Yugao Wang, Zeshi Niu, Jun Shen, Yanxia Niu, Wei Zhao</i> | 61 |
| Влияние смешанного оксида в составе катализатора крекинга на совместное превращение вакуумного газойля с растительным маслом <i>П. В. Лукин, О. В. Потапенко, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин</i> | 70 |
| Исследование адсорбции асфальтенов алжирской нефти на синтетических наночастицах маггемита <i>Abbas Hadj Abbas, Abdallah D. Manasrah, Aissa Abidi Saad, Khaled O. Sebakhy, Youcef Bouhadda</i> | 78 |
| Наночастицы палладия в сверхсшитом полистироле: синтез и применение в гидрировании аренов <i>С. Е. Любимов, А. А. Звинчук, А. А. Корлюков, В. А. Даванков, О. П. Паренаго</i> | 87 |
| Особенности хемосорбции крезолов на пористом железосодержащем сорбенте, полученном из углеродного остатка переработки лигнина Сообщение I. Пористая структура и адсорбционная способность сорбента <i>Г. Н. Бондаренко, А. С. Колбешин, Е. Ю. Либерман, А. В. Чистяков, В. И. Пасевин, М. В. Цодиков</i> | 92 |
| Особенности хемосорбции крезолов на пористом железосодержащем адсорбенте, полученном из углеродного остатка переработки лигнина Сообщение II. Влияние хемосорбции м-крезола на структурные особенности железосодержащих компонентов <i>С. А. Николаев, Ю. В. Максимов, О. В. Бухтенко, В. И. Пасевин, М. В. Цодиков</i> | 99 |
| Паровая конверсия пропана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором <i>Л. П. Диденко, В. Н. Бабак, Л. А. Семенцова, П. Е. Чижов, Т. В. Дорофеева</i> | 103 |
| Производство диметилового эфира из азотсодержащего синтез-газа <i>Г. И. Лин, М. А. Кипнис</i> | 113 |
| Разработка экспресс-метода контроля биоповреждений нефтепродуктов и технических жидкостей. Часть I <i>Д. А. Санджиева, Е. М. Чудинова, А. С. Еланский, С. Н. Еланский, А. Н. Удовиченко, А. А. Бурова, М. П. Кирпичников, А. Г. Дедов</i> | 119 |



15.03.1929–10.10.2020

10 октября 2020 года ушел из жизни академик РАН Илья Иосифович Моисеев – выдающийся ученый, бесспорный авторитет мирового уровня в области химической переработки природного газа, получения топлив и базовых продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья, металлокомплексного катализа, действительный член ряда зарубежных академий.

Илья Иосифович был разносторонним человеком, великолепным учителем и талантливым организатором. Академик Моисеев много лет активно работал в области газохимии; много лет возглавлял Научный совет РАН по газохимии. Им получены новые каталитические материалы для переработки газового сырья, эффективные катализаторы синтеза этилена, оксида углерода и водорода из метана, обнаружена новая реакция производства моторного топлива из растительного сырья – восстановительная дегидратация спиртов.

Илья Иосифович – создатель основ современных промышленных процессов производства ацетальдегида и винилацетата из этилена, аллилацетата из пропилена, муравьиной кислоты из СО и воды, 2-этил-антрахинона из отходов коксохимии. Его именем названа открытая им реакция получения винилацетата окислением этилена в уксусной кислоте. В созданной им научной школе «Комплексы и наноразмерные структуры в катализе» сделаны крупные открытия в области нефтехимии и катализа, на которых базируются технологии производства важнейших синтетических материалов. Илья Иосифович всегда ратовал за связь науки с производством. Он говорил: «Вся моя профессиональная деятельность – пример использования фундаментальных результатов для практических целей».

Академик Моисеев награжден орденом Трудового Красного Знамени, орденом Почета, орденом Дружбы. Удостоен звания лауреата Государственной премии РФ, премии Правительства РФ. Обладатель Демидовской премии, премии имени Л.А. Чугаева РАН, премии имени А.П. Карпинского, премии Триумф и многих других.

Выражаем глубокие соболезнования родным, близким, друзьям и коллегам Ильи Иосифовича. Он оставил глубокий след в химической науке, его идеи продолжают жить в работах его учеников.

О СОЗДАНИИ НОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО АРХИВА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМАТИКЕ «ХИМИЯ, БИОЛОГИЯ И ФИЗИОЛОГИЯ»

В целях поддержки продвижения научных журналов в 2020 году Министерство науки и высшего образования РФ объявило конкурсы на создание семи электронных архивов выпусков журналов по математике, химии, биологии, физиологии и ряду других наук.

Конкурсы объявлены в рамках Федеральной целевой программы (ФЦП) «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН выиграл конкурс по созданию архива по тематическому направлению «Химия, биология и физиология». Основой данного архива станет коллекция выпусков ведущих журналов Российской академии наук за период с 2000 по 2008 год: «Доклады академии наук», «Журнал физической химии», «Физико-химия поверхности и защита материалов», «Радиохимия», «Электрохимия», «Коллоидный журнал», «Нефтехимия», «Журнал прикладной химии», «Высокомолекулярные соединения. Серия А», «Высокомолекулярные соединения. Серия В», «Высокомолекулярные соединения. Серия С».

Основные цели создания открытого электронного архива в соответствии с заданием Министерства:

- распространение научных знаний и создание научно-популярного, информационного издания, объясняющего общественную ценность научной деятельности;
- раскрытие богатства и многообразия научной жизни России;
- вовлечение российского общества в изучение текущих и прошлых достижений российской науки;
- создание в популярном, понятном виде коллекций докладов на научных конференциях, учебных курсах, лекциях российских и зарубежных ученых на проходящих в России научных мероприятиях;
- демонстрация научных комментариев к событиям и явлениям в природе и обществе.

Актуальность создания открытого электронного архива связана с растущей востребованностью библиографических баз данных о публикациях в научных журналах, серийных изданиях и книгах, материалов научных мероприятий, поскольку существующие тематические ресурсы в конкретных предметных областях обычно содержат чрезвычайно ограниченный объем информации. Отсутствуют оцифрованные данные о большинстве научных публикаций ведущих академических изданий на русском языке, представляющих особую ценность для мировой науки.

В рамках данного проекта будет создан архив из скан-копий российских журналов и материалов научных мероприятий по тематическим направлениям в области химии, биологии и физиологии. Таким образом, на основе коллекции электронных версий ведущих научных журналов будут сформированы профильные ресурсы научного и научно-популярного характера в свободном доступе.

Работа по созданию архива должна быть завершена к концу 2020 года. Каталог архива будет размещен на сайте **PhysChemBio.ru**.

УДК 547.281+547.42+547.729+547.841+665.9

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ГИДРОФОРМИЛІРОВАНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБЗОР)

© 2021 г. Д. П. Жучков¹, М. В. Ненашева¹, М. В. Теренина¹, Ю. С. Кардашева¹,
Д. Н. Горбунов¹, Э. А. Караханов^{1,*}

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

*E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28 июля 2020 г.

После доработки 15 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению гетерогенных катализаторов реакции гидроформилирования – металлокомплексов, закрепленных в структуре органических полимеров. Описаны основные подходы к синтезу катализаторов и приведены сведения о протекании реакции гидроформилирования (в том числе – асимметрического) непредельных соединений с их использованием. Особое внимание уделено систематизации сведений о гетерогенных катализаторах, созданных на основе пористых органических полимеров. Пористая структура, устойчивость по отношению к органическим средам, а также высокая концентрация гетероатомов в этих материалах определяет перспективы их использования для создания высокоактивных, селективных и стабильных гетерогенных катализаторов для гидроформилирования непредельных соединений, в особенности, высших линейных олефинов.

Ключевые слова: гидроформилирование, гетерогенный катализ, родиевые катализаторы, синтез-газ, полимерный лиганд, фосфорсодержащие лиганды

DOI: 10.31857/S0028242121010019

В настоящее время промышленные процессы оксо-синтеза, ключевой стадией в которых является гидроформилирование непредельных соединений в гомогенных условиях с использованием кобальтовых и родиевых катализаторов, представляют собой один из основных способов получения альдегидов и спиртов, востребованных при производстве поверхностно-активных веществ, пластификаторов полимеров, растворителей, являющихся исходными реагентами для синтеза широкого спектра соединений других классов [1]. Гидроформилирование в гомогенной среде обладает рядом преимуществ, позволяющих осуществлять процесс в крупнотоннажном масштабе: химическая реакция протекает с достаточно высокой скоростью и селективностью по целевым продуктам. В последние десятилетия особое внимание уделяется разработке процессов с использованием соединений родия в качестве катализаторов; они обладают наибольшей активностью в гидроформилировании и позволяют осуществлять реакцию в значительно более мягких условиях (давление в системе до 3.0 МПа, температура – до 110°C), чем в случае использования кобальтовых катализаторов (27.0–30.0 МПа, 140–160°C). Однако, необходимость осуществления стадии разделения компонентов смеси продукт/ка-

тализатор, включающей, как правило, ректификационное отделение альдегидов от содержащего катализатор высококипящего растворителя (кубового остатка), накладывает ряд ограничений при разработке процессов гидроформилирования олефинов с длиной цепи C₆ и выше [2]. Реализованный в промышленности способ получения бутаналей гидроформилированием пропилена в двухфазной среде с применением водорастворимой каталитической системы Rh/TPPTS (TPPTS – лиганд натриевой соль 3,3'3''-трисульфированного трифенилфосфина) неприемлем для гидроформилирования высших олефинов из-за их низкой растворимости в воде, и, как следствие, низкой скорости протекания реакции [3]. Одним из наиболее широко исследуемых подходов к решению обозначенной проблемы отделения катализатора от продуктов реакции является разработка гетерогенных катализаторов. Высокая актуальность исследований в данной области обусловлена тем, что наличие высокоэффективных гетерогенных катализаторов открывает перспективы создания принципиально новых технологий оксо-синтеза, которые могут обладать рядом преимуществ по сравнению с традиционными. В частности, следует ожидать, что значительно упростится стадия разделения, а также снизятся ка-

питательные затраты на создание реакторного блока.

Охватывая историческую перспективу, стоит отметить работы, где в качестве материалов для иммобилизации металлокомплексов использовались различные виды неорганических носителей, такие как, например, оксид кремния [4–7], цеолиты [8–10], а также активированный уголь [11, 12]. Впоследствии круг используемых нерастворимых носителей был значительно расширен. К основным способам фиксации металла можно отнести следующие: введение наночастиц металлов в структуру различных материалов [13, 18]; закрепление комплексов родия в структуре материала интеркалированием [19]; инкапсулирование фосфина/фосфинового комплекса в мезо/нанопоры носителя [20, 21]; золь–гель метод, «прививание» фосфинсодержащего углеводородного радикала на поверхность носителя, и другие способы ковалентного закрепления фосфиновых фрагментов на неорганической, гибридной или органической подложке с последующим введением родия [22–28]; закрепление фосфина/комплекса на поверхности за счет ионных взаимодействий [29]; закрепление растворимых в полярных жидкостях (вода, ионная жидкость) катализаторов в тонком гидрофильном слое носителя, чаще всего силикагеля S_{APC}/S_{IPC} (Supported Aqueous/Ionic Liquid Phase Catalysts) [30, 31]; получение структур, содержащих единичные атомы родия по концепции «single atom» [32]: например, описано получение и исследование каталитических свойств систем, представляющих собой нанобъекты (нанолисты и нановолокна), выполненные из оксида кобальта [33] и оксида циркония [34]. Сообщается также об использовании гетерогенных модифицированных родиевых кластеров [35] и катализатора на основе железа [36].

Согласно сведениям, опубликованным в научно-технической литературе последних лет [37, 38], одним из наиболее перспективных направлений в данной области является создание гетерогенных катализаторов на основе органических полимеров. Эти материалы обладают широким спектром различных свойств, которые поддаются тонкому регулированию на стадии синтеза, что открывает возможность получения ряда катализаторов, подходящих для гидроформилирования различных субстратов и позволяющих решить многие специфические задачи. В связи с этим, в настоящем обзоре освещены и систематизированы сведения о катализаторах, созданных на основе органических полимеров, а также особенности протекания реакции гидроформилирования с их участием. Наибольших успехов в этой сфере удалось достичь при использовании фосфорсодержащих полимеров, и, в особенности, полиароматических органических полимеров (POPs – Porous Organic Polymers), которым уделено основное внимание в данном обзоре.

Кроме того, рассмотрены гетерогенизированные катализаторы, созданные на основе азотсодержащих полимеров.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В гомогенном гидроформилировании распространено использование фосфорсодержащих лигандов, повышающих стабильность, активность и селективность каталитических систем на основе родия. Также они применяются в некоторых вариантах гидроформилирования на комплексах кобальта. Поэтому большинство исследований, направленных на создание катализаторов на основе полимеров, предполагают закрепление фосфорсодержащих фрагментов в структуре полимера и последующую обработку полученных материалов комплексами благородных металлов. Одними из первых были получены и исследованы родиевые катализаторы на основе модифицированного сополимера стирола и дивинилбензола [39–49]. Сополимер подвергали хлорметилованию [39] или бромированию [40] по ароматическим фрагментам, а затем воздействию LiPPh₂ в ТГФ, получая таким образом фосфинсодержащие полимеры, на которые впоследствии наносили родий. Полученные таким способом катализаторы демонстрировали несколько более низкую активность в гидроформилировании пентена-1 [40] по сравнению с гомогенными аналогами, однако селективность по *n*-альдегидам в ряде случаев оказывалась выше. Такие катализаторы могут быть использованы и для гидроформилирования метилметакрилата [42]. Той же группой исследователей аналогичным образом было произведено закрепление бидентатного фосфинового лиганда [43] с целью повышения стабильности и селективности родиевого комплекса. Один из полученных катализаторов был успешно использован в 20 последовательных реакциях и не терял активности даже при фильтровании на воздухе.

Фосфинсодержащие материалы такого типа могут быть использованы для закрепления других металлов, активных в гидроформилировании – рутения [46] и кобальта [47]. Например, кластеры кобальта RhCCO₃(CO)₉, закрепленные на поли(бензилдифенил-фосфин/арсин)стироле, проявили достаточно высокую активность в гидроформилировании линейных олефинов [50].

Катализаторы на основе хлорметилованного полистирола-дивинилбензола описаны в работе [48]; особое внимание уделяется влиянию степени сшивки исходного материала на активность полученного родиевого катализатора в гидроформилировании пропилена. Полученные таким образом фосфинсодержащие полимеры были просульфиро-

ваны [49] с целью применения в гидроформилировании пропилена в водной фазе.

Авторы [51] для получения оптически активного фосфинового лиганда на стадии синтеза сополимерной подложки использовали модифицированный стирольный мономер **1** (рис. 1). Последующая модификация велась по содержащимся в нем функциональным группам. Оптическая чистота полученных альдегидов оказалась существенно ниже, чем в случае аналогичных растворимых комплексов родия. Несколько более высокой энантиоселективности удалось достичь при использовании биметаллических катализаторов на основе этого материала, содержащих платину и олово [52, 53]. Предложено также использовать для сополимеризации виниловый мономер, первоначально содержащий фосфиновый фрагмент (**2**, рис. 1).

Выходов оптически чистого продукта, превышающих 70% при гидроформилировании стирола, удалось добиться при применении платинового комплекса, закрепленного на полимерном лиганде, синтезированном с использованием хирального (2*S*,4*S*)-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)-4-(дифенилфосфино)-2-[(дифенилфосфино)метил]пирролидина [(–)-BPPM] [54, 55].

В работе [56] сообщается о получении нерастворимых фосфорсодержащих сополимеров, пригодных для энантиоселективного гидроформилирования. В качестве мономера для сополимеризации с этилстиролом и дивинилбензолом использовали хиральный лиганд Binaphos ({1-[2-(12,14-диокса-13-фосфопентацикло[13.8.0.0^{2,11}.0^{3,8}.0^{18,23}]-трикоза-1(15),2(11),3,5,7,9,16,18,20,22-декаен-13-илокси)нафтен-1-ил]нафтален-2-ил}дифенилфосфан), предварительно модифицированный путем введения в структуру винильных фрагментов. В эксперименте с использованием катализатора на основе предложенного сополимера при температуре 60°C и давлении 2.0 МПа наблюдалось полное превращение субстрата в альдегиды с соотношением *изо/н* = 5.3, а энантиомерный избыток (*ee*) *изо*-альдегида (*R*) достигал 89%, что сопоставимо с результатами, полученными для гомогенной системы Rh(*асас*)/Binaphos, причем активность гетерогенного катализатора оставалась неизменной в течение 6 циклов. В продолжение этих исследований, в [57] описывается гидроформилирование различных газообразных субстратов, например, в гидроформилировании 3,3,3-трифторпропена при температуре 40°C и давлении 8.0 МПа общая конверсия составила 100% с соотношением *изо/н* = 13.3 и энантиомерной чистотой 90% по продукту в *S*-конфигурации, а реакцию с *цис*-2-бутеном проводили при температуре 60°C и давлении синтез-газа 3.2 МПа; при этом происходило количественное превращение субстрата в 2-метилпропаналь с оптической чистотой 80%. Авторами [58] этот же

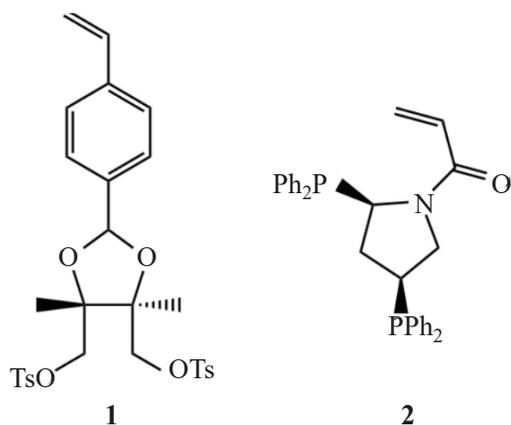


Рис. 1. Структуры мономеров **1** и **2**. TsO – остаток *n*-толуолсульфокислоты.

материал был исследован в асимметрическом гидроформилировании ряда терминальных олефинов в потоке сверхкритического CO₂ при температуре 60°C и общем давлении 12.0 МПа. Степень превращения стирола в альдегиды составила 49% с соотношением *изо/н* = 4.6 и 77% *ee* (*S*). При гидроформилировании гексена-1 и октена-1 выход альдегидов достигал 40% и 47% с преобладанием линейного продукта (*н/изо* = 3.8 в обоих случаях). Сополимер схожей структуры был исследован в реакции гидроформилирования стирола и винилацетата при температуре 60°C и давлении 2.0 МПа: за 12 ч была достигнута 100%-ная конверсия стирола с соотношением *изо/н* = 5.7; в случае винилацетата конверсия составила 87% при соотношении *изо/н*, равном 5.3, и оптической чистотой 86% [59].

Еще один родиевый катализатор на основе сополимера стирола и дивинилбензола получен путем прививания полиэтиленгликоля, на конечные гидроксильные группы которого был закреплен фосфиновый фрагмент [60], что позволило сделать материал амфифильным и провести гидроформилирование в водной среде. Авторы [61] на основе коммерчески доступного материала *Tentagel-S-NH₂* схожей природы, содержащего аминогруппы, и бис-3,4-дiazофосфолановых оптически активных лигандов разработали энантиоселективные гетерогенизированные родиевые катализаторы, которые могут быть использованы многократно.

Гидроформилирование при помощи катализаторов на основе модифицированных фосфинами сополимеров стирола и дивинилбензола предлагается использовать для выделения этилена из газовых смесей, где его содержание сравнительно невелико [62]. Известен пример применения катализатора такого типа для гидроформилирования гексена-1 в сверхкритическом CO₂ [63].

Бидентатный лиганд Nixantphos [4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен] был закреплен

на нескольких разных полимерах с целью получения как растворимых, так и нерастворимых материалов [64]. В числе последних – материал на основе полистирола с изоцианатными группами, а также материал, полученный из полиглицерина, гексаметилендиизоцианата и лиганда *Nixantphos*, катализатор на основе которого показал высокую региоселективность в гидроформилировании октена-1 (97%). Закрепление *Nixantphos* на высокоответвленном полиариленоксиндоле описано в работе [65], полученный родиевый катализатор обладал высокой активностью в пяти последовательных реакциях при вымывании родия <0.3 ppm (начиная со второго цикла).

Фосфинсодержащие фрагменты были закреплены на биополимере хитозане [66] посредством реакции аминогрупп хитозана с *o*-карбонилфенил-дифенилфосфином. Активность родиевого катализатора на основе этого материала сохранялась в течение четырех циклов (конверсия октена-1 около 75%). Также для ковалентного закрепления фосфинов с целью получения катализаторов гидроформилирования могут служить функционализированные полиэтиленовые чипы, содержащие аминогруппы [65], и смола *Nafion*, сульфогруппы которой хлорировались с образованием $-SO_2Cl$ и подвергались воздействию $LiPPh_2$ [68].

Также следует выделить подход, основанный на прививочной полимеризации: при этом подходе на существующий полимер наращивается новая полимерная цепь, образующаяся из непредельных фосфиновых лигандов или их предшественников. На основе (триметилпропан)-триметилакрилата, содержащего остаточные двойные связи в порах, были получены родиевые катализаторы такого типа, использованные в проточном гидроформилировании пропилена [69] и гексена-1 [70] в газовой и жидкой фазе, соответственно. Воздействие на полипропилен γ -излучения в присутствии непредельных фосфиновых лигандов также приводит к прививанию фосфинсодержащих полимерных фрагментов на полипропиленовую основу [71, 72]. Полученные материалы успешно использованы в гидроформилировании гексена-1, вымывание родия в органическую фазу составило <1%. Получаемые по схожей методике коммерчески доступные родиевые катализаторы *FibercatTM* на основе полиэтилена применялись для проточного гидроформилирования этилена [73] и продемонстрировали стабильную работу в течение 20 ч.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Ряд современных исследований посвящен синтезу пористых органических полимеров (POPs – porous organic polymers), которые привлекают вни-

мание из-за высокой площади поверхности, возможности ее модификации различными функциональными группами и контроля размера и формы пор. Эти преимущества позволяют использовать их в качестве носителей для иммобилизации гомогенных комплексов.

На сегодняшний день основной метод синтеза таких полимеров для применения в катализе – бестемплатная сольвотермическая радикальная полимеризация [74]. Преимущество этого метода состоит в том, что данный путь синтеза не включает применения в качестве катализатора металлсодержащих соединений, что исключает загрязнение конечного катализатора другими металлами и делает этот способ наиболее перспективным для получения пористых органических полимеров [75]. Площадь поверхности, форма и размер пор оказывают значительное влияние на процесс закрепления комплекса металла на поверхности носителя. Нужная пористость достигается путем использования мономеров, которые в условиях полимеризации образуют жесткую пористую полимерную структуру; таким образом, ключевую роль в их синтезе играет выбор строительного блока. В 2014 г. впервые были разработаны способы синтеза пористых органических полимерных носителей на основе трифенилфосфина $POL-PPh_3$ (POL – пористый органический лиганд) [76]. Исходным мономером выступал трис(4-винилфенил)фосфин ($3vPPh_3$), а полученный его полимеризацией материал $POL-PPh_3$ обладал высокой площадью поверхности ($1086 \text{ м}^2/\text{г}$), пористостью структуры и высокой термостабильностью (до 440°C). Методом РФЭС было установлено, что в полученном на основе $POL-PPh_3$ родиевом катализаторе имеет место координация родия с атомами фосфора, что свидетельствует об эффективном закреплении атомов родия на носителе. На основании данных ИК-, EXAFS-, ЯМР-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии были предложены две вероятные структуры комплекса [77]. Обе предполагают наличие трех прочных координационных связей фосфор–родий, однако, согласно первой модели, координация родия происходит в одной плоскости с тремя атомами фосфора, тогда как согласно второй модели три атома фосфора и атом родия образуют треугольную пирамиду. Полиидентное связывание родия с фосфором подтвердили исследования авторов [78]. По их мнению, наличие в полимере значительного избытка некоординированного фосфора препятствует вымыванию металла и, следовательно, способствует повышению стабильности катализатора. Полимерный комплекс $Rh/POL-PPh_3$ активно катализировал гидроформилирование этилена, октена-1 и додецена-1 при температуре 120°C и давлении синтез-газа

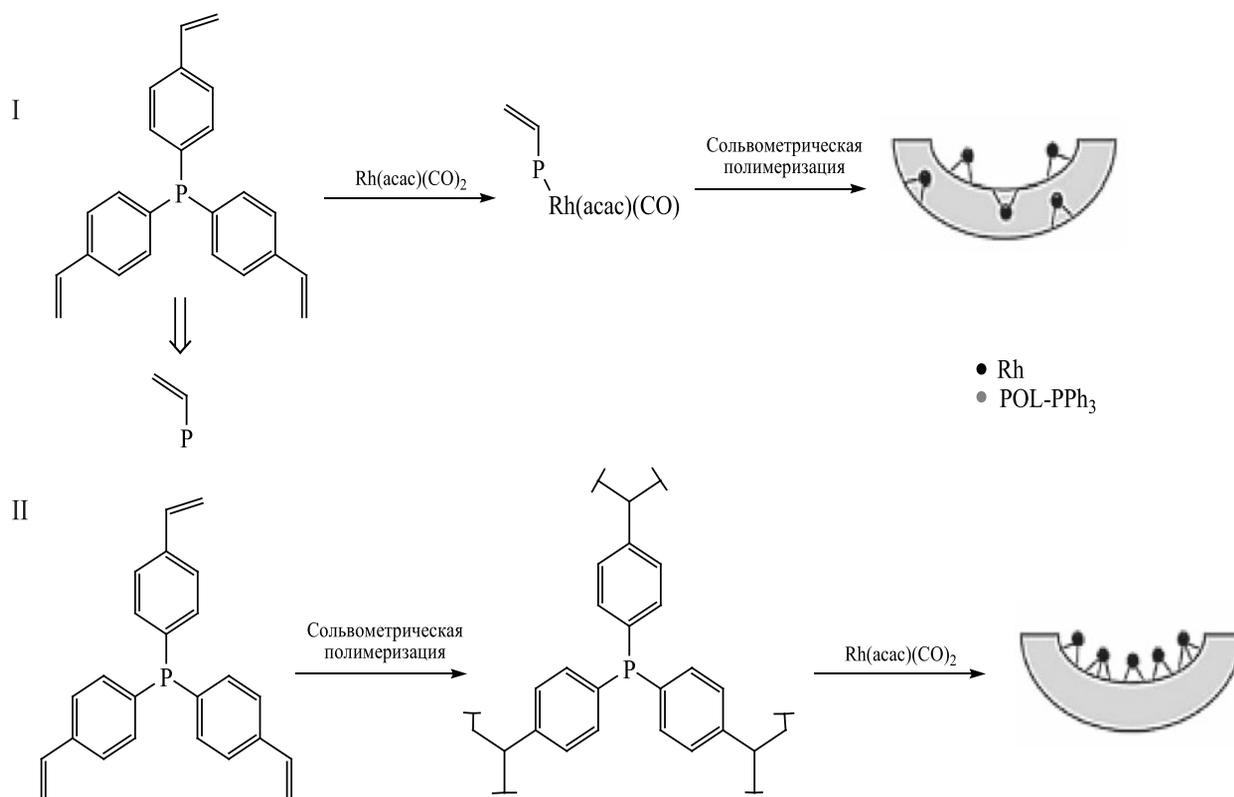


Рис. 2. Пути синтеза родиевого катализатора на основе POL-PPh₃ [79]: I – одностадийный синтез, II – последовательный синтез.

1.0 МПа. Во всех случаях выходы альдегидов были близки к 90% [76].

Альтернативный путь синтеза того же катализатора, включающий предварительное образование комплекса $Rh(3v-PPh_3)(CO)(acac)$, который затем подвергается сольво-термической радикальной полимеризации, приводит к получению материала, атомы родия в котором располагаются не на поверхности, как в предыдущем случае, а в объеме полимера (рис. 2) [79]. Характеристики пористости и содержание родия в полученных разными методами катализаторах при этом практически не отличаются, а каталитическая активность в реакции гидроформилирования в последнем случае оказалась значительно ниже, что объясняется труднодоступностью активных центров.

Уменьшение содержания фосфора в полимере при введении в структуру лиганда фрагментов поливинилбензола отрицательно сказывается как на активности, так и на стабильности гетерогенного катализатора [80]. Сохранить высокую концентрацию комплексообразующих фосфиновых групп и при этом добиться увеличения гибкости полимерного каркаса позволяет использование на стадии синтеза полимера соответствующих дифосфинов, содержащих винильный заместитель (рис. 3) [81]. Ка-

тализатор с таким лигандом ($Rh/POL-dppe$), за счет сильного набухания в органическом растворителе, позволяет проводить реакцию гидроформилирования в квази-гомогенных условиях, что значительно повышает его активность при минимальном вымывании родия. Селективность по линейному альдегиду ($n/изо = 2.45$ в продуктах гидроформилирования октена-1 и додецена-1) при этом даже выше, чем при применении аналогичной гомогенной системы $Rh(acac)(CO)_2/dppe$ ($n/изо \approx 1.29$).

Широкая варибельность мономеров для синтеза пористых органических лигандов открывает возможности получения катализаторов с самыми разнообразными свойствами. Так, хиральный мономер, (*S*)-5,5'-дивинил-BINAP {где BINAP – [2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил]}, был успешно синтезирован и встроен в структуру органических полимеров (Poly-1, Poly-2, Poly-3) (рис. 4) [82]. В асимметрическом гидроформилировании стирола катализаторы на основе всех трех лигандов проявили одинаково высокую активность, в то время как показатели регио-и энантиоселективности для катализаторов с лигандами Poly-1 и Poly-2, имеющих пористую структуру, оказались значительно выше, чем в случае непористого материала Poly-3, даже при сравнении с аналогичной

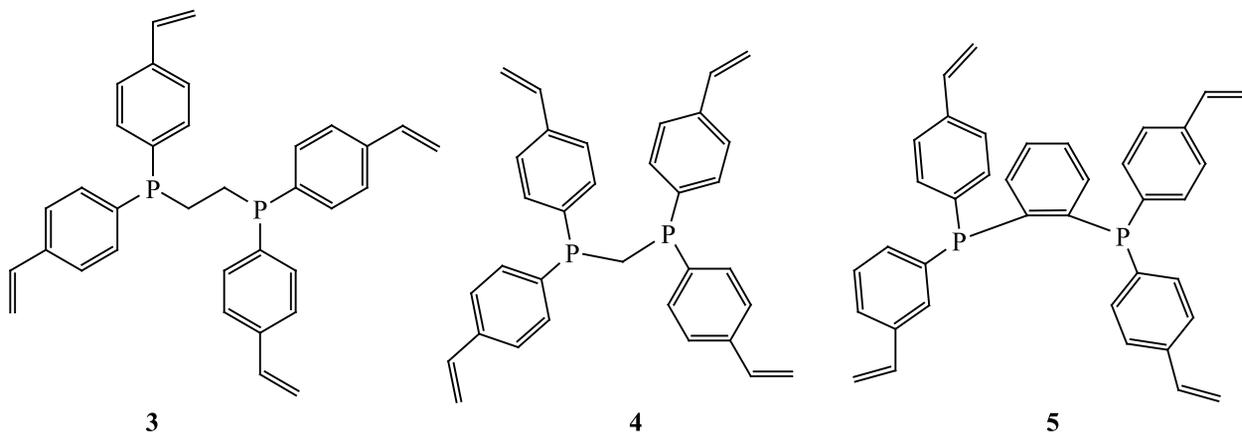


Рис. 3. Мономеры для синтеза: 3 – POL-dppe, 4 – POL-dppm, 5 – POL-dppb [81].

гомогенной системой. Авторы объясняют это наличием в структуре этих полимеров «хиральных нанокарманов», которые создают благоприятствующие повышению регио- и энантиосективности стерические условия вблизи металлоцентра. Лиганд Poly-3 не обладал пористой структурой из-за наличия длинных углеродных цепей и таких «нанокарманов» не имел.

Следует отметить, что все полученные катализаторы оказались достаточно стабильны в условиях реакции и не теряли активности в течение

семи циклов. Исследование строения комплекса Rh/Poly-1 методом EXAFS показало, что атом родия вступает в координационное взаимодействие с тремя атомами фосфора из BINAP и двумя атомами кислорода из ацетилацетоната. При этом связи Rh–Rh не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии кластеров или частиц металлического родия. После семи использований структура Rh/Poly-1 изменилась – ацетилацетонат заместился в координационной сфере родия на молекулу CO и атом водорода.

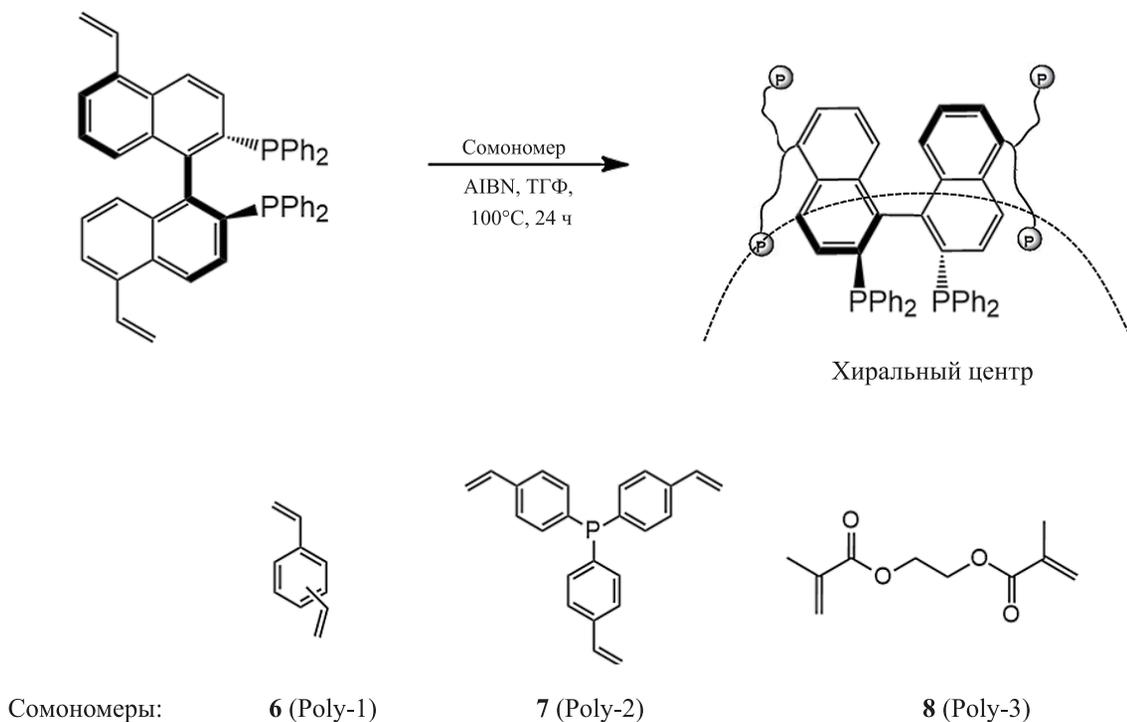


Рис. 4. Схема синтеза CPOL на основе BINAP, где 6 – дивинилбензол, 7 – 1,3,5-три(4-винилфенил)бензол, 8 – диметакрилат этиленгликоля [82].

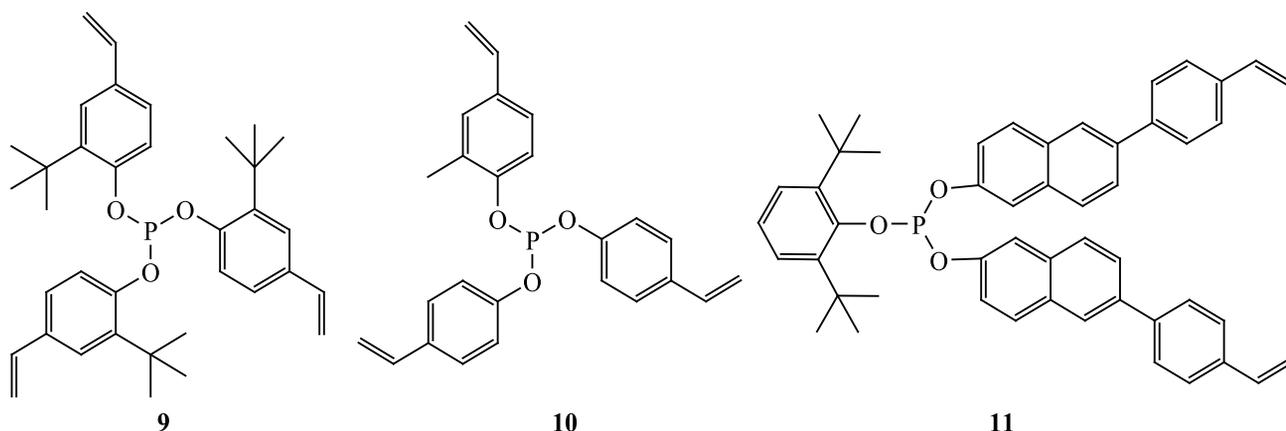


Рис. 5. Мономеры для синтеза носителей POL-P(O-*t*-Bu-Ph)₃ (9), POL-P(OPh)₃ (10), POL-BINOL (11) [88].

Включение в структуру полимера POL-PPh₃ стерически затрудненного Xantphos [4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен] приводит к некоторому снижению активности катализатора Rh/CPOL-PPh₃&Xantphos в гидроформилировании октена-1 (100°C, 1.0 МПа), по сравнению с Rh/POL-PPh₃, однако региоселективность при этом возрастает десятикратно ($n/изо = 9$, по сравнению с 0.8) [83]. При этом отмечается, что замена на стадии синтеза лиганда трис(4-винилфенил)фосфина на трис(фенил)винилен или дивинилбензол позволяет получать катализаторы с достаточно высокими показателями региоселективности ($n/изо = 5.7$ и 3.5 , соответственно), но с еще более низкой активностью, что объясняется уменьшением концентрации фосфора в структуре полимера.

Еще больше повысить региоселективность гидроформилирования октена-1 удалось при использовании в качестве сомономера при синтезе лиганда винильного производного VIPHERNOS (BP, 6,6'-[(3,3'-ди-*трет*-бутил-5,5'-диметокси-1,1'-дифенил-2,2'-диил)бис(окси)]бис(дibenzo[*d,f*]-[1,3,2]диоксафосфепин)) [84]. Для катализатора на основе полученного сополимера (Rh/CPOL-BP&PPh₃) при температуре 100°C и давлении 1.0 МПа за 4 ч общая конверсия октена-1 составила 97%, конверсия в альдегиды – 58%, а соотношение $n/изо = 49$. Гидроформилирование в аналогичных условиях гептена-1 приводит к такому же соотношению $n/изо$ в при степени превращения 98% с селективностью по альдегидам 52%. Важно отметить, что при использовании в качестве субстратов интернальных алкенов (октен-2, гептен-2, бутен-2 и смесь изомерных бутенов [85]) селективность по линейному альдегиду остается очень высокой ($n/изо = 13.3$, 11.5 и 56.0 соответственно). Несколько неожиданный результат получен при использовании в гидроформилировании бутена-1 катализатора на основе пористых полимерных фосфитов

POL-P(OPh)₃ и Rh/CPOL-BP&P(OPh)₃ [86] – при довольно высокой активности региоселективность оказалась ниже, чем для фосфиновых аналогов – показатель $n/изо$ достигал 40.

Варьирование характеристик пористой структуры и концентрации фосфора в полимере путем применения в качестве сомономеров, трис(4-винилфенил)фосфина, дивинилбензола и винильных производных VIPHERNOS и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в различных комбинациях позволило авторам [87] установить, что оптимальное сочетание стерических факторов и насыщенности комплексообразующими фосфорсодержащими фрагментами достигается в полимере CPOL-BP&10PPh₃. Кроме того, после нанесения родия соотношение P/Rh достигает 253.2, что способствует увеличению стабильности катализатора. С помощью методов РФЭС и EXAFS было показано, что атом родия координируется с тремя атомами фосфора (двумя из BP и одним из PPh₃) и двумя атомами кислорода ацетилацетонат-аниона, при взаимодействии с синтез-газом в условиях гидроформилирования ацетилацетонат замещается в координационной сфере родия на молекулу CO и атом водорода, что соответствует структуре каталитически активного комплекса в гомогенных условиях [85, 87]. Активность катализатора Rh/CPOL-BP&10PPh₃ была исследована на примере гидроформилирования пропена в реакторе с фиксированным слоем, при этом даже при атмосферном давлении показатель TOF реакции достигал 360 ч⁻¹ при соотношении $n/изо = 36$. Увеличение давления газовой смеси до 3.0 МПа приводило к увеличению TOF до 4555 ч⁻¹ при снижении $n/изо$ до 11.

Применение фосфитных лигандов в гидроформилировании осложняется их высокой чувствительностью к присутствию воды в реакционной системе, а поверхность пористых органических полимеров (POPs) отличается значительной сте-

пенью гидрофобности. В работе [88] была изучена гидролитическая устойчивость серии супергидрофобных полимеров, полученных авторами путем радикальной полимеризации винил-замещенных производных трифенилфосфита (рис. 5).

На примере $\text{POL-P(O-}i\text{трет-Bu-Ph)}_3$ было показано, что при кипячении в толуоле, содержащем 5 мас.% воды в течение 10 дней полимер не подвергался ни гидролизу, ни деструкции. Гетерогенные родиевые катализаторы, полученные на основе $\text{POL-P(O-}i\text{трет-Bu-Ph)}_3$ (9) и POL-P(OPh)_3 (10) оказались столь же активны в гидроформилировании октена-2, как и гомогенные комплексы с соответствующими низкомолекулярными фосфитами [88]. В данном случае, как и для полимерных носителей на основе фосфиновых мономеров [82], ощутимо влияние на активность катализатора наличия пористой структуры в лиганде – комплекс родия, нанесенный на непористый полифосфит оказался намного менее активен в гидроформилировании октена-2 – в одинаковых условиях выход альдегидов для катализаторов на основе пористых лигандов-носителей приближался к количественному, тогда как для непористого полифосфита достигал лишь 62%. Родиевый комплекс, нанесенный на $\text{POL-P(O-}i\text{трет-Bu-Ph)}_3$ проявил активность не только в гидроформилировании линейных интернальных и циклических олефинов, но и целого ряда непредельных соединений сложного строения, в том числе – гетероатомных [89], при этом авторы показали, что даже при проведении реакции в воде, катализатор сохраняет свои свойства в течение, как минимум, 10 циклов. Зависимость выхода альдегидов от соотношения фосфор/родий в катализаторе носит колоколообразный характер; оптимальные показатели как по активности, так и по стабильности катализатора наблюдаются при девятикратном избытке фосфитных групп по отношению к металлу.

Еще одна разновидность пористых органических лигандов для гетерогенизации родиевых катализаторов гидроформилирования (CPO-L-VPa&PPh_3) была получена при сольвотермической сополимеризации трис(4-винилфенил)фосфина и винильного замещенного фосфорамидатного лиганда (VPa) [89]. Катализатор $\text{Rh/CPO-L-VPa&PPh}_3$ при гидроформилировании гексена-1 сохранял активность в течение 10 циклов использования, при этом общая конверсия составила 90% с селективностью по альдегиду 87.8% и соотношением *n/изо* 50.1. В гидроформилировании дифенилацетилена этот катализатор оказался не только высокоселективным по отношению к образованию α,β -ненасыщенных альдегидов (79%), но и стереоспецифичным по отношению к *E*-изомеру ($E/Z = 160$) [90]. При замене фрагмента VPa в структуре полимера на более стерически затрудненный BINAP, выход

α,β -ненасыщенных альдегидов еще выше (90%), но региоселективность снижается ($E/Z = 60$). Каталитическая активность $\text{Rh/POL-BINAPa&PPh}_3$ была исследована также в гидроформилировании целого ряда симметричных и несимметричных алкинов, при этом выходы составили 61–89%, а соотношение *E/Z* в большинстве случаев составило 40/1 [90].

Стоит упомянуть также о другом виде фосфорсодержащих полиароматических сеток, которые могут быть использованы в гидроформилировании – так называемых KAPs (Knitting Aryl Polymers) [91], которые получают при помощи реакции поликонденсации трифенилфосфина и различных ароматических углеводородов (бензола, толуола, бифенила, 1,3,5-трифенилбензола) с диметилацеталем формальдегида. Эти материалы имеют высокую площадь поверхности (524–723 м²/г), родиевые катализаторы на их основе сохраняют первоначальный уровень активности как минимум в трех последовательных реакциях, однако они не обладают региоселективностью, характерной для фосфиновых комплексов родия (отношение *n/изо* составляет 0.51–0.83 для олефинов $\text{C}_6\text{--C}_{13}$).

В работе [92] описаны примеры использования гетерогенных родиевых катализаторов на основе фосфорсодержащих ковалентных органических каркасов (P-COFs) в гидроформилировании стирола. Каркасы были синтезированы по реакции Шиффа, строение и некоторые структурные характеристики материала P-COF-2 приведены на рис. 6. Авторы отмечают высокую степень кристалличности и пористости материалов: площадь поверхности материала P-COF-2 [на основе трис(4-формилфенил)фосфана и бензидина] достигала 2387 м²/г, а объем пор – 4.22 см³/г, что превосходит параметры известных пористых органических полимеров на основе трифенилфосфина. Параметр TOF для катализаторов Rh-P-COFs в гидроформилировании стирола при температуре 100°C и давлении синтез-газа в 2.0 МПа характеризуется значениями порядка 2000–3000 ч⁻¹, и катализатор сохраняет активность как минимум в пяти повторных экспериментах. Региоселективность реакции, выраженная значением *n/изо*, для стирола составила 1.0, для линейных алкенов – гексена-1 и октена-1 – 1.1.

Таким образом, в качестве вывода по данному разделу, следует отметить, что в области разработки гетерогенных катализаторов для гидроформилирования на основе пористых органических полимеров достигнут определенный успех: использование многочисленных современных методов физико-химического анализа позволяет исследовать параметры новых каталитических систем, что открывает путь к их регулированию. Устанавливается взаимосвязь фундаментальных параметров

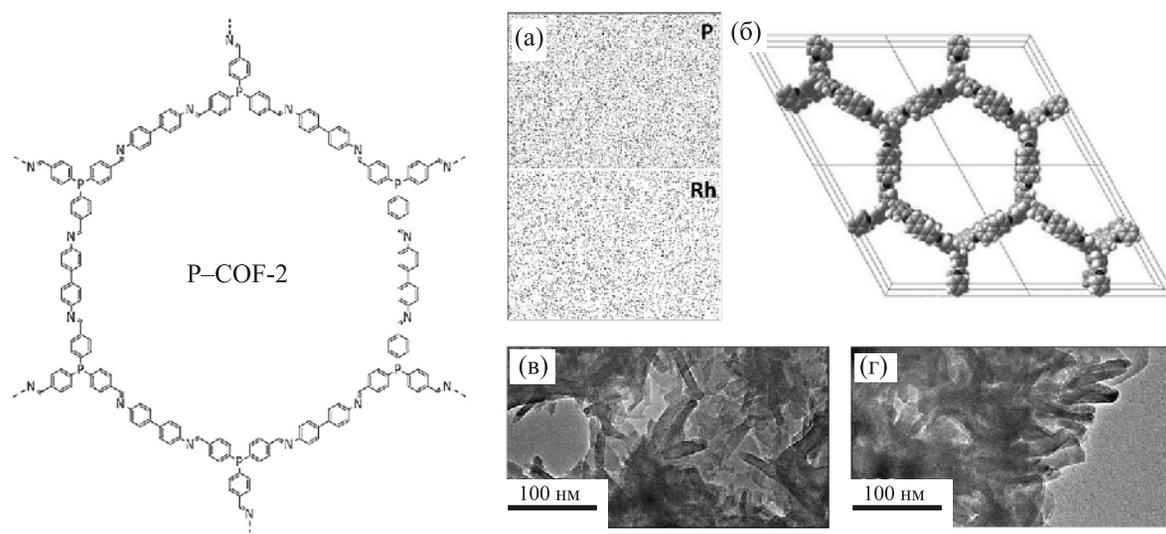


Рис. 6. Структура материала P-COF-2: а – распределение атомов фосфора и родия, установленное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDS mapping); б – визуализация фрагмента предполагаемой гексагональной кристаллической решетки материала; в и г – микрофотографии ПЭМ материала P-COF-2 и катализатора Rh-P-COF-2, соответственно.

гетерогенных катализаторов гидроформилирования с их поведением в каталитических процессах, определяются новые области применения систем такого типа, в том числе, для осуществления реакций тонкого органического синтеза. Известно также о получении образца формованного (гранулированного) родиевого катализатора на основе фосфорсодержащего пористого полимера для полупромышленных испытаний в процессе гидроформилирования линейных алкенов на установке непрерывного типа [93].

ПРОЧИЕ ПОЛИМЕРЫ В ГЕТЕРОГЕННОМ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИИ

Полимеры, содержащие фосфиновые и фосфитные фрагменты, по праву занимают первое место среди полимерных материалов, на основе которых разрабатываются катализаторы гидроформилирования, как по достигнутым на настоящий момент показателям активности и селективности таких катализаторов, так и по количеству посвященных им работ. Данная ситуация полностью соответствует положению комплексов фосфорсодержащих лигандов в гомогенном гидроформилировании. Следующим по значимости гетероатомом в составе полимеров для создания катализаторов гидроформилирования можно назвать азот. Нередко создание азотсодержащих и фосфорсодержащих полимерных катализаторов идет параллельно. Так, авторы работ [71, 72], где полимерные фосфорсодержащие фрагменты прививались на полипропилен с помощью γ -излучения, создали аналогичные

материалы с использованием винилпиридина [94] и получили на его основе кобальтовый катализатор, успешно использованный в гидроформилировании гексена-1. Группой, занимавшейся разработкой акриловых сополимеров фосфиновых мономеров [69, 70], был синтезирован сшитый сополимер 2-винилпиридина, метилакрилата и этилендиакрилата [95] и создан родиевый катализатор, который использовался для гидроформилирования пропилена в проточном реакторе. Активность катализатора снижалась с течением времени, что сопровождалось изменением окраски частиц – авторы предполагают, что родий мог восстанавливаться и переходить в металлическую форму во время реакции. Сообщается и об использовании хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола для создания материала, содержащего положительно заряженные группы $-NR_3^+$ с кватернизованными атомами азота, который с их помощью удерживает на своей поверхности анионы $[HOs_3(CO)_{11}]^-$ и $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ [96]. Эти довольно нестандартные катализаторы также применялись в гидроформилировании, однако демонстрировали невысокую активность и существенные потери металлов за счет вымывания.

Родиевые катализаторы были созданы на основе сополимеров винилпиридина с дивинилбензолом [97] и стирола с *N*-пирролидинпиридином [98], они также использовались в гидроформилировании олефинов и демонстрировали сравнительно высокую активность в изученных условиях. Сообщалось о гидроформилировании на родиевых катализаторах на основе природных азотсодержа-

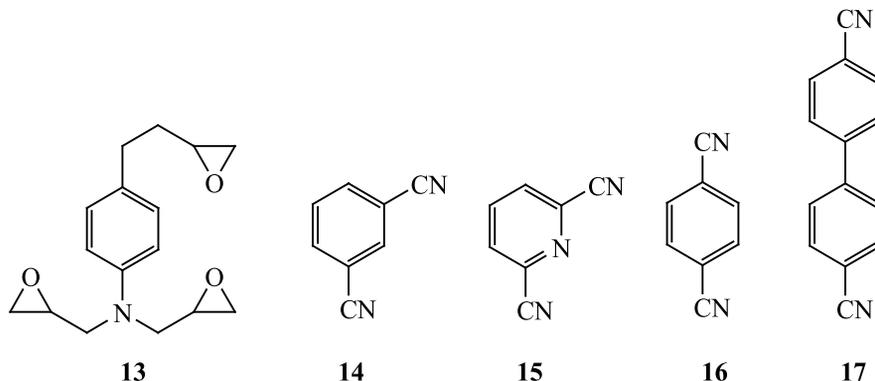


Рис. 7. Азотсодержащие мономеры для синтеза пористых ароматических каркасов.

ших полимеров хитина и хитозана [99]. Катализатор на основе модифицированного пиридиновыми фрагментами хитозана описан в работе [66], однако по активности в гидроформилировании уступает фосфорному аналогу. Из мономера **13** (рис. 7) была получена эпоксидная смола [100], причем комплекс родия использовался в качестве инициатора полимеризации, поэтому отдельной процедуры нанесения металла не требовалось. После первого цикла активность катализатора снизилась, однако в последующих четырех циклах конверсия и селективность оставались неизменными.

Пористые органические каркасы, синтезированные из азотсодержащих мономеров **14–17** (рис. 7), также могут быть использованы в родиевом гидроформилировании [101]. Они характеризуются высокими значениями площади поверхности (1690–1859 м²/г). Хотя катализаторы на их основе по активности уступают гомогенным аналогам, некоторые из них превосходят катализатор Rh/C по данному показателю и сохраняют активность в течение 4–5 последовательных реакций. Стоит добавить, что POPs на основе 6,6'-дивинил-2,2'-бипиридина успешно использовались для получения родиевого катализатора родственного гидроформилированию процесса – карбонилирования метанола [102].

Из хлорированного сополимера стирола и дивинилбензола получали материалы с метилимидазолиевыми фрагментами, которые при нанесении родия образуют *N*-гетероциклические карбениевые комплексы (NHC–Rh) [103]. Синтезированные таким образом катализаторы продемонстрировали высокую активность и региоселективность в гидроформилировании гексена-1 (*n/изо* 3.5–7.0), кроме того, они сохраняют активность в серии нескольких последовательных реакций.

Следует также упомянуть, что азотсодержащие материалы открывают ряд новых возможностей для каталитических систем на основе родия. Комплексы родия с третичными аминами способны катализировать тандемное гидроформилирование

гидрирование олефинов с образованием спиртов. Данная реакция интересна с точки зрения химического производства, т.к. значительная часть получаемых в мире альдегидов далее перерабатывается в спирты. Этой реакции с участием полимерных азотсодержащих материалов посвящены работы [104–106]. Различные полимеры, использованные в них, содержат аминогруппы, пиридиновые, цианидные и цианатные фрагменты. Другое специфическое применение родиевого катализатора на основе азотсодержащего полимера [поли(4-винилпиридина)] – гидроформилирование в условиях реакции водяного газа [107], когда синтез-газ для гидроформилирования образуется *in situ* из монооксида углерода и воды.

Известно использование серосодержащих полимеров для синтеза родиевых катализаторов гидроформилирования [108]. Также интересным направлением является создание катализаторов на основе металлорганических каркасов (MOF), известно применение родиевых катализаторов, иммобилизованных на MOF, содержащих цинк [109–111] и хром [112, 113]. Региоселективность этих катализаторов, как правило, невысока, но их удается использовать многократно. Авторы работы [113] полагают, что в изучаемой ими системе гидроформилирование проходит в условиях гомогенного катализа: родий под давлением синтез-газа переходит в жидкую фазу в виде гидридокарбонил родия, а после сброса давления снова координируется с носителем.

В качестве отдельной группы катализаторов гидроформилирования на основе полимеров можно выделить катализаторы, полученные из ионно-обменных смол, где металл удерживается на полимерной подложке за счет электростатических взаимодействий. В работах, где используются анионнообменные смолы (в основном типа Amberlyst), как правило, родий наносится на полимер в форме комплекса с TPPTS [114, 115] или TPPMS (натриевая соль моносульфированного трифенилфосфина) [97, 116]. Полученные катализаторы используют

для гидроформилирования в полярных растворителях (спиртах), они демонстрируют стабильную работу в ряде последовательных реакций. С их помощью осуществлена тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации [116]. Известно и применение катионнообменных смол. Авторы [117] родий на катионнообменную смолу *Nafion* наносили из раствора $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$. В других работах описано применение более сложного подхода, при котором сначала получали комплексы родия с лигандами, содержащими аминогруппы, впоследствии взаимодействовавшие с Н-формами катионнообменных смол [118, 119]. Катализаторы также сохраняли активность в сериях последовательных реакций, однако, их активность была невелика, как и селективность катализируемой ими реакции по *n*-альдегидам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в обзоре рассмотрены подходы к получению гетерогенных катализаторов на основе органических полимеров для реакции гидроформилирования, в том числе – асимметрического, систематизированы данные по применению рассмотренных катализаторов в гидроформилировании различных непредельных соединений. Охарактеризована взаимосвязь между строением катализаторов и их поведением в каталитических процессах – активностью, селективностью, механической и термической устойчивостью и стабильностью по отношению к вымыванию металла в жидкую фазу. Отмечено, что родиевые катализаторы на основе пористых органических полимеров имеют наилучшие показатели по указанным выше критериям, и это позволяет сделать вывод о перспективности их использования для разработки новых процессов оксо-синтеза с применением гетерогенных катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50099

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жучков Денис Петрович, студент, <https://orcid.org/0000-0001-8480-0723>

Ненашева Мария Владимировна, аспирант, <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Теренина Мария Владимировна, к.х.н., с.н.с., ORCID – 0000-0002-4336-9786

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., в.н.с., ORCID – 0000-0002-6580-1082

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., н.с., ORCID – 0000-0002-1603-8957

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID – 0000-0003-4727-954X

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Börner A., Franke R.* Hydroformylation. Fundamentals, processes, and applications in organic synthesis. Vol. 2: John Wiley & Sons, 2016. 736 p.
2. *Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 443–460 [*Gorbinov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2015. V. 55. P. 587–603.]
3. *Kuntz E.* Homogeneous catalysis ... in water // *Chemtech.* 1987. V. 17. № 9. P. 570–575.
4. *Han D., Li X., Zhang H., Liu Zh., Li J., Li C.* Heterogeneous asymmetric hydroformylation of olefins on chirally modified Rh/SiO₂ catalysts // *J. Catal.* 2006. V. 243. № 2. P. 318–328.
5. *Zhou W., He D.* Lengthening alkyl spacers to increase SBA-15-anchored Rh-P complex activities in 1-octene hydroformylation // *Chem. Commun.* 2008. V. 44. P. 5839–5841.
6. *Li, X., Ding Yu, Jiao G., Li J., Lin R., Gong L., Yan L., Zhu H.* A new concept of tethered ligand-modified Rh/SiO₂ catalyst for hydroformylation with high stability // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 353 № 2. P. 266–270.
7. *Neves Á.C.B., Calvete M.J.F., Pinho e Melo T.M.V.D., Pereira M.M.* Immobilized catalysts for hydroformylation reactions: a versatile tool for aldehyde synthesis // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. V. 32. P. 6309–6320.
8. *Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R.* Hydroformylation of simple olefins catalyzed by metals and clusters supported on unfunctionalized inorganic carriers // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 111. № 3. P. 203–237.
9. *Oresmaa, L., Moreno M.A., Jakonen M., Suvanto S., Haukka M.* Catalytic activity of linear chain ruthenium carbonyl polymer $[\text{Ru}(\text{CO})_{(4)}]_{(n)}$ in 1-hexene hydroformylation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 353. № 1. P. 113–116.
10. *Chansarkar, R., Kelkar A.A., Chaudhari A.A.* Hydroformylation of 1,4-diacetoxy-2-butene using $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ tethered on alumina as a catalyst:

- kinetic study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 21. P. 9479–9489.
11. Román-Martínez M.C., Díaz-Auñón J.A., Salinas-Martínez de Lecea C., Alper H. Rhodium-diphosphine complex bound to activated carbon – an effective catalyst for the hydroformylation of 1-octene // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 213. № 2. P. 177–182.
 12. Zhao Y.-H., Zhang Y.-F., Wu Zh.-K., Bai Sh.-L. Synergic enhancement of thermal properties of polymer composites by graphene foam and carbon black // *Compos. Part B: Eng.* 2016. V. 84. P. 52–58.
 13. Xue X., Song Y., Xu Y., Wang Y. A high-performance and long-lived Rh nanocatalyst for hydroformylation of styrene // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 6640–6643.
 14. Tan M., Yuang G., Wang T., Vitidsant T., Li J., Wei Q., Ai P., Wu M., Zheng J., Tsubaki N. Active and regioselective rhodium catalyst supported on reduced graphene oxide for 1-hexene hydroformylation // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 1162–1172.
 15. Ma Y., Fu J., Gao Zh., Zhang L., Li Ch., Wang T. Dicyclopentadiene hydroformylation to value-added fine chemicals over magnetically separable Fe₃O₄-supported co-rh bimetallic catalysts: effects of cobalt loading // *Catalysts.* 2017. V. 7(4). Article 103.
 16. Shätz A., Reiser O., Stark W.J. Nanoparticles as semi-heterogeneous catalyst supports // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 8950–8967.
 17. Tan M., Ishikuro Yu., Hosoi Yu., Yamane N., Ai P., Zhang P., Yuang G., Wu M., Yang R., Tsubaki N. PPh₃ functionalized Rh/rGO catalyst for heterogeneous hydroformylation: Bifunctional reduction of graphene oxide by organic ligand // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 330. P. 863–869.
 18. Jagtap S.A., Bhosale M.A., Sasaki T., Bhanage B.M. Rh/Cu₂O nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic application as a heterogeneous catalyst in hydroformylation reaction // *Polyhedron.* 2016. V. 120. P. 162.
 19. Luo L., Li H., Peng Y., Feng C., Zeng J. Rh-Based Nanocatalysts for heterogeneous reactions // *ChemNanoMat.* 2018. V. 4. P. 451–466.
 20. Su P., Liu X., Chen Y., Liu H., Zhu B., Zhang Sh., Huang W. Synthesis and characterization of rh/b-tnts as a recyclable catalyst for hydroformylation of olefin containing –CN functional group // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. Art. № 755.
 21. Zhang X., Lu J., Jin L., Wei M. Preparation of Rh-TPPTS complex intercalated layered double hydroxide and influences of host and guest compositions on its catalytic performances in hydroformylation reaction // *Chin. Sci. Bull.* 2008. V. 53. №. 9. P. 1329–1336.
 22. Liu C., Zhang J., Liu H., Qiu J., Zhang X. Heterogeneous ligand-free rhodium oxide catalyst embedded within zeolitic microchannel to enhance regioselectivity in hydroformylation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. V. 47. P. 21285–21295.
 23. Kim T., Celik F. E., Hanna D. G., Shylesh S., Werner S., Bell A.T. Gas-phase hydroformylation of propene over silica-supported PPh₃-modified rhodium catalysts // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 299–307.
 24. Zhang X., Lu S., Zhong M., Zhao Y., Yang Q. Rh-PPh₃-polymer@mesosilica composite catalyst for the hydroformylation of 1-octene // *Chin. J. Catal.* 2015. V. 36. №. 2. P. 168–174.
 25. van Leeuwen P.W.N.M., Sandee A.J., Reek J.N.H., Kamer P.C. Xantphos-based, silica-supported, selective, and recyclable hydroformylation catalysts: a review // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 182–183. P. 107–123.
 26. Sandee A.J., Reek J.N.H., Kamer P.C., van Leeuwen P.W.N.M. A silica-supported, switchable, and recyclable hydroformylation-hydrogenation catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 8468–8476.
 27. Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Yu., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. New heterogeneous Rh-containing catalysts immobilized on a hybrid organic-inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 26566–26575.
 28. Cunillera A., Blanco C., Gual A., Marinkovic J.M., Garcia-Suarez E.J., Riisager A., Claver C., Ruiz A., Godard C. Highly efficient Rh-catalysts immobilised by π - π stacking for the asymmetric hydroformylation of norbornene under continuous flow conditions // *ChemCatChem.* 2019. V.11. P. 2195–2205.
 29. Such-Basanez I., Salinas-Martínez de Lecea C., Roman-Martínez M.C. Ligand tethering by ion-exchange for the immobilization of homogeneous catalysts // *Curr. Catal.* 2012. V. 1. P. 100–106.
 30. Weiß A., Giese M., Lijewski M., Franke R., Wasserscheid P., Haumann M. Modification of nitrogen doped carbon for SILP catalyzed hydroformylation of ethylene // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 5562–5571.
 31. Arhancet J.P., Davis M.E., Merola J.S., Hanson B.E. Hydroformylation by supported aqueous-phase catalysis – a new class of heterogeneous catalysts // *Nature.* 1989. V. 339. №. 6224. P. 454–455.
 32. Amsler J., Sarma B.B., Agostini G., Prieto G., Plessow Ph.N., Studt F. Prospects of heterogeneous hydroformylation with supported single atom catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 5087–5096.
 33. Lang R., Li T., Matsumura D., Miao S., Ren Y., Cui Y., Tan Y., Qiao B., Li L., Wang A. Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl(PPh₃)₃ // *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 16054–16058.
 34. Wang L., Zhang W., Wang S., Gao Z., Luo Z., Wang X., Zeng R., Li A., Li H., Wang M. Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst // *Nature Commun.* 2016. V. 7. Art. №. 14036.
 35. Liu Sh., Dai X., Wang H., Shi F. Organic ligand-free hydroformylation with Rh particles as catalyst (dagger) // *Chin. J. Chem.* 2019. V. 38. P. 139–143.
 36. Srivastava A.K., Ali M., Siangwata S., Satrawala N., Smith G.S., Joshi R.K. Multitasking FeOCN composite as an economic, heterogeneous catalyst for 1-octene

- hydroformylation and hydration reactions // *Asian J. Org. Chem.* 2020. V. 9. P. 377–384.
37. Hanf S., Rupflin L.A., Gläser R., Schunk S.A. Current state of the art of the solid Rh-based catalyzed hydroformylation of short-chain olefins // *Catalysts* 2020. V. 10. P. 510.
38. Джардималиева Г.И., Жармагамбетова А.К., Кудайбергенов С.Е., Уфлянд И.Е. Полимер-иммобилизованные кластеры и наночастицы металлов в катализе // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 2. С. 195–224 [Dzhardimalieva G. I., Zharmagambetova A.K., Kudaibergenov S.E., Uflyand I.E. Polymer-immobilized clusters and metal nanoparticles in catalysis // *Kinetics and Catalysis.* 2020. V. 61. № 2. P. 198–223.]
39. Čapka M., Svoboda P., Černý M., Hetflejš J. Hydrogenation, hydrosilylation and hydroformylation of olefins catalysed by polymer-supported rhodium complexes // *Tetrahedron Lett.* 1971. № 50. P. 4787–4790.
40. Pittman C.U., Hanes R.M. Unusual selectivities in hydroformylations catalyzed by polymer-attached $(PPh_3)_3RhH(Co)$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 5402–5405.
41. Lang W.H., Jurewicz A.T., Haag W.O., Whitehurst D.D., Rollmann L.D. Rhodium elution from polymer-bonded hydroformylation catalysts // *J. Organomet. Chem.* 1977. V. 134. P. 85–94.
42. Pittman C.U., Honnick W.D., Yang J.J. Hydroformylation of methyl-methacrylate catalyzed by homogeneous and polymer-attached rhodium complexes // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. № 4. P. 684–689.
43. Pittman C.U., Hirao A. Hydroformylation catalyzed by cis-chelated rhodium complexes – extension to polymer-anchored cis-chelated rhodium catalysts // *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. № 4. P. 640–646.
44. Terreros P., Pastor E., Fierro J.L.G. Hept-1-Ene Hydroformylation on phosphinated polystyrene-anchored rhodium complexes // *J. Mol. Cat.* 1989. V. 53. P. 359–369.
45. Kalck P., De Oliveira E.L., Queau R., Peyrille B. Dinuclear rhodium complexes immobilized on functionalized diphenylphosphino-(styrene-divinylbenzene) resins giving high selectivities for linear aldehydes in hydroformylation reactions // *J. Organomet. Chem.* 1992. V. 433. P. 4–8.
46. Pittman C.U., Wilemon G.M. 1-Pentene hydroformylation catalyzed by polymer-bound ruthenium complexes // *J. Org. Chem.* 1981. V. 46. P. 1901–1905.
47. De-An C., Pittman C.U. 2-Pentene hydroformylation catalyzed by polymer-anchored versus homogeneous cobalt complexes – the effect of chelating phosphine // *J. Mol. Cat.* 1983. V. 21. P. 405–414.
48. Ro K.S., Woo S.I. Hydroformylation of propylene catalyzed over polymer-immobilized $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ – effect of cross-link ratio and ftir study // *J. Mol. Cat.* 1990. V. 61 P. 27–39.
49. Ro K.S., Woo S.I. Aqueous phase hydroformylation of propene catalyzed over rhodium complexes immobilized on the poly(styrene-divinylbenzene) copolymer containing $CH_2P(C_6H_4SO_3H)_2$ groups // *Appl. Cat.* 1991. V. 69. P. 169–175.
50. Wang Y., Lei Z. Polymer-supported clusters for olefin hydroformylation // *React. Pol.* 1991. V. 15. P. 85–88.
51. Fritschel S.J., Ackerman J.J.H., Keyser T., Stille J.K. Transition-metal-catalyzed asymmetric organic-synthesis via polymer-attached optically-active phosphine-ligands. 4. Asymmetric hydroformylation // *J. Org. Chem.* 1979. V. 44. № 18. P. 3152–3157.
52. Pittman C.U., Kawabata Y., Flowers L.I. Asymmetric hydroformylation using homogeneous and polymer-bound chiral platinum catalysts // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. № 9. P. 473–474.
53. Parrinello G., Deschenaux R., Stille J.K. Platinum-catalyzed asymmetric hydroformylation with a polymer-attached optically-active phosphine ligand // *J. Org. Chem.* 1986. V. 51. P. 4189–4195.
54. Parrinello G., Stille J.K. Asymmetric hydroformylation catalyzed by homogeneous and polymer-supported platinum complexes containing chiral phosphine-ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 7122–7127.
55. Stille J.K., Parrinello G. Asymmetric hydroformylation of styrene by polymer-supported catalysts – platinum tin chloride supported on polymer-bound chiral phosphines // *J. Mol. Cat.* 1983. V. 21. P. 203–210.
56. Nozaki K., Itoi Y., Shibahara F., Shirakawa E., Ohta T., Takaya H., Hiyama T. Asymmetric hydroformylation of olefins in a highly cross-linked polymer matrix // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 16. P. 4051–4052.
57. Nozaki K., Shibahara F., Hiyama T. Vapor-phase asymmetric hydroformylation // *Chem. Lett.* 2000. V. 29, № 6. P. 694–695.
58. Shibahara F., Nozaki K., Hiyama T. Solvent-free asymmetric olefin hydroformylation catalyzed by highly cross-linked polystyrene-supported (R,S)-BINAPHOS-Rh(I) complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 28. P. 8555–8560.
59. Shibahara F., Nozaki K., Matsuo T., Hiyama T. Asymmetric hydroformylation with highly crosslinked polystyrene-supported (R,S)-BINAPHOS-Rh(I) complexes: The effect of immobilization position // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002. V. 12. № 14. P. 1825–1827.
60. Uozumi Y., Nakazono M. Amphiphilic resin-supported rhodium-phosphine catalysts for C–C bond forming reactions in water // *Adv. Synth. Catal.* 2002. V. 344. P. 274–277.
61. Adint T.T., Landis C.R. Immobilized bis-diazaphospholane catalysts for asymmetric hydroformylation // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 7943–7953.
62. Tenn W.J., Singley R.C., Rodriguez B.R., Della Mea J.C. Reactive separation of dilute ethylene by hydroformylation using slurried rhodium catalysts on

- phosphinated resins and silica // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 1323–1327.
63. Fujita S.-I., Akihara S., Fujisawa S., Arai M. Hydroformylation of 1-hexene using polymer-supported rhodium catalysts in supercritical carbon dioxide // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 268. P. 244–250.
 64. Ricken S., Osinski P. W., Eilbracht P., Haag R. A new approach to dendritic supported NIXANTPHOS-based hydroformylation catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 257. P. 78–88.
 65. Verheyen T., Santillo N., Marinelli D., Petricci E., De Borggraeve W. M., Vaccaro L., Smet M. An effective and reusable hyperbranched polymer immobilized rhodium catalyst for the hydroformylation of olefins // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019. V. 1. P. 1496–1504.
 66. Makhubela B. C. E., Jardine A., Smith G. S. Rh(I) complexes supported on a biopolymer as recyclable and selective hydroformylation catalysts // *Green Chem.* 2012. V. 14. P. 338–347.
 67. Koç F., Michalek F., Rumi L., Bannwarth W., Haag R. Catalysts on functionalized polymer chips (PC) as recyclable entities // *Synth.* 2005. № 19. P. 3362–3372.
 68. Bryant D. E., Kilner M. Hydroformylation studies using Nafion supported rhodium based homogeneous catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 193. P. 83–88.
 69. Heinrich B., Hjortkjaer J. Poly(trimethylolpropane) trimethacrylate-bound rh-phosphine complexes as catalysts in continuous gas-phase hydroformylation of propene // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 81. P. 333–347.
 70. Anderson C., Nikitidis A., Hjortkjaer J., Heinrich B. Continuous liquid-phase hydroformylation of 1-hexene with a poly-TRIM bound rhodium-phosphine complex // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 96. P. 345–354.
 71. Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N. Gamma-radiation-produced supported metal-complex catalysts. 4. Rhodium(I) hydroformylation catalysts supported on phosphinated polypropylene // *J. Mol. Catal.* 1982. V. 16. P. 363–383.
 72. Hartley F. R., Murray S. G., Sayer A. T. Gamma-radiation-produced supported metal-complex catalysts. 7. The influence of the solvent used during radiation grafting on the catalytic properties of supported rhodium(I)-phosphine hydroformylation catalysts // *J. Mol. Catal.* 1986. V. 38. P. 295–308.
 73. Zeelie T. A., Root A., Krause A. O. I. Rh/fibre catalyst for ethene hydroformylation: catalytic activity and characterisation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 285. P. 96–109.
 74. Kramer S., Bennedsen N. R., Kegnæs S. Porous organic polymers containing active metal centers as catalysts for synthetic organic chemistry // *ACS Catalysis.* 2018. V. 8 № 8. P. 6961–6982.
 75. Sun Q., Jiang M., Shen Z., Jin Y., Pan S., Wang L., Meng X., Chen W., Ding Y., Li J., Xiao F.-S. Porous organic ligands (POLs) for synthesizing highly efficient heterogeneous catalysts // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 11844–11847.
 76. Jiang M., Yan L., Ding Y., Sun Q., Liu J., Zhu H., Lin R., Xiao F., Jiang Z., Liu J. Ultrastable 3V-PPh₃ polymers supported single Rh sites for fixed-bed hydroformylation of olefins // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. V. 404. P. 211–217.
 77. Ren Z., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. A highly efficient single site Rh-POL-PPh₃ catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // *Mol. Catal.* 2017. V. 442. P. 83–88.
 78. Jiang M., Yan L., Sun X., Lin R., Song X., Jiang Z., Ding Y. Effect of different synthetic routes on the performance of propylene hydroformylation over 3V-PPh₃ polymer supported Rh catalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2015. V. 116. P. 223–234.
 79. Sun Q., Dai Z., Meng X., Xiao F.-S. Enhancement of hydroformylation performance via increasing the phosphine ligand concentration in porous organic polymer catalysts // *Catal. Today.* 2017. V. 298. P. 40–45.
 80. Sun Q., Dai Z., Liu X., Sheng N., Deng F., Meng X., Xiao F.-S. Highly efficient heterogeneous hydroformylation over Rh-metalated porous organic polymers: synergistic effect of high ligand concentration and flexible framework // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137 (15). P. 5204–5209.
 81. Wang T., Wang W., Lyu Y., Xiong K., Li C., Zhang H., Zhan Z., Jiang Z., Ding Y. Porous Rh/BINAP polymers as efficient heterogeneous catalysts for asymmetric hydroformylation of styrene: Enhanced enantioselectivity realized by flexible chiral nanopockets // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38. № 4. P. 691–698.
 82. Li C., Sun K., Wang W., Yan L., Sun X., Wang Y., Xiong K., Zhan Z., Jiang Z., Ding Y. Xantphos doped Rh/POPs-PPh₃ catalyst for highly selective long-chain olefins hydroformylation: Chemical and DFT insights into Rh location and the roles of Xantphos and PPh₃ // *J. Catal.* 2017. V. 353. P. 123–132.
 83. Li C., Xiong K., Yan L., Jiang M., Song X., Wang T., Chen X., Zhan Z., Ding Y. Designing highly efficient Rh/CPOL-bp&PPh₃ heterogeneous catalysts for hydroformylation of internal and terminal olefins // *Catal. Sci. Tech.* 2016. V. 6. P. 2143–2149.
 84. Wang Y., Yan L., Li C., Jiang M., Wang W., Ding Y. Highly efficient porous organic copolymer supported Rh catalysts for heterogeneous hydroformylation of butenes // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 551. P. 98–105.
 85. Wang Y., Yan L., Li C., Jiang M., Zhao Z., Hou G., Ding Y. Heterogeneous Rh/CPOL-BP&P(OPH)₍₃₎ catalysts for hydroformylation of 1-butene: The formation and evolution of the active species // *J. Catal.* 2018. V. 368. P. 197–206.
 86. Li C., Yan L., Lu L., Xiong K., Wang W., Jiang M., Liu J., Song X., Zhan Z., Jiang Z. Single atom dispersed Rh-biphosphos&PPh₃@porous organic copolymers: highly efficient catalysts for continuous fixed-bed hydroformylation of propene // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 2995–3005.
 87. Sun Q., Aguila B., Verma G., Liu X., Dai Z., Deng F., Meng X., Xiao F.-S., Ma S. Superhydrophobicity: constructing homogeneous catalysts into superhydrophobic porous frameworks to protect them from hydrolytic degradation // *Chem.* 2016. V. 1. № 4. P. 628–639.

88. Tang Y., Dong K., Wang S., Sun Q., Meng X., Xiao F.-S. Boosting the hydrolytic stability of phosphite ligand in hydroformylation by the construction of superhydrophobic porous framework // *Mol. Catal.* 2019. V. 474. Art. № 110408.
89. Jia X., Liang Z., Chen J., Lv J., Zhang K., Gao M., Zong L., Xie C. Porous organic polymer supported rhodium as a reusable heterogeneous catalyst for hydroformylation of olefins // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 7. P. 2147–2150.
90. Liang Z., Chen J., Chen X., Zhang K., Lv J., Zhao H., Zhang G., Xie C., Zong L., Jia X. Porous organic polymer supported rhodium as a heterogeneous catalyst for hydroformylation of alkynes to alpha,beta-unsaturated aldehydes // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 13721–13724.
91. Jiang M., Ding Y., Yan L., Song X., Lin R. Rh catalysts supported on knitting aryl network polymers for the hydroformylation of higher olefins // *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. P. 1456–1464.
92. Liu, Y., Dikhtiarenko, A., Xu, N., Sun, J., Tang, J., Wang, K., Xu, B., Tong, Q., Heeres, H.J., He, S., Gascon, J., Fan, Y. Triphenylphosphine-Based Covalent Organic Frameworks and Heterogeneous Rh–P–COFs Catalysts // *Chem. Eur. J.* 2020. Accepted Author Manuscript. doi 10.1002/chem.202002150
93. Li C., Wang W., Yan L., Ding Y. A mini review on strategies for heterogenization of rhodium-based hydroformylation catalysts // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2017. V. 12. P. 113–123.
94. Hartley F.B., McCaffrey D.J.A., Murray S.G., Nicholson P.N., Heinrich B., Chen Y., Hjortkjaer J. Poly(Trimethylolpropane)Trimethacrylate-Bound Rh-Phosphine Complexes As Catalysts In Continuous Gas-Phase Hydroformylation Of Propene // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 80. P. 333–347.
95. Heinrich B., Chen Y., Hjortkjaer J. Gas-Phase Hydroformylation Of Propene Catalyzed By A Polymer Bound Rhodium(I) Complex // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 80. P. 365–375.
96. Marrakchi H., Effa J.-B. N., Haimeur M., Lieto J., Aune J.-P. Polymer-Supported Anionic Tri-Osmium and Tri-Iron Cluster Catalysts For Alkene Hydroformylation // *J. Mol. Catal.* 1985. V. 30. P. 101–109.
97. Yoneda N., Nakagawa Y., Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support // *Cat. Today.* 1997. V. 36. P. 357–364.
98. Терехова Г.В., Колесниченко Н.В., Алиева Е.Д., Маркова Н.А., Трухманова Н.И., Сливинский Е.В., Платэ Н.А. Гидроформилирование олефинов в присутствии родийкарбонильных катализаторов, иммобилизованных на полимерных пирролидинопиридинах // *Изв. Акад. наук. Серия хим.* 1996. № 7. С. 1673–1675 [Terekhova G.V., Kolesnichenko N.V., Alieva E.D., Markova N.A., Trukhmanova N.I., Slivinsky E.V., Plate N.A. Hydroformylation of olefins in the presence of rhodium carbonyl catalysts immobilized on polymeric pyrrolidinopyridines // *Russ. Chem. Bull.* V. 45. 1996. № 7. P. 1583–1585.]
99. Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В. Полимерные родийсодержащие катализаторы в реакциях гидроформилирования олефинов // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2004. № 11. С. 2346–2351 [Slivinskii E.V., Kolesnichenko N.V. Polymeric rhodium-containing catalysts in olefin hydroformylation // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2004. V. 53. № 11. P. 2449–2454.]
100. Artner J., Bautz H., Fan F., Habicht W., Walter O., Döring M., Arnold U. Metal-doped epoxy resins: Easily accessible, durable, and highly versatile catalysts // *J. Catal.* 2008. V. 255. P. 180–189.
101. Pilaski M., Artz J., Islam H.-U., Beale A.M. N-containing covalent organic frameworks as supports for rhodium as transition-metal catalysts in hydroformylation reactions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 227. P. 219–227.
102. Ren Z., Liu Y., Lyu Y., Song X., Zheng C., Feng S., Jiang Z. Single-atom Rh based bipyridine framework porous organic polymer: A high active and superb stable catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 249–256.
103. Gil W., Boczoń K., Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J., Garcia-Verdugo E., Luis S.V., Sans V. Supported N-heterocyclic carbene rhodium complexes as highly selective hydroformylation catalysts // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2009. V. 309. P. 131–136.
104. Hunter D.L., Moore S.E. Deactivation of rhodium hydroformylation catalysts on amine functionalized organic supports // *Appl. Catal.* 1985. V. 19. P. 275–285.
105. Kaneda K., Kuwahara H., Imanaka T. New polymer-bound rh carbonyl cluster catalysts containing 2 functional ligands for hydrohydroxymethylation of olefins // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 72. L27–30.
106. Corain B., Bosato M., Zecca M. Direct synthesis of alcohols from N-olefins and syngas in the liquid-phase catalyzed by rhodium supported on cross-linked acrylic resins // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 73. P. 23–41.
107. Mdleleni M.M., Rinker R.G., Ford P.C. The hydrogenation and hydroformylation of alkenes as catalyzed by polymer-anchored rhodium trichloride under water gas shift reaction conditions // *Inorg. Chem. Acta.* 1998. V. 270. P. 345–352.
108. Zong H. J., Guo X. Y., Tang Q., Jin Y., Li Y.J., Jiang Y.Y. Studies On The Synthesis Of Sulfur-Containing Polymer Rhodium Complexes And Their Use As Catalysts For Hydroformylation // *J. Macromol. Sci. – Chem.* 1987. V. 24. P. 277–288.
109. Vu T.V., Kosslick H., Schulz A., Harloff J., Paetzold E., Lund H., Kragl U., Schneider M., Fulda G. Influence of the textural properties of Rh/MOF-5 on the catalytic properties in the hydroformylation of ole-

- fins // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. V. 154. P. 100–106.
110. *Vu T.V., Kosslick H., Schulz A., Harloff J., Paetzold E., Radnik J., Kragl U., Fulda G., Janiak C., Tuyen N.D.* Hydroformylation of olefins over rhodium supported metal-organic framework catalysts of different structure // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 177. P. 135–142.
111. *Hou C., Zhao G., Ji Y., Niu Z., Wang D., Li Y.* Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8 // *Nano Research.* 2014. V. 7. P. 1364–1369.
112. *Vu T.V., Kosslick H., Schulz A., Harloff J., Paetzold E., Schneider M., Radnik J., Steinfeldt N., Fulda G., Kragl U.* Selective hydroformylation of olefins over the rhodium supported large porous metal-organic framework MIL-101 // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 468. P. 410.
113. *Sartipi S., Romero M.J.V., Rozhko E., Que Z., Stil H.A., de With J., Kapteijn F., Gascon J.* Dynamic release-immobilization of a homogeneous rhodium hydroformylation catalyst by a polyoxometalate metal-organic framework composite // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 3243–3247.
114. *Toth I., Hanson B.E., Guo I., Davis M.E.* Immobilization of $\text{HRh}(\text{Co})(\text{P}(\text{Meta-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3)_3$ on an anion-exchange resin for the hydroformylation of higher olefins // *Catal. Lett.* 1991. V. 8. P. 209–214.
115. *Diwakar M.M., Deshpande R.M., Chaudrahi R.V.* Hydroformylation of 1-hexene using Rh/TPPTS complex exchanged on anion exchange resin: kinetic studies // *J. Mol. Cat.* 2005. V. 232. P. 179–186.
116. *Carvalho G.A., Gusevskaya E.V., dos Santos E.N.* An electrostatically-anchored rhodium(I) catalyst for the hydroformylation and tandem hydroformylation/acetalization of biorenewable allyl benzenes // *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. V. 25. P. 2370–2377.
117. *Kanno T., Tatsumoto Y., Kobayashi M.* Ethylene hydroformylation over a nafion-supported rhodium catalyst // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1991. V. 43. P. 237–241.
118. *Toth I., Hanson B.E.* Immobilization of rhodium complexes with chiral cationic water-soluble ligands on Nafion-H and other strongly acidic cation-exchange resins // *J. Organomet. Chem.* 1990. V. 397. P. 109–117.
119. *Balué J., Bayón J.C.* Hydroformylation of styrene catalyzed by a rhodium thiolate binuclear catalyst supported on a cationic exchange resin // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 1999. V. 137. P. 193–203.

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ БИОМАССЫ (ОБЗОР)**

© 2021 г. А. И. Нехаев^{1,*}, А. Л. Максимов^{1,2}

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 10 июня 2020 г.

После доработки 10 августа 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Обобщены результаты последних исследований по получению ароматических углеводородов из биомассы. Рассмотрены варианты каталитического быстрого пиролиза лигноцеллюлозной биомассы различного происхождения в бионефть, катализаторы и носители для процесса гидродеоксигенации бионефти. В качестве катализатора процесса пиролиза биомассы широко используется цеолит HZSM-5. Превращение кислородсодержащих соединений бионефти в ароматические углеводороды осуществляется с лучшими результатами на катализаторах на основе благородных металлов, в то же время приемлемые показатели достигаются и на оксидах молибдена и циркония. Обсуждаются экспериментальные и расчетные данные по механизмам превращения компонентов биомассы в ароматические углеводороды.

Ключевые слова: ароматические углеводороды, биомасса, каталитический быстрый пиролиз

DOI: 10.31857/S0028242121010020

Ароматические углеводороды (УВ) служат промежуточными продуктами в производстве полимеров, красителей, моющих и лекарственных средств, взрывчатых веществ, пестицидов и других важных веществ. Основными источниками получения ароматических УВ в настоящее время являются нефть и каменноугольная смола. Нефть – невозобновляемое сырье, легко доступные запасы которого истощаются. Использование нефтяного топлива отрицательно влияет на окружающую среду за счет выброса в атмосферу углекислого газа, оксидов серы и азота. У биомассы нет указанных недостатков. При сжигании биомассы не образуются вредные вещества, а выделяющийся углекислый газ в процессе фотосинтеза вновь дает точно такое же количество новой биомассы (нейтральность по углероду). Биомасса – удобный источник энергии благодаря доступности, обилию и разнообразию [1]. В будущем возобновляемое сырье может позволить избежать зависимости от ископаемого углерода.

Особый интерес представляет термохимическая конверсия водорослей [2], а также лигноцеллюлозной биомассы в биотопливо или химические вещества [3–16] за счет огромных ресурсов этого

биосырья. При быстром пиролизе твердая биомасса превращается в жидкость – бионефть [17, 18].

Каталитический быстрый пиролиз – перспективная технология производства ароматических соединений, в том числе бензола, толуола, этилбензола и ксилолов, непосредственно из твердого вещества биомассы [19]. Эта технология легко осуществляется и применима к различным видам биомассы [20, 21].

В этом процессе биомасса, включая древесину, сельскохозяйственные отходы, а также быстрорастущие энергетические культуры, подается в реактор с псевдооживленным слоем, в котором биомасса термически разлагается с образованием продуктов пиролиза. Эти продукты поступают в реактор с псевдооживленным слоем цеолитных катализаторов, где и преобразуются в ароматические соединения, олефины, СО, СО₂, Н₂О и кокс. Отработанный катализатор и кокс затем направляют в регенератор, где кокс сжигается для получения технологического тепла. В реакторе Ругоргове, в котором происходит пиролиз микрограммовых количеств вещества, образуется больше полициклических ароматических соединений за счет гораздо более длительного времени процесса, чем в реакторе с псевдооживленным слоем, где основные продукты – бензол, толуол и ксилолы. Преимущества

** Научное редактирование проведено научным редактором Журнала прикладной химии к.х.н. М. Л. Хрущевой.

каталитического быстрого пиролиза заключаются в технологической простоте, использовании доступного катализатора и получении ценных ароматических УВ и олефинов.

Каталитический пиролиз можно классифицировать на конфигурации *in situ* и *ex situ*. При пиролизе *in situ* сырье нагревают вместе с катализатором, а при пиролизе *ex situ* сырье сначала нагревают без катализатора, а затем продукты пиролиза пропускают через слой катализатора [22]. По сравнению с пиролизом *ex situ*, более низкие капитальные и эксплуатационные затраты ожидаются для пиролиза *in situ* из-за наличия одного реактора [23–25]. С другой стороны, отдельные зоны пиролиза и каталитических реакций в конфигурации *ex situ* позволяют оптимизировать условия реакции. Пиролиз с использованием сверхвысокочастотного излучения приводит к быстрому нагреванию и равномерному распределению тепла [26, 27].

В области каталитического быстрого пиролиза проведено множество исследований, в том числе изучение механизма пиролиза, реакционных процессов и конструкции реакторов, а также разработка катализаторов для пиролиза [3–7, 11, 13–15, 28–30].

Технологии выделения ароматических УВ из биомассы еще десять лет назад находились в зачаточном состоянии [31]. Но эта область бурно развивалась и уже к 2014 г. был накоплен значительный материал по производству биотоплив [32], разработке катализаторов [33] и условиям проведения каталитического быстрого пиролиза лигноцеллюлозной биомассы [34]. Опубликованы обзоры по гетерогенным катализаторам для пиролиза биомассы [35], о путях реакции, механизмах и химии деоксигенирования биомассы [29, 36, 37], производстве биотоплив, обогащенных ароматическими УВ [38–40], по дезактивации катализатора и коксованию при деоксигенировании биомассы [41], о производстве и использовании биоугля [9], каталитическом пиролизе и сопиролизе других видов сырья (например, водорослей и пластмасс) [42–44], по проектированию и оптимизации процесса каталитического быстрого пиролиза для масштабирования до коммерческого уровня [45], различным типам реакторов [46], управлению отходами и оценке экологических рисков, связанных с производством химических веществ на биологической основе [47], влиянию параметров пиролиза на свойства продуктов [48], о важности детального баланса массы углерода в распознавании эффективных систем деоксигенирования [49], по использованию современных аналитических методов для анализа продуктов пиролиза [50, 51], влиянию на пиролиз микроволнового излучения [52], разработке новых катализаторов и способов пиролиза [53].

Обзоры по получению ароматических УВ ката-

литическим крекингом оксигенатов, образовавшихся при пиролизе биомассы [54], и по применению цеолитов для получения ароматических соединений [55], охватывают литературу до 2014–2015 гг. В настоящем обзоре, в основном, приводятся результаты работ по получению ароматических УВ из биомассы, полученные за последние 5 лет. Цель обзора – показать современное состояние работ, исследовать особенности использования различного сырья и каталитических систем для получения ароматических углеводородов из биомассы.

СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сухое вещество растений – лигноцеллюлозная биомасса, состоящая из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, представляет собой привлекательное сырье для производства биотоплива и ароматических УВ. Использование биотоплива не меняет содержание CO₂ в атмосфере и такое горючее называется углеродно-нейтральным [3–15, 29, 56, 57].

Лигнин составляет 15–30 мас.% от биомассы и содержит около 40% от общей энергии биомассы [57, 58]. Это асимметричная макромолекула со сложной разветвленной трехмерной структурой, состоящая, в основном, из фенилпропановых, гваяцилпропановых, синрингилпропановых и, в случае травянистых растений, гидроксифенилпропановых структурных единиц, связанных связями С–О и С–С [58, 60–62]. Основные продукты быстрого пиролиза лигнина – мономерные фенолы (синринголы, гваяколы, катехолы, алкилфенолы). Структуры гемицеллюлозы и лигнина мягкой и твердой древесины различны [63].

При пиролизе лигнина образуются значительные количества полуккокса, что приводит к снижению выхода жидких продуктов [60, 64]. Образование кокса происходит через реакции конденсации фенольных соединений и приводит к дезактивации каталитически активных центров [32].

Среди катализаторов – Ru, Pt, Pd, Rh на активированном угле или Al₂O₃ при пиролизе лигнина марки Kraft лучший результат показал Rh/Al₂O₃: выход жидких продуктов 36.3 мас.%, выход ароматических соединений 7.9 мас.% [65]. Результаты каталитического и некаталитического быстрого пиролиза лигнина зависят от метода выделения лигнина [66]. Относительные выходы и селективность продуктов варьировались между лигнинами, полученными из одного источника разными методами: диоксановым, методами Класона и «органосоль».

Выходы ароматических УВ для различных видов сырья определены в работе [67]: целлюлоза (38.4 С%) > гемицеллюлоза (29.8 С%) > солома (28.0 С%) > кукуруза (26.1 С%) > сосна (25.4 С%) > лигнин (10.2 С%). При этом лигнин давал самый

высокий выход кокса (68.6 C%), а гемицеллюлоза – самый низкий (29.4 C%). Свойства бионефти, полученной при пиролизе 20-ти различных видов сырья, сравниваются в [68]. Найдено, что травянистая биомасса дает меньше бионефти и более высокие выходы газообразных продуктов и биоугля, чем древесная, что связано с высоким содержанием золы и биологической структурой травянистой биомассы.

Для получения из лигнина ароматических УВ подходит коммерческий катализатор ZSM-5 [69]. Мезопористый ZSM-5 проявляет более высокую активность в деалкоксилировании и значительно более селективен по отношению к моноциклическим ароматическим соединениям по сравнению с обычным ZSM-5, как для елового, так и для березового лигнина [70].

Представляет интерес сочетание микро- и мезопористости в цеолите. Так, на микро-мезопористом композите ZSM-5 при пиролизе тополиных опилок выход моноциклических ароматических УВ составлял более 10 мас.% при отношении моноциклических ароматических продуктов к полициклическим около 5 [71]. Сопиролиз древесины коркового дуба и остатков от атмосферной перегонки бионефти, полученной при пиролизе коркового дуба, на HZSM-5 (30) при 600°C приводит к увеличению выхода ароматических УВ и снижению образования кокса [72].

В последнее время уделяется много внимания совместной переработке биосырья и отходов полимеров [61, 62]. В работе [73] изучено термическое поведение и кинетика совместного пиролиза лигнина и полиэтилена в присутствии нитратов переходных металлов (Ni, Co, Fe и Mn). Начальная температура разложения смеси снизилась на 10–53 и 9–18°C, соответственно, после того, как смесь предварительно обработали 0.5 ммоль/г Ni, Co, Fe или Mn. Отрицательное влияние полиэтилена на образование летучих веществ из лигнина значительно уменьшается в присутствии Ni и Co, в то время как Fe и Mn оказывают незначительное влияние. Значение кажущейся энергии активации разложения лигнина и полиэтилена в смеси уменьшается на 6.11–21.62 кДж/моль и 7.67–50.11 кДж/моль соответственно. При пиролизе древесно-полимерных композитов иерархический ZSM-5 (содержащие наряду с микропорами еще и поры большего размера) с высокой мезопористостью и высокой кислотностью производил больше ароматических УВ, чем ZSM-5 [74]. При пиролизе кукурузных стеблей совместно с полистиролом на HZSM-5 [75] в режиме *in situ* было получено больше жидких веществ (максимум 66.5% при отношении катализатор/сырье = 1/4) с более высоким выходом (80.1% при отношении катализатор/сырье = 1/2) моноциклических ароматических УВ

и меньшим выходом (6.5% при отношении катализатор/сырье = 1/10) полициклических ароматических веществ. Наибольшая селективность по моноциклическим ароматическим УВ ($\approx 100\%$) наблюдалась при режиме *ex situ* (катализатор/сырье = 1/1). Некаталитический сопиролиз дал максимум моноциклических ароматических соединений (83%). Сопиролиз отходов поликарбоната и полистирола (70%) на HZSM-5 при 700°C приводит к максимальному содержанию моноциклических ароматических УВ [76]. Сопиролиз макроводорослей *Enteromorpha prolifera* и отходов полиэтилена высокой плотности на HZSM-5 заметно повышает выход ароматических УВ и уменьшает закоксовывание катализатора и энергию активации [77]. Экспериментальные выходы ароматических продуктов при совместном пиролизе древесины коркового дуба и отходов полимерных пленок на цеолите HBeta были выше их расчетных выходов, полученных из результатов индивидуального пиролиза [78]. Опубликован обстоятельный обзор [79] по пиролизу биомассы с отходами полимеров. Показано, что совместный пиролиз двух и более видов сырья повышает выход бионефти, калорийность и содержание ароматических УВ. Кроме того, совместный пиролиз биомассы и полимерных отходов способствует снижению производственных затрат, расширению возможности утилизации отходов и уменьшению воздействия на окружающую среду.

Получение ценных ароматических соединений C_8 – C_{15} с селективностью до 94.3% достигалось низкотемпературными реакциями алкилирования ароматических веществ, полученных из лигнина, олефинами C_2 – C_4 с использованием ионной жидкости [80]. Для переработки лигнина испытывались методы биоинженерии [81]. Демполимеризация лигнина в сверхкритической смеси диоксида углерода/ацетон/вода при 300°C и 100 бар с использованием небольших количеств муравьиной кислоты в качестве источника водорода дает 10–12% моноциклических ароматических соединений [82]. Ферментативные, кислотно-щелочные и микроволновые способы расщепления лигнина представлены в [83], каталитические пиролиз, демполимеризация и окисление лигнина – в [84].

В работе [85] показано, что в диапазоне температур от 370 до 765°C можно получать постоянный высокий выход глюкозы ($\approx 70\%$ после кислотного гидролиза конденсированного продукта) при быстром пиролизе целлюлозы с получением ничтожных количеств газа (<1%) и твердого остатка (<1% выше 450°C). Выполнены эксперименты по пиролизу целлюлозы в вакууме (3.5 мбар) и при атмосферном давлении (950 мбар) [86]. Использование в работе [87] неглубоких перфорированных чашек в микропиролизаторе вместо стандартных, ограничивающих выход паров, привело к выходу лево-

глюкозана на 10% выше, чем обычно сообщается для пиролиза целлюлозы.

Пиролиз тонких пленок глюкозы (модельного соединения биомассы) приводит к меньшему выходу бионефти и большему выходу кокса, чем пиролиз порошка глюкозы [88]. Изучено [89] влияние соотношения С/Н в сырье на распределение продуктов пиролиза. Для исследования процесса пиролиза биосырья применяются методы макроскопического кинетического моделирования с комплексными схемами механизмов, такие как модель распределенной энергии активации (ДАЕМ), изоконверсионный метод, детальная сгруппированная кинетическая модель, кинетическая модель Монте-Карло для моделирования поведения потерь массы при пиролизе биомассы и прогнозирования распределения результирующего продукта [29]. Выходы ароматических УВ для трех компонентов биомассы снижаются в следующем порядке: целлюлоза > гемицеллюлоза >> лигнин [90].

Биомасса нуждается в предварительной обработке [91–94], поскольку содержащиеся в биомассе неорганические вещества при пиролизе превращаются в золу и шлаки, которые отрицательно влияют на процесс, увеличивая образование газов и полукокса [23, 91–93]. Влияние неорганических примесей в сырье на процесс пиролиза биомассы исследовали во многих работах [94–112]. Минеральные компоненты, присутствовавшие в сырье, при пиролизе в следовых количествах попадают на катализатор и дезактивируют его как в варианте *ex situ* [113], так и в *in situ* [114]. Отрицательное влияние на выход ароматических УВ падает в следующем ряду [113]: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Дезактивация наблюдается при содержании неорганических веществ 3 мас.% в сырье или 0.002 мас.% в катализаторе HZSM-5 [97]. Удаление щелочных, щелочно-земельных металлов и гемицеллюлозы в результате гидротермальной предварительной обработки повышает выход ароматических соединений [115].

Обнаружено, что на процесс пиролиза влияют размеры древесных гранул [116–118]. Г. Маррс с соавт. [119] показали, что важное значение имеет измельчение сырья, но, поскольку биомасса обладает волокнистой структурой, эта операция требует серьезных затрат. Для снижения затрат прибегают к торрефикации. Это одна из разновидностей предварительной обработки – мягкий пиролиз. Торрефикация осуществляется при 200–300°C в инертной атмосфере и низкой скорости нагрева [17, 120–129]. Предлагают экологически безопасную биологическую предварительную обработку биомассы [130].

С. Никс [131] расширил возможности метода bio-FLASHCHAIN®, основанного на кинетике деполимеризации как целлюлозы, так и лигнина для

точного прогнозирования общего выхода летучих веществ из любой торрефицированной древесины. С этой целью вводится подмодель состава топлива, в которой используется ароматичность углерода, добавляемая при торрефикации. Примеры сочетания процессов торрефикации и пиролиза лигноцеллюлозной биомассы, позволяющие эффективно утилизировать энергию биомассы, приведены в обзоре [132].

Глицерин является отходом переработки биосырья. Превращение глицерина в ароматические УВ исследовалось для катализаторов HZSM-5 с различной пористостью и кислотными свойствами, которые получали отдельной или многостадийной обработкой цеолита с использованием NaOH и пара. Среди всех образцов катализатор (3 ч/450°C/0.3 М NaOH/HZSM-5) показал самый высокий выход ароматических УВ (43.4%), в том числе бензола, толуола и ксилолов (31.9%), наименьшую скорость коксообразования и наибольшее время работы [133]. Это объясняют синергетическим эффектом кислотности и пористости цеолита.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА

Применение катализаторов в пиролизе биосырья улучшает качество бионефти и снижает образование полукокса [32, 134]. Твердый остаток от процесса пиролиза лигноцеллюлозной биомассы можно использовать как катализатор или подложку для катализатора при пиролизе биомассы [135]. В работе [136] сообщается о разработке нового бифункционального катализатора – железо на активированном угле (Fe/AC). При сопиролизе пихты Дугласа и полиэтилена низкой плотностью этот катализатор показал отличную производительность по моноциклическим ароматическим УВ благодаря вновь созданным кислотным центрам. Синергия кислотности и пористости способствовала дегидроксилированию фенола с образованием ароматических соединений с помощью реакции Н-переноса.

Оксиды металлов. Оксиды MgO и CaO эффективны для деоксигенирования кислот и кетонов. Они также могут способствовать реакциям фрагментации, приводящим к образованию низкомолекулярных продуктов [36]. Тем не менее оксид кальция CaO не подходит для получения ароматических УВ из сосновых опилок [137].

С.Д. Стефанидис с сотр. [138] исследовали каталитическое действие нескольких образцов MgO с различными физико-химическими свойствами на пиролиз древесных опилок из бука. Все испытанные образцы значительно уменьшили содержание кислорода и кислотность бионефти. Образцы MgO с большей площадью поверхности и пористостью проявляют лучшую каталитическую активность.

Значительную деоксигенационную активность показал CaO [139]. Смесь CaO и MgO показала хорошую активность в снижении содержания кислорода и кислотности за счет более низкого выхода жидких органических продуктов и более высокого выхода полукокса [140]. Катализатор $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ обладал низкой стойкостью к коксу и усиливал образование оксидов углерода при каталитическом пиролизе древесины тополя [141]. Таким образом, несмотря на высокие деоксигенационные свойства, оксиды переходных металлов не подходят для получения ароматических УВ из биомассы.

Оксиды переходных металлов благодаря своим разнообразным кислотно-основным свойствам по-разному влияют на образование продуктов пиролиза. Из лигнина на оксидах переходных металлов образуются, в основном, фенолы с алкоксигруппами [142]. Сходное с некаталитическим пиролизом распределение продуктов наблюдалось на Fe_2O_3 и MnO . На NiO образуется много 2-метоксифенола. Ванилин с селективностью выше 30% получен на CuO и MoO_3 . Для получения 1,3-бензодиоксила, бензола и 3,4-диметокситолуола подходит CoO [142]. При пиролизе щелочного лигнина выход гваякола и его производных падает в ряду золь-гель TiO_2 (36–37%) $> \text{ZrO}_2 \approx \text{CeO}_2$ (~29%) $>$ аэроксид TiO_2 (26%) $>$ без катализатора (18%) [143]. Несмотря на высокую селективность по гваяколу, на TiO_2 выход ароматических УВ незначителен из-за отсутствия сильных брэнстедовских кислотных центров.

Наноразмерный SnO_2 приводит к уменьшению выхода полукокса и возрастанию выхода газообразных продуктов [144]. Катализатор Fe(III)/CaO превращал тяжелые фенолы в легкие фенолы без метоксильных групп и ненасыщенных связей в боковой цепи и значительно увеличивал выходы ароматических продуктов [145, 146]. Среди образцов катализаторов, содержащих 20% Ni на Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CeO_2 и ZrO_2 , наибольшая селективность по ароматическим УВ достигнута на Ni/ZrO_2 [147]. В качестве недорогого и стабильного катализатора для пиролиза биомассы предлагают красный шлам – отходы производства Al_2O_3 из боксита, – состоящий из Fe_2O_3 (основной компонент), Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , SiO_2 и Na_2O [148].

Из смешанных оксидов металлов с разным соотношением металлов (MgAl , Mg_2Al , Zn_2Al) на оксиде MgAl образуется наибольшее количество фурановых соединений, в то время как на оксиде Zn_2Al получается меньше низкомолекулярных продуктов и больше фенолов и ангидросахаров, чем на оксидах Mg_2Al и MgAl [149]. На твердом кислотном катализаторе на основе оксида алюминия выход бионефти из различного сырья колебался от 14 до 21 мас.%, в то время как выход газа и

твердого вещества составлял 22–31 мас.% и 17–33 мас.% соответственно [150].

Цеолитные катализаторы. Увеличение общей кислотности катализатора ZSM-5, контролируемое соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 23 до 280, снижает образование алкилированных ароматических соединений (ксилолы, диметилнафталины) и повышает выход незамещенных ароматических УВ (бензол, нафталин, антрацен) и полициклических ароматических соединений [151].

В последнее время иерархические цеолиты показали многообещающие результаты в процессе быстрого каталитического пиролиза [152–154]. Иерархически структурированная пористость облегчает диффузию внутри кристалла цеолита и обеспечивает доступ больших молекул к активным центрам [35]. Увеличение образования ароматических соединений и уменьшение содержания оксигенатов в иерархических цеолитах ZSM-5 коррелирует с увеличением числа доступных брэнстедовских кислотных центров на поверхности мезопор [155].

Цеолиты использовались в каталитическом пиролизе как *in situ*, так и *ex situ* [22–24]. В процессе пиролиза биомассы сосны *in situ* над HZSM-5 происходит более быстрая дезактивация катализатора по сравнению с пиролизом *ex situ* [23]. Увеличение производства ценных ароматических веществ наблюдалось при пиролизе биомассы тополя с использованием катализатора HZSM-5 как *in situ*, так и *ex situ* [22].

Для всех видов биомассы и различных цеолитов выходы ароматических соединений увеличиваются при более низких соотношениях Si/Al [138]. Подача пара во время быстрого пиролиза целлюлозы на катализаторе ZSM-5 при 500°C привела к снижению выхода ароматических соединений с 17.5 C% до 11.2 C% [156].

Высокие выходы ароматических соединений (до 39.5 C%) наблюдались при использовании коммерческого высушенного распылением катализатора ZSM-5 в пиролизе целлюлозы при 500°C [157]. Значительное снижение выхода ароматических УВ (до 10.2–15.5%) при пиролизе (600°C) сосновых опилок объяснили [158] присутствием лигнина.

Образованию ароматических соединений благоприятствует более длительное время контакта биомассы с катализатором. Оптимальные выходы по углероду наблюдаются при 520°C и объемной скорости 0.17 ч⁻¹ [159]. Оптимизирован выход ароматических УВ из ряски на ZSM-5 (Si/Al = 23) в микропиролизере. Увеличение температуры и количества катализатора способствуют образованию ароматических веществ [160]. Выход ароматических УВ растет с увеличением соотношения ZSM-5 к сырью. Из сосновых опилок наибольший выход

наблюдался при соотношении биомасса/катализатор 0.25/1 [137].

Каталитический быстрый пиролиз лигнинов, извлеченных из стеблей травы из прерий (prairie cordgrass) и осины, над ZSM-5 в реакторе Pyroprobe [161] дает наибольший выход ароматических УВ (около 13 мас.%) при 650°C и соотношении катализатор/биомасса 5:1. Основные компоненты – толуол и *n*-ксилол. При большем количестве катализатора SAPO-11 большая доля кислорода превращается в ароматические УВ, в том числе бензол, толуол, ксилолы и нафталины [162]. Из лигнина, полученного из пшеничной соломы, самый высокий выход ароматических соединений (4 мас.%) был получен на катализаторе HZSM-5 при 600°C [163]. Цеолит HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) при пиролизе опилок показал наилучший выход ароматических веществ (21.8% С при 500°C). Однако HZSM-5 может действовать лишь как катализатор крекинга и ароматизации, но не как агент, способствующий гидрированию [164].

Модифицированные цеолиты. Цеолиты, модифицированные металлами, исследуют для того, чтобы повысить выходы ароматических УВ и уменьшить образование кокса. А. Весес с сотр. [165] показали, что цеолиты ZSM-5 с добавками Mg, Ni, Cu, Ga и Sn уменьшают вязкость бионефти и содержание в ней кислот и фуранов, а выходы УВ – увеличивают, хотя большой разницы с исходным ZSM-5 не обнаружено. Катализаторы Ni/ZSM-5 и Sn/ZSM-5 были наиболее перспективными образцами катализаторов благодаря их способности увеличивать выход УВ при сохранении низких скоростей коксообразования.

Обнаружено [166], что Fe/HZSM-5 и Zr/HZSM-5 повышают содержание ароматических УВ в бионефти. К.А. Муллен и А.А. Боатенг [167] показали, что на катализаторе Fe/ZSM-5 вместо *n*-ксилола и других алкилбензолов образуются бензол и нафталины. Кроме того, железо препятствует образованию фенола, тем самым уменьшая образование кокса. Похожие результаты описаны в работе [168]: выход моноциклических ароматических и алифатических соединений на Fe-HZSM-5 примерно в 2.5 раза выше по сравнению с исходным ZSM-5, при этом содержание кокса сокращается на 38%.

Для получения ароматических УВ подходят образцы цеолита ZSM-5, содержащие кобальт и никель. Пилотная установка с катализатором Co-ZSM-5 описана в работе [169]. Бионефть на катализаторе Co/ZSM-5 образуется более высокого качества, но с меньшим выходом, чем на исходном ZSM-5. Нанесение цинка на цеолит ZSM-5 благоприятно как для получения ароматических УВ, так и для снижения выхода кокса [170]. Добавки Sn, Cu, Ni, Mg к цеолитам ZSM-5 с иерархической структурой способствуют протеканию реакций деокси-

генации, катионы магния создают льюисовские кислотные центры, благоприятствующие реакциям кетонизации [171]. Выходы ароматических соединений при пиролизе полученного из биомассы фурана возрастают при добавке MgO к HZSM-5 [172].

Цеолит ZSM-5, модифицированный этилендиаминтетрауксусной кислотой [173], снижает образование кокса и повышает выход ароматических соединений по сравнению с исходным цеолитом. Китайскими исследователями [174] при каталитическом пиролизе биомассы на катализаторе Zn/HZSM-5 удалось добиться селективности по ароматическим УВ 86.48% для биомассы с добавками мочевины. Кроме того, снизились содержание кокса и дезактивация катализатора.

В качестве еще одного эффективного способа подавления выхода кокса было предложено предварительное коксование поверхности цеолитов. При предварительном коксовании HZSM-5 с помощью реакций превращения метанола в олефины [175] выход кокса постепенно снижался с увеличением процента коксования, тогда как выход УВ сначала увеличивался, а затем уменьшался с максимальным значением 53.47%.

Е.Л. Шульцидр [176] установили, что Ga/ZSM-5, полученный путем полного ионного обмена, дает до 20 С% ароматических соединений против 14.5 на исходном ZSM-5 при пиролизе *eucalyptusurophylla*. Цеолиты ZSM-5 с добавками Zn, Ni, и Ga-Ni не повышают заметно выходы ароматических УВ. Китайские исследователи показали, что на катализаторе Fe/ZSM-5 образуется меньше ароматических соединений из древесных опилок, чем на ZSM-5, но в то же время наблюдается более высокая селективность по ароматическим УВ с одним кольцом [177]. Однако в другой работе [166] считают, что выход ароматических соединений из целлюлозы, целлобиозы и лигнина на Fe/ZSM-5 выше.

Добавки Ni, Co, Mo, Ga и Pd к цеолиту ZSM-5 лишь незначительно влияют на селективность продуктов пиролиза отходов растения *Jatropha*. Выходы УВ достигали 97.5% [178, 179]. Нанесение на ZSM-5 0.5 мас.% бора незначительно снижает выходы ароматических веществ, но повышает селективность образования моноциклических ароматических УВ и, в частности, *n*-ксилола. Более высокие добавки бора сильно снижают выход ароматических соединений [180].

По сравнению с опытами без катализатора и с Al-MCM-41, добавление к Al-MCM-41 магния [181] или применение мезопористого оксида алюминия, модифицированного Fe и Cu [182] дает более высокое относительное количество ароматических УВ. Однако при этом возрастает выход кокса, газов, воды и уменьшается выход бионефти.

Удаление кремния из ZSM-5 с помощью 0.3 М NaOH вызывает увеличение мезопористости и сни-

жение микропористости [183]. В результате выход ароматических УВ из древесины бука улучшается по сравнению с исходным ZSM-5 и достигает 30.1 С%, а выход кокса удается снизить до 39.9 С%. Полагают, что более высокие концентрации NaOH снижают микропористость, что приводит к уменьшению образования ароматических соединений [184]. Схожие результаты наблюдались при пиролизе отходов картона [153]. Десиликация ZSM-5 при использовании 0.2 М NaOH увеличивает выход ароматических УВ при пиролизе древесины красного дуба с 23.9 до 27.9% по сравнению с исходным цеолитом; при этом селективность по бензолу, толуолу и ксилолу остается на прежнем уровне (67.4%) [184]. А. Пализдар и С.М. Садра-мели [185] показали, что десиликация исходного цеолита ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) до соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ улучшает текстурные свойства цеолитов, сохраняя их кристалличность. Кроме того, было проанализировано влияние мезопористости, отношения катализатора к биомассе на степень деоксигенизации (лучшее отношение для наибольшего выхода ароматических продуктов составляет 0.4), эффективный водородный индекс, относительное содержание различных соединений и выход кокса. Более высокий выход кокса для оптимального иерархического катализатора (синтезированного 0.5 М раствором NaOH) связан с более низкой температурой окисления, что имеет решающее значение для экономичной регенерации катализатора.

Д.П. Гамлиел с сотр. [186] установили, что введение мезопор в структуру цеолитов MFI способами как сверху вниз (top-down – создание иерархической пористости путем частичной деструкции либо перестройки решетки кристаллов цеолита), так и снизу вверх (bottom-up – образование дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита) повышает выход ароматических соединений из α -целлюлозы до 20–26 С%. Выход полукокса более 45 С%. При пиролизе древесины тополя несколько более высокие выходы ароматических УВ были получены с использованием мезопористого цеолита по сравнению с коммерческим ZSM-5 [187]. Включение галлия дополнительно улучшило выходы ароматических веществ и снизило выходы кокса. Мезопористый катализатор значительно увеличивал селективность по ароматическим УВ C_8 – C_9 среди ароматических продуктов.

Оксиды CaO и MgO, смешанные с ZSM-5, значительно улучшают выход ароматических УВ из древесины сосны. Максимальный выход ароматических соединений, который увеличивался на 30% по сравнению с чистым ZSM-5, был получен при массовом соотношении биомасса/CaO/ZSM-5 1:4:4 [188]. Добавление железа к бета-цеолиту незначительно повышает выход ароматических УВ из целлюлозы, лигнина и оболочки ядра пальмы.

При проведении пиролиза на Fe/бета-цеолите в атмосфере H_2 существенно увеличился выход ароматических УВ из лигнина и оболочки ядра пальмы, содержащей 51 мас.% лигнина, по сравнению с целлюлозным сырьем [189]. Полученные в этой же работе при пиролизе оболочки ядра пальмы на бета-цеолитах выходы ароматических УВ были выше, чем на цеолитах ZSM-5. Однако трудно сравнивать эти результаты, поскольку цеолиты имели различные отношения Si/Al (бета – 38, ZSM-5 – 50).

Десиликация цеолитов Y привела к более низким выходам ароматических УВ из хвойных опилок [190]. Иерархический ZSM-5 и бета-цеолиты с добавками MgO и ZnO лишь незначительно улучшают качество бионефти при пиролизе древесной щепы эвкалипта при 500°C [191]. Пиролиз древесины сосны при 500°C на комбинированном катализаторе (ZSM-5 и CaO) дал максимальный выход ароматических УВ 36 мас.% при соотношении биомассы к комбинированному катализатору 1:4 (ZSM-5/CaO = 4:1), в то время как при увеличении количества CaO возрастал выход фенолов [192].

Предложено [193] получать этилбензол из лигнина деполимеризацией лигнина в ароматические мономеры с последующим их селективным алкилированием. Это связано с тем, что выход этилбензола при деполимеризации лигнина весьма мал, поэтому требуется вторая стадия – алкилирование. На первой ступени селективность по бензолу достигает 90.2 С% на композитном катализаторе Re-Y/HZSM-5 (25). На второй стадии наиболее высокая селективность по этилбензолу составляет 72.3 С% на катализаторе HZSM-5 (25).

Более высокие выходы ароматических соединений были получены с использованием метода *in situ*, в то время как селективность по ароматическим УВ среди продуктов была выше для способа *ex situ* [194]. Это может быть объяснено тем, что при пиролизе *in situ* может образовываться больше УВ за счет подавления полимеризации радикальных молекул в твердый полукок, что может происходить во время перехода паров пиролиза в другой реактор при пиролизе *ex situ* [195].

Замена азота на CO_2 в качестве атмосферы при каталитическом пиролизе на цеолитах, модифицированных металлами, подавляет образование полициклических ароматических соединений, при этом увеличивая содержание фенольных и ароматических соединений в бионефти [196]. Кроме того, CO_2 повышает эффективность конверсии углерода, особенно в сочетании с Fe-модифицированным цеолитом, что дает синергический эффект.

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ БИОНЕФТИ

Бионефть, полученная в результате пиролиза, содержит разнообразные кислородсодержащие

вещества: кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны, сахара, фураны, фенолы. Гидродеоксигенация бионефти позволяет получить из них ценные ароматические углеводороды. В результате добавления водорода в качестве реагента в присутствии восстанавливающего катализатора основная доля углерода сохраняется в продуктах, а кислород извлекается, главным образом, в виде воды. Однако гидродеоксигенация бионефти происходит при высоком давлении, что приводит к увеличению стоимости процесса. Комбинированные исследования каталитического пиролиза и гидродеоксигенации до 2015 г. широко не проводились [197]. Каталитическая гидродеоксигенация фенолов, получаемых из лигнина, описана в обзоре [198].

По сравнению с Al_2O_3 катализаторы, содержащие HZSM-5, способствуют ароматизации и ограничивают образование кокса за счет формы селективных микропор. Однако Al_2O_3 эффективен в деоксигенировании, снижая содержание кислорода на 45% относительно эталонной фракции. Оксид алюминия обладает определенными преимуществами по сравнению с катализаторами на основе HZSM-5 благодаря своей более низкой стоимости и лучшей гидротермальной стабильности по отношению к кислотам. По сравнению с глубокой деоксигенизацией для прямого производства УВ, мягкая деоксигенизация с участием Al_2O_3 может быть полезна для предварительной обработки продуктов пиролиза перед совместной переработкой бионефти с ископаемой нефтью на нефтеперерабатывающих заводах [199].

Гидрирование гваякола и *m*-крезола (модельные соединения лигнина) в мягких условиях (температура $<350^\circ C$, давление 1 атм) проводилось на катализаторах, содержащих медь, никель, палладий и рутений на оксидных носителях ZrO_2 , CeO_2 , $ZrCeO_2$ с добавлением оксида рения для увеличения кислотности с целью улучшения обезвоживания продуктов пиролиза [201]. Определен ряд активности металлов: $Pd > Ni > Ru > Cu$ и носителей: $ZrO_2 > CeO_2 > ZrCeO_2$. Наивысшая активность у $PdReO_x/ZrO_2$ – выход УВ 77.2% из *m*-крезола при $350^\circ C$. Не происходит гидрирования кольца и образования насыщенных циклических соединений. Медь, рутений и палладий превращают *m*-крезол в толуол, а никель приводит к появлению значительной доли бензола в толуоле [200]. Количественная конверсия гваякола достигается при гидродеоксигенации на $Ru/Al-HMS$ (10) в растворе метанола [201] или на системе ацетат никеля/фосфорноватистая кислота [202], но в этих случаях основным продуктом является циклогексан.

Превращение фенолов в ароматические УВ происходит в результате реакций восстановления и дегидратации. Реакции гидрирования катализируются переходными металлами, а реакции дегидра-

тации – кислотными активными центрами. Обычно для гидродеоксигенирования применяют переходные металлы на цеолитах. На таких катализаторах наблюдается синергический эффект металла и кислотных центров [6]. Изучаются гетерогенные катализаторы с нанесенными благородными металлами (Pt, Pd, Ru) и другими переходными металлами (Ni, Fe, Co, Mo) [203, 204]. Использование нанокатализаторов Ru/галлозит при гидрировании фенола приводит к циклогексанолу [205].

Несмотря на то, что результаты гидродеоксигенации выше на благородных металлах, исследователи уделяют много внимания другим переходным металлам из-за их низкой стоимости [206]. При деоксигенации катализаторы Ni–Cr и Ru/C показали схожую активность, но в присутствии Ni–Cr-катализатора на втором этапе возможна полимеризация ароматических соединений [207].

Благодаря большему размеру пор цеолита HY катализатор Pt/HY показал более высокую активность в гидродеоксигенации модельных соединений по сравнению с Pt/HZSM-5 [208]. Однако сильная адсорбция фенолов и их проникновение внутрь структуры цеолитов вызывает быструю дезактивацию катализатора и большие потери углерода с полукоксом. Поэтому цеолитные катализаторы не могут эффективно использоваться в мягких условиях реакции [163]. Чтобы преодолеть эту проблему последнее время предлагают оксид циркония в качестве носителя катализаторов гидродеоксигенации [209–213].

Оксиды переходных металлов представляют собой перспективную каталитическую систему для удаления кислорода из биомассы. М.В. Нолте и соавт. показали [214], что MoO_3 может полностью деоксигенировать пары пиролиза целлюлозы, кукурузы и лигнина при $400^\circ C$ и $\sim 1,8$ бар H_2 . Выходы ароматических продуктов составили 8.9, 10.0 и 16.4 % из целлюлозы, кукурузы и лигнина соответственно. При гидродеоксигенации паров пиролиза целлюлозы с использованием более низких загрузок MoO_3 установлено [215], что при умеренных соотношениях катализатор/сырье (10:1 и 20:1) ароматические УВ были среди первичных продуктов (13.9–15.4 %), в то время как более высокое соотношение (200:1) привело к гидрированию одновременно образующихся алкенов, а более низкое соотношение (2:1) привело только к частичной деоксигенации.

Ароматические УВ получают на катализаторах MoO_3/ZrO_2 и MoO_3/TiO_2 при низком давлении H_2 и $500^\circ C$ до соотношения биомасса/ $MoO_3 < 1.5$, выше которого образуются фураны и фенолы. В тех же условиях главные продукты при использовании ZSM-5 (соотношение Si/Al = 30) – ароматические УВ [216]. Каталитический быстрый пиролиз опилок сосны при температуре $500^\circ C$ и атмосферном

давлении смеси 40/60% N_2/H_2 с использованием пяти катализаторов: кислотного катализатора на основе оксида алюминия, восстановленных оксидов металла на основе вольфрама, восстановленных оксидов металла на основе молибдена, смешанных оксидов металла на основе железа и коммерческого катализатора гидроочистки не привел к полной деоксигенации [217]. Оптимальный температурный диапазон для пиролиза на оксиде молибдена составляет 450–475°C, объемная скорость сырья около 0.6 ч⁻¹, давление 2.7 бар [218].

Двухступенчатый каталитический пиролиз над HZSM-5 (Si/Al = 30) с последующей гидродеоксигенацией над Ni, нанесенным на подвергнутый десиликанию HZSM-5 (Si/Al = 80), который выдержал более 10 пробегов, позволяет не только повысить образование ароматических УВ и циклоалканов, но и снизить выход кокса [220]. Улучшение показателей процесса пиролиза в результате применения нескольких стадий наблюдалось и в других исследованиях [220, 221].

Изучено влияние давления водорода на гидродеоксигенацию и коксообразование [222]. При давлении 15.9 бар водорода или выше в органической фазе практически отсутствует кислород (<0.01 мас.% в сухом веществе). Выход кокса близок к постоянному (11.0–12.7 мас.%) при давлении водорода от 15.9 до 35.8 бар, но возрастал до 15.7 мас.% при давлении 3.0 бар за счет увеличения полимеризации паров пиролиза. Коксование катализаторов увеличивается при снижении давления водорода ниже 15.9 бар. Возможно использование в качестве источника водорода муравьиной кислоты [223]. Она безопаснее и дешевле водорода.

Катализаторы Pd/C, Pt/C, Rh/C расщепляют связи C–O в модельных соединениях лигнина (бензилфениловый эфир, дифениловый эфир) в сверхкритической воде при 673 K и плотности воды 0.5 г/см³ без добавления газообразного водорода, давая бензол и толуол. На Ru/C образовывались, главным образом, газы [224].

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Конкретные химические реакции в процессе пиролиза биомассы до сих пор неясны. Тем не менее большинство исследователей используют понятие «углеводородный бассейн» – совокупность образовавшихся при разложении биомассы кислородсодержащих соединений, которые в результате реакций дегидратации, декарбонирования, декарбокислирования, олигомеризации, изомеризации, алкилирования, диспропорционирования, циклизации, полимеризации, конденсации, крекинга и ароматизации превращаются в УВ [29, 90].

Для исследования механизма пиролиза лигнина были синтезированы два вида линейных мо-

дельных полимеров лигнина, состоящих только из β-O-4 связей с C_α, связанных соответственно с карбонильной группой и с гидроксильной группой [225]. Как полагают Б. Пуэртолас с соавт. [155], повышенное образование ароматических соединений обусловлено чередованием путей реакции от первоначальной дегидратации к преимущественному декарбонированию благодаря иерархической структуре цеолита.

Метод изотопных меток позволяет проследить пути превращения исходных веществ в продукты пиролиза. Определены пути образования [226–230] карбонильных соединений и фуранов при пиролизе D-глюкозы, меченой изотопом ¹³C. В работе [230] приняли механизм реакции для C₄H₈O₄ (эритроза), но заменили его для C₃H₆O₃ (дигидроксиацетон и глицеральдегид) и C₃H₆O₂ (ацетол). Предложенные альтернативные пути реакций предполагают, что ретроальдольная реакция гораздо более эффективна, чем фрагментация по Гробу.

Роль свободных радикалов в процессе пиролиза биомассы изучалась в работах [195, 231–234]. Не было получено никаких доказательств какой-либо корреляции между концентрацией радикалов и количеством образующихся УВ. Это означает, что реакции деоксигенирования, которые катализируются цеолитами, не связаны с радикальным механизмом.

Для предсказания продуктов пиролиза М. Адам с сотр. [235] использовали макроскопические кинетические модели. Изучена кинетика пиролиза твердой древесины в инертной и кислородной атмосфере [236]. Кажущаяся энергия активации процесса пиролиза составляет 211.59 и 187.73 кДж/моль соответственно. Определены кинетические и термодинамические параметры пиролиза древесины камфорного дерева [237], которые могут использоваться для проектирования и оптимизации промышленного реактора и выбора целевого биотоплива или химических веществ.

Получение ароматических УВ из глюкозы каталитическим быстрым пиролизом происходит в две стадии [238]. На первой стадии глюкоза термически разлагается до мелких оксигенатов (D-глицеральдегид, гидроксиацетон, гидроксиацетальдегид) через ретроальдольную реакцию, реакцию Гроба (при температурах ниже 300°C) и через реакцию дегидратации до левоглюкозана (при температурах выше 300°C). При добавлении катализатора ZSM-5 фрагментация и дегидратация протекают при 206 и 312°C и при 282 и 369°C соответственно. На второй стадии каталитического быстрого пиролиза обезвоженные продукты поступают на катализатор, где они преобразуются в ароматические УВ, CO, CO₂ и воду. Стадия каталитической конверсии значительно медленнее, чем начальная реакция пиролиза. Селективность по ароматическим

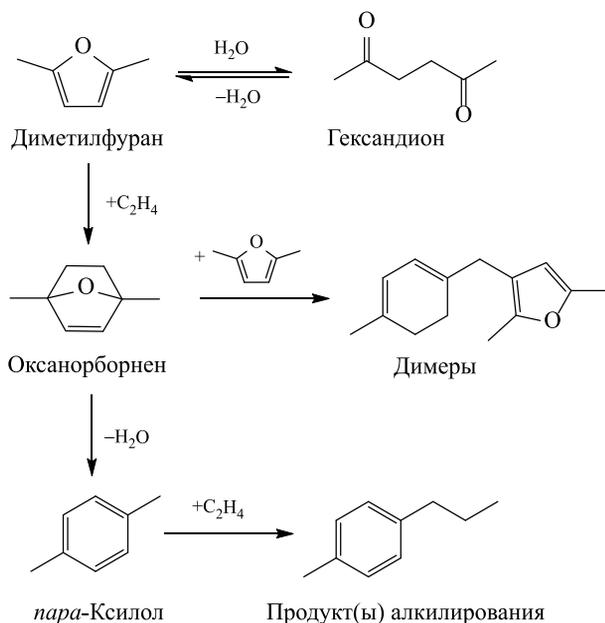


Рис. 1. Образование алкилбензолов из 2,5-диметилфурана [240].²

продуктам является функцией отношения массы катализатора к глюкозе, скорости нагревания и температуры реакции. При 600°C максимальный выход ароматических соединений по углероду составляет 32% за 4 мин при соотношении катализатор/сырье 19. Основной конкурирующей реакцией при получении ароматических веществ является образование кокса, который образуется в результате полимеризации фуранов на внешней поверхности катализатора.

n-Ксилол и алкилбензолы могут образовываться на цеолите через [4+2] циклоприсоединение этилена к 2,5-диметилфурану по реакции Дильса–Альдера с последующей дегидратацией (рис. 1) [239, 240].

С развитием молекулярного моделирования была предложена надежная комплексная модель механизма, включающая в себя пути образования промежуточных продуктов для пиролиза целлюлозы, которая может обеспечить точное предсказание распределения продукта. При пиролизе глюкоза теряет молекулу воды и превращается в левоглюкозан, который термически довольно устойчив. Его путь образования имеет решающее значение для механизма пиролиза целлюлозы [241–243]. Как и левоглюкозан, гидроксиметилфурфурол – важный продукт пиролиза глюкозы [244, 245]. В работе [245] изучены кинетически предпочтительные

пути образования фурфурола из глюкозы.

Наряду с изучением механизма пиролиза глюкозы методом DFT (теория функционала плотности) исследовали пиролиз соединений, содержащих три звена глюкозы (целлотриозу) [246] и два звена глюкозы (целлобиозу) [242, 247–249]. С помощью компьютерного исследования [250] раскрыта роль воды при пиролизе целлюлозы.

Расчеты методом DFT делаются для веществ в газовой фазе, однако в реальности превращения веществ при пиролизе происходят и до перехода их в газовую фазу. И эти реакции отличаются от реакций в газовой фазе [251].

Влияние KCl и CaCl₂ на эволюцию ангидросахаров в промежуточных звеньях пиролиза целлюлозы исследовано с использованием левоглюкозанпиранозы, мальтозана и циклодекстрина в качестве модельных соединений [252]. Значительно более высокие выходы полукокса из олигосахаридов в присутствии CaCl₂ указывают на заметное влияние CaCl₂ на вторичные реакции промежуточных продуктов реакции, приводящие к вторичному полукоксу.

Пиролиз целлюлозы происходит в двух различных кинетических режимах внутрицепочечного расщепления: низкотемпературном расщеплении гликозидной связи ($T < 467^\circ\text{C}$), происходящем с низкой кажущейся энергией активации, и высокотемпературном расщеплении гликозидной связи ($T > 467^\circ\text{C}$), осуществляющемся с высокой кажущейся энергией активации [253]. В этой работе использовали суррогат целлюлозы – α -циклодекстрин. Охарактеризован энергетика каждого кинетического режима происходило путем измерения конверсии между 20 мс и 2.0 с. При низкотемпературном кинетическом режиме наблюдалось расщепление гликозидной связи ($E_{a,1} = 23.2 \pm 1.9$ ккал моль⁻¹, $k_{0,1} = 2.0 \times 10^7$ с⁻¹), а высокотемпературному кинетическому режиму ($E_{a,2} = 53.7 \pm 1.1$ ккал моль⁻¹, $k_{0,2} = 2.4 \times 10^{16}$ с⁻¹) могут соответствовать четыре механизма реакции, включая согласованное трансгликозилирование.

Расчетные модели пиролиза гемицеллюлозы отсутствуют из-за недостаточного понимания химической структуры гемицеллюлозы и путей ее превращения. Однако проведены исследования превращений моносахаридов, входящих в состав гемицеллюлозы: ксилозы [254] и арабинофуранозы [255], для которой предложены пять возможных путей пиролитических реакций. Рассчитаны стандартные кинетические параметры этих реакций.

Фурфурол, образующийся из целлюлозы и гемицеллюлозы, а также фенольные соединения из лигнина превращаются в «углеводородном бассейне» в ароматические углеводороды [90].

² <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs5020783>, разрешение на перепубликование получено от ACS 19.05.2020, дальнейшие запросы на разрешение использования данного материала должны направляться в ACS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, оптимальная температура пиролиза биомассы составляет 400–600°C, а цеолит HZSM-5 является широко распространенным катализатором для получения высоких выходов ароматических УВ. Цеолиты с большими каналами показывают лучшие результаты в процессе пиролиза, поэтому десиликция HZSM-5 представляет собой эффективный способ модификации катализатора. Катализаторы на основе благородных металлов обеспечивают самые низкие концентрации оксигенированных соединений в бионефти. Но катализаторы на основе неблагородных металлов также могут использоваться благодаря низкой стоимости и доступности. Выявление деталей механизма конкретных реакций позволит целенаправленно изменять свойства активных центров катализаторов.

В общем случае катализатор и биомассу можно подавать в реактор двумя путями: совместно (*in situ* пиролиз), либо пары продуктов пиролиза биомассы пропускать затем через слой катализатора (*ex situ* пиролиз). Пиролиз *in situ* – более интенсивный процесс, в то время как при пиролизе *ex situ* можно использовать различные условия реакции на каждом этапе процесса. Перспективный технологический путь получения ароматических углеводородов из биомассы – использование нескольких каталитических стадий.

Также отмечено, что для того, чтобы перевести большую часть углерода сырья в углерод продуктов, в качестве реакционного газа может быть использован водород для содействия деоксигенации через образование воды.

В заключение следует подчеркнуть, что проблемы безопасности и дезактивации катализатора затрудняют коммерциализацию процесса получения ароматических соединений. Поэтому нужны новые научные и технико-экономические исследования, которые позволят выбрать наиболее подходящий вариант получения ароматических углеводородов из биомассы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Соавтор Максимов А.Л. является главным редактором журнала Нефтехимия. Нехаев А.И. заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нехаев Андрей Иванович, к.х.н., в.н.с. ИНХС РАН, ORCID – 0000-0003-0511-582X

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, директор ИНХС РАН; профессор химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, ORCID – 0000-0001-9297-4950

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil // *Biores. Techn.* 2016. V. 221. P. 645–655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>
2. Власкин М.С., Костюкевич Ю.И., Владимиров Г.Н., Чернова Н.И., Киселева С.В., Григоренко А.В., Николаев Е.Н., Попель О.С., Жук А.З. Химический состав бионефти, полученной путем гидротермального сжижения биомассы *Arthrospira platensis* // *Теплофиз. выс. темпер.* 2018. Т. 56. № 6. С. 939–945. <https://doi.org/10.31857/S004036440003573-4>
3. Oh Y.H., Eom I.Y., Joo J.C., Yu J.H., Song B.K., Lee S.H., Hong S.H., Park S.J. Recent advances in development of biomass pretreatment technologies used in biorefinery for the production of bio-based fuels, chemicals and polymers // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 1945–1959. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0191-y>
4. Song M., Pham H.D., Seon J., Woo H.C. Overview of anaerobic digestion process for biofuels production from marine macroalgae: a developmental perspective on brown algae // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 567–575. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0039-5>
5. Ayeni A.O., Omoleye J.A., Mudliar S., Hymore F.K., Pandey R.A. Utilization of lignocellulosic waste for ethanol production: enzymatic digestibility and fermentation of pretreated shea tree sawdust // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 31. P. 1180–1186. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0026-2>
6. Lee E. H., Kim Y.-M., Lee I.-G., Jeon J.-K., Jung S.-C., Chung J.D., Choi W.G., Park Y.-K. Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. P. 3299–3315. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0214-3>
7. Lee H., Park R.-s., Kim H., Park S.H., Jung S.-C., Jeon J.-K., Kim S.C., Park Y.-K. Hydrodeoxygenation of guaiacol over pt loaded zeolitic materials // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 37. P. 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.019>
8. Parthasarathy P., Narayanan S. Effect of combined slow pyrolysis and steam gasification of sugarcane bagasse on hydrogen generation // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 2236–2246. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0038-6>
9. Cha J.S., Park S.H., Jung S.-C., Ryu C., Jeon J.-K., Shin M.-C., Park Y.-K. Production and utilization of biochar: a review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 40. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
10. Park S.H., Cho H.J., Ryu C., Park Y.K. Removal of copper(II) in aqueous solution using pyrolytic biochars derived from red macroalga *Porphyra tenera* //

- J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 36. P. 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.02.021>
11. Lee H., Park R.-s., Lee H.W., Hong Y., Lee Y., Park S.H., Jung S.-C., Yoo K.-S., Jeon J.-K., Park Y.-K. Adsorptive removal of atmospheric pollutants over pyropia tenera chars // Carbon Lett. 2016. V. 19. P. 79–88. <https://doi.org/10.5714/CL.2016.19.079>
 12. Moore A., Park S., Segura C., Carrier M. Fast pyrolysis of lignin-coated radiata pine // J. Anal. Appl. Pyrol. 2015. V. 115. P. 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.017>
 13. Kim S.S., Lim Y.K., Choi J.H., Kim J., Othman M.R. Bio-ETBE determination in a mixture of gasoline using low level liquid scintillation counting // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 49. P. 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.020>
 14. Chen W., Annamalai K., Sun J., Chen Y. Chemical kinetics of bean straw biofuel pyrolysis using maximum volatile release method // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2330–2336. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0088-4>
 15. Park H.C., Choi H.S., Lee J.E. Heat transfer of bio-oil in a direct contact heat exchanger during condensation // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 1159–1169. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0256-y>
 16. Huber G.W., Brown R.C. Prospects and challenges of pyrolysis technologies for biomass conversion // Energy Techn. 2017. V. 5. N 1. P. 5–6. <https://doi.org/10.1002/ente.201600538>
 17. Adhikari S., Srinivasan V., Fasina O. Catalytic pyrolysis of raw and thermally treated lignin using different acidic zeolites // Energy Fuels. 2014. V. 28. N 7. P. 4532–4538. <https://doi.org/10.1021/ef500902x>
 18. Choi J.H., Kim S.-S., Woo H.C. Characteristics of vacuum fractional distillation from pyrolytic macroalgae (*Saccharina japonica*) bio-oil // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 51. P. 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.002>
 19. Cheng Y.-T., Jae J., Shi J., Fan W., Huber G.W. Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass With Bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. N 6. P. 1387–1390. <https://doi.org/10.1002/anie.201107390>
 20. Kim Y.-M., Han T.U., Hwang B.A., Lee H.W., Park Y.-K., Kim S. Pyrolysis kinetics and product properties of softwoods, hardwoods, and the nut shell of softwood // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2350–235. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0142-2>
 21. Han T.U., Kim Y.-M., Watanabe A., Teramae N., Park Y.-K., Kim S. Pyrolysis kinetic analysis of poly(methyl methacrylate) using evolved gas analysis-mass spectrometry // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. P. 1214–1221. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0354-5>
 22. Wang K., Johnston P.A., Brown R.C. Comparison of *in situ* and *ex situ* Catalytic Pyrolysis in a Micro-Reactor System // Biores. Techn. 2014. V. 173. P. 124–13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.097>
 23. Lisa K., French R.J., Orton K.A., Yung M.M., Johnson D.K., ten Dam J., Watson M.J., Nimlos M.R. *In situ* and *ex situ* catalytic pyrolysis of pine in a bench-scale fluidized bed reactor system // Energy Fuels. 2016. V. 30. N 3. P. 2144–215. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02165>
 24. Luo G., Resende F.L.P. *In situ* and *ex situ* upgrading of pyrolysis vapors from beetle-killed trees // Fuel. 2016. V. 166. P. 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.126>
 25. Shafaghat H., Rezaei P.S., Ro D., Jae J., Kim B.-S., Jung S.-C., Sung B.H., Park Y.-K. *In situ* catalytic pyrolysis of lignin in a bench-scale fixed bed pyrolyzer // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 54. P. 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.026>
 26. Lam S.S., Mahari W.A.W., Cheng C.K., Omar R., Chong C.T., Chase H.A. Recovery of diesel-like fuel from waste palm oil by pyrolysis using a microwave heated bed of activated carbon // Energy. 2016. V. 115. Part 1. P. 791–799. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.076>
 27. Lam S.S., Mahari W.A.W., Jusoh A., Chong C.T., Lee C.L., Chase H.A. Pyrolysis using microwave absorbents as reaction bed: an improved approach to transform used frying oil into biofuel product with desirable properties // J. Clean. Prod. 2017. V. 147. P. 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.085>
 28. Lee Y., Shafaghat H., Kim J., Jeon J.-K., Jung S.-C., Lee I.-G., Park Y.-K. Upgrading of pyrolysis bio-oil using WO₃/ZrO₂ and amberlyst catalysts: evaluation of acid number and viscosity // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. P. 2180–218. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0126-x>
 29. Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 62. P. 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>
 30. Moore A., Park S., Segura C., Carrier M. Fast pyrolysis of lignin-coated radiata pine // J. Anal. Appl. Pyrol. 2015. V. 115. P. 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.017>
 31. van Haveren J., Scott E.L., Sanders J. Bulk chemicals from biomass // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008. V. 2. N 1. P. 41–57. <https://doi.org/10.1002/bbb.43>
 32. Asadieraghi M., Daud W.M.A.W., Abbas H.F. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review // RSC Adv. 2015. V. 5. N 28. P. 22234–22255. <https://doi.org/10.1039/C5RA00762C>
 33. Ruddy D.A., Schaidle J.A., Ferrell III J.R., Wang J., Moens L., Hensley J.E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “*ex situ* catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds // Green Chem. 2014. V. 16. N 2. P. 454–490. <https://doi.org/10.1039/C3GC41354C>
 34. Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y. Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass // Chem. Soc.

- Rev. 2014. V. 43. N 22. P. 7594–7623. <https://doi.org/10.1039/C3CS60414D>
35. *Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., De Clercq R., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B.F.* potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 584–61. <https://doi.org/10.1039/C5CS00859J>
36. *Nolte M.W., Shanks B.H.* A perspective on catalytic strategies for deoxygenation in biomass pyrolysis // *Energy Techn.* 2017. V. 5. N 1. P. 7–18. <https://doi.org/10.1002/ente.201600096>
37. *Cheng F., Brewer C.E.* Producing jet fuel from biomass lignin: potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 72. P. 673–722. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.030>
38. *Ong H.C., Chen W.-H., Singh Y., Gan Y.Y., Chen C.-Y., Show P.L.* A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a TG-FTIR approach // *Energy Conv. Manag.* 2020. V. 209. ID 112634. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112634>
39. *Bhoi P.R., Ouedraogo A.S., Soloiu V., Quirino R.* Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 121. ID 109676. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109676>
40. *Hansen S., Mirkouei A., Diaz L.A.* A comprehensive state-of-technology review for upgrading bio-oil to renewable or blended hydrocarbon fuels // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 118. ID 109548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109548>
41. *Lange J.-P.* Renewable feedstocks: the problem of catalyst deactivation and its mitigation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. N 45. P. 13186–13197. <https://doi.org/10.1002/anie.201503595>
42. *Kumar G., Shobana S., Chen W.-H., Bach Q.-V., Kim S.-H., Atabani A.E., Chang J.-S.* A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 1. P. 44–67. <https://doi.org/10.1039/C6GC01937D>
43. *Zhang X., Lei H., Chen S., Wu J.* Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 15. P. 4145–4169. <https://doi.org/10.1039/C6GC00911E>
44. *Miandad R., Barakat M.A., Aburiazza A.S., Rehan M., Nizami A.S.* Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review // *Proc. Saf. Environ. Prot.* 2016. V. 102. P. 822–838. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>
45. *Yildiz G., Ronsse F., van Duren R., Prins W.* Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 57. P. 1596–1610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.202>
46. *Parihar A., Bhattacharya S.* Cellulose fast pyrolysis for platform chemicals: assessment of potential targets and suitable reactor technology // *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2020. V. 14. N 2. P. 446–46. <https://doi.org/10.1002/bbb.2066>
47. *Van Schoubroeck S., Van Dael M., Van Passel S., Malina R.* A review of sustainability indicators for biobased chemicals // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 94. P. 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.007>
48. *Kan T., Strezov V., Evans T.J.* Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 57. P. 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
49. *Saraeian A., Nolte M.W., Shanks B.H.* Deoxygenation of biomass pyrolysis vapors: improving clarity on the fate of carbon // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 104. P. 262–280. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.037>
50. *Kanaujia P.K., Sharma Y.K., Garg M.O., Tripathi D., Singh R.* Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 105. P. 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.004>
51. *Štaš M., Kubička D., Chudoba J., Pospíšil M.* Overview of analytical methods used for chemical characterization of pyrolysis bio-oil // *Energy Fuel.* 2014. V. 28. N 1. P. 385–402. <https://doi.org/10.1021/ef402047y>
52. *Zhang Y., Chen P., Liu S., Peng P., Min M., Cheng Y., Anderson E., Zhou N., Fan L., Liu C., Chen G., Liu Y., Lei H., Li B., Ruan R.* Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review // *Biores. Techn.* 2017. V. 230. P. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.046>
53. *Chen X., Che Q., Li S., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H.* Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield // *Fuel Proc. Techn.* 2019. V. 196. ID 106180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>
54. *Rezaei P.S., Shafaghhat H., Daud W.M.A.W.* Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 469. P. 490–511. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>
55. *Galadima A., Muraza O.* In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review // *Energy Conv. Manag.* 2015. V. 105. P. 338–354. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.078>
56. *Kim S.-S., Ly H.V., Chun B.H., Ko J.-H., Kim J.* Thermogravimetric characteristics of α -cellulose and decomposition kinetics in a micro-tubing reactor // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. P. 3128–3133. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0143-1>
57. *Custodis V.B.F., Hemberger P., Ma Z., van Bokhoven J.A.* Mechanism of fast pyrolysis of lignin: studying model compounds // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. N 29. P. 8524–8531. <https://doi.org/10.1021/jp5036579>
58. *Ma Z., Custodis V., Hemberger P., Bährle C., Vogel F., Jeschke G., van Bokhoven J.A.* Chemicals from lignin by

- catalytic fast pyrolysis, from product control to reaction mechanism // *CHIMIA Int. J. Chem.* 2015. V. 69. N 10. P. 597–602. <https://doi.org/10.2533/chimia.2015.597>
59. Kotake T., Kawamoto H., Saka S. Mechanisms for the formation of monomers and oligomers during the pyrolysis of a softwood lignin // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 105. P. 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.018>
 60. Ohra-aho T., Linnekoski J. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC-MS // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.012>
 61. Jin W., Shen D., Liu Q., Xiao R. Evaluation of the co-pyrolysis of lignin with plastic polymers by TG-FTIR and Py-GC/MS // *Polym. Degrad. Stabil.* 2016. V. 133. P. 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.001>
 62. Fan L., Chen P., Zhang Y., Liu S., Liu Y., Wang Y., Dai L., Ruan R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality // *Biores. Techn.* 2017. V. 225. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.072>
 63. Wang S., Ru B., Lin H., Sun W. Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods // *Fuel.* 2015. V. 150. P. 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>
 64. Kim Y.-M., Park S., Kang B.S., Jae J., Ree G.H., Jung S.-C., Park Y.-K. Suppressed char agglomeration by rotary kiln reactor with alumina ball during the pyrolysis of Kraft lignin // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 66. P. 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.041>
 65. Hita I., Deuss P.J., Bonura G., Frusteri F., Heeres H.J. Biobased chemicals from the catalytic depolymerization of Kraft lignin using supported noble metal-based catalysts // *Fuel Proc. Techn.* 2018. V. 179. P. 143–15. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.06.018>
 66. Custodis V.B.F., Bährle C., Vogel F., van Bokhoven J.A. Phenols and aromatics from fast pyrolysis of variously prepared lignins from hard- and softwoods // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 115. P. 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.018>
 67. Zheng A., Zhao Z., Chang S., Huang Z., Wu H., Wang X., He F., Li H. Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 383–384. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.005>
 68. Gholizadeh M., Hu X., Liu Q. A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 114. ID 109313. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109313>
 69. Kalogiannis K.G., Matsakas L., Lappas A.A., Rova U., Christakopoulos P. Aromatics from beechwood organosolv lignin through thermal and catalytic pyrolysis // *Energies.* 2019. V. 12. N 9. ID 1606. <https://doi.org/10.3390/en12091606>
 70. Charisteidis I., Lazaridis P., Fotopoulos A., Pachatouridou E., Matsakas L., Rova U., Christakopoulos P., Triantafyllidis K. Catalytic fast pyrolysis of lignin isolated by hybrid Organosolv—steam explosion pretreatment of hardwood and softwood biomass for the production of phenolics and aromatics // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 11. ID 935. <https://doi.org/10.3390/catal9110935>
 71. Wang W., Luo Z., Li S., Xue S., Sun H. Novel Micro-Mesoporous Composite ZSM-5 Catalyst for aromatics production by catalytic fast pyrolysis of lignin residues // *Catalysts.* 2020. V. 10. N 4. ID 378. <https://doi.org/10.3390/catal10040378>
 72. Lee Y., Oh D., Kim Y.-M., Jae J., Jung S.-C., Jeon J.-K., Kim S.-C., Park Y.-K. Catalytic copyrolysis of cork oak and bio-oil distillation residue // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 429. P. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2017.06.136>
 73. Wang Z., Liu G., Shen D., Wu C., Gu S. Co-pyrolysis of lignin and polyethylene with the addition of transition metals – Part I: Thermal behavior and kinetics analysis // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 1. P. 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.003>
 74. Kim Y.-M., Jeong J., Ryu S., Lee H.W., Jung J.S., Siddiqui M.Z., Jung S.-C., Jeon J.-K., Jae J., Park Y.-K. Catalytic pyrolysis of wood polymer composites over hierarchical mesoporous zeolites // *Energy Conv. Manag.* 2019. V. 195. P. 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.034>
 75. Muneer B., Zeeshan M., Qaisar S., Razaq M., Iftikhar H. Influence of *in situ* and *ex situ* HZSM-5 catalyst on co-pyrolysis of corn stalk and polystyrene with a focus on liquid yield and quality // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 237. ID 117762. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117762>
 76. Wang J., Jiang J., Wang X., Wang R., Wang K., Pang S., Zhong Z., Sun Y., Ruan R., Ragauskas A.J. Converting polycarbonate and polystyrene plastic wastes into aromatic hydrocarbons via catalytic fast co-pyrolysis // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 386. ID 121970. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121970>
 77. Xu S., Cao B., Uzojejinwa B.B., Odey E.A., Wang S., Shang H., Li C., Hu Y., Wang Q., Nwakaire J.N. Synergistic effects of catalytic co-pyrolysis of macroalgae with waste plastics // *Proc. Saf. Environ. Protect.* 2020. V. 137. P. 34–48. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.001>
 78. Park Y.-K., Lee B., Watanabe A., Lee H.W., Lee J.Y., Kim S., Han T.U., Kim Y.-M. Catalytic Copyrolysis of cork oak and waste plastic films over HBeta // *Catalysts.* 2018. V. 8. N 8. ID 318. <https://doi.org/10.3390/catal8080318>
 79. Zhang L., Bao Z., Xia S., Lu Q., Walters K.B. Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes // *Catalysts.* 2018. V. 8. N 12. ID 659. <https://doi.org/10.3390/catal8120659>
 80. Bi P., Wang J., Zhang Y., Jiang P., Wu X., Liu J., Xue H., Wang T., Li Q. From lignin to cycloparaffins and aromatics: Directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass // *Biores. Techn.*

2015. V. 183. P. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.023>
81. *Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M.* Paving the way for lignin valorisation: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 29. P. 8164–8215. <https://doi.org/10.1002/anie.201510351>
82. *Gosselink R.J.A., Teunissen W., van Dam J.E.G., Jong E., Gellerstedt G., Scott E.L., Sanders J.P.M.* Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals // *Biores. Techn.* 2012. V. 106. P. 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.121>
83. *Agarwal A., Rana M., Park J.-H.* Advancement in technologies for the depolymerization of lignin // *Fuel Proc. Techn.* 2018. V. 181. P. 115–132. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.017>
84. *Ha J.-M., Hwang K.-R., Kim Y.-M., Jae J., Kim K.H., Lee H.W., Kim J.-Y., Park Y.-K.* Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 111. P. 422–441. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.034>
85. *Westerhof R.J.M., Oudenhoven S.R.G., Marathe P.S., Engelen M., Garcia-Perez M., Wang Z., Kersten S.R.A.* The interplay between chemistry and heat/mass transfer during the fast pyrolysis of cellulose // *React. Chem. Eng.* 2016. V. 1. P. 555–566. <https://doi.org/10.1039/C6RE00100A>
86. *Pecha M.B., Montoya J.I., Ivory C., Chejne F., Garcia-Perez M.* Modified pyroprobe captive sample reactor: Characterization of reactor and cellulose pyrolysis at vacuum and atmospheric pressures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 18. P. 5185–5200. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00463>
87. *Proano-Aviles J., Lindstrom J.K., Johnston P.A., Brown R.C.* Heat and mass transfer effects in a furnace based micropyrolyzer // *Energy Techn.* 2017. V. 5. N 1. P. 189–195. <https://doi.org/10.1002/ente.201600279>
88. *Ansari K.B., Arora J.S., Chew J.W., Dauenhauer P.J., Mushrif S.H.* Effect of temperature and transport on the yield and composition of pyrolysis-derived bio-oil from glucose // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. N 5. P. 6008–6021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00852>
89. *Hu X., Guo H., Gholizadeh M., Sattari B., Liu Q.* Pyrolysis of different wood species: Impacts of C/H ratio in feedstock on distribution of pyrolysis products // *Biomass Bioenergy.* 2019. V. 120. P. 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.10.021>
90. *Wang K., Kim K.H., Brown R.C.* Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 2. P. 727–735. <https://doi.org/10.1039/C3GC41288A>
91. *Passos F., Uggetti E., Carrère H., Ferrer I.* Pretreatment of microalgae to improve biogas production: A review // *Biores. Techn.* 2014. V. 172. P. 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.114>
92. *Asadieraghi M., Daud W.M.A.W.* Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physicochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions // *Energy Conv. Manag.* 2014. V. 82. P. 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.007>
93. *Liu Z., Balasubramanian R.* Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation // *Appl. Energy.* 2014. V. 114. P. 857–864. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.027>
94. *Ma Y., Zhang H., Yang H., Zhang Y.* The effect of acid washing pretreatment on bio-oil production in fast pyrolysis of rice husk // *Cellulose.* 2019. V. 26. P. 8465–8474. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02589-5>
95. *Hu S., Jiang L., Wang Y., Su S., Sun L., Xu B., He L., Xiang J.* Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different temperatures // *Biores. Techn.* 2015. V. 192. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.042>
96. *Carpenter D., Westover T.L., Czernik S., Jablonski W.* Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 2. P. 384–406. <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>
97. *Yildiz G., Ronsse F., Venderbosch R., van Duren R., Kersten S.R.A., Prins W.* Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 168–169. P. 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.044>
98. *Trendewicz A., Evans R., Dutta A., Sykes R., Carpenter D., Braun R.* Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics // *Biomass Bioenergy.* 2015. V. 74. P. 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.001>
99. *Banks S.W., Nowakowski D.J., Bridgwater A.V.* Impact of Potassium and Phosphorus in Biomass on the Properties of Fast Pyrolysis Bio-oil // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. N 10. P. 8009–8018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01044>
100. *Zhou X.W., Mayes H.B., Broadbelt L.J., Nolte M.W., Shanks B.H.* Fast pyrolysis of glucose based carbohydrates with added NaCl part 1: Experiments and development of a mechanistic model // *AIChE J.* 2016. V. 62. N 3. P. 766–777. <https://doi.org/10.1002/aic.15106>
101. *Zhou X.W., Mayes H.B., Broadbelt L.J., Nolte M.W., Shanks B.H.* Fast pyrolysis of glucose based carbohydrates with added NaCl part 2: Validation and evaluation of the mechanistic model // *AIChE J.* 2016. V. 62. N 3. P. 778–791. <https://doi.org/10.1002/aic.15107>
102. *Zhao N., Li B.-X.* The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk // *Appl. Energy.* 2016. V. 178. P. 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.082>
103. *Liu D., Yu Y., Hayashi J.-i., Moghtaderi B., Wu H.* Contribution of dehydration and depolymerization reactions during the fast pyrolysis of various salt-loaded celluloses at low temperatures // *Fuel.* 2014. V. 136. P. 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.025>
104. *Liu D., Yu Y., Long Y., Wu H.* Effect of MgCl₂ loading on the evolution of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis at 325 °C // *Proc. Combust.*

- Inst. 2015. V. 35. N 2. P. 2381–2388. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.026>
105. *Zhu C., Maduskar S., Paulsen A.D., Dauenhauer P.J.* Alkaline earth metal catalyzed thin film pyrolysis of cellulose // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. N 4. P. 818–829. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501235>
 106. *Carvalho W.S., Cunha I.F., Pereira M.S., Ataíde C.H.* Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts // *Ind. Crops Prod*. 2015. V. 74. P. 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.020>
 107. *Di Blasi C., Branca C., Galgano A., Zenone F.* Modifications in the thermicity of the pyrolysis reactions of ZnCl₂-loaded wood // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2015. V. 54. N 51. P. 12741–12749. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03694>
 108. *Oh S.-J., Choi G.-G., Kim J.-S.* Fast pyrolysis of corn stover using ZnCl₂: Effect of washing treatment on the furfural yield and solvent extraction of furfural // *Energy*. 2015. V. 88. P. 697–702. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.101>
 109. *Yin L., Leng E., Fang Y., Liu T., Gong X., Zhou J.* Effects of KCl, KOH and K₂CO₃ on the pyrolysis of C_β-O type lignin-related polymers // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2020. V. 147. ID 104809. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104809>
 110. *Collard F.-X., Bensakhria A., Drobek M., Volle G., Blin J.* Influence of impregnated iron and nickel on the pyrolysis of cellulose // *Biomass Bioenergy*. 2015. V. 80. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.032>
 111. *Yuan H., Xing S., Huhetaoli, Lu T., Chen Y.* Influences of copper on the pyrolysis process of demineralized wood dust through thermogravimetric and Py–GC/MS analysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.005>
 112. *Eibner S., Broust F., Blin J., Julbe A.* Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.024>
 113. *Wang K.G., Zhang J., Shanks B.H., Brown R.C.* The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation // *Appl. Energy*. 2015. V. 148. P. 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.034>
 114. *Mahadevan R., Adhikari S., Shakya R., Wang K., Dayton D., Lehrich M., Taylor S.E.* Effect of alkali and alkaline earth metals on in-situ catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: A microreactor study // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. N 4. P. 3045–3056. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02984>
 115. *Dai L., Wang Y., Liu Y., Ruan R., He C., Duan D., Zhao Y., Yu Z., Jiang L., Wu Q.* Bridging the relationship between hydrothermal pretreatment and co-pyrolysis: Effect of hydrothermal pretreatment on aromatic pro-
duction // *Energy Conv. Manag.* 2019. V. 180. P. 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.079>
 116. *Rezaei H., Yazdanpanah F., Lim C.J., Lau A., Sokhansanj S.* Pyrolysis of ground pine chip and ground pellet particles // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. N 10. P. 1863–1871. <https://doi.org/10.1002/cjce.22574>
 117. *Paulauskas R., Džiugys A., Striūgas N.* Experimental investigation of wood pellet swelling and shrinking during pyrolysis // *Fuel*. 2015. V. 142. P. 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.023>
 118. *Zeng K., Soria J., Gauthier D., Mazza G., Flamant G.* Modeling of beech wood pellet pyrolysis under concentrated solar radiation // *Renew. Energy*. 2016. V. 99. P. 721–729. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.051>
 119. *Marrs G., Zamora-Cristales R., Sessions J.* Forest biomass feedstock cost sensitivity to grinding parameters for bio-jet fuel production // *Renew. Energy*. 2016. V. 99. P. 1082–1091. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.071>
 120. *Chen Y., Yang H., Yang Q., Hao H., Zhu B., Chen H.* Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation // *Biores. Techn.* 2014. V. 156. P. 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.088>
 121. *Chen W.-H., Peng J., Bi X.T.* A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 44. P. 847–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
 122. *Gucho E.M., Shahzad K., Bramer E.A., Akhtar N.A., Brem G.* Experimental study on dry torrefaction of beech wood and miscanthus // *Energies*. 2015. V. 8. N 5. P. 3903–3923. <https://doi.org/10.3390/en8053903>
 123. *Mei Y., Liu R., Yang Q., Yang H., Shao J., Draper C., Zhang S., Chen H.* Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas // *Biores. Techn.* 2015. V. 177. P. 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.113>
 124. *Mei Y., Che Q., Yang Q., Draper C., Yang H., Zhang S., Chen H.* Torrefaction of different parts from a corn stalk and its effect on the characterization of products // *Ind. Crops Prod*. 2016. V. 92. P. 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.021>
 125. *Wen J.-L., Sun S.-L., Yuan T.-Q., Xu F., Sun R.-C.* Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction // *Appl. Energy*. 2014. V. 121. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.001>
 126. *Wang S., Dai G., Ru B., Zhao Y., Wang X., Xiao G., Luo Z.* Influence of torrefaction on the characteristics and pyrolysis behavior of cellulose // *Energy*. 2017. V. 120. P. 864–871. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.135>
 127. *Chen D., Li Y., Deng M., Wang J., Chen M., Yan B., Yuan Q.* Effect of torrefaction pretreatment and catalytic pyrolysis on the pyrolysis poly-generation of pine wood // *Biores. Techn.* 2016. V. 214. P. 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.058>

128. Mahadevan R., Adhikari S., Shakya R., Wang K., Dayton D.C., Li M., Pu Y., Ragauskas A.J. Effect of torrefaction temperature on lignin macromolecule and product distribution from HZSM-5 catalytic pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 122. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.011>
129. Zheng A., Jiang L., Zhao Z., Huang Z., Zhao K., Wei G., Wang X., He F., Li H. Impact of torrefaction on the chemical structure and catalytic fast pyrolysis behavior of hemicellulose, lignin, and cellulose // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. N 12. P. 8027–8034. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01765>
130. Saha B.C., Qureshi N., Kennedy G.J., Cotta M.A. Biological pretreatment of corn stover with white-rot fungus for improved enzymatic hydrolysis // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2016. V. 109. P. 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.12.020>
131. Niksa S. bio-FLASHCHAIN® theory for rapid devolatilization of biomass 2. Predicting total yields for torrefied woods // *Fuel.* 2020. V. 263. ID 116645. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116645>
132. Dai L., Wang Y., Liu Y., Ruan R., He C., Yu Z., Jiang L., Zeng Z., Tian X. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 107. P. 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>
133. Wang F., Chu X., Zhao P., Zhu F., Li Q., Wu F., Xiao G. Shape selectivity conversion of biomass derived glycerol to aromatics over hierarchical HZSM-5 zeolites prepared by successive steaming and alkaline leaching: Impact of acid properties and pore constraint // *Fuel.* 2020. V. 262. ID 116538. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116538>
134. Grams J., Ruppert A.M. Development of heterogeneous catalysts for thermo-chemical conversion of lignocellulosic biomass // *Energies.* 2017. V. 10. N 4. ID 545. <https://doi.org/10.3390/en10040545>
135. Gholizadeh M., Hu X., Liu Q. Progress of using biochar as a catalyst in thermal conversion of biomass // *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 35. P. 1–35. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0070>
136. Lin X., Lei H., Huo E., Qian M., Mateo W., Zhang Q., Zhao Y., Wang C., Villota E. Enhancing jet fuel range hydrocarbons production from catalytic co-pyrolysis of Douglas fir and low-density polyethylene over bifunctional activated carbon catalysts // *Energy Conv. Manag.* 2020. V. 211. ID 112757. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112757>
137. Rahman M., Chai M., Sarker M., Nishu, Liu R. Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: Analytical Py-GC/MS study // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. P. 425–435. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.014>
138. Stefanidis S.D., Karakoulia S.A., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Delimitis A., Yiannoulakis H., Zampetakis T., Lappas A.A., Triantafyllidis K.S. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 196. P. 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.031>
139. Case P.A., Truong C., Wheeler M.C., De Sisto W.J. Calcium-catalyzed pyrolysis of lignocellulosic biomass components // *Biores. Techn.* 2015. V. 192. P. 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.028>
140. Veses A., Aznar M., Martínez I., Martínez J.D., López J.M., Navarro M.V., Callén M.S., Murillo R., García T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts // *Biores. Techn.* 2014. V. 162. P. 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.146>
141. Kelkar S., Saffron C.M., Andreassi K., Li Z., Murkute A., Miller D.J., Pinnavaia T.J., Kriegel R.M. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 174–175. P. 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.020>
142. Ma Z., Custodis V., van Bokhoven J.A. Selective deoxygenation of lignin during catalytic fast pyrolysis // *Catal. Sci. Techn.* 2014. V. 4. N 3. P. 766–772. <https://doi.org/10.1039/C3CY00704A>
143. Nair V., Vinu R. Production of guaiacols via catalytic fast pyrolysis of alkali lignin using titania, zirconia and ceria // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 119. P. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.020>
144. Donar Y.O., Sinağ A. Catalytic effect of tin oxide nanoparticles on cellulose pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 119. P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.016>
145. Zhang X., Sun L., Chen L., Xie X., Zhao B., Si H., Meng G. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 108. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.020>
146. Sun L., Zhang X., Chen L., Xie X., Yang S., Zhao B., Si H. Effect of preparation method on structure characteristics and fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 116. P. 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.09.011>
147. Grams J., Niewiadomski M., Ruppert A.M., Kwapiński W. Influence of Ni catalyst support on the product distribution of cellulose fast pyrolysis vapors upgrading // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 557–563. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.011>
148. Santosa D.M., Zhu C., Agblevor F.A., Maddi B., Roberts B.Q., Kutnyakov I.V., Lee S.-J., Wang H. In situ catalytic fast pyrolysis using red mud catalyst: Impact of catalytic fast pyrolysis temperature and biomass feedstocks // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 13. P. 5156–516. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07439>
149. Kim P., Rials T.G., Labbé N., Chmely S.C. Screening of mixed-metal oxide species for catalytic ex situ vapor-phase deoxygenation of cellulose by py-GC/MS coupled with multivariate analysis // *Energy Fuels.*

2016. V. 30. N 4. P. 3167–317. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00347>
150. Wang K., Mante O.D., Peters J.E., Dayton D.C. Influence of the feedstock on catalytic fast pyrolysis with a solid acid catalyst // *Energy Technol.* 2017. V. 5. N 1. P. 183–188. <https://doi.org/10.1002/ente.201600254>
 151. Engtrakul C., Mukarakate C., Starace A.K., Magrini K.A., Rogers A.K., Yung M.M. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors // *Catal. Today.* 2016. V. 269. P. 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.032>
 152. Lee H.W., Jun B.R., Kim H., Kim D.H., Jeon J.-K., Park S.H., Ko C.H., Kim T.-W., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol and dibenzofuran over Pt/mesoporous zeolites // *Energy.* 2015. V. 81. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.058>
 153. Ding K., Zhong Z., Wang J., Zhang B., Addy M., Ruan R. Effects of alkali-treated hierarchical HZSM-5 zeolites on the production of aromatic hydrocarbons from catalytic fast pyrolysis of waste cardboard // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2017. V. 125. P. 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.006>
 154. Jia L.Y., Raad M., Hamieh S., Toufaily J., Hamieh T., Bettahar M.M., Mauviel G., Tarrighi M., Pinard L., Dufour A. Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 22. P. 5442–5459. <https://doi.org/10.1039/C7GC02309J>
 155. Puértolas B., Veses A., Callén M.S., Mitchell S., García T., Pérez-Ramírez J. Porosity–acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for pyrolysis oil valorization to aromatics // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. N 19. P. 3283–3293. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500685>
 156. Yang H., Coolman R.J., Karanjkar P., Wang H., Xu Z., Chen H., Moutziaris T.J., Huber G.W. The effect of steam on the catalytic fast pyrolysis of cellulose // *Green Chem.* 2015. V. 17. N 5. P. 2912–2923. <https://doi.org/10.1039/C5GC00026B>
 157. Karanjkar P.U., Coolman R.J., Huber G.W., Blatnik M.T., Almalkie S., de Bruyn Kops S.M., Moutziaris T.J., Conner W.C. Production of aromatics by catalytic fast pyrolysis of cellulose in a bubbling fluidized bed reactor // *AIChE J.* 2014. V. 60. N 4. P. 1320–1335. <https://doi.org/10.1002/aic.14376>
 158. Jae J., Coolman R., Moutziaris T.J., Huber G.W. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal // *Chem. Eng. Sci.* 2014. V. 108. P. 33–46. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.12.023>
 159. Yang H., Coolman R., Karanjkar P., Wang H., Dornath P., Chen H., Fan W., Conner W.C., Moutziaris T.J., Huber G. The effects of contact time and coking on the catalytic fast pyrolysis of cellulose // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 286–297. <https://doi.org/10.1039/C6GC02239A>
 160. Liu G., Wright M.M., Zhao Q., Brown R.C. Catalytic fast pyrolysis of duckweed: Effects of pyrolysis parameters and optimization of aromatic production // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.026>
 161. Zhang M., Moutsoglou A. Catalytic fast pyrolysis of prairie cordgrass lignin and quantification of products by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. N 2. P. 1066–1073. <https://doi.org/10.1021/ef401795z>
 162. Kim Y.-M., Lee H.W., Jeon J.-K., Park S.H., Jung S.-C., Lee I.-G., Kim S., Park Y.-K. In situ catalytic pyrolysis of xylan and dealkaline lignin over SAPO-11 // *Top. Catal.* 2017. V. 60. P. 644–650. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0769-1>
 163. Zhou G., Jensen P.A., Le D.M., Knudsen N.O., Jensen A.D. Direct upgrading of fast pyrolysis lignin vapor over the HZSM-5 catalyst // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 7. P. 1965–1975. <https://doi.org/10.1039/C5GC01976A>
 164. Wang J.-X., Cao J.-P., Zhao X.-Y., Liu S.-N., Huang X., Liu T.-L., Wei X.-Y. Comprehensive research of in situ upgrading of sawdust fast pyrolysis vapors over HZSM-5 catalyst for producing renewable light aromatics // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 1. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.04.013>
 165. Veses A., Puértolas B., Callén M.S., García T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 209. P. 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.012>
 166. Li P., Li D., Yang H.P., Wang X., Chen H. Effects of Fe-, Zr-, and Co-modified zeolites and pretreatments on catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. N 4. P. 3004–3013. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02894>
 167. Mullen C.A., Boateng A.A. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified HZSM-5 zeolites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. N 7. P. 1623–1631. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00335>
 168. Li X., Dong W., Zhang J., Shao S., Cai Y. Preparation of bio-oil derived from catalytic upgrading of biomass vacuum pyrolysis vapor over metal-loaded HZSM-5 zeolites // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 2. P. 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.06.005>
 169. Iliopoulou E.F., Stefanidis S., Kalogiannis K., Psarras A.C., Delimitis A., Triantafyllidis K.S., Lappas A.A. Pilot-scale validation of Co-ZSM-5 catalyst performance in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 2. P. 662–674. <https://doi.org/10.1039/C3GC41575A>
 170. Wang L., Lei H.W., Bu Q., Ren S., Wei Y., Zhu L., Zhang X., Liu Y., Yadavalli G., Lee J., Chen S., Tang J. Aromatic hydrocarbons production from ex situ catalysis of pyrolysis vapor over Zinc modified ZSM-5 in a packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis reactor // *Fuel.* 2014. V. 129. P. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.052>
 171. Veses A., Puértolas B., López J.M., Callén M.S., Solsona B., García T. Promoting deoxygenation of bio-oil by

- metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. N 3. P. 1653–166. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01606>
172. Zhang B., Zhong Z., Xie Q., Chen P., Ruan R. Reducing coke formation in the catalytic fast pyrolysis of bio-derived furan with surface modified HZSM-5 catalysts // RSC Adv. 2015. V. 5. N 69. P. 56286–56292. <https://doi.org/10.1039/C5RA08827E>
173. Zhang B., Zhong Z., Song Z., Ding K., Chen P., Ruan R. Optimizing anti-coking abilities of zeolites by ethylene diamine tetraacetic acid modification on catalytic fast pyrolysis of corn stalk // J. Power Sources. 2015. V. 300. P. 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.075>
174. Zheng Y., Wang Z., Liu C., Tao L., Huang Y., Zheng Z. Integrated production of aromatic amines, aromatic hydrocarbon and N-heterocyclic bio-char from catalytic pyrolysis of biomass impregnated with ammonia sources over Zn/HZSM-5 catalyst // J. Energy Inst. 2020. V. 93. N 1. P. 210–22. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.007>
175. Wang J., Zhong Z., Ding K., Xue Z. Catalytic fast pyrolysis of mushroom waste to upgraded bio-oil products via pre-coked modified HZSM-5 catalyst // Biores. Techn. 2016. V. 212. P. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.005>
176. Schultz E.L., Mullen C.A., Boateng A.A. Aromatic hydrocarbon production from eucalyptus urophylla pyrolysis over several metal modified ZSM-5 catalysts // Energy Techn. 2017. V. 5. N 1. P. 196–204. <https://doi.org/10.1002/ente.201600206>
177. Sun L., Zhang X., Chen L., Zhao B., Yang S., Xie X. Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts // J. Anal. Appl. Pyrol. 2016. V. 121. P. 342–346. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.015>
178. Vichaphund S., Aht-ong D., Sricharoenchakul V., Atong D. Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropha waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: An analytical PY-GC/MS // Renew. Energy. 2014. V. 65. P. 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.016>
179. Vichaphund S., Aht-ong D., Sricharoenchakul V., Atong D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods // Renew. Energy. 2015. V. 79. P. 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.10.013>
180. Zhou G., Li J., Yu Y., Li X., Wang Y., Wang W., Komarneni S. Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low-density polyethylene // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 487. P. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.009>
181. Karnjanakom S., Suriya-umporn T., Bayu A., Kongparakul S., Samart C., Fushimi C., Abudula A., Guan G. High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil // Energy Conv. Manag. 2017. V. 142. P. 272–285. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.049>
182. Karnjanakom S., Bayu A., Xiaoketi P., Hao X., Kongparakul S., Samart C., Abudula A., Guan G. Selective production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of biomass over Cu or Fe loaded mesoporous rod-like alumina // RSC Adv. 2016. V. 6. N 56. P. 50618–50629. <https://doi.org/10.1039/C6RA09431G>
183. Li J., Li X., Zhou G., Wang W., Wang C., Komarneni S., Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 470. P. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.040>
184. Hoff T.C., Gardner D.W., Thilakarathne R., Proano-Aviles J., Brown R.C., Tessonnier J.-P. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 529. P. 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.009>
185. Palizdar A., Sadrameli S.M. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil over tailored hierarchical MFI zeolite: Effect of porosity enhancement and porosity-acidity interaction on deoxygenation reactions // Renew. Energy. 2020. V. 148. P. 674–688. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.155>
186. Gamliel D.P., Cho H.J., Fan W., Valla J.A. On the effectiveness of tailored mesoporous MFI zeolites for biomass catalytic fast pyrolysis // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 522. P. 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.026>
187. Kelkar S., Saffron C.M., Li Z., Kim S.-S., Pinnavaia T.J., Miller D.J., Krieger R. Aromatics from biomass pyrolysis vapour using a bifunctional mesoporous catalyst // Green Chem. 2014. V. 16. N2. P. 803–881. <https://doi.org/10.1039/C3GC41350K>
188. Zhang H., Zheng J., Xiao R., Jia Y., Shen D., Jin B., Xiao G. Study on pyrolysis of pine sawdust with solid base and acid mixed catalysts by thermogravimetry–Fourier transform infrared spectroscopy and pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry // Energy Fuel. 2014. V. 28. N 7. P. 4294–4299. <https://doi.org/10.1021/ef500176w>
189. Rezaei P.S., Shafaghat H., Daud W.M.A.W. Aromatic hydrocarbon production by catalytic pyrolysis of palm kernel shell waste using a bifunctional Fe/HBeta catalyst: effect of lignin-derived phenolics on zeolite deactivation // Green Chem. 2016. V. 18. N 6. P. 1684–1693. <https://doi.org/10.1039/C5GC01935D>
190. García J.R., Bertero M., Falco M., Sedran U. Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 503. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.005>
191. Hernando H., Moreno I., Feroso J., Ochoa-Hernández C., Pizarro P., Coronado J.M., Čejka J., Serrano D.P. Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites modified with Mg and Zn oxides //

- Biomass Conv. Bioref. 2017. V. 7. P. 289–304. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0266-6>
192. *Md. Rahman M., Nishu, Sarker M., Chai M., Li C., Liu R., Cai J.* Potentiality of combined catalyst for high quality bio-oil production from catalytic pyrolysis of pinewood using an analytical Py-GC/MS and fixed bed reactor // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 4. P. 1737–1746. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.004>
 193. *Fan M., Jiang P., Bi P., Deng S., Yan L., Zhai Q., Wang T., Li Q.* Directional synthesis of ethylbenzene through catalytic transformation of lignin // *Biores. Techn.* 2013. V. 143. P. 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.097>
 194. *Gamliel D.P., Du S., Bollas G.M., Valla J.A.* Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC–MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor // *Biores. Techn.* 2015. V. 191. P. 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.129>
 195. *Bährle C., Custodis V., Jeschke G., van Bokhoven J.A., Vogel F.* In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis // *ChemSusChem.* 2014. V. 7. N 7. P. 2022–2029. <https://doi.org/10.1002/cssc.201400079>
 196. *He Y., Chen S., Chen J., Liu D., Ning X., Liu J., Wang T.* Consequence of replacing nitrogen with carbon dioxide as atmosphere on suppressing the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in catalytic pyrolysis of sawdust // *Biores. Techn.* 2020. V. 297. ID 122417. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122417>
 197. *Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Mercader F.M., Westerhof R., Chaitwat W., Md. Hasan M., Mourant D., Li C.-Z.* Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor // *Fuel Proc. Techn.* 2016. V. 148. P. 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.002>
 198. *Shu R., Li R., Lin B., Wang C., Cheng Z., Chen Y.* A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels // *Biomass Bioenergy.* 2020. V. 132. ID 105432. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105432>
 199. *Eschenbache A., Jensen P.A., Henriksen U.B., Ahrenfeldt J., Li C., Duus J.Ø., Mentzel U.V., Jensen A.D.* Deoxygenation of wheat straw fast pyrolysis vapors using HZSM-5, Al₂O₃, HZSM-5/Al₂O₃ extrudates, and desilicated HZSM-5/Al₂O₃ extrudates // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 7. P. 6405–6420. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00906>
 200. *Sirous-Rezaei P., Jae J., Cho K., Ko C.H., Jung S.-C., Park Y.-K.* Insight into the effect of metal and support for mild hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics to BTX aromatics // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 377. ID 120121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.058>
 201. *Roldugina, E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 553. P. 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.008>
 202. *Golubeva M.A., Maximov A.L.* Catalytic system based on nickel(II) acetate and hypophosphorous acid for the selective hydrodeoxygenation of guaiacol // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. N 5. P. 550–552. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.024>
 203. *Chen C., Chen G., Yang F., Wang H., Han J., Ge Q., Zhu X.* Vapor phase hydrodeoxygenation and hydrogenation of m-cresol on silica supported Ni, Pd and Pt catalysts // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 135. P. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.04.054>
 204. *Teles C.A., Rabelo-Neto R.C., de Lima J.R., Mattos L.V., Resasco D.E., Noronha F.B.* The effect of metal type on hydrodeoxygenation of phenol over silica supported catalysts // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. P. 1848–1857. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1815-5>
 205. *Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Y., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y.* Core/shell ruthenium-halloysite nanocatalysts for hydrogenation of phenol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 14043–14052. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03282>
 206. *Kumar R., Strezov V., Lovell E., Kan T., Weldekidan H., He J., Jahan S., Dastjerdi B., Scott J.* Enhanced bio-oil deoxygenation activity by Cu/zeolite and Ni/zeolite catalysts in combined *in-situ* and *ex-situ* biomass pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2019. V. 140. P. 148–160. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.008>
 207. *Carriel Schmitt C., Zimina A., Fam Y., Raffelt K., Grunwaldt J.-D., Dahmen N.* Evaluation of high-loaded Ni-based catalysts for upgrading fast pyrolysis bio-oil // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 9. ID 784. <https://doi.org/10.3390/catal9090784>
 208. *Lee H., Kim H., Yu M.J., Ko C.H., Jeon J.-K., Jae J., Park S.H., Jung S.-C., Park Y.-K.* Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Pt/HY catalyst // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. ID 28765. <https://doi.org/10.1038/srep28765>
 209. *Ohta H., Feng B., Kobayashi H., Hara K., Fukuoka A.* Selective hydrodeoxygenation of lignin-related 4-propylphenol into *n*-propylbenzene in water by Pt-Re/ZrO₂ catalysts // *Catal. Today.* 2014. V. 234. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.022>
 210. *Guo Q., Wu M., Wang K., Zhang L., Xu X.* Catalytic hydrodeoxygenation of algae bio-oil over bimetallic Ni-Cu/ZrO₂ catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 3. P. 890–899. <https://doi.org/10.1021/ie5042935>
 211. *de Souza P.M., Rabelo-Neto R.C., Borges L.E.P., Jacobs G., Davis B.H., Sooknoi T., Resasco D.E., Noronha F.B.* Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 2. P. 1318–1329. <https://doi.org/10.1021/cs501853t>
 212. *de Souza P.M., Rabelo-Neto R.C., Borges L.E.P., Jacobs G., Davis B.H., Graham U.M., Resasco D.E., Noronha F.B.* Effect of zirconia morphology on hydro-

- deoxygenation of phenol over Pd/ZrO₂ // ACS Catal. 2015. V. 5. N 12. P. 7385–7398. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01501>
213. *Sirous-Rezaei P., Jae J., Ha J.-M., Ko C.H., Kim J.M., Jeon J.-K., Park Y.-K.* Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over a FeReO_x/ZrO₂ catalyst: zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters // Green Chem. 2018. V. 20. N 7. P. 1472–1483. <https://doi.org/10.1039/C7GC03823B>
214. *Nolte M.W., Zhang J., Shanks B.H.* Ex situ hydrodeoxygenation in biomass pyrolysis using molybdenum oxide and low pressure hydrogen // Green Chem. 2016. V. 18. P. 134–138. <https://doi.org/10.1039/C5GC01614B>
215. *Nolte M.W., Saraeian A., Shanks B.H.* Hydrodeoxygenation of cellulose pyrolysis model compounds using molybdenum oxide and low pressure hydrogen // Green Chem. 2017. V. 19. N 15. P. 3654–3664. <https://doi.org/10.1039/C7GC01477E>
216. *Murugappan K., Mukarakate C., Budhi S., Shetty M., Nimlos M.R., Román-Leshkov Y.* Supported molybdenum oxides as effective catalysts for the catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5548–5557. <https://doi.org/10.1039/C6GC01189F>
217. *Wang K., Dayton D.C., Peters J.E., Mante O.D.* Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass to produce high-quality bio-crude // Green Chem. 2017. V. 19. N 14. P. 3243–3251. <https://doi.org/10.1039/C7GC01088E>
218. *Cross P., Wang K., Weiner J., Reid E., Peters J., Mante O., Dayton D.C.* Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass over molybdenum oxide catalysts: A parametric study // Energy Fuels. 2020. V. 34. N 4. P. 4678–4688. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00320>
219. *Lee H., Kim Y.-M., Jung K. B., Jae J., Jung S.-C., Jeon J.-K., Park Y.-K.* Catalytic hydrodeoxygenation of Geodae-Uksae pyrolysis oil over Ni/desilicated HZSM-5 // J. Clean. Prod. 2018. V. 174. P. 763–777. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.315>
220. *Mante O.D., Agblevor F.A., Oyama S.T., McClung R.* Catalytic pyrolysis with ZSM-5 based additive as co-catalyst to Y-zeolite in two reactor configurations // Fuel. 2014. V. 117. Part A. P. 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.034>
221. *Asadieraghi M., Daud W.M.A.W.* In situ catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor: Using a cascade system of various catalysts in a multi-zone fixed bed reactor // Energy Conv. Manag. 2015. V. 101. P. 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.008>
222. *Stummann M. Z., Høj M., Hansen A.B., Davidsen B., Wiwel P., Gabrielsen J., Jensen P.A., Jensen A.D.* New insights into the effect of pressure on catalytic hydro-pyrolysis of biomass // Fuel Proc. Techn. 2019. V. 193. P. 392–403. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.037>
223. *Mondal A.K., Qin C., Ragauskas A.J., Ni Y., Huang F.* Conversion of Loblolly pine biomass residues to bio-oil in a two-step process: Fast pyrolysis in the presence of zeolite and catalytic hydrogenation // Ind. Crops Prod. 2020. V. 148. ID 112318. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112318>
224. *Yamaguchi A., Mimura N., Shirai M., Sato O.* Effect of metal catalysts on bond cleavage reactions of lignin model compounds in supercritical water // Waste Biomass Valor. 2020. V. 11. P. 669–674. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00647-4>
225. *Yin L., Leng E., Gong X., Zhang Y., Li X.* Pyrolysis mechanism of β-O-4 type lignin model polymers with different oxygen functional groups on Ca // J. Anal. Appl. Pyrol. 2018. V. 136. P. 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.008>
226. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D., Thomas C.E.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 1: The pyrolysis of glycerin: Discovery of competing fragmentation mechanisms affording acetaldehyde and formaldehyde and the implications for carbohydrate pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrol. 2007. V. 80. N 2. P. 297–311. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.03.007>
227. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 2. The pyrolysis of D-glucose: General disconnective analysis and the formation of C₁ and C₂ carbonyl compounds by electrocyclic fragmentation mechanisms // J. Anal. Appl. Pyrol. 2008. V. 82. N 1. P. 10–41. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.01.002>
228. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 3. The Pyrolysis of D-glucose: Formation of C₃ and C₄ carbonyl compounds and a cyclopentenone isomer by electrocyclic fragmentation mechanisms // J. Anal. Appl. Pyrol. 2008. V. 82. N 1. P. 42–69. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.005>
229. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 4. The pyrolysis of D-glucose: The formation of furans // J. Anal. Appl. Pyrol. 2008. V. 83. N 1. P. 37–63. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.05.008>
230. *Hutchinson C.P., Lee Y.J.* Evaluation of primary reaction pathways in thin-film pyrolysis of glucose using ¹³C labeling and real-time monitoring // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. N 10. P. 8796–8800. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01601>
231. *Meng J., Smirnova T.I., Song X., Moore A., Ren X., Kelley S., Park S., Tilotta D.* Identification of free radicals in pyrolysis oil and their impact on bio-oil stability // RSC Adv. 2014. V. 4. N 56. P. 29840–29846. <https://doi.org/10.1039/C4RA02007C>
232. *Kim K.H., Bai X., Cady S., Gable P., Brown R.C.* Quantitative investigation of free radicals in bio-oil and their potential role in condensed phase polymerization // ChemSusChem. 2015. V. 8. N 5. P. 894–900. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403275>
233. *Trubetskaya A., Jensen P.A., Jensen A.D., Glarborg P., Larsen F.H., Andersen M.L.* Characterization of free radicals by electron spin resonance spectroscopy in biochars from pyrolysis at high heating rates and at high temperatures // Biomass Bioenergy. 2016.

- V. 94. P. 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.08.020>
234. Bährle C., Custodis V., Jeschke G., van Bokhoven. J.A., Vogel F. The influence of zeolites on radical formation during lignin pyrolysis // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. N 17. P. 2397–2403. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600582>
235. Adam M., Ocone R., Mohammad J., Berruti F., Briens C. Kinetic investigations of Kraft lignin pyrolysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 26. P. 8645–8654. <https://doi.org/10.1021/ie400979x>
236. Xu X., Pan R., Chen R., Zhang D. Comparative pyrolysis characteristics and kinetics of typical hardwood in inert and oxygenous atmosphere // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2020. V. 190. P. 90–112. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03089-9>
237. Xu X., Pan R., Li P., Chen R. Kinetics, thermodynamics, and volatile products of camphorwood pyrolysis in inert atmosphere // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2020. V. 191. N 4. P. 1605–162. <https://doi.org/10.1007/s12010-020-03300-2>
238. Carlson T.R., Jae J., Lin Y.-C., Tompsett G.A., Huber G.W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions // *J. Catal.* 2010. V. 270. N 1. P. 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.013>
239. Nikbin N., Feng S., Caratzoulas S., Vlachos D.G. *p*-Xylene formation by dehydrative aromatization of a Diels–Alder product in Lewis and Brønsted acidic zeolites // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. N 42. P. 24415–2442. <https://doi.org/10.1021/jp506027f>
240. Patet R.E., Nikbin N., Williams C.L., Green S.K., Chang C.-C., Fan W., Caratzoulas S., Dauenhauer P.J., Vlachos D.G. Kinetic regime change in the tandem dehydrative aromatization of furan Diels–Alder products // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 4. P. 2367–2375. <https://doi.org/10.1021/cs5020783>
241. Mayes H.B., Nolte M.W., Beckham G.T., Shanks B.H., Broadbelt L.J. The alpha–beta(a) of glucose pyrolysis: computational and experimental investigations of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan formation reveal implications for cellulose pyrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V. 2. N 6. P. 1461–1473. <https://doi.org/10.1021/sc500113m>
242. Lu Q., Zhang Y., Dong C.-q., Yang Y.-p., Yu H.-z. The mechanism for the formation of levoglucosone during pyrolysis of β -D-glucopyranose and cellobiose: A density functional theory study // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 110. P. 34–4. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.002>
243. Maduskar S., Maliekkal V., Neurock M., Dauenhauer P.J. On the yield of levoglucosan from cellulose pyrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 5. P. 7017–7025. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00853>
244. Zhang Y., Liu C., Xie H. Mechanism studies on β -D-glucopyranose pyrolysis by density functional theory methods // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 105. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.016>
245. Wang M., Liu C., Xu X., Li Q. Theoretical investigation on the carbon sources and orientations of the aldehyde group of furfural in the pyrolysis of glucose // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 120. P. 464–473. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.019>
246. Zhang M., Geng Z., Yu Y. Density functional theory (DFT) study on the pyrolysis of cellulose: The pyran ring breaking mechanism // *Comput. Theor. Chem.* 2015. V. 1067. P. 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.001>
247. Zhang Y., Liu C., Chen X. Unveiling the initial pyrolytic mechanisms of cellulose by DFT study // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.010>
248. Arora J.S., Chew J.W., Mushrif S.H. Influence of alkali and alkaline-earth metals on the cleavage of glycosidic bond in biomass pyrolysis: A DFT study using cellobiose as a model compound // *J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 122. N 38. P. 7646–765. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b06083>
249. Murillo J.D., Moffet M., Biernacki J.J., Northrup S. High temperature molecular dynamics simulation of cellobiose and maltose // *AIChE J.* 2015. V. 61. N 8. P. 2562–2570. <https://doi.org/10.1002/aic.14854>
250. Marforio T.D., Bottoni A., Calvaresi M., Fabbri D., Giacinto P., Zerbetto F. The reaction pathway of cellulose pyrolysis to a multifunctional chiral building block: The role of water unveiled by a DFT computational investigation // *ChemPhysChem*. 2016. V. 17. N 23. P. 3948–3953. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600869>
251. Fukutome A., Kawamoto H., Saka S. Processes forming gas, tar, and coke in cellulose gasification from gas phase reactions of levoglucosan as intermediate // *ChemSusChem*. 2015. V. 8. N 13. P. 2240–224. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500275>
252. Leng E., Wang Y., Gong X., Zhang B., Zhang Y., Xu M. Effect of KCl and CaCl₂ loading on the formation of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis // *Proc. Combust. Inst.* 2017. V. 36. N 2. P. 2263–2270. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.167>
253. Zhu C., Krumm C., Facas G.G., Neurock M., Dauenhauer P.J. Energetics of cellulose and cyclodextrin glycosidic bond cleavage // *React. Chem. Eng.* 2017. V. 2. P. 201–214. <https://doi.org/10.1039/C6RE00176A>
254. Huang J., He C., Wu L., Tong H. Thermal degradation reaction mechanism of xylose: A DFT study // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 658. P. 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.06.025>
255. Huang J., He C., Wu L., Tong H. Theoretical studies on thermal decomposition mechanism of arabinofuranose // *J. Energy Inst.* 2017. V. 90. N 3. P. 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.04.005>

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ (ОБЗОР)

© 2021 г. А. М. Данилов^{1,*}, Р. В. Бартко¹, С. А. Антонов^{1,2}

¹ АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва, 111116 Россия

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

*E-mail: DanilovAM@vniinp.ru

Поступила в редакцию 10 июня 2020 г.

После доработки 29 июня 2020 г.

Принята к публикации 10 июля 2020 г.

В обзоре рассмотрено современное состояние использования присадок различных типов к смазочным маслам, а также обобщена информация о последних достижениях в области разработки присадок. Главными факторами, влияющими на развитие исследований в этой области, являются технический прогресс, особенно появление двигателей с прямым впрыском топлива, ужесточающиеся экологические нормы, а также использование масляных фракций гидрокрекинга и полиальфаолефинов в качестве базовых основ товарных масел.

Ключевые слова: присадка к смазочным маслам, базовые основы III и IV групп, двигатели с прямым впрыском топлива

DOI: 10.31857/S0028242121010032

Современные смазочные масла без присадок за редким исключением изготовить невозможно [1]. Приходится констатировать, что в этой области Россия существенно отстает от стран Европы или США. Особенно заметно это отставание проявилось в начале 1990-х гг., когда в страну хлынула западная техника, которую используемые масла и пластичные смазки уже не удовлетворяли. Отечественные разработчики оказались в сложной ситуации, т.е. не имели соответствующей экспериментальной базы и достаточного финансирования для организации необходимых исследований. Поэтому вслед за техникой в страну пришли компании, поставлявшие смазочные материалы. В отдельных случаях по импорту закупались только присадки (пакеты присадок), а базовые масла использовались собственные, хотя и не всегда дотягивали до первой группы по классификации API. Впрочем, в настоящее время благодаря развитию гидропроцессов российские производители масел располагают достаточным количеством базовых основ II и III групп.

Помимо прочего, переход на новые принципы хозяйствования, исключившие возможность существования «планово убыточных» производств, привел к прекращению, в лучшем случае сокращению

объемов выработки ряда присадок, востребованных и в настоящее время.

Вследствие этого доля импорта в общем потреблении росла быстрее, чем доля присадок отечественного производства и в 2016 г. превысила 60% (см. рис. 1, составленный по данным авторов статьи).

В табл. 1, составленной по данным Минэнерго РФ, представлена ситуация по отдельным типам присадок на 2016 г. [2]. Однако эти цифры не отражают всю полноту проблемы. Присадки, за исключением отдельных редких случаев, закупаются для составления пакетов, включающих продукты импортного и отечественного происхождения. Кроме того, закупаются и готовые пакеты присадок для введения в отечественные базовые основы.

Анализируя данные, представленные в табл. 1, надо иметь в виду, что они отражают количественный аспект проблемы и не содержат сведений о качестве присадок и их пригодности для выработки масел высоких категорий. Например, на первый взгляд удовлетворительно выглядит ситуация с антиокислительными присадками. Они с успехом используются в пакетах присадок, вводимых в загущенные масла класса SF/CD-4 (по классификации API), а для масел класса SL/CF-4 требуются более эффективные антиоксиданты, которые приходится

закупать по импорту. Таким образом, задача заключается не просто в замене импортного продукта собственным, а в обеспечении производителя масел присадками с характеристиками, соответствующими мировому уровню. В первую очередь это касается автомобильных масел, занимающих основную часть сегмента смазочных материалов и работающих во все более жестких условиях.

В настоящее время три основных фактора влияют на разработку новых присадок к маслам:

- появление новой техники, в основном, автомобилей, отдельные узлы и агрегаты которых работают в ультражестких условиях бензиновых двигателей с непосредственным впрыском топлива в камеру сгорания, дизельных двигателей с системой подачи топлива Common Rail. В тяжелых условиях оказывается и трансмиссия, а также и прежде всего, автоматические коробки переключения передач. В этом случае от масла требуется, чтобы оно обеспечило длительную работу механизма при высоких знакопеременных нагрузках и в широком интервале температур. Собственно, это уже не масла, а специальные синтетические жидкости, требующие присадок особого рода;

- строгие экологические требования к горюче-смазочным материалам, которые должны обеспечить штатную работу двигателей с эмиссией отработавших газов в соответствии с нормами Euro-V и Euro-VI. В частности, это масла с пониженным содержанием соединений серы, фосфора и зольных компонентов (LowSAPS). Вызывает озабоченность и токсичность непосредственно самих присадок, их воздействие на человека и окружающую среду. По этой причине в свое время пришлось отказаться от ряда эффективных присадок, составлявших немалую часть ассортимента;

- постепенный переход от традиционных нефтяных базовых основ, прошедших селективную очистку, на масла III («гидрокрекинг» и IV (полиальфаолефины) групп по классификации API. Высказываются мнения, что эти базовые основы плохо совмещаются с некоторыми современными присадками. Это вполне объяснимо. Масла разного происхождения имеют разный групповой углеводородный состав, что не может не сказаться на работоспособности таких присадок, как депрессорные, загущающие и, вероятно, моюще-диспергирующие. Кроме того, масла IV группы, не содержащие ароматических углеводородов, характеризуются меньшей растворяющей способностью, чем нефтяные масла, что затрудняет введение присадок в необходимой концентрации. Таким образом, приходится проводить новые разработки с учетом этого обстоятельства.

Существующий ассортимент присадок при всем своем разнообразии [3] полностью удовлетворить эти требования не может. Поэтому лаборатории

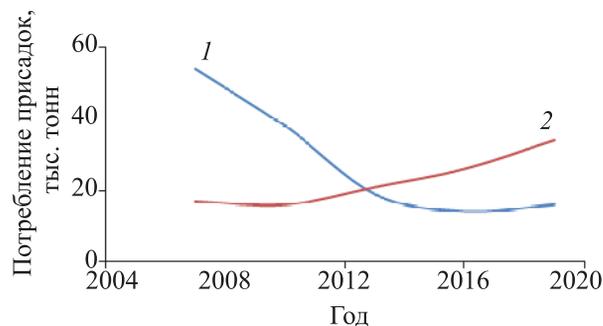


Рис. 1. Динамика использования присадок к смазочным маслам в России: 1 – российских, 2 – импортных.

многих стран интенсивно ищут новые технические решения. При анализе литературы складывается впечатление, что необходимой теоретической базы для этого не создано. Там, где она давно имеется (радикально-цепная теория окисления, закономерности трибологии), ее продолжают с успехом использовать, а в остальных случаях довольствуются скринингом, то есть механическим перебором всего, что оказывается под рукой.

Антиоксиданты. Согласно общеизвестной схеме радикально-цепного механизма окисления углеводородов ингибировать этот процесс можно двумя путями: переводя в неактивное состояние пероксид-радикал ROO^{\bullet} или разрушая гидропероксид $ROOH$. К ингибиторам первого типа относятся экранированные фенолы, наиболее распространенный из которых – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), вырабатываемый в России под маркой Агилол-1. Это очень эффективные ингибиторы, но только для температур не выше 140–150°C. В качестве другого примера антиоксидантов этого типа необходимо упомянуть аминосодержащие соединения, типичным примером которых является дифениламин, алкилированный в одно из ароматических ядер олефином C_8 , известный в России как присадка ДАТ, а в Европе – Rhenofit OCD. Сочетание аминных и фенольных антиоксидантов, как правило, дает заметный синергический эффект. Синергический эффект обнаружен и при смешении диалкилдифениламинов с разным строением алкильных заместителей [4].

Таблица 1. Доля импорта основных присадок к смазочным маслам в 2016 г.

| Тип присадки | Доля импорта, % |
|----------------------|-----------------|
| Антиокислительные | 2.5 |
| Противокоррозионные | ~ 100 |
| Депрессорные | 20.5 |
| Моюще-диспергирующие | 51.0 |
| Противоизносные | → 0 |
| Противопенные | ~ 100 |
| Загущающие | 87.8 |

Присадки на основе аминов и фенолов часто называют первичными антиоксидантами, т.к. они действуют на первых стадиях окислительной цепи, переводя радикалы в неактивное состояние.

Вторая группа ингибиторов (вторичные антиоксиданты) представлена соединениями серы, фосфора, азота. К ним относится, например, хорошо всем известный диалкилдитиофосфат цинка (ДФ-11). В свое время были проведены обширные исследования по выявлению антиокислительной эффективности почти всех соединений, представляющих практический интерес [3]. Были получены многообещающие результаты с эфирами борной кислоты, изопропилатом титана, даже медьсодержащими производными. Но по разным причинам от них пришлось отказаться.

Антиоксиданты обеих групп используются для изготовления масел, но, как отмечалось выше, недостаточно эффективны в жестких условиях работы. Поиски идут в разных направлениях. Много внимания уделяется модификации известных присадок добавками или прививкой функциональных групп. Например, антиокислительную эффективность хорошо известного диалкилдитиофосфата цинка удалось повысить после обработки соединениями бора. При нагревании масла с исходной и обработанной бором присадками по методу RPVOT (ASTMD 2272) в течение 8 суток при 135°C стабильность образцов составила соответственно 78 и 256 мин [5].

Дибензилгидроксиламин в композиции с экранированными фенолами предотвращает образование окрашенных продуктов в нефтяном масле, содержащем только экранированные фенолы [6].

Некоторые публикации позволяют сделать вывод, что возможности экранированных фенолов еще не исчерпаны [7]. Так, присадка на основе C₈-алкилового эфира 3,5-бис-(1,1-диметил-этил-4-гидроксибензолпропановой кислоты (К-135, Квалитет) показала хорошую работоспособность в маслах при температуре 200°C и выше. Присадка предназначена для масел на полиэфирной основе, но эффективна и в углеводородных маслах. Были проведены испытания минерального масла с присадкой по методу ASTM D2272 (Тест RPVOT – окисление в присутствии воды и медного катализатора в сосуде из нержавеющей стали при начальном давлении 620 кПа. Регистрируется время до начала падения давления). При концентрации 0.2% это время увеличилось вдвое: с 34 до 64 мин и было сопоставимо с зарубежными аналогами [5]. Присадка вошла в пакеты для производства моторных масел, удовлетворяющих требованиям API SL/CF-4 и выше.

Моюще-диспергирующие присадки. Присадки этого типа составляют единую композицию и вхо-

дят в пакет в количестве до 50%, а иногда и больше. Ассортимент таких присадок давно определен и остается неизменным в течение нескольких десятков лет. Можно выделить три основные группы соединений, используемых в качестве активных компонентов таких присадок: алкилсульфонаты и алкилсалицилаты. Их композиции представлены катионоактивными ПАВ: солями металлов второй группы (Mg, Ca, Ba) и кислот: алкилсульфонатов, алкилсалициловых. Так как на моющие присадки возложена еще и функция нейтрализации кислотных продуктов окисления углеводородов, им придают щелочные свойства путем карбонатации – обработкой присадки углекислым газом в присутствии избытка гидроксида щелочноземельного металла. В последние годы возобновился интерес к алкилфенолятам (фенатам) – старейшим присадкам этого типа [8, 9]. Они интересны тем, что достаточно эффективны при минимальных концентрациях гетероатомов – свойство очень важное для выработки масел категории LowSAPS. Кроме моюще-диспергирующих свойств, фенаты характеризуются антиокислительным, нейтрализующим, противокоррозионным и стабилизирующим действием, а также гидролитически устойчивы [10].

Вообще потенциальное количество моющих присадок велико, но многие не находят или почти не находят применения из-за высокой стоимости, сложной технологии, отрицательного влияния на окружающую среду и т.д. Задача моющих присадок – не допустить загрязнения на поверхности деталей двигателя, а образовавшиеся смыть в объем масла, где их встречают дисперсанты. Это тоже ПАВ, но обычно беззольные, легко образующие мицеллы и за счет эффекта солубилизации и не дающие частицам загрязнений образовывать отдельную нерастворимую фазу. Современные дисперсанты представлены преимущественно сукцинимидами [11], иногда модифицированными, например, соединениями бора [12] и в небольшой степени – основаниями Манниха алкилфенолов [13]. Общепринятым является мнение, что термическая стабильность сукцинимидов повышается с увеличением длины алкильного радикала. Поэтому разрабатываются новые присадки типа С-5А-1300, С-5А-2300 и т.д. В последнее время наблюдается некоторая активность в патентовании присадок на основе четвертичных аммониевых комплексов [14, 15], в частности, получаемых взаимодействием третичных аминов с диалкилкарбаматами и диалкилсульфатами [16], алкилсалициловыми кислотами. Как отмечают [17], такие присадки особенно пригодны для масел, работающих в дизелях с системой Common Rail. Вообще присадкам на основе алкилсалицилатов или с участием алкилсалицилатов посвящено заметное количество патентов. В качестве примеров можно привести композицию

сверхщелочного сульфоната кальция с продуктом взаимодействия алкилсалициловой кислоты с аминами, получаемыми из кислот таллового масла, модифицированного борной кислотой [18] или композицию алкилсалицилата с алкенилсукцинимидом [19]. Моющая присадка с повышенной термоокислительной стабильностью [20] представляет собой композицию карбонизированных алкилсульфонатов и алкилсалицилатов с алкилфенолами.

Для применения в маслах I–V групп, используемых в двигателях с прямым впрыском бензина или дизельного топлива, предлагается композиция этоксилированного эфира жирной кислоты с молекулярной массой до 2000 (0.1–1.0% в масле) и соединения молибдена (0.008–0.05% на молибден). Кроме того, в масло рекомендуется добавлять 0.002–0.2% сверхщелочного алкилсалицилата кальция (в пересчете на атомарный кальций). Допустимо применение других присадок [21].

Уделяется внимание и требованиям экологии. Например, биоразлагаемая моющая присадка содержит металлопроизводные ненасыщенных индивидуальных или суммы ненасыщенных кислот растительного происхождения, в частности, олеиновой кислоты [22].

Антинагарные присадки. Их обычно вводят в топливо. Но выявлена возможность их использования и в смазочных маслах для обеспечения чистоты поршня в двигателях внутреннего сгорания. В качестве активных компонентов таких присадок заявлены «солевые производные» амидов полигидроксикарбоновых кислот [23, 24]. Фактически это тоже моющие присадки, но обладающие высокой отмывающей способностью. Можно полагать, что эта способность обеспечивается, в основном, наличием в молекуле присадки кислорода в полярных гидроксильных группах. Подобное было отмечено при исследовании антинагарных присадок к дизельным топливам [25].

Противоизносные присадки в современном ассортименте представлены несколькими типами соединений, из которых выделяется диалкилдитиофосфат цинка – старейшая присадка, открытая еще в 1944 г., правда, как антиокислительная и противокоррозионная [26]. В России она известна как ДФ-11 и занимает основную долю ассортимента, который включает также ее аналоги, различающиеся углеводородными радикалами (арил-, алкиларил-) и металлами (Ca, Mg, Ba). Есть также беззолная присадка БМА-5 на основе тиоэфира диалкилдитиофосфорной кислоты. Принципиально новых присадок этого назначения весьма мало. Патентуется, например, композиция хорошо известных присадок диалкилдитиофосфата молибдена с диэтилмалеинатом [27] или с диэфиромтиофталевой кислоты [28]. Выявился также синергический эффект между диалкилдитиофос-

фатом цинка и линейными аминами, введенными в полиальфаолефиновое масло ПАО-4 в концентрации по 1% каждого [29].

Принцип действия противоизносных присадок хорошо изучен. Они работают в условиях граничного трения, образуя на ювенильной поверхности, обладающей огромной каталитической активностью, прочную сервовитную пленку. От присадки требуются: способность быстро высидеться на поверхности и проявить активность в трибохимических реакциях; от сервовитной пленки – прочность и способность как можно дольше удерживаться на поверхности в условиях высоких нагрузок и температур. В этом направлении и идут поиски новых присадок. При этом надо отметить активно протекающие встречные разработки новых конструктивных материалов или обработки их поверхностей, что облегчает работу присадочного направления [30].

Противозадирные присадки работают на той стадии трения, когда сервовитные пленки уже не выдерживают растущих нагрузок и не препятствуют схватыванию (задиру) материала трущейся пары в отдельных точках, где локальные вспышки температур могут достигать нескольких тысяч градусов. При этом закономерной корреляции между износом и схватыванием поверхностей нет. При небольшом износе может быстро произойти схватывание и наоборот – при существенном износе критический момент может долго не наступать. В роли противозадирных присадок часто выступают серосодержащие соединения, соединения фосфора и хлора. Последние при нынешних экологических требованиях недопустимы, серосодержащие соединения, напротив, часто используются. Из российских присадок этого назначения наиболее известной (фактически единственной) является присадка Кримсон – композиция полиалкилполисульфидов, которая с успехом применяется в трансмиссионных маслах.

Во введении к данной статье уже говорилось о том, что в подборе присадок важную роль должна играть базовая основа. Это подтверждено испытаниями образцов масел четырех групп, содержащих 3% наночастиц (230 нм) политетрафторэтилена (ПТФ) в качестве противозадирной присадки. Лучшие результаты были получены с образцом на основе масла I группы. Полагают, что в этом случае положительную роль сыграло синергическое взаимодействие ПТФ с серосодержащими соединениями масла [31].

Модификаторы трения (энергосберегающие присадки). Практически в обязательном порядке вовлекаются в зарубежные пакеты присадок. Считается, что в их присутствии снижение потерь на трение обеспечивает экономию топлива на 2–8% [25]. Конечно, такие показатели можно получить

только в стандартных стендовых условиях, в эксплуатации экономия будет более скромной, но все же заметной. Сначала наиболее используемые присадки в качестве основного компонента содержали маслорастворимые соединения молибдена – Моликот (ФРГ), Фрикол (СССР) – и не были предназначены для выработки товарных масел. Но введение присадок в масло на местах применения предусматривало достаточную степень технической грамотности, которой владельцы автомобилей владели не всегда. Проявились и объективные недостатки. В слегка обводненных маслах протекал медленный гидролиз молибденорганических соединений с образованием абразивных и коррозионно-агрессивных продуктов. Поэтому молибденсодержащие присадки в России постепенно исчезли из ассортимента. Пришлось отказаться и от присадки на основе перфторалканов (Slic-50, США). Она эффективно снижала трение, но была причиной недопустимо высоких отложений в масляной системе. Тем не менее, уникальные антифрикционные свойства молибдена стимулировали новые разработки. Были предложены композиции молибденорганических соединений с производными триазола [32, 33]. Благодаря пассивирующему действию триазолов такие присадки не оказывают коррозионного воздействия на медь и свинец, а также совместимы с эластомерами. Предлагаются и другие композиции с соединениями молибдена. Некоторые включают в себя алкенилсукцинимиды в сочетании с алканоламинами или алканоламидами [34]. Патентуются также и хорошо знакомые сульфиды, и селениды молибдена и вольфрама, только в ультрадисперсном состоянии с размером частиц 20–300 нм, желательно стабилизированные добавками ПАВ, например, алкенилсукцинимидов [35]. Для практического применения рекомендуется также вводить в масло 0.1–2.0% дитиокарбамата молибдена в сочетании с дитиокарбаматом цинка в качестве противоизносной присадки [36].

Другое направление заключается в использовании менее эффективных, но хорошо совместимых с присадками других типов и не агрессивных по отношению к топливу и конструкционным материалам соединений. Как правило, они представляют собой маслорастворимые ПАВ, образующие на поверхностях трения прочный адсорбционный слой из молекул, углеводородные хвосты которых направлены в масляную среду и характеризуются меньшим сопротивлением сдвигу, чем трущиеся поверхности. Это эфиры дитиокарбаминовой кислоты, проявляющие также противоизносное действие [37], эфиры и амиды карбоновых кислот [38], а также соли этих кислот и щелочных или щелочноземельных металлов в сочетании с моюще-диспергирующими присадками [39]. Хорошие антифрикционные свойства в сочетании с противо-

износными проявляют композиции жирных кислот C_{12} – C_{24} с аминами [40].

В последние годы появились и оригинальные технические решения, использующие новые открытия в трибологии. Прежде всего, это эффект наноизмельчения [41], применения графена и жидких кристаллов. Измельчение твердых веществ с потенциальными антифрикционными свойствами позволяет получить стабильные коллоидные дисперсии. Такие частицы, осаждаясь (высаживаясь) на поверхности, прочно на них закрепляются и разделяют трущиеся пары. При правильно подобранном веществе можно добиться впечатляющих успехов. Например, при введении 0.005% наноксида меди в масло SAE 10W-30 коэффициент трения снизился на порядок до 0.06 (испытания на стенде с алюминиевым поршнем при частоте вращения вала от 200 до 300 мин⁻¹ и нагрузке от 2 до 9 Н) [42]. Предлагаются и другие добавки, ранее использовавшиеся только в пластичных и твердых смазочных материалах: медь, серпентин [43], волокнистый кремнезем [44], гексагональный нитрид бора, графит, дисульфид вольфрама [45]. Как правило, все они обладают и противоизносным действием.

Графен стали исследовать в качестве добавки к смазочным материалам сразу после его открытия [46]. Этому способствовали его эксплуатационные характеристики, благоприятствующие применению в маслах и смазках: механическая прочность, термоокислительная стабильность, высокая теплопроводность, отличные трибологические свойства. Высказывалось мнение, что в области горюче-смазочных материалов графен может быть перспективной многофункциональной добавкой [47]. Известно также, что графен и другие ультрадисперсные «алмазграфитовые» добавки способны формировать износостойкие поверхностные моно- и полиатомные слои, снижающие коэффициент трения и предотвращающие износ деталей машин [48]. В общем, за несколько лет было накоплено много экспериментального материала, который был обобщен в обстоятельном обзоре [49]. Широкое использование графена вряд ли возможно из-за его высокой стоимости. Но в отдельных специальных случаях, например в приборных смазках, его применение может оказаться перспективным благодаря малому коэффициенту трения и высокой теплопроводности [50]. Графен добавляют и в качестве модификатора к традиционным присадкам [51].

Идея использовать способность жидких кристаллов к упорядочению структуры под действием нагрузок в триботехнике была высказана уже давно. Но экспериментальные исследования [52] показали, что этому препятствует ряд обстоятельств. Исследовались более-менее доступные образцы на основе холестерических эфиров алкилоксибензойных кислот. Они ограниченно растворялись

в топливах и проявляли эффективность в узком интервале температур (от -20 до $+40^{\circ}\text{C}$). Испытания других соединений на основе производных бензойных кислот показали, что трибологические свойства жидких кристаллов сильно зависят от строения их молекул [53]. При введении 0.1% присадок в вазелиновое масло в одном случае коэффициент трения мог измениться очень мало, а в другом снижался в несколько раз. Наиболее отчетливо этот эффект проявлялся при малой скорости трения (0.2–0.4 мм/с), а при ее увеличении до 1–2 мм/с сводился к нулю. Так как потенциальное количество жидкокристаллических веществ велико, следует ожидать новых публикаций на эту тему.

Противокоррозионные присадки. Общее название присадок, защищающих металлические поверхности от разрушения при контакте с окружающей средой. Не отвлекаясь на многочисленные виды коррозии [54], заметим, что практически все они работают, создавая прочную пленку на защищаемой поверхности. Это их объединяет с противоизносными присадками. Часто эти присадки взаимозаменяемы, когда речь идет о химической коррозии под действием агрессивных продуктов сгорания топлив.

При электрохимической (атмосферной) коррозии, протекающей на границе раздела фаз масло: воздух под действием влаги воздуха, пригодны присадки, снижающие межфазное натяжение, что облегчает смачиваемость металла углеводородами и способствует вытеснению воды с защищаемой поверхности. Присадки этого типа чаще всего используются в консервационных маслах. Это сложные эфиры, соли органических кислот и другие ПАВ. В России довольно широко использовались присадки СИМ (сукцинимид мочевины) и В-15/41 (алкиловый эфир алкенилэтантарной кислоты), в настоящее время не вырабатываемые. Новые разработки проводятся в самых разных областях. Например, реакцией 3-меркапто-2-гидроксипропилморфолина с алкилгалогенидами получены сульфиды с выраженными защитными свойствами. Некоторые из них превосходили присадку СИМ при испытаниях камере Г-4 по ГОСТ 9.054-75 [7]. Высокий эффект против ржавчины выявлен также у алкилбензолов с тиокарбоксилатными заместителями в алкильном радикале [55, 56].

Приходится констатировать, что по количеству публикаций это направление уступает другим присадкам. Объяснением этому могут быть успехи получения новых, более стойких к коррозии, материалов и средств их защиты. Кроме того, активные работы 1960–1980-х гг. за рубежом и в России привели к созданию ассортимента присадок и защитных покрытий, с успехом используемых и сейчас. Интересующимся можно порекомендовать недавно опубликованный обзор [57].

Депрессорные присадки. Присадки этого класса представлены хорошо известными типами: сополимерами этилена с винилацетатом, полиалкилметакрилатами, сополимерами олефинов. Предпочтение отдается полимерам на основе алкилметакрилатов, как наиболее простым в технологии. Попытками составления композиций полиалкилметакрилатов с разными алкильными заместителями, например стеариновым и лауриновым, надеются достичь некоторого синергического эффекта [58]. Новые разработки сводятся преимущественно к модификациям этих соединений: прививкой отдельных функциональных групп, составлением синергических композиций, варьированием мономеров и т.д. Вообще создается впечатление, что активность в области депрессорных присадок к маслам постепенно утихает. Это можно объяснить увеличением выработки базовых основ III и IV групп с отличными низкотемпературными свойствами и индексом вязкости.

Загущающие (вязкостные) присадки. Они представлены тоже полимерами, но их молекулы имеют сравнительно большую массу и способны находиться в разных конформациях в зависимости от температуры, что, собственно и обеспечивает эффект загущения. Некоторым загущающим действием обладают и депрессорные присадки, но, как показывает практика, довольно слабым. Для хорошей работоспособности присадка должна иметь четко выраженную склонность к образованию противоположных конформаций в данной масляной среде: при низких температурах клубкообразной, при высоких – линейной. Поэтому для базовых масел разных групп оптимальны присадки с определенными молекулярно-массовыми характеристиками. Пока не накоплено достаточного количества данных, они подбираются опытным путем в основном из соединений следующих типов: эффективных сополимеров стирола с малеиновым ангидридом или диенами (в последнем случае они подвергаются гидрированию) или сополимеров этилена с низкомолекулярными олефинами и полиметакрилатами. Например, для масел III группы предлагается композиция «полукристаллического» модификатора вязкости на основе сополимера этилена с альфа-олефинами и депрессора [59]. При этом молекулярная масса обоих компонентов, количество и характер разветвлений, другие структурные характеристики строго оговариваются. Другая присадка представляет собой сополимер 3–50% альфа-олефина $\text{C}_4\text{--C}_5$ с 50–70% этилена [60]. Большой массив присадок получен сополимеризацией алкилметакрилатов со стиролом, виниловыми эфирами и другими мономерами [61].

Важным свойством высокополимерных загущающих присадок является их механическая стабильность, т.к. длинноцепочечные молекулы легко

рвутся при прохождении через насосы и просто гидравлические сопротивления разного рода. Это обязательно учитывается при разработке присадок данного типа [62]. Более подробную информацию о загущающих присадках читатель найдет в недавно опубликованном обзоре [63].

Противопенные присадки. Такие присадки используются и в моторных маслах, и в маслах для промышленного оборудования, например, турбинных. В течение нескольких десятков лет непревзойденным в этом отношении является полиметилсилоксан (в России – ПМС-200А). Он эффективен в концентрации 1020 ppm. В принципе разрушать пену путем стимулирования коалесценции пузырьков воздуха способны и другие ПАВ, хотя и в меньшей степени. Например, иногда используют полиакрилаты, но их рабочие концентрации на порядок больше. Нельзя также обойти вниманием техническое решение, по методу которого гасится пена, образованная маслом в коробке передач автомобиля. Для этого стенки коробки на уровне слоя масла или выше него обрабатываются гелем, состоящим из фторорганической жидкости, загущенной фосфатом кальция. Консистенция геля соответствует I классу по классификации NLGI для пластичных смазок [64].

В заключение отметим, что судя по количеству сообщений и охранных документов в области присадок к смазочным маслам проводится интенсивная работа, вызванная ужесточением требований к технике. Однако общедоступные источники, на которых построен настоящий обзор, в лучшем случае могут лишь подсказать перспективные направления исследований. Нельзя проигнорировать тот факт, что заметно затормозились поиски в области противоизносных и противозадирных присадок, причиной чему может быть появление новых более устойчивых сплавов и композитных материалов. Уменьшилось количество публикаций и патентов, посвященных противокоррозионным (противоржавейным) присадкам. Вместе с тем активно развиваются возможности нанотехнологий. Это позволяет вводить в масла продукты с отличными эксплуатационными качествами, но в обычном виде нерастворимые в маслах. Неожиданно много публикаций относится к антифрикционным присадкам. Не исключено, что здесь имеет место и коммерческий интерес: масла, содержащие такие присадки, пользуются более высоким спросом.

Все сказанное выше, относится к анализу открытых источников. Несомненно, во всех лабораториях мира создаются новые прорывные технологии, которые либо уже применяются на практике, либо ждут своего часа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Данилов Александр Михайлович, д.т.н.,
ORCID – 0000-0002-7681-0080

Бартко Руслан Владимирович, к.т.н., доцент,
ORCID – 0000-0002-6171-9866

Антонов Сергей Александрович, к.х.н.,
ORCID – 0000-0003-1096-0067

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pranav D.S., Sharoo M.S.* Effect of lubricants additive: use and benefit // *Materials Today: Proc.* 2019. V. 18. Part 7. P. 4773.
2. *Данилов А.М., Овчинников К.А., Бартко Р.В.* Задачи и практические результаты импортозамещения в области присадок к топливам и смазочным маслам // *Экспозиция. Нефть. Газ.* 2017. № 1 (54). С. 17.
3. *Рудник Л.Р.* Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. 908 с.
4. *Бескова А.В.* Разработка пакета присадок к минеральным гидравлическим маслам. Дисс... к.т.н. Уфа: УГНТУ. 2018. 168 с.
5. *Меджибовский А.С., Мойкин А.А., Назарова Т.И., Яновский Л.С., Ежов В.Н., Шаранина К.В.* Исследование эффективности пространственно затрудненных фенолов в качестве антиоксидантов к смазочным маслам // *Мир нефтепродуктов.* 2017. № 1. С. 23.
6. *Bo L, Gatto V. D., Chzhao G.* Mineral oil containing phenolic antioxidants with improved stability to change paint // *Patent US 2012/020454.* 2012.
7. *Алекسانян К.Г., Яруллин Н.Р., Салманов С.Б., Налетова А.В., Дубков А.Ю.* Новые пространственно затрудненные фенолы в качестве антиокислительных присадок и деактиваторов металлов // *НефтеГазоХимия.* 2017. № 4. С. 22.
8. *Меджибовский А.С., Гуцин А.И., Дементьев А.В., Колокольников А.С., Зиброва С.Н., Чухина Ж.А., Филалко В.М., Орлова Е.В., Катыхенкова Е.А.* Способ получения присадки к смазочным маслам // *Патент РФ № 2638294.* 2017.
9. *Левин А.А., Селезнева И.Е., Монин С.В., Трофимова Г.Л., Иванова О.В., Будановская Г.А.* Пакет присадок к моторным маслам // *Патент РФ № 2398514.* 2010.
10. *Зиброва С.Н.* Разработка технологии производства моющих фенатных присадок к моторным маслам. Дисс... к.т.н. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2018. 123 с.
11. *Emert J., Oberoi S., Hu G., Hobin P.J., Strange G.B.L., Catani A., Fitter C.L., Millington J.R.* Dispersant additives and additive concentrates and lubricating oil com-

- positions containing same // Patent US № 10472584. 2019.
12. Ueda M., Hanyuda K., Kubo K. Lubricating oil composition for internal combustion engine // Patent US № 10465142. 2019.
 13. Li Yue-Rong. Diesel engine oils // Patent US № 9353327. 2016.
 14. Gahagan M.P., Miatt P. Lubricants containing quaternary ammonium compounds // Patent US № 10358616. 2019.
 15. Koshikawa N. Anion conducting electrolyte membrane and method for producing the same // Patent JP № 2013186989. 2013.
 16. Barton W., Davies M.C., Moreton D.J., Stevenson P.R., Thetford D. Quaternary ammonium salt detergents for use in fuels // Patent WO № 135881. 2006.
 17. Roeger-Goepfert C., Boehnke H., Grabarse W.M., Koenig H.M., Voelkel L. Quaternized nitrogen compounds and use thereof as additives in fuels and lubricants // Patent US № 10550346. 2020.
 18. Muir R., Di Flavio J.L., Wei J.J. Low ash lubricant and fuel additive comprising alkoxyated amine // Patent US № 0370611. 2020.
 19. Campbell D., Lagona J. Synergistic vispersants // Patent US № 10179886. 2019.
 20. Le Coent Jean-Louis. Fire resistant lubricating grease composition // Patent US № 8618028. 2013.
 21. Deckman D.E., Burns R.G., Dance S.A. Method for improving engine fuel efficiency // Patent US № 10190072. 2019.
 22. Dowding P.J., Eis E.J. Lubricating Oil Additives // Patent US № 10577555. 2020.
 23. Саутби М.К., Франк Д.Э. Применение смазочной композиции // Патент РФ № 2499036. 2013.
 24. Саутби М.К., Франк Д.Э. Способ получения смазочной композиции // Патент РФ № 2499038. 2013.
 25. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. Справочник. СПб: Химиздат, 2010. 368 с.
 26. Freuler H.C. // Patent US № 2364284. 1944.
 27. Мухортов И.В. Противозносная композиция к смазочным маслам // Патент РФ № 2627771. 2017.
 28. Мухортов И.В. Противозносная композиция к смазочным маслам // Патент РФ № 2665693. 2018.
 29. Toni M.R., Pereira de Matosab T., Mognea M.D. Effect of ZDDP on lubrication mechanisms of linear fatty amines under boundary lubrication conditions // Tribology Int. V. 141. Jan 2020. Art. 105954.
 30. Slown R.J. Motor oil blend and method for reducing wear on steel and eliminating ZDDP in motor oils by modifying the plastic response of steel // Patent EA № 201791682. 2017.
 31. Vinay S., Javashree S., Seth S., Ramakumar S.S. Potential exploration of nano-talc particles for enhancing the anti-wear and extreme pressure performance of oil // Tribology Int. V. 143. March 2020, Art 106071.
 32. Patel M.K., Gatto V.J. Additive for lubricant compositions comprising an organomolybdenum compound, and a derivatized triazole // Patent US № 10280381. 2019.
 33. Patel M.K., Gatto V.J. Additive for lubricant compositions comprising a sulfur-containing and a sulfur-free organomolybdenum compound, and a triazole or a derivatized triazole // Patent US № 9765276. 2017.
 34. Suen Y.F., McLain J.H. Multifunctional molybdenum containing compounds, method of making and using, and lubricating oil compositions containing same // Patent US № 10227546. 2019.
 35. Ларчиков А., Беклемишев В., Махонин И., Филиппов К., Афанасьев М. Наноструктурирование поверхностей трения и износа машин и механизмов // Наноиндустрия. 2013. № 5. С. 22.
 36. Brabez N., Crouthamel K., Fogarty J., Satterfield A.D. Marine lubricating oils and method of making and use thereof // Patent US № 10443008. 2019.
 37. Лядов А.С., Кириллов В.В., Максимова Ю.М., Магомедов Э.Э. Способ получения противозносной присадки // Патент РФ № 2692262. 2019.
 38. Walker D.S. Lubricating oil additive composition and method of making the same // Patent US № 9029304. 2015.
 39. Loper J.T. Friction modifiers for lubricating oils // Patent US № 9296971. 2016.
 40. Саутби М.К., Де Руй С. Смазывающая композиция // Патент РФ № 2709211. 2019.
 41. Charoo M.S., Hanief M. Improving the tribological characteristics of a lubricating oil by nano sized additives // Materials Today: Proc. Febr. 2020.
 42. Asnida M., Hisham S., Awang N.W., Amitiddin A., Noor Kadirgama K., Ramasamiy Najafi G., Tarlochan F. Copper(II) oxide nanoparticles as additive in engine oil to increase the durability of piston-liner contact // Fuel. 2018. V. 212. P. 156.
 43. Meng Zhao. Environmentally friendly wallpaper with weathering resistance and contaminating resistance and preparing method // Patent CN № 108677595. 2017.
 44. Amir B., Yun H., Kohji Ch., Idriss B., Jeson R.S. Improving tribological properties of oil-based lubricants using hybrid colloidal additives // Tribology Int. Oct 2016. Art. 106130.
 45. Charoo M.S., Hanief M. Tribological properties of MoS₂ particles as lubricant additive on EN31 alloy steel and AISI 52100 steel ball // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. Issue 9. P. 9967.
 46. Qin Ji-En. Aluminium alloy material for motor cycle // Patent CN № 107058813. 2017.
 47. Першин В.Ф., Овчинников К.А., Алсילו А.А., Столяров Р.А., Меметов Н.Р. Создание экологических смазок, модифицированных графеном // Neftegasru. 2018. Т. 13. №5–6. С. 3.
 48. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Камко А.И. Формирование износостойких поверхностных структур и механизм их разрушения при трении в среде смазочного материала, модифицированного ультрадисперсными алмазграфитовыми добавками. // Трение и износ. 2006. № 2. С. 196.

49. Neil N., Hertanto A., Maohong V. Graphene: A review of applications in the petroleum industry // *J. Petr. Sci. Eng.* 2018. V. 167. P. 152.
50. Крижевская Э.Т., Сентюрихина М.И., Бартко Р.В., Данилов А.М. Пластичные смазки, модифицированные графеном // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.* 2020. № 5. С. 22–23.
51. Chaoliang G. Ting L., Duoli Ch., Wen L., Minhao Zh. Phosphonium-organophosphate modified graphene gel towards lubrication applications // *Tribology Int.* V. 145. May 2020. Art. 106180.
52. Латышев В.Н., Сырбу С.А., Новиков В.В., Колбашов М.А. Реологические свойства смазочных масел с присадками холестерических жидких кристаллов // *Жидкие кристаллы и их практическое применение.* Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2008. № 1. С. 52.
53. Новиков В.В., Сырбу С.А., Кувшинова С.А., Бурченков К.С., Лисицын Р.Ю. Трибологические свойства производных *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот и систем на их основе // *Жидкие кристаллы и их практическое применение.* Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2017. № 3. С. 63.
54. Данилов А.М. Введение в химмотологию. М.: Техника, 2003. 463 с.
55. Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Бабаи Р.М., Мамедова Р.Ф., Кязимов В.М., Кулиева Г.М. Синтез морфолино-2-гидроксипропил-3-органилсульфидов и исследование их в качестве защитных присадок к смазочным маслам // *Kimya Problemleri.* 2018. № 2. С. 256–263.
56. Osmanova S.F., Sardarova S.A., Mamedov F.A. Esters of 1,1-bis-(hydroxycarbonylmethylthio)-1-phenylethane-antitrust additives to lubricating oils // *Kimya Problemleri.* 2017. № 4. P. 383–386.
57. Viswanathan S.S. Temporary Rust Preventives – a Retrospective // *Progr. Org. Coat.* V. 140. March 2020. Art. 105511.
58. Соучик Д., Ван Джень-Лунг, Цай Шан-Цзи, Хатчинсон Ф.Э., Фланаган Ф.Т. Депрессорные добавки, понижающие температуру застывания, для улучшения низкотемпературной вязкости состаренного смазочного масла // Патент РФ № 2683257. 2019.
59. Bloch R.A., Boese D.H., Martella D. Lubricant composition comprising a bi-modal side-chain distribution LOFI // Patent US № 9518244. 2016.
60. Yamamoto A. Suzuki T., Ide K., Huang C. Viscosity modifier for lubricating oils, additive composition for lubricating oils and lubricating oil composition // Patent US № 10077412. 2018.
61. Маткивская Ю.О., Валетова Н.Б., Мойкин А.А., Семенычева Л.Л. Новые сополимеры виниловых мономеров с включением стирола как перспективные модификаторы вязкости смазочных масел // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2017. Т. 9. № 1. С. 27.
62. Мойкин А.А., Маткивская Ю.О., Семенычева Л.Л. Способ получения загущающей присадки к смазочным маслам // Патент РФ № 2617212. 2017.
63. Петрухина Н.Н., Цветков О.Н., Максимов А.Л. Гидрированные сополимеры стирола и диенов как загущающие присадки к смазочным маслам // *Ж. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 9. С. 1091.
64. Камата К., Тадзаки К. Композиция пеногасителя для смазочного масла и способ пеноудаления с ее использованием // Патент РФ № 2592701. 2016.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ И УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩЕЙ МИКРОФЛОРЫ НА СОСТАВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. В. С. Овсянникова^{1,*}, Е. А. Ельчанинова¹, И. В. Кувшинов¹,
Л. К. Алтунина¹, А. Г. Щербакова¹

¹ Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634050 Россия

*E-mail: varja@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14 октября 2019 г.

После доработки 7 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Исследовано действие кислотной композиции ГБК пролонгированного действия на разработанной в Институте химии нефти СО РАН, на состав добываемой нефти и пластовую микрофлору в лабораторных и промысловых условиях. В лабораторных условиях комплексное влияние пластовой микрофлоры и композиции выразилось в росте окисленности и ароматичности нефти, изменении ее группового состава и молекулярно-массового распределения моно-, би- и триароматических углеводородов, а также содержания цикланов. В промысловых условиях эффективность кислотной обработки композицией ГБК низкопродуктивных скважин на одну скважино-обработку составила порядка 2 тыс. т дополнительно добытой нефти за счет подключения новых пропластков с отличающимся составом нефти и десорбции полярных соединений при растворении карбонатной матрицы кислотой.

Ключевые слова: методы увеличения нефтеотдачи, кислотная композиция, карбонатный коллектор, состав нефтей, углеводородокисляющая микрофлора, биодеградация

DOI: 10.31857/S0028242121010044

Одной из задач при добыче нефти является повышение проницаемости низкопроницаемых коллекторов и приемистости нагнетательных скважин. Для этого, как правило, используются обработки неорганическими – соляной, серной, плавиковой, или органическими кислотами – муравьиной, уксусной, лимонной и молочной, в зависимости от состава коллектора. Эти кислоты и их смеси, в сочетании с другими реагентами, могут обеспечивать дополнительные эффекты: снижение вязкости нефти, межфазного натяжения, предотвращение осадкообразования. Разработке новых и адаптации уже существующих кислотных составов посвящено множество работ [1–6]. У каждого состава есть определенная область применения, в зависимости от типа коллектора и минерализации пластовой воды, пластовой температуры и основного способа добычи.

Одним из перспективных направлений может быть использование самоподдерживающихся и саморегулирующихся систем, последовательно меняющих состав и свойства в реакциях с породой

пласта и пластовыми флюидами. Так, разработанная коллективом Института химии нефти кислотная композиция ГБК после взаимодействия с карбонатной породой становится нейтральной или щелочной нефтевытесняющей. Композиция, созданная на основе аддукта неорганической кислоты, полиола и поверхностно-активного вещества, повышает проницаемость карбонатных коллекторов, не образует нерастворимых осадков с минерализованными пластовыми водами, оказывает обезвоживающее действие на нефть и может применяться как при низких температурах, так и в сочетании с тепловыми методами добычи [7].

Использование реагентов для увеличения нефтеотдачи может приводить к изменению состава и свойств нефти за счет прямых химических реакций, химическому и биохимическому окислению кислородом и микроорганизмами, внесенными в пласт с закачиваемой водой, десорбции смолисто-асфальтеновых компонентов при доотмыве нефти или вовлечения остаточных нефтей из низкопроницаемых участков пласта при перераспределении потоков [8, 9].

Кислоты, используемые для обработки призабойной зоны, могут вызывать выпадение в осадок асфальтенов, способствовать формированию эмульсий с более высокой вязкостью, что может вызывать осложнения при фильтрации [10]. Так, гипано-термокислотная обработка скважин Копей-Кубовского месторождения (Башкортостан) сначала привела к двукратному повышению содержания парафинов и снижению асфальто-смолистых веществ с последующим возвращением показателей к исходным, что объясняется разрушением гидрофобных слоев тяжелых углеводородов (УВ) и постепенным их выносом в составе добываемой нефти [11].

Влияние композиций, разработанных в Институте химии нефти, на состав добываемой нефти уже изучалось на примере Усинского месторождения. Так, комплексное воздействие паротепловой обработки и нетрольной нефтewытесняющей композиции вызвало увеличение в добываемой нефти содержания общего азота, дибензотиофенов, парафино-нафтеновых и ароматических УВ, циклических алифатических и ароматических соединений на фоне повышения вязкости нефти, снижение содержания карбоновых кислот и дибензофуранов, *n*-алканов, спирто-бензольных смол и ванадил порфиринов [8]. Со временем показатели вернулись к исходным.

Применение нефтewытесняющих композиций НИНКА и НИНКА-3 привело к увеличению содержания в добытой нефти полярных компонентов, ароматических УВ и гетероорганических соединений, вероятно, за счет их десорбции, а после обработки скважин композицией с повышенной вязкостью ИХН-ПРО получено увеличение доли алканов в групповом составе нефтей, связанное с включением ранее изолированных нефтенасыщенных пропластков [9].

В данной работе исследовано влияние кислотной композиции на состав добываемой нефти Усинского месторождения (Коми) и активность пластовой микрофлоры в лабораторных условиях и в ходе опытно-промышленных испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В лабораторных условиях биодеградацию нефти Усинского месторождения в концентрации 0.5 мас.% на жидкой минеральной среде Мюнца (г/л: NaCl – 1; KNO₃ – 2; MgSO₄ – 0.4; KH₂PO₄ – 0.3; K₂HPO₄ – 0.7) моделировали с добавлением 0.5% композиции ГБК, что соответствует условиям высокопромытых участков пласта, куда композиция поступает, многократно разбавленная пластовой водой. Пластовая микрофлора была представлена пятью родами углеводородокисляющих бактерий (УОБ): *Bacillus*, *Pseudomonas*,

Rhodococcus, *Yarrowia* и *Acinetobacter*. Продолжительность эксперимента – 45 сут. при температуре 25–30°C, близкой к пластовой.

В ходе опыта отслеживали численность колониеобразующих единиц микрофлоры (КОЕ) и ее ферментативную активность. Численность определяли посевом культуральной жидкости на агаризованную среду [12]. Каталазную активность измеряли газометрическим способом по количеству выделившегося кислорода, активность дегидрогеназы – фотоколориметрическим методом с 2,3,5-трифенилтетразолийхлоридом по образованию окрашенного комплекса [13].

В конце опыта нефть экстрагировали хлороформом, затем на колонке с оксидом алюминия выделяли гексановую фракцию масел. Хлороформенный экстракт исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье спектрометр Nikolet 5700 с Ramap модулем. Об изменении структурного состава судили по изменению спектральных коэффициентов – соотношения оптических плотностей в характеристических областях:

$C_1 = D_{1610}/D_{720}$ – ароматичность; коэфф. относительной интенсивности поглощения алкилбензолов к содержанию *n*-алканов;

$C_2 = D_{750}/D_{720}$ – коэфф. относительной интенсивности поглощения полициклических аренов и *n*-алканов;

$C_3 = D_{720}/D_{1380}$ – коэфф. относительной интенсивности поглощения CH₂- и CH₃-групп;

$A_1 = D_{825}/D_{750}$ – относительное содержание триаренов к полиаренам;

$A_2 = D_{875}/D_{720}$ – относительное содержание биаренов к *n*-алканам;

$A_3 = D_{825}/D_{875}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения три- и биаренов;

$C_0 = D_{1710}/D_{1380}$ – относительное содержание альдегидных групп к CH₃-группам [14].

Изменение индивидуального состава УВ и гетероорганических соединений (ГОС) в гексановых фракциях изучали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на магнитном хромато-масс-спектрометре «ThermoScientificDFS» (Германия) [15, 16]. Хроматограф оборудован кварцевой капиллярной колонкой «ThermoScientific», 0.25 мм × 30 м, с неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Режим работы хроматографа: температура испарителя и интерфейса 250°C; нагрев колонки в режиме линейного программирования температуры; $T_{нач} = 80°C$, $T_{макс} = 300°C$, скорость нагрева 4 град/мин. Масс-спектрометр: электронная ионизация; энергия ионизирующей электроны – 70 эВ; температура ионизирующей камеры +250°C; масс-спектры регистрировались в диапазоне 50–500 а.е.м.; продолжительность раз-

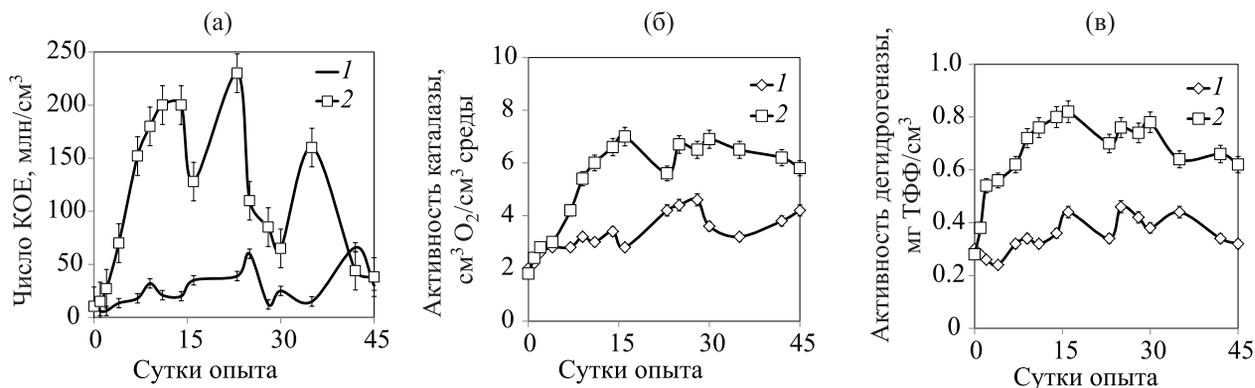


Рис. 1. Влияние композиции ГБК на численность углеводородокисляющих бактерий (а) и их каталазную (б) и дегидрогеназную (в) активность при биодegradации нефти Усинского месторождения: 1 – контроль без композиции; 2 – 0.5% композиции ГБК.

вертки спектра 1 с. Идентификацию проводили по библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, литературным данным, опираясь на характер ионной фрагментации и время удерживания [17–19].

По молекулярным ионам определяли ароматические УВ: би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220) арены и флуорены (m/z 166, 180, 194, 208), а также ГОС – дибензотиофены (m/z 184, 198, 212) и дибензофураны (m/z 168 и 182). По фрагментным ионам идентифицировали нафтеновые УВ – терпаны и гопаны (m/z 191), секогопаны и дриманы (m/z 123), стераны (m/z 217), моноароматические УВ (m/z 105, 119, 133), нафтеноароматические УВ (m/z 153 и 231) и алканы (m/z 57) [20].

Для определения относительного содержания каждого соединения, площадь его пика по фрагментному иону умножали на поправочный коэффициент, рассчитанный ранее на основе исследования чистых веществ с учетом влияния на интенсивность этого иона специфики использованного оборудования.

Влияние кислотных обработок на состав и свой-

Таблица 1. Изменение структурного состава хлороформенного экстракта нефти Усинского месторождения после биодegradации в присутствии кислотной композиции ГБК

| Структурный коэффициент | Исходная нефть | Контроль | ГБК |
|---------------------------------------|----------------|----------|--------|
| $C_1 = D_{1610}/D_{720}$ | 1.4741 | 1.6704 | 1.7358 |
| $C_2 = D_{750}/D_{720}$ | 1.3201 | 1.2736 | 1.2389 |
| $C_3 = D_{720}/D_{1380}$ | 0.2289 | 0.2195 | 0.2139 |
| $A_1 = D_{825}/D_{750}$ | 1.3751 | 1.3208 | 1.2611 |
| $A_2 = D_{875}/D_{720}$ | 1.1001 | 1.1132 | 1.0874 |
| $A_3 = D_{825}/D_{875}$ | 1.2500 | 1.1864 | 1.1597 |
| $A_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$ | 3.8500 | 3.2146 | 3.2011 |
| $C_0 = D_{1710}/D_{1380}$ | 0.1207 | 0.3013 | 0.3023 |

ства добываемой нефти определяли после опытно-промышленных испытаний композиции ГБК на десяти малопродуктивных скважинах, из которых отбирали пробы воды и нефти до и после обработки.

В водах определяли рН на ионметре И-60 МИ со стеклянным электродом, содержание гидрокарбонатов – потенциометрическим титрованием, содержание общего железа – фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по ГОСТ 26449.1-85, содержание анионов и катионов – методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105», общую минерализацию пластовых вод – по ГОСТ 2874-73 [21, 22].

Микробиологический анализ проб проводили методом посева на агаризованную питательную среду для гетеротрофов, участвующих в утилизации УВ [12].

Для нефтей определяли вязкость и плотность: вязкость на вибрационном вискозиметре «РеокINETИКА», плотность – пикнометрически по ГОСТ 189995.1-73.

Гексановые фракции нефтей трех скважин анализировали методом ГХ-МС по вышеописанной схеме и газожидкостной хроматографией (ГЖХ). Методом ГЖХ исследовали *n*-алканы; методом ГХ-МС – насыщенные, ароматические УВ, ГОС, нафтеноарены и цикланы.

Анализ *n*-алканов проводили на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 с плазменно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой SE-52, 25 м × 0.2 мм с фазой OV-101, газ-носитель – гелий, температура испарителя и интерфейса 290°C; нагрев колонки в режиме линейного программирования температуры: $T_{нач} = 80^\circ\text{C}$, $T_{макс} = 280^\circ\text{C}$, скорость нагрева – 10 град/мин.

Металлопорфирины выделяли жидкостной абсорбционной хроматографией четыреххлористым углеродом на колонке с оксидом алюминия IV-степени активности для комплексов никеля и бензо-

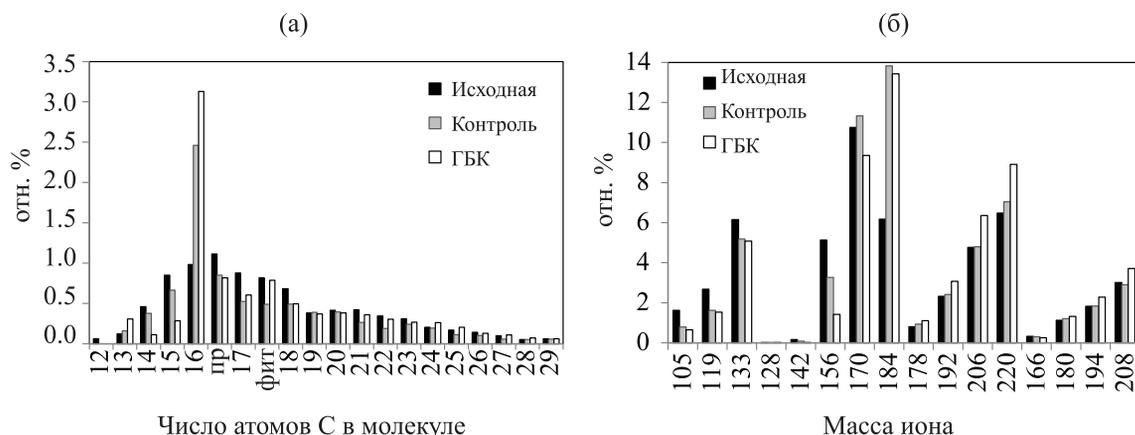


Рис. 2. Изменение ММР насыщенных (а) и ароматических УВ в гексановой фракции нефти Усинского месторождения после ее биодegradации в присутствии композиции ГБК, где пр – пристан, фит – фитан.

лом для ванадила [23, 24]. Количественно порфирины определяли электронной спектроскопией в видимом и УФ-диапазоне. По интенсивности α - и β -полос поглощения определяли их концентрацию, используя в зависимости от типа порфирина коэффициент экстинкции в интервале $(1.6-17) \times 10^5$ л/(моль·см) [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние кислотной композиции пролонгированного действия на состав нефти при моделировании биодegradации пластовой микрофлорой. Ранее в лабораторных условиях было показано, что композиция ГБК в концентрации от 5% и выше угнетает пластовую микрофлору, а при разбавлении до 1% и ниже – стимулирует ее рост за счет карбамида и полиола, которые служат доступным источником азота, углерода и энергии для микроорганизмов. В промышленных условиях этот эффект может привести к дополнительной добыче нефти за счет продуктов метаболизма пластовой микрофлоры: кислот, газов и поверхностно-активных веществ. При лабораторном моделировании биодegradации нефти численность микрофлоры на протяжении всего опыта была в 5–20 раз выше, чем в контроле (рис. 1а). Присутствие композиции 0.5% ГБК усилило ферментативную активность: активность каталазы и дегидрогеназы в опыте в 1.5–2.5 раза была выше контроля (рис. 1б, в). В обоих вариантах каталазная активность росла без периода адаптации, так как начальная концентрация нефти была 0.5%, еще не являющаяся токсичной [26]. Активность каталазы и дегидрогеназы характеризует интенсивность протекания микробиологических процессов окисления УВ: каталаза разрушает перекиси (промежуточные продукты), а гидрогеназа осуществляет дегидрирование – отщепляет водород от УВ [27, 28].

После биодegradации в хлороформенном экстракте нефти снизилась доля насыщенных структур относительно ароматических (рост коэффициента C_1 , снижение C_2 , A_4), изменилось соотношение разных классов ароматических соединений (A_1 , A_3), возросла окисленность (C_0) (табл. 1). В присутствии композиции эти изменения были выражены ярче, что говорит о более глубоком преобразовании нефти микроорганизмами.

В групповом составе гексановой фракции после биодegradации отмечено снижение относительного содержания УВ циклического строения (дриманов, секогепанов, терпанов, гепанов и стеранов), а доля алканов, моно-, би- и триароматических УВ, нафтеноаренов и ГОС увеличилась (табл. 2). Эти изменения усиливались в присутствии композиции ГБК.

В молекулярно-массовом распределении (ММР) *n*-алканов в обоих вариантах снизилось относительное содержание *n*-алканов C_{12-14} , C_{17} , C_{18-23} , а также пристана, при этом доля C_{13} и C_{16} возросла (рис. 2а). В составе ароматических УВ в обоих вариантах снизилась доля всех алкилбензолов, голаядерного и метилированных нафталинов, флуорена; возросла доля тетраметилнафталинов, голаядерного и метилфенантронов (рис. 2б). Однозначно снизилась доля дибензофурана и дриманов (табл. 3).

Таблица 2. Изменение группового состава гексановой фракции нефти Усинского месторождения после ее биодegradации в присутствии композиции ГБК

| Группы УВ | Содержание в нефти, отн. % | | |
|----------------------|----------------------------|----------|------|
| | исходная | контроль | ГБК |
| <i>n</i> -Алканы | 8.6 | 8.1 | 9.1 |
| Ароматические | 53.3 | 57.5 | 58.5 |
| Гетероорганические | 6.1 | 6.0 | 7.5 |
| Нафтеновые | 30.6 | 26.9 | 22.9 |
| Нафтеноароматические | 1.3 | 1.4 | 2.1 |

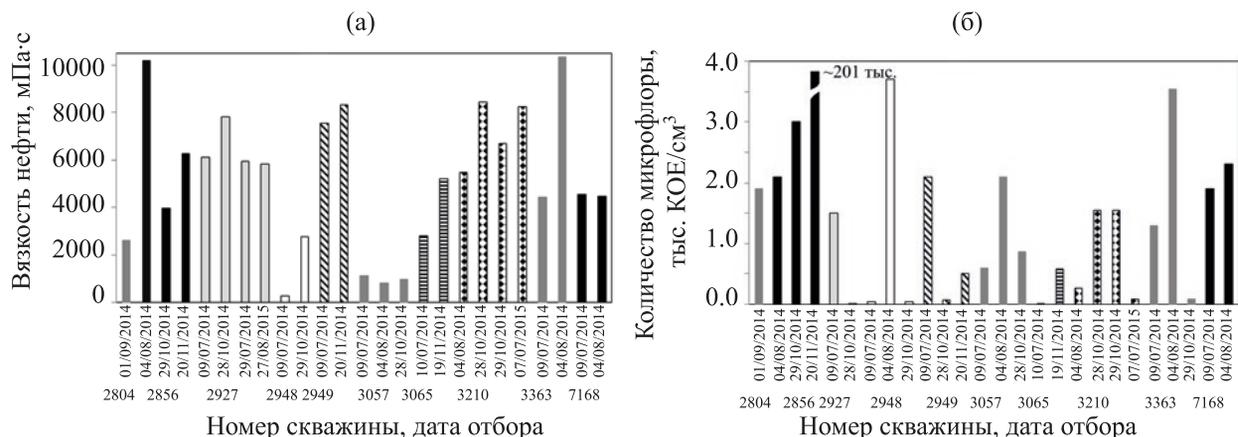


Рис. 3. Вязкость нефти (а) и численность гетеротрофной микрофлоры (б) в пробах из скважин после обработки композицией ГБК.

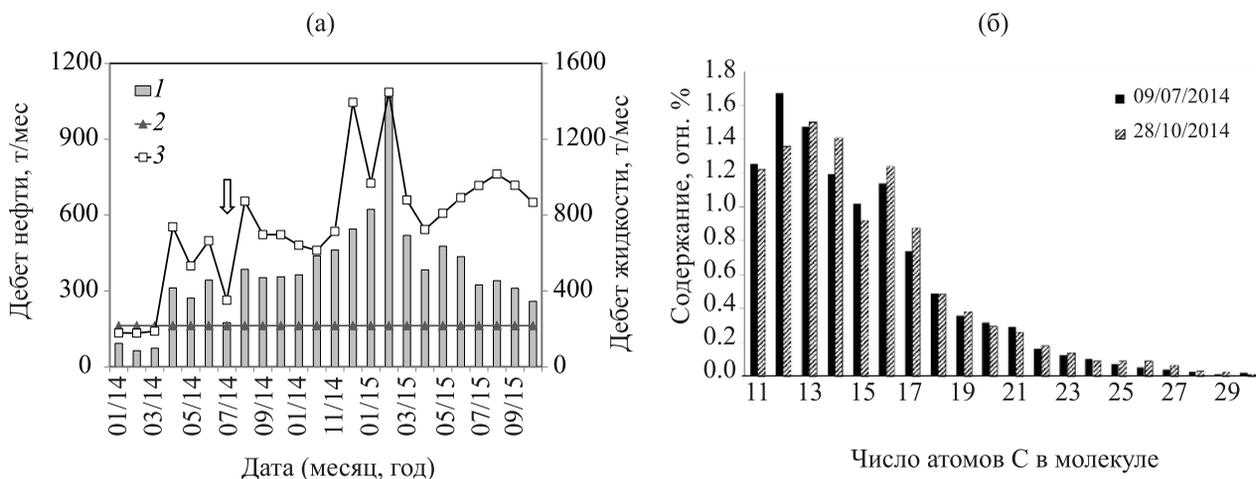


Рис. 4. Изменение дебета скважины № 2927 (а) и состава *n*-алканов (б) добываемой нефти после обработки кислотной композицией: 1 – дебет нефти; 2 – среднее количество за 2014; 3 – дебет жидкости.

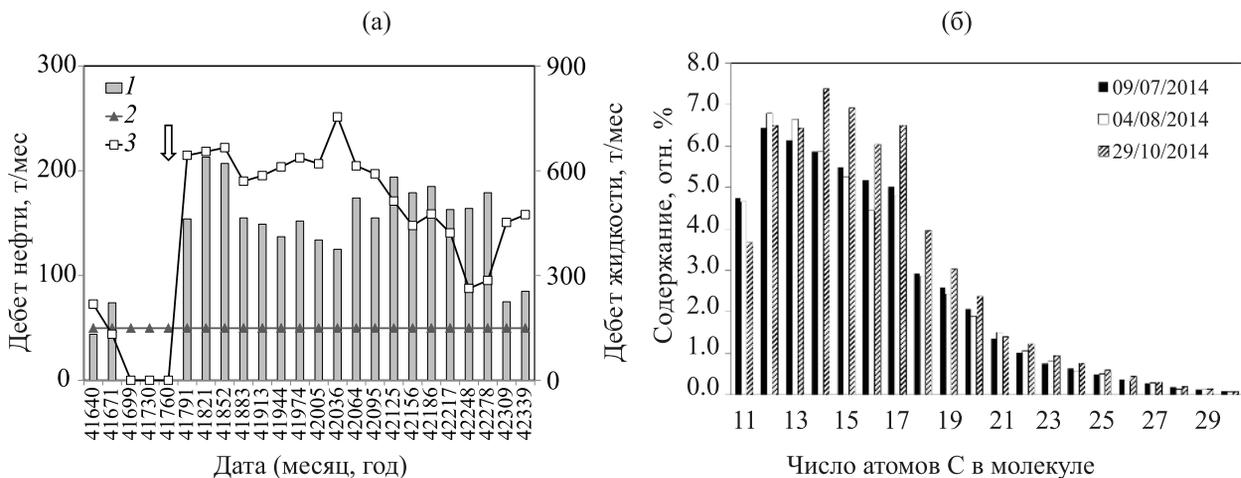


Рис. 5. Изменение дебета скважины № 3057 (а) и состава *n*-алканов (б) добываемой нефти после обработки кислотной композицией: 1 – дебет нефти; 2 – среднее количество за 2014; 3 – дебет жидкости.

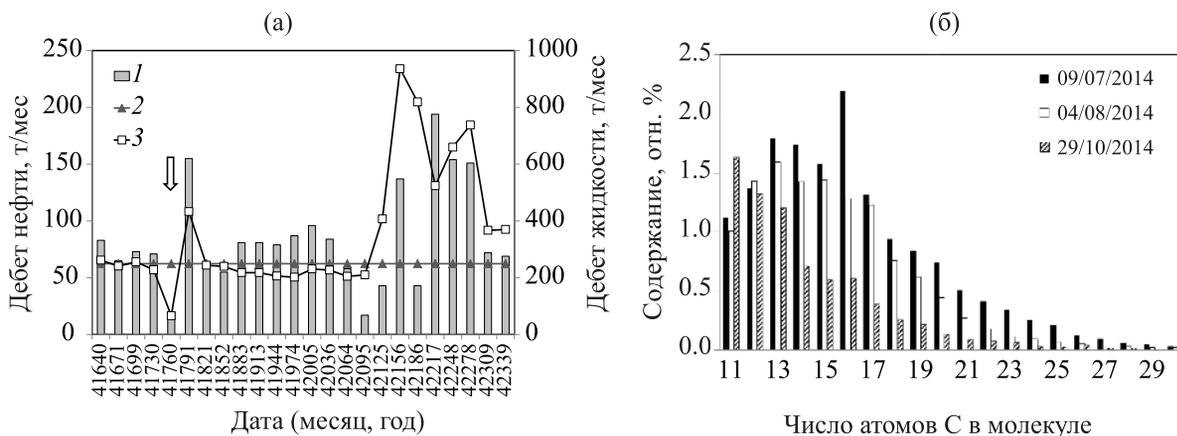


Рис. 6. Изменение дебета скважины № 3363 (а) и состава *n*-алканов (б) добываемой нефти после обработки кислотной композицией: 1 – дебет нефти; 2 – среднее количество за 2014; 3 – дебет жидкости.

Таким образом, в результате лабораторного моделирования биodeградации в нефти Усинского месторождения возросли окисленность и ароматичность, изменился групповой состав гексановой фракции и ММР УВ внутри групп. Вследствие высокого начального содержания цикланов и ароматических УВ, изменения большей частью коснулись именно этих групп. Подобные изменения в пластовых условиях на уровне состава добываемой нефти практически не проявляются, так как микрофлора работает на границе раздела фаз, меняя межфазное натяжение, и не затрагивает основной объем добываемой нефти.

Влияние кислотной обработки на состав добываемой нефти. В июле–августе 2014 г. на пермокарбонатной залежи Усинского месторождения (республика Коми, Россия) были проведены опытно-промышленные испытания кислотной композиции ГБК пролонгированного действия. Было обработано десять низкопродуктивных скважин, объем закачки составлял 30–50 м³ на скважину. После кислотной обработки отмечено увеличение дебитов по нефти на 5.5–14.8 т/сут и увеличение дебитов по жидкости на 15–25 м³/сут. Объем дополнительно добытой нефти за первые полгода составил порядка 20 тыс. т по 10 скважинам, то есть около 2000 т/скв. Эффект отслеживался около полутора лет после обработки [3].

Через 1.5–7 месяцев после обработки были проведены физико-химические и микробиологические анализы добываемой продукции десяти обработанных скважин, а на примере трех скважин прослежено изменение состава добываемой нефти (рис. 3–6, табл. 4). В процессе добычи отмечены скачки вязкости нефти, рН, минерализации и катионно-анионного состава воды, а также содержания микрофлоры.

Пластовая вода из скважин после обработки композицией имела нейтральную или слабощелоч-

ную реакцию, минерализация в скважинах № 2856 и 2949 после обработки уменьшилась, в скважине № 2948 – возросла. Компоненты композиции (ион аммония и гидрокарбонаты) присутствовали в добываемой воде как на ранних сроках после обработки (0.5–1.5 месяца), так и на 5–6 месяц (табл. 4). Катионно-анионный состав воды в разных скважинах отличался, но в процессе добычи в основном менялся в соответствии с минерализацией.

Численность гетеротрофной микрофлоры в первые месяцы после обработки определялась в пределах от 0.02–2.1 тыс. КОЕ/см³; через два ме-

Таблица 3. Изменение содержания ГОС, нафтеновых и нафтено ароматических УВ в гексановой фракции нефти Усинского месторождения после ее биodeградации в присутствии композиции ГБК

| Соединение, характеристичный ион | Содержание, отн. % | | |
|--------------------------------------|--------------------|------|-----|
| Гетероорганические соединения | | | |
| Дибензофуран, <i>m/z</i> 168 | 0.2 | 0.2 | 0.1 |
| Метилдибензофураны, <i>m/z</i> 182 | 1.3 | 1.3 | 1.4 |
| Дибензтиофен, <i>m/z</i> 184 | 0.5 | 0.5 | 0.7 |
| Метилдобензтиофены, <i>m/z</i> 198 | 1.2 | 1.3 | 1.6 |
| Диметилдобензтиофены, <i>m/z</i> 212 | 2.9 | 2.7 | 3.7 |
| Циклические УВ | | | |
| Дриманы, <i>m/z</i> 123 | 21.0 | 16.3 | 8.5 |
| Секогопаны, <i>m/z</i> 123 | 1.5 | 1.6 | 1.8 |
| Терпаны, <i>m/z</i> 191 | 2.3 | 2.3 | 3.3 |
| Гопаны, <i>m/z</i> 191 | 3.6 | 4.2 | 5.9 |
| Стераны, <i>m/z</i> 217 | 2.2 | 2.6 | 3.2 |
| Нафтеноароматические УВ | | | |
| Нафтенонафталины, <i>m/z</i> 153 | 1.1 | 1.2 | 1.9 |
| Нафтенофенантрены, <i>m/z</i> 231 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

Таблица 4. Минерализация, pH и минеральный состав вод из добывающих скважин после обработки кислотной композицией пролонгированного действия

| № скв. | Дата отбора | Время после обработки, мес. | Минерализация, г/дм ³ | pH | Концентрация, мг/дм ³ | | | | | | | | |
|--------|-------------|-----------------------------|----------------------------------|-----|----------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Sr ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ |
| 2804 | 01/09/14 | 2 | 28.7 | 7.6 | 190 | 110 | 5200 | 550 | 116 | 2500 | 12350 | 73 | 325 |
| 2856 | 01/09/14 | 3 | 36.6 | 7.3 | 0 | 110 | 7100 | 770 | 140 | 2500 | 15650 | 62 | 260 |
| | 20/11/14 | 5.5 | 7.1 | 7.8 | 0 | 0 | 1400 | 150 | 15 | 550 | 4000 | 0 | 90 |
| 2927 | 09/07/14 | – | 0.6 | 6.7 | 0 | 0.9 | 44 | 2.7 | 1.4 | 21 | 60 | 36.7 | 60 |
| | 04/08/14 | 0.5 | 0.3 | – | 2.9 | 1.2 | 35 | 1.9 | 0 | 13 | 48 | 26 | 90 |
| 2948 | 09/07/14 | 0.5 | 1.3 | – | 13 | 21.9 | 240 | 5 | 1.5 | 67 | 400 | 10.2 | 510 |
| | 04/08/14 | 1.5 | 1.3 | 7.8 | 7.6 | 19.1 | 200 | 4.9 | 1.4 | 170 | 380 | 10.5 | 490 |
| | 29/10/14 | 4 | 14.0 | 7.3 | 54 | 40 | 3540 | 431 | 68 | 1040 | 9500 | 0 | 360 |
| 2949 | 09/07/14 | 0.1 | 18.4 | 6.2 | 0 | 300 | 2120 | 290 | 51.5 | 1200 | 7500 | 0 | 180 |
| | 28/10/14 | 4 | 4.6 | 7.2 | 0 | 0 | 740 | 75 | 0 | 350 | 2300 | 0 | 320 |
| 3057 | 04/08/14 | 2 | 8.4 | 8.0 | 0 | 0 | 1570 | 170 | 0 | 830 | 4300 | 0 | 225 |
| | 29/10/14 | 5 | 9.7 | 7.5 | 130 | 80 | 2215 | 250 | 35 | 960 | 6600 | 0 | 292 |
| 3065 | 19/11/14 | 5.5 | 29.3 | – | 44 | 65 | 5210 | 650 | 95 | 2300 | 15000 | 50 | – |
| 3363 | 04/08/14 | 2 | 97.7 | 7.0 | 0 | 0 | 20000 | 2100 | 200 | 7200 | 50400 | 1250 | 130 |
| | 29/10/14 | 5 | 98.1 | 7.0 | 0 | 0 | 19200 | 2110 | 200 | 7400 | 51300 | 1200 | 225 |
| 7168 | 09/07/14 | 0.5 | 30.7 | 7.0 | 95 | 170 | 5800 | 415 | 90 | 2200 | 14100 | 0 | 350 |
| | 04/08/14 | 1.5 | 30.0 | 7.2 | 85 | 155 | 6000 | 420 | 80 | 2250 | 15100 | 80 | 320 |

Таблица 5. Изменение группового состава гексановой фракции содержания металлопорфиринов в нефтях, добываемых из скважин, обработанных кислотной композицией

| № скважины | Дата отбора | Содержание, отн. % | | | | | Содержание металлопорфиринов, нмоль/г |
|------------|-------------|--------------------|-------|-----|---------|--------------|---------------------------------------|
| | | алканы | арены | ГОС | цикланы | нафтеноарены | |
| 2927 | 09/07/14 | 11.2 | 60.0 | 5.1 | 21.9 | 1.8 | 201.1 |
| | 28/10/14 | 11.2 | 58.1 | 5.1 | 23.4 | 2.3 | 221.9 |
| 3057 | 09/07/14 | 49.4 | 30.9 | 2.5 | 11.7 | 0.8 | 240.9 |
| | 04/08/14 | 48.6 | 32.7 | 2.4 | 10.8 | 0.7 | 225.1 |
| | 29/10/14 | 57.6 | 25.9 | 2.5 | 9.7 | 0.7 | 230.4 |
| 3363 | 09/07/14 | 15.8 | 53.9 | 4.6 | 22.3 | 2.2 | 176.9 |
| | 04/08/14 | 12.0 | 58.1 | 4.2 | 23.1 | 1.6 | 185.1 |
| | 29/10/14 | 6.3 | 61.6 | 4.4 | 24.0 | 2.0 | 183.3 |

сяца увеличилась до 2.1–3.7, и в одном случае до 200 тыс. КОЕ/см³ (рис. 3). Через 3–4 месяца число клеток не превышало 1.5 тыс. КОЕ/см³.

Для скважин №№ 2927, 3057 и 3363 было проанализировано изменение состава нефти в процессе разработки. Пробы из скважины № 2927 до обработки композицией содержали смесь воды и нефти, после обработки – нефть без воды, возможно, благодаря обезвоживающему действию композиции. Это подтверждалось промысловыми данными: дебиты для скв. № 2927 выросли в первый же месяц после обработки (рис. 4).

В составе воды через месяц после обработки определялся ион аммония (до обработки он отсутствовал) и возросло содержание гидрокарбонатов. Гидрокарбонаты могут являться как продуктом

гидролиза карбамида в составе композиции, так и продуктом растворения карбонатной породы коллектора после кислотной обработки. Содержание других ионов, кроме калия, незначительно снизилось (табл. 4).

Исходная нефть из скв. № 2927 характеризовалась высокой вязкостью (6000 мПа·с) и преобладанием в составе ароматических и нафтеновых УВ. Обработка композицией не привела к значительным изменениям группового состава и вязкости. Однако увеличилось содержание металлопорфиринов, что может свидетельствовать о десорбции полярной высокомолекулярной части при растворении породы-коллектора без подключения новых пропластков (табл. 5).

Изменение состава добываемой нефти из скв. № 3057 коррелирует с изменением ее вязкости: на фоне невысокой вязкости (821–1131 мПа·с) в составе преобладают алканы (больше 50%) и снижено содержание ароматических и нафтеновых УВ. Вязкость и соотношение классов УВ в ходе добычи менялось незначительно (рис. 3, 5; табл. 5). Повысилась содержание полярных металлопорфиринов, что говорит о десорбирующем действии кислотной композиции.

Так же, как в скважине № 2927, повысилось содержание полярных металлопорфиринов, что говорит о десорбирующем действии кислотной композиции.

Через месяц после обработки, при максимальном дебите скважины № 3363, нефть имела вязкость 4435 мПа·с, высокое содержание ароматических УВ (54–59%) и ГОС (4–5%), повышенное содержание C_{16} (табл. 5, рис. 6). Через 2 и 3.5 месяца после обработки, когда дебет нефти снизился, отмечено увеличение вязкости более чем вдвое (до 10332 мПа·с), снижение доли насыщенных УВ, выравнивание содержания C_{16} относительно других *n*-алканов и рост содержания ароматических и нафтеновых УВ.

Такие изменения могут быть следствием подключения ранее изолированной не извлеченной части пласта (целика) с нефтью меньшей вязкости и повышенным содержанием алканов, а затем его истощения, а через 2–3.5 месяца – высвобождения сорбированной тяжелой части при растворении карбонатного коллектора. Об этом же свидетельствует нарастание в добываемой нефти содержания металлопорфиринов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате лабораторного моделирования биodeградации, в нефти Усинского месторождения возросли окисленность и ароматичность, изменился групповой состав, а также ММР моно-, би- и триароматических УВ. Вследствие высокого начального содержания УВ циклического и ароматического строения, основные изменения коснулись именно этих групп.

Опытно-промышленные испытания кислотной композиции ГБК на десяти малопродуктивных добывающих скважинах значительно повысили дебет по нефти и по жидкости. В составе нефти после обработки в двух случаях отмечено увеличение содержания тяжелых полярных соединений за счет их десорбции при растворении породы-коллектора, а в одном случае – изменение группового состава вследствие подключения нового пропластка в сочетании с десорбцией полярных компонентов.

Присутствие композиции фиксируется по появлению в добываемой воде иона аммония – продукта

гидролиза карбамида. Появление соединений азота вызвало рост численности пластовой микрофлоры через 1–1.5 месяца после обработки.

Изменения состава нефти в лабораторных и пластовых условиях обусловлены разными причинами: в лабораторных условиях состав нефти менялся под действием окислительных ферментов микрофлоры в присутствии малых доз композиции, а в пластовых – в результате процессов, вызванных самой композицией: растворения породы коллектора и десорбции полярных компонентов нефти.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Овсянникова Варвара Сергеевна, к.х.н., ст.н.с., ORCID – 0000-0001-8681-8900

Ельчанинова Елена Александровна, к.х.н., н.с., ORCID – 0000-0002-3003-6448

Кувшинов Иван Владимирович, вед. Программист, ORCID – 0000-0002-1033-1888

Алтунина Любовь Константиновна, д.тех.н., гл.н.с., ORCID – 0000-0001-9502-1864

Щербакова Анастасия Геннадьевна, мл.н.с., ORCID – 0000-0001-9915-1746

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheng J.* Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Gulf Professional Pub. Burlington. 2011. XXVII. 617 p.
2. *Chang F.F., Hisham A. Nasr-El-Din, Lindvig T., Qui X.W.* Matrix acidizing of carbonate reservoirs using organic acids and mixture of HCl and organic acids // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver. Colorado. USA. 2008. P. 9.
3. *Fink J.* petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids (Second Edition). Gulf Professional Publishing: Houston USA, 2015. 854 p.
4. *Мусабинов М.Х., Дмитриева А.Ю.* Состав для кислотной обработки приквацинной зоны пласта (варианты) // Патент РФ № 2 679 029 С1. Дата регистрации: 05.02.2019.
5. *Бондаренко А.В., Подопригора Д.Г., Исламов Ш.Р., Мардашов Д.В.* Кислотный состав для обработки

- призабойной зоны пласта терригенного коллектора с повышенной карбонатностью // Патент РФ № 2616923 С1. Дата регистрации: 18.04.2017.
6. *Хамед Д.* Обоснование технологии интенсификации притока нефти для сложнопостроенных карбонатных коллекторов с применением кислотной обработки // Автореф. дис... канд. техн. наук. Санкт-Петербургский горный университет, СПб. 2019. 24 с.
 7. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Чертенков М.В.* «Холодные» технологии повышения нефтеотдачи. Внутрипластовые smart-композиции для высоковязкой нефти // *Oil&GasJournalRussia*. 2016. № 1. С. 80–84.
 8. *Шерстюк С.Н.* Изменение состава и свойств высоковязких нефтей при использовании физико-химических методов увеличения нефтеотдачи. Автореф. дис... канд. хим. наук. Институт химии нефти СО РАН, Томск. 2011. 26 с.
 9. *Чуйкина Д.И., Стахина Л.Д., Серебrenникова О.В.* Особенности изменения состава тяжелой нефти под действием нефтевытесняющих композиций на Усинском месторождении // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. № 24. С. 81–87.
 10. *Давлетишина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С.* О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин // *Территория «НЕФТЕГАЗ»*. 2016. № 4. С. 90.
 11. *Карпов А.А.* Повышение эффективности кислотных обработок высокообводненных скважин в трещиновато-поровых карбонатных коллекторах. Автореф. дис...канд. техн. наук. Уфимский гос. нефтяной технический университет, Уфа. 2005. 23 с.
 12. *Методы общей бактериологии.* Под ред. Ф. Герхарда. Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир, 1983. 536 с.
 13. *Галстян А.Ш.* Ферментативная активность почв Армении. Ереван: Айастан, 1974. 277 с.
 14. *Никаниси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: Пер.с англ. М.: Мир, 1965. 78 с.
 15. *Chirkova D.Y., Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Wu W.K.* Characteristic features of the hydrocarbon composition of paleozoic oils from the southeast of western siberia // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 6. P. 397–404.
 16. *Филатов Д.А., Ельчанинова Е.А., Овсянникова В.С., Алтунина Л.К.* Биохимическое окисление полиароматических соединений углеводородокисляющими бактериями в жидкой среде // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 4. С. 425.
 17. *Volk H., George S.C., Middleton H., Schofield S.* Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the papuan foreland – evidence for previously unrecognised petroleum source rocks // *J. Org. Geochem*. 2005. № 36. P. 29–51.
 18. *George S.C., Ahmed M., Liu K., Volk H.* The analysis of oil trapped during secondary migration // *J. Org. Geochem*. 2004. № 35. P. 1485–1511.
 19. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Пошибаева А.Р.* Типы нефтей по распределению стеранов и терпанов // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 502–514.
 20. *Гордадзе Г.Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
 21. Методика выполнения измерения массовой концентрации катионов цезия, калия, натрия, лития, магния, кальция, стронция и бария в пробах природных, питьевых и сточных вод и катионов аммония в пробах сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель» М 01-31-99. СПб.: ООО «Льюэкс», 1999. 34 с.
 22. Методика выполнения измерения массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природной, питьевой и сточной вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель» ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Государственный комитет по охране окружающей среды. М., 1999. 34 с.
 23. *Соколова В.И.* Жидкостная хроматография нефтепродуктов. М.: Химия, 1984. 139 с.
 24. *Плюснин А.Н.* Состояние исследований в области выделения и разделения гетероатомных компонентов нефти // В сб. «Совершенствование методов анализа нефтей». Томск, 1983. С. 5–49.
 25. *Эглингтон Дж.* Органическая геохимия. Под ред. Эглингтон Дж., Мэрфи М.Т. Дж. Л.: Недра, 1974. 488 с.
 26. *Шамраев А.В., Гончарова О.Н.* Влияние биопрепарата «Ленойл» на активность каталазы нефтезагрязненных почв [Электронный ресурс] // *Журн. Вестник ОГУ*. 2011. № 12. С. 447–449.
 27. *Киреева Н.А., Бакаева М.Д., Галимзянова Н.Ф.* Влияние различных способов биоремедиации нефтезагрязненных почв на характеристику комплекса микромицетов // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2008. Т. 44. № 1. С. 63–68.
 28. *Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., Башкин В.Н.* Активность ферментов при взаимодействии метанольных вод с биокомпостом «Пикса» // *Агрохимия*. 2010. № 1. С. 68.

СТРУКТУРНАЯ ОЦЕНКА КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА НЕСКОЛЬКИМИ МЕТОДАМИ

©2021 г. Zhilei Wang¹, Yugao Wang^{1,*}, Zeshi Niu¹, Jun Shen^{1,**}, Yanxia Niu¹, Wei Zhao²

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

² Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization, Ministry of Education, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

*E-mail: wangyugao@tyut.edu.cn

**E-mail: shenjun@tyut.edu.cn

Поступила в редакцию 21 мая 2020 г.

После доработки 8 августа 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

С помощью различных методов исследована структура каменноугольного пека (СТР) с завода по перегонке каменноугольной смолы Shanxi Datuhe (образец ДСТР). Для характеристики ДСТР использовали различные аналитическое оборудование, включая рентгеновский дифрактометр-спектрометр, твердотельный спектрометр ядерного магнитного резонанса ¹³C и рентгеновский фотоэлектронный спектрометр; ДСТР дополнительно окисляли каталитически солью рутения. Показано, что в ДСТР преобладают ароматические структуры с ароматичностью до 95%, среди которых лидируют *peri*-конденсированные ароматические структуры; *kata*-конденсированные ароматические структуры обнаружены в малом количестве, а полиарильные структуры полностью отсутствуют. В каждом ароматическом кластере содержится около 4 колец с несколькими боковыми метиловыми цепями. Атомы азота и серы присутствуют, в основном, в гетероциклическом кольце, а атомы кислорода – в группе C_{ar}-O.

Ключевые слова: каменноугольный пек, структурная оценка, технология прямого определения характеристик, каталитическое окисление ионами рутения

DOI: 10.31857/S0028242121010056

ТЕРМИНОЛОГИЯ

| | | | |
|-----------------|---|----------------|---|
| BCA | Бензолкарбоновые кислоты | RICO | Окисление, катализируемое ионами рутения |
| DCA | Дикарбоновые кислоты | R ₁ | Остаток на фильтре от FC с DEE |
| СТР | Каменноугольный пек | R ₂ | Остаток на фильтре от МЕР |
| ДСТР | Каменноугольный пек Datuhe | SP | Температура размягчения |
| DEE | Диэтиловый эфир | SS | Твердое состояние |
| RM ₁ | Реакционная смесь ДСТР и CCl ₄ | TCA | Трикарбоновые кислоты |
| RM ₂ | Реакционная смесь RuCl ₃ , NaIO ₄ , CH ₃ CN, RM ₁ и дистиллированной воды | TI | Нерастворимый в толуоле |
| EP | Экстрагируемая часть из смеси F и ES | XPS | Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр |
| ES | Экстрагирующий раствор из FC с DEE | XRD | Дифракция рентгеновского излучения |
| F | Фильтрат из RM ₂ | | |
| FC | Осадок на фильтре из RM ₂ | | |
| FMEP | Фильтрат из МЕР | | |
| GC/MS | Газовая хроматография/масс-спектрометр | | |
| МЕР | Метилованные продукты из EP | | |
| MSBCA | Метилзамещенные бензолкарбоновые кислоты | | |
| NCCA | Азотистая карбоновая кислота | | |
| NMR | Ядерный магнитный резонанс | | |
| QI | Нерастворимый в хиолине | | |

Каменноугольный пек (СТР) – основной продукт при переработке каменноугольной смолы, и его выход обычно составляет более 50% от ее массы. Эффективное использование СТР имеет большое значение для улучшения всей индустрии переработки каменноугольной смолы [1, 2]. Кроме того, СТР – важный источник тяжелого углерода, который может быть использован при производстве графитовых электродов, углеродных анодов, углеродных волокон и углеродсодержащих композитов [3–5], что во многом зависит от структурных осо-

бенностей СТР. Поэтому структурной оценке СТР в последние годы уделяется все большее внимание. Однако в промышленности в настоящее время СТР характеризуется только его фракцией, не растворимой в толуоле и хинолине (ТI и QI), и его температурой размягчения (SP) [6–8]. Очевидно, что эти параметры указывают лишь на некоторые физико-химические свойства СТР, но не могут фактически отражать его структурные особенности.

Из-за сложных компонентов СТР глубоко исследовать все его структурные особенности только на одном аналитическом оборудовании не просто. Для получения достаточной и полной информации необходимо, как правило, сочетание различных аналитических методов исследования. На основе быстроразвивающейся современной технологии инструментального анализа можно изучать твердые образцы непосредственно, всесторонне и удобно без применения сложной обработки. Так, на рентгеновском дифрактометре (XRD) можно анализировать микрокристаллическую структуру твердого образца, предоставляя информацию об ароматической структуре [9–11]. Твердотельный спектрометр ядерного магнитного резонанса ^{13}C (SS ^{13}C NMR) широко используется для изучения структуры углеродного скелета угля и его производных [12–14], что позволяет выявить тип и распределение органического углерода в СТР. Несмотря на низкое содержание кислорода, азота и серы в СТР, гетероатомные соединения являются незаменимой субстанцией в общей молекулярной структуре СТР, анализ которых может быть проведен с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (XPS) [15, 16]. Таким образом, применяемые методы характеристики полезны для понимания структурных особенностей всего СТР.

Поскольку пек СТР богат макромолекулярными ароматическими структурами, в первую очередь необходимо исследовать его макромолекулярную часть. Умеренное окисление – мощный способ, с помощью которого можно разложить стабильные макромолекулярные структуры на небольшие молекулы, пригодные для непосредственного и точного анализа. Данная технология облегчает исследование макромолекулярных структур в СТР [17, 18]. Наибольшая селективность в реакции химического разложения органических образцов наблюдалась при каталитическом окислении в присутствии солей рутения (RICO). Метод RICO позволяет избирательно окислить ароматический углерод до карбоксильной группы, а полученные в результате этого карбоновые кислоты использовать для определения макромолекулярных ароматических структур в СТР [19–21].

Цель работы – определение состава и строения каменноугольного пека DCTP с использованием перечисленных выше методов. Сочетание методов

прямой характеристики и RICO должно способствовать пониманию структурных характеристик СТР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал опыта. СТР, использованный в эксперименте, был взят с завода по перегонке каменноугольной смолы Datuhe в провинции Шаньси, Китай, и измельчен через сито № 200 для получения мелких частиц размером <0.074 мм. Для удобства этот образец был назван DCTP. Данные технического и элементного анализа и свойства DCTP приведены в табл. 1. RuCl_3 , NaIO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (DEE), CH_3CN и CCl_4 были приобретены в качестве аналитических реагентов и непосредственно использованы в экспериментах.

Анализ характеристик DCTP с помощью методов XRD, SS ^{13}C NMR и XPS. Дифракционный рентгеновский анализ (XRD) выполняли с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku D/max-2500 с Cu-мишенью лучами K_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) в качестве источника рентгеновского излучения. Диапазон сканирования составлял от 5° до 80° в диапазоне 2θ с шагом 0.02° и скоростью $8^\circ/\text{мин}$. Анализ SS ^{13}C NMR проводили с использованием спектрометра NMR Bruker AVWB, снабженного кроссполаризованным зондом двойного резонанса с вращением образца под магическим углом (CP/MAS), диаметром 6 мм. Резонансная частота составила 150.9 МГц, время сбора данных – 8000. Анализ методом XPS проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Thermo Fisher's Rigaku D/Max-2500 с источником AlK_α монохроматора.

Анализ DCTP методом RICO, последующая обработка и анализ продукции. Как показано на рис. 1, 0.25 г DCTP и 20 мл CCl_4 помещали в сферическую колбу емкостью 250 мл и встряхивали в ультразвуковом очистителе в течение 10 мин, чтобы получить смесь 1 (RM_1). Затем к RM_1 добавляли 10 г NaIO_4 , 15 мг RuCl_3 , 20 мл CH_3CN и 30 мл H_2O с получением реакционной смеси 2 (RM_2) после магнитного перемешивания в течение 120 мин при 40°C . Смесь RM_2 фильтровали, получая фильтрат (F) и осадок на фильтре (FC), который повторно экстрагировали с использованием DEE с получением экстрагирующего раствора (ES) и остатка 1 (R_1). ES и F смешивали, сушили и измельчали до экстрагируемой части (EP). EP этерифицировали свежеприготовленным CH_2N_2 в DEE с получением MEП, который дополнительно фильтровали для получения остатка на фильтре 2 (R_2) и фильтрата (FMEP).

Наконец, для качественного и полуколичественного анализа FMEP использовали газовую хроматографию-масс-спектрометрию (GC/MS) с помощью

Таблица 1. Технический анализ, элементный анализ и свойства DСТР*

| Технический анализ, мас. % | | | Элементный анализ, daf, мас. % | | | | | Свойства | | |
|----------------------------|-------|-----------|--------------------------------|------|------|------|------|----------|------------|------------|
| M_{ad} | A_d | V_{daf} | C | H | N | O** | S | SP, °C | TI, мас. % | QI, мас. % |
| 0.47 | 0.20 | 62.24 | 92.07 | 4.15 | 0.85 | 2.42 | 0.51 | 87.00 | 21.16 | 5.25 |

* daf: сухая и беззольная основа; M_{ad} : влага (основа, высушенная на воздухе); A_d : зола (сухая основа, т.е. основа без влаги); V_{daf} : летучие вещества (сухая и беззольная основа).

** По разности.

прибора GCMS-QP2010Ultra. Прибор был оборудован капиллярной колонкой HP-5 (сшивка 5% PH ME силексан, длина 6 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм) и электронно-лучевым источником ионов (70 эВ). Температуру колонки увеличивали с 50 до 300°C при скорости нагрева 10°C/мин. Температуру 300°C поддерживали в течение 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Непосредственное определение характеристик DСТР. Как показано в табл. 1, DСТР почти полностью состоял из органических веществ и был богат углеродом. Его значения TI и QI составили 21.16 и 5.25% соответственно, что аналогично таковым для других СТР [22, 23]. Его SP составляла 87°C, что позволяет предположить, что это был среднетемпературный СТР.

В составе СТР преобладали ароматические структуры, которые заметно влияли на его свойства и которые было важно изучить. Как показано на рис. 2, на дифрактограмме DСТР были выделены два характерных пика: пик (100) при $2\theta = 43^\circ$ и пик (002) при $2\theta = 25^\circ$. Эти пики могут отражать размер ароматической кольцевой структуры и эффективную высоту укладки между ароматическими слоями, соответственно [24]. Пик γ часто перекрывается пиком (002), который может представлять алифатическую структуру. Для аппроксимации пика использовалось программное обеспечение Peak Fit, при этом спектр в диапазоне 10° – 35° делился на два пика. Ароматичность (f_a) DСТР составляла 72.56%, что было рассчитано на дифрактограмме по формуле $f_a = A_{002}/(A_{002} + A_\gamma)$ (A – площадь пика).

Как показано на рис. 3, спектры SS ^{13}C NMR пека DСТР можно разделить на слабые участки алифатических (0–90 ppm) и доминирующих ароматических (90–170 ppm) углеродных соединений при полном отсутствии участков карбонильного углерода, что согласуется с результатами элементного анализа, представленными в табл. 1. Из-за наложения различных пиков углерода спектр был дополнительно сегментирован на 12 различных типов пиков углерода в соответствии с рекомендациями в [13, 25]. Как показано в табл. 2, содержа-

ние метильной группы было наиболее высоким в алифатической углеродной области, в которой преобладала ароматическая метильная группа. Этот факт свидетельствует о том, что метильная группа является основным алифатическим углеродом и связана с ароматическим углеродом. Кроме того, для дальнейшего понимания строения углеродного скелета были рассчитаны пять важных параметров углеродной структуры [14, 26] пека DСТР (табл. 3). Ароматичность пека DСТР составила 95.2%, что больше, чем значение f_a в результатах анализа XRD, возможно, потому, что только эффективное накопление ароматических молекул могло вносить вклад в пик (002) при анализе XRD [14, 27]. Молярное содержание ароматического мостикового углерода (X_b) может описывать размер среднего ароматического кольца [13]. X_b пека DСТР составляет 0.40, что близко к X_b (0.42) пирена. Результат, возможно, указывает на то, что в каждом кластере DСТР находится около 4 ароматических колец. Степень замещения (σ) ароматических ко-

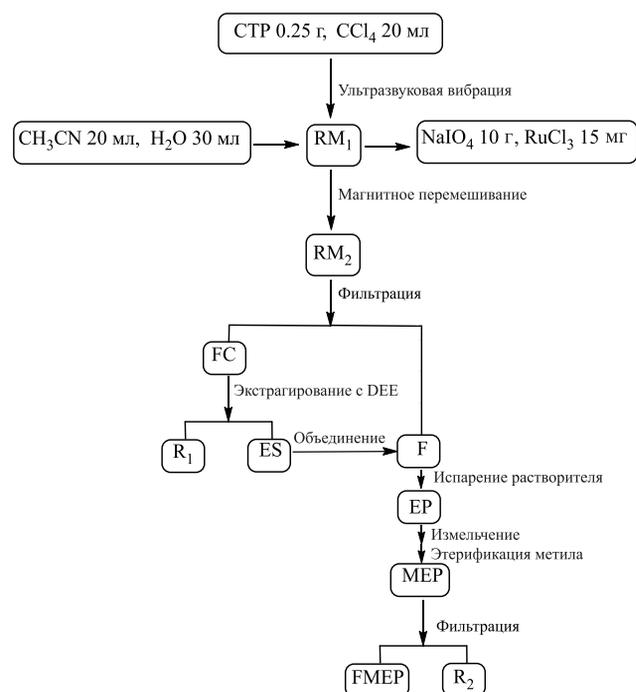


Рис. 1. Процедура RICO с последующей обработкой и анализом продукта.

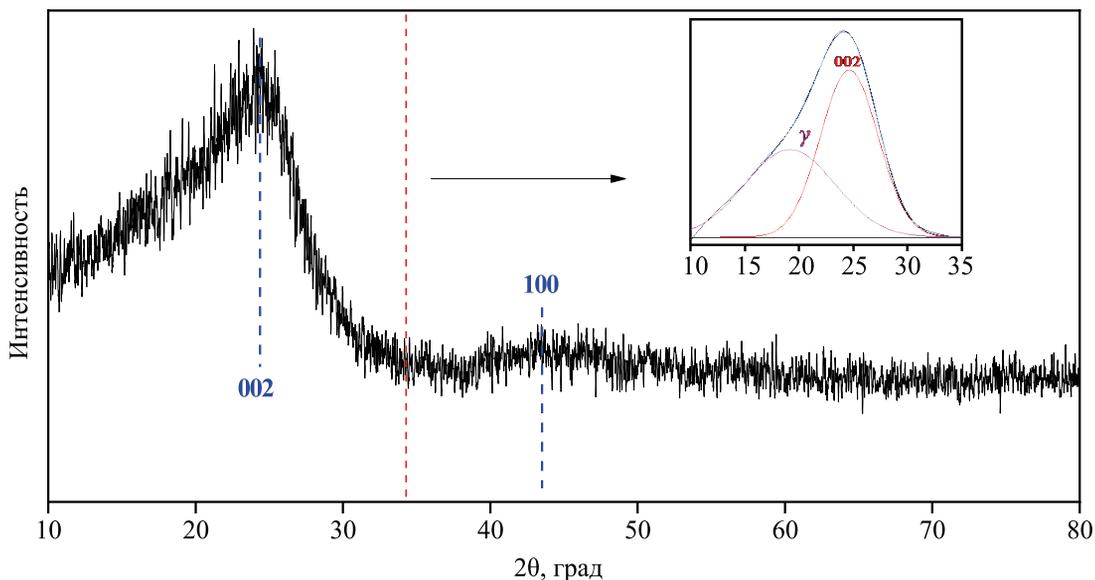


Рис. 2. Спектр дифракционного рентгеновского анализа (XRD) пека DCTP и его частичная аппроксимирующая кривая.

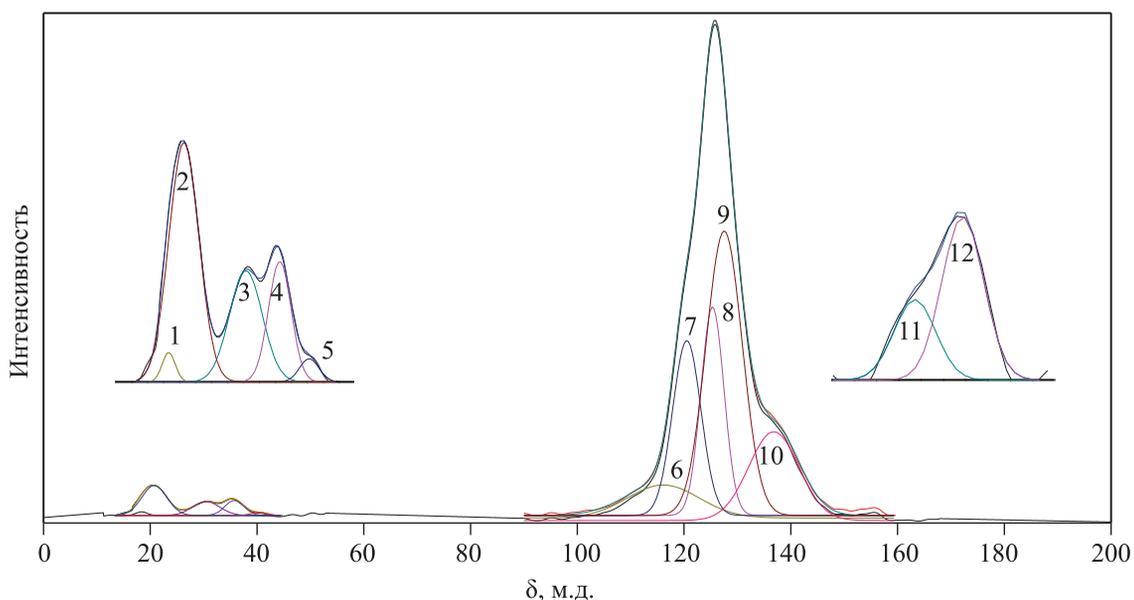


Рис. 3. Спектр SS ^{13}C NMR и его аппроксимирующие кривые для DCTP. Описание пиков 1–12 см. в табл. 2.

лец и среднее число атомов углерода в метиленовой цепи (C_n) в DCTP составляли очень малые величины. Это означало, что ароматические кольца содержали незначительное количество метильных групп.

Содержание гетероатомов в DCTP, включая кислород, азот и серу, составляло менее 5% (табл. 1), однако, они будут играть важную роль в производстве современных материалов с использованием СТР. Поэтому возникла необходимость изучить существующие формы гетероатомов в DCTP. Метод XPS позволяет непосредственно и эффектив-

но определять типы и содержание в DCTP атомов кислорода, серы и азота. Спектр C 1s чувствителен к изменениям степени окисления вокруг атомов кислорода [11, 25], поэтому его можно использовать для иллюстрации распределения кислородных функциональных групп. Как показано на рис. 4 и в табл. 4, спектры C 1s пека DCTP при 284.8 и 286.1 эВ можно разделить на алифатический углерод/ароматический углерод и углерод C–O, соответственно [28]. Результаты показали, что DCTP содержит только углерод C–O, что согласуется с анализом SS ^{13}C NMR. Судя по спектру N 1s пека DCTP, азот существует в основном в форме пир-

Таблица 2. Значения химического сдвига и молярного содержания различных типов углерода в DСТР, определенные методом SS ¹³C NMR

| Пик | Химический сдвиг, ppm | Тип углерода | Обозначение | Молярное содержание, % |
|--------------------------|-----------------------|---|-------------|------------------------|
| Алифатические соединения | | | | |
| 1 | 17.6 | Алифатический метил | f_{al}^1 | 0.61 |
| 2 | 20.5 | Ароматический метил | f_{al}^a | 1.78 |
| 3 | 24.0 | Алифатический метилен- <i>орто</i> -метилен | f_{al}^2 | 0.31 |
| 4 | 30.2 | Метилен | f_{al}^3 | 0.83 |
| 5 | 35.6 | Метин | f_{al}^4 | 1.30 |
| Ароматические соединения | | | | |
| 6 | 116.1 | <i>o</i> -Оксиароматический разветвленный | f_a^{01} | 1.41 |
| 7 | 120.5 | Ароматический протонированный | f_a^H | 29.18 |
| 8 | 125.3 | Протонированный ароматический углерод | f_a^H | 10.13 |
| 9 | 127.5 | Ароматический плацдарм | f_a^b | 38.19 |
| 10 | 136.8 | Ароматический разветвленный | f_a^S | 15.91 |
| 11 | 150.7 | Кислородзамещенный ароматический | f_a^{02} | 0.19 |
| 12 | 153.4 | | f_a^{02} | 0.15 |

Таблица 3. Структурные параметры углерода в СТР, определенные методом SS ¹³C NMR

| Структурные параметры | Обозначение | Определение | Значение, % |
|---|-------------|---|-------------|
| Индекс ароматичности | f_a | $f_a = f_a^{01} + f_a^H + f_a^b + f_a^S + f_a^{02}$ | 95.16 |
| Индекс алифатичности | f_{al} | $f_{al} = 100 - f_a$ | 4.84 |
| Молярное содержание ароматического углерода-плацдарма | X_b | $X_b = f_a^b / f_a$ | 0.40 |
| Степень замещения ароматических колец | σ | $\sigma = f_a^S / f_a$ | 0.17 |
| Среднее число атомов углерода в метиленовой цепи | C_n | $C_n = (f_{al}^3 + f_{al}^4) / f_a^S$ | 0.13 |

рольного азота, за которым следует пиридиновый азот. Аппроксимацию пика спектра S 2р можно разделить на три пика, соответствующих алифатической сере, ароматической сере и сульфоксиду. Среди них больше всего было ароматической серы, которая могла существовать в виде бензотиофенов [29]. Вторая по количеству сера существовала в виде сульфоксида, который мог образовываться в результате окисления алифатической серы и ароматической серы во время производства каменноугольного пека.

Окисление пека DСТР, катализируемое ионами рутения (RICO). Как показано на рис. 5, в продуктах, полученных из DСТР методом RICO, были обнаружены 17 карбоновых кислот с помощью GC/MS (см. сводные данные в табл. 5). Эти соединения можно дополнительно подразделить на дикарбоновые кислоты (DCA), трикарбоновые кислоты (TCA), бензолкарбоновые кислоты (BCA), метилзамещенные бензолкарбоновые кислоты (MSBCA) и азотистые карбоновые кислоты (NCCA), среди которых наибольшее относительное содержание имели BCA. Результат явно показал, что DСТР богат ароматическими кольцевыми структурами, что убедительно подтверждает вышеупомянутую пря-

мую характеристику DСТР, полученную с помощью аналитических методов. Более того, не было обнаружено монокарбоновых кислот, что означает, что ароматические структуры редко замещаются алифатическими боковыми цепями.

Как показано в табл. 5, в состав обнаруженных DCA входила янтарная кислота вместе с небольшим количеством пентандиовой и гександиовой кислот. Из-за высокотемпературного пиролиза в промышленном производстве каменноугольной смолы существование в DСТР таких структур, как α, ω -диарилалканы, становится невозможным. Следовательно, эти DCA могут быть результатом RICO 9,10-дигидроантрацена, индола и 1,2,3,4-тетрагидронафталина, соответственно [30]. Кроме того, RICO пека DСТР вырабатывал небольшое количество TCA, включая 3-карбоксихександионовую и 3-карбоксигександионовую кислоты. Оказалось, что они в основном короткоцепочечные, поэтому можно предположить, что TCA образовывались в результате окисления структур гидроаренов, соединяющих арилалканы.

Доказано, что BCA в основном образуются в результате окисления ароматических колец углей

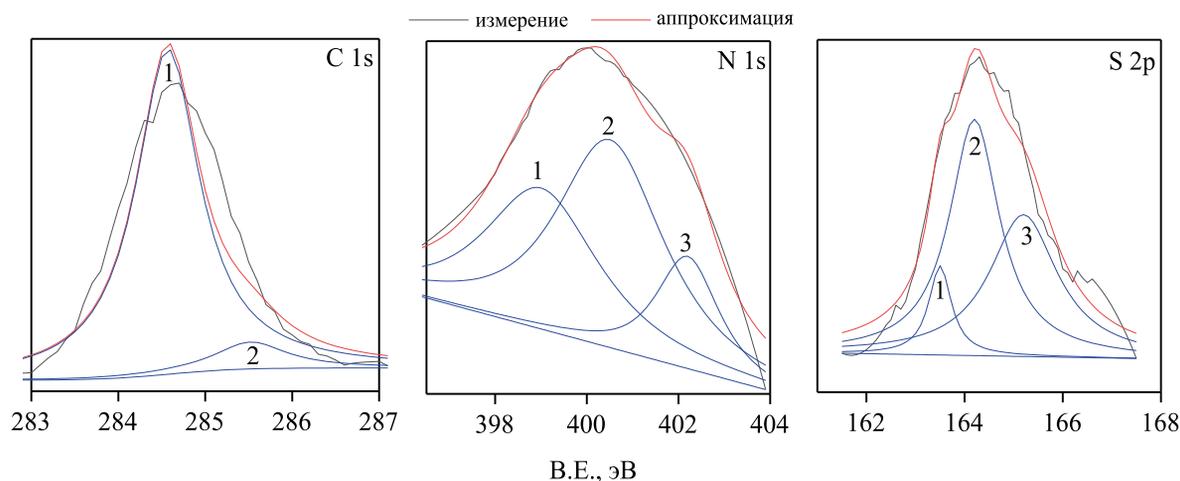


Рис. 4. Спектры XPS и их аппроксимирующие кривые для DCTP. Описание пиков 1–3 см. в табл. 4.

или их производных. Различные ВСА могут быть получены путем окисления различных макромолекулярных прекурсоров, таких как *ката*-конденсированные ароматические соединения, полиарилы и *пери*-конденсированные ароматические соединения [31]. Фталевая кислота и бензол-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота могут образовываться в результате окисления *ката*-конденсированных ароматических соединений, в то время как бензол-1,2,4-трикарбоновая кислота и бензол-1,2,3,5-тетракарбоновая кислота могут быть результатом окисления полиариллов, тогда как бензол-1,2,3-трикарбоновая кислота, бензол-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота, бензолпентакарбоновая кислота и бензогексакарбоновая кислота могут образовываться в результате окисления *пери*-конденсированных ароматических соединений. Как показано в табл. 5, можно предположить, что DCTP изобилует *пери*-конденсированными ароматическими структурами, беден *ката*-конденсированными ароматическими

структурами и вообще не содержит полиарильных структур.

Были обнаружены две MSBCA: 4-метилфталеваая кислота и 5-метилбензол-1,2,3-трикарбоновая кислота. Их низкое относительное содержание доказывает, что некоторые ароматические структуры в DCTP были заменены метильными группами, как описано с помощью анализа SS ^{13}C NMR. Между тем, обнаружение пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты в продукте RICO доказало, что пиридиновый азот действительно присутствует в DCTP, как показал анализ XPS. Его низкое содержание указывает на то, что DCTP содержит небольшое количество гетероатомов, что согласуется с данными элементного анализа DCTP.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем прямого определения характеристик DCTP было обнаружено, что на 100 атомов угле-

Таблица 4. Результаты XPS-анализа для форм органического кислорода, азота и серы в DCTP

| Химический элемент | Функциональные группы | Количество пиков | Энергия связи, эВ | Молярный процент, % |
|--------------------|---|------------------|-------------------|---------------------|
| C 1s | Алифатические и ароматические углеродные соединения | 1 | 284.8 | 91.47 |
| | C–O | 2 | 286.1 | 8.53 |
| N 1s | Пиридин | 1 | 398.4 | 35.19 |
| | Пиррольная | 2 | 400.3 | 49.25 |
| | Оксиды азота | 3 | 402.8 | 15.56 |
| S 2p | Алифатическая сера | 1 | 163.3 | 8.55 |
| | Ароматическая сера | 2 | 164.2 | 50.43 |
| | Сульфоксид | 3 | 165.4 | 41.02 |

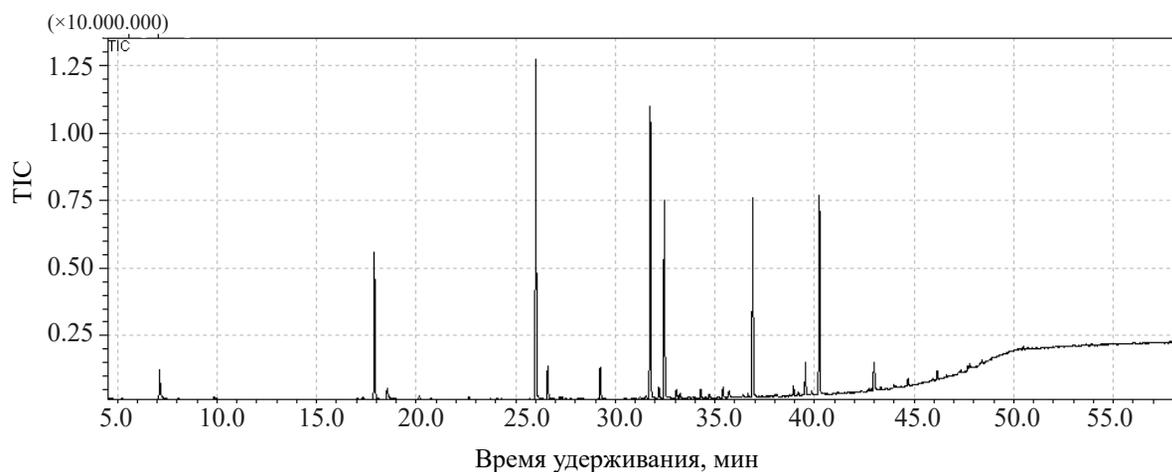


Рис. 5. Суммарные ионные хроматограммы продуктов этерификации DCTP методом RICO.

рода приходилось 95 ароматических атомов углерода и 5 алифатических атомов углерода, в то время как карбонильных атомов углерода в DCTP не было обнаружено вообще. Этот факт свидетельствует о том, что DCTP в изобилии присутствовал в ароматических структурах наряду с небольшим количеством алифатических частей. Основываясь на результатах RICO каменноугольного пека DCTP, показано, что ароматические структуры в основном

состоит из *peri*-конденсированных ароматических соединений. Ароматический кластер состоит приблизительно из четырех колец, при этом имеется несколько боковых метильных цепей, связанных с ароматическими структурами. Кислород в основном существует в форме группы $C_{ar}-O$, а азот в основном находится в пиррольном и пиридиновом кольце, в то время как сера находится в основном в форме ароматической серы.

Таблица 5. Карбоновые кислоты, обнаруженные при окислении DCTP методом RICO

| Пик | Время выдерживания | Исходный продукт | Относительное содержание, площадь, % |
|-----|--------------------|---|--------------------------------------|
| | | DCA | 3.99 |
| 1 | 7.108 | Янтарная кислота | 2.38 |
| 2 | 8.075 | 2-Метилянтарная кислота | 0.09 |
| 3 | 9.850 | Пентандиовая кислота | 0.78 |
| 4 | 14.517 | Гександиовая кислота | 0.74 |
| | | TCA | 0.16 |
| 5 | 17.033 | 3-Карбоксипентандиовая кислота | 0.11 |
| 8 | 19.805 | 3-Карбоксигександиовая кислота | 0.05 |
| | | MSBCA | 0.31 |
| 9 | 20.742 | 4-Метилфталеваая кислота | 0.11 |
| 11 | 27.325 | 5-Метилбензол-1,2,3-трикарбоновая кислота | 0.20 |
| | | BCA | 95.24 |
| 6 | 17.900 | Фталеваая кислота | 9.85 |
| 10 | 26.008 | Бензол-1,2,3-трикарбоновая кислота | 21.93 |
| 12 | 27.750 | Бензол-1,2,5-трикарбоновая кислота | 2.40 |
| 13 | 30.933 | Бензол-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота | 19.16 |
| 14 | 31.758 | Бензол-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота | 13.32 |
| 15 | 33.058 | Бензол-1,2,3,5-тетракарбоновая кислота | 1.35 |
| 16 | 38.000 | Бензол пентакарбоновая кислота | 13.38 |
| 17 | 41.292 | Бензол гексакарбоновая кислота | 13.85 |
| | | NCCA | 0.30 |
| 7 | 18.908 | Пиридин-2,3-дикарбоновая кислота | 0,30 |

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проводилась при поддержке Объединенного фонда NSFC-Shanxi по низкоуглеродистому углю (гранты № U1710102 и U1610223), Национального фонда естественных наук Китая (грант № 21706172), ключевых научно-исследовательских и опытно-конструкторских проектов провинции Шаньси (в области социального развития, 201903D321061), научно-технологического инновационного проекта высших учебных заведений провинции Шаньси (201802025).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Zhilei Wang; ORCID – 0000-0002-0191-0343

Yugao Wang; ORCID – 0000-0003-3473-1541

Zeshi Niu; ORCID – 0000-0002-8892-2944

Jun Shen; ORCID – 0000-0002-8928-5879

Yanxia Niu; ORCID – 0000-0001-8411-2904

Wei Zhao; ORCID – 0000-0002-5559-8957

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menendez R.* Chemicals from coal coking // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 3. P. 1608–1636.
2. *Gargiulo V., Apicella B., Alfè M., Russo C., Stanzione F., Tregrossi A., Ciajolo A.* Structural characterization of large polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 1: The case of coal tar pitch and naphthalene-derived pitch // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 9. P. 5714–5722.
3. *Mora E., Blanco C., Prada V., Santamaria R., Granda M., Menendez R.* A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres // *Carbon.* 2002. V. 40. № 14. P. 2719–2725.
4. *Zhao Z., Cannon F.S., Nieto-Delgado C., Pena L.* Lignin/collagen hybrid biomaterials as binder substitute for specialty graphites and electrodes // *Carbon.* 2016. V. 108. P. 303–317.
5. *Zambrzycki M., Tomala J., Fraczek-Szczypta A.* Electrical and Mechanical Properties Of Granular-Fibrous Carbon-Carbon Composites With Recycled Carbon Fibres // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 16. P. 19282–19289.
6. *Panaiteescu C., Predeanu G.* Microstructural characteristics of toluene and quinoline-insolubles from coal-tar pitch and their cokes // *Int. J. Coal Geol.* 2007. V. 71. № 4. P. 448–454.
7. *Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.* Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation // *Fuel.* 2001. V. 80. № 1. P. 41–48.
8. *Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Oya A., Sakamoto A., Hosm K.* Preparation of general purpose carbon fibers from coal tar pitches with low softening point // *Carbon.* 1997. V. 35. № 8. P. 1079–1087.
9. *Wang Y.G., Wei X.Y., Xie R.L., Liu F.J., Li P., Zong Z.M.* Structural characterization of typical organic species in juncheng No 15 antracid // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 2. P. 595–601.
10. *Wang X.L., Shen J., Niu Y.X., Sheng Q.T., Liu G., Wang Y.G.* Solvent extracting coal gasification tar residue and the extracts characterization // *J. Clean. Prod.* 2016. V. 133. P. 965–970.
11. *Wang Y., Xiao N., Wang Z., Li H., Yu M., Tang Y., Qiu J.* Rational design of high-performance sodium-ion battery anode by molecular engineering of coal tar pitch // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 342. P. 52–60.
12. *Wang S., Tang Y., Schobert H.H., Guo Y.N., Su Y.* FTIR and ¹³C NMR investigation of coal component of late permian coals from Southern China // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. № 12. P. 5672–5677.
13. *Liu F.J., Wei X.Y., Xie R.L., Wang Y.G., Li W.T., Li Z.K., Zong Z.M.* Characterization of oxygen-containing species in methanolysis products of the extraction residue from xianfeng lignite with negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. № 9. P. 5596–5605.
14. *Feng Y.H., Wang Y.G., Liu G., Shen J., Li R.F., Du J.K., Xu Q.B.* Modification of coal-tar pitch with 10-undecenal to reduce the content of environmental pollutants of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 172. P. 2544–2552.
15. *Pietrzak R., Wachowska H.* The influence of oxidation with HNO₃ on the surface composition of high-sulphur coals: XPS study // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. № 11. P. 1021–1029.
16. *Tong J., Han X., Wang S., Jiang X K.* Evaluation of structural characteristics of huadian oil shale kerogen using direct techniques (Solid-State ¹³C NMR, XPS, FT-IR and XRD) // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. № 9. P. 4006–4013.
17. *Wang Y.L., Chen X.H., Ding M.J., Li J.Z.* Oxidation of coal pitch by H₂O₂ under mild conditions // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. № 1. P. 796–800.
18. *Gong G.Z., Wei X.Y., Zong Z.M.* Separation and analysis of the degradation products of two coals in aqueous naocl solution // *J. Fuel Chem. Technol.* 2012. V. 40. № 1. P. 1–7.
19. *Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., McIntyre D.D., Lown E.M., Montgomery D.S., Strausz O.P.* Structural features of alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes // *Energy Fuels.* 1992. V. 6. № 1. P. 83–96.
20. *Huang Y.G., Zong Z.M., Yao Z.S., Zheng Y.X., Mou J., Liu G.F., Zhao W.* Ruthenium ion-catalyzed oxidation of shenfu coal and its residues // *Energy Fuels.* 2008. V. 22. № 3. P. 1799–1806.

21. *Li Z.K., Wei X.Y., Yan H.L., Zong Z.M.* Insight into the structural features of zhaotong lignite using multiple techniques // *Fuel*. 2015. V. 153. P. 176–182.
22. *Petrova B., Budinova T., Petrov N., Yardim M.F., Ekinci E., Razvigorova M.* Effect of different oxidation treatments on the chemical structure and properties of commercial coal tar pitch // *Carbon*. 2005. V. 43. № 2. P. 261–267.
23. *Machnikowski J., Kaczmarska H., Gerus-Piasecka I., Díez M.A., Alvarez R., García R.* Structural modification of coal-tar pitch fractions during mild oxidation—relevance to carbonization behavior // *Carbon*. 2002. V. 40. № 11. P. 1937–1947.
24. *Takagi H., Maruyama K., Yoshizawa N., Yamada Y., Sato Y.* XRD Analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment // *Fuel*. 2004. V. 83. № 17–18. P. 2427–2433
25. *Wang Y.G., Wei X.Y., Wang S.K., Li Z.K., Li P., Liu F.J., Zong Z.M.* Structural evaluation of xiaolongtan lignite by direct characterization and pyrolytic analysis // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 144. P. 248–254.
26. *Solum M.S., Pugmire R.J., Grant D.M.* Carbon-13 solid-state NMR of argonne-premium coals // *Energy Fuels*. 1989. V. 3. № 2. P. 187–193.
27. *Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D.* Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals // *Carbon*. 2001. V. 39. № 12. P. 1821–1833.
28. *Zhu J.L., Fan X., Wei X.Y., Wang S.Z., Zhu T.G., Zhou C.C., You C.Y.* Molecular characterization of heteroatomic compounds in a high-temperature coal tar using three mass spectrometers // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 138. P. 65–73.
29. *Zander M.* Aspects of coal tar chemistry: a review // *Polycycl. Aromat. Compd.* 1995. V. 7. № 4. P. 209–221.
30. *Liu F.J., Wei X.Y., Gui J., Li P., Wang Y.G., Li W.T., Zhao Y.P.* Characterization of organonitrogen species in xianfeng lignite by sequential extraction and ruthenium ion-catalyzed oxidation // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 126. P. 199–206.
31. *Lv J.H., Wei X.Y., Qing Y., Wang Y.H., Wen Z., Zhu Y., Zong Z.M.* Insight into the structural features of macromolecular aromatic species in huolinguoile lignite through ruthenium ion-catalyzed oxidation // *Fuel*. 2014. V. 128. P. 231–239.

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА НА СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛОМ

© 2021 г. П. В. Липин^{1,*}, О. В. Потапенко¹, Т. П. Сорокина¹, В. П. Доронин¹

¹ Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, 644040, Россия
*E-mail: lipin@ihcp.ru

Поступила в редакцию 29 мая 2020 г.
После доработки 14 сентября 2020 г.
Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Приготовлены образцы катализаторов крекинга, содержащих Me, Mg-Al-смешанные оксиды. В качестве дополнительно введенных металлов в составе смешанного оксида использованы: кобальт, цинк, медь и церий. При исследовании крекинга смеси вакуумного газойля с подсолнечным маслом определено, что для катализаторов, содержащих Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, наблюдается увеличение конверсии смесового сырья на 5.0 мас.% относительно образца, содержащего смешанный оксид без дополнительного металла, а также повышение выхода бензиновой фракции на 1.6–3.0 мас.%. При этом установлено, что модифицирование смешанных оксидов катионами кобальта или цинка не приводит к существенному изменению распределения неорганических продуктов, что свидетельствует о том, что катализатор сохраняет активность в реакции декарбоксилирования. В ходе каталитических испытаний также показано, что образцы катализаторов, содержащих смешанные оксиды Mg-Al с катионами меди, отличались усилением действия реакции декарбонирования, а также низкими значениями конверсии смесового сырья и выхода бензиновой фракции, что, вероятно, связано с отравляющим действием оксида меди на цеолит Y.

Ключевые слова: катализаторы крекинга, смешанные оксиды, вакуумный газойль, растительное масло

DOI: 10.31857/S0028242121010068

Известно, что каталитический крекинг – один из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности. Преимущество данного процесса заключается в том, что за счет изменения состава катализатора или введения дополнительного компонента в его состав можно добиться изменения выходов целевых продуктов. Один из возможных новых компонентов катализатора крeкинга – Me, Mg-Al-смешанный оксид. Согласно литературным данным [1–4] добавки на основе смешанных оксидов, содержащих катионы таких металлов, как Fe, Cu, Co, Cr, Zn, могут быть использованы в процессе каталитического крекинга с целью нейтрализации оксидов SO_x и NO_x, образующихся при регенерации отработанных катализаторов. При этом смешанные оксиды использовались в качестве добавок к катализатору крекинга, а не его компонента. Однако, используя Me, Mg-Al-смешанные оксиды в качестве компонента катализатора крекинга, можно добиться повышения его активности [5]. Причем это происходит не только из-за наличия кислотных центров в смешанных оксидах, но и за

счет устойчивости к действию азотистых соединений, которые в условиях крекинга способствуют дезактивации катализатора. Необходимо также отметить, что еще одной особенностью смешанных оксидов, обладающих слабоосновными свойствами, является способность катализировать реакцию декарбоксилирования [6].

В последнее десятилетие большое внимание уделяется получению моторных топлив и другой нефтехимической продукции из различных возобновляемых природных источников, в частности растительных масел. Многие исследователи изучали возможность совместного превращения нефтяных фракций с растительными маслами в условиях каталитического крекинга [7–11]. Однако при использовании растительных масел в качестве компонента сырья каталитического крекинга необходимо учитывать особенности их строения [12]. Это связано с тем, что при термическом разложении исходных триглицеридов масел образуются различные кислородсодержащие соединения, вовлекающиеся в реакции деоксигенации с образова-

Таблица 1. Компонентный состав катализаторов

| № | Образец (состав смешанного оксида) | Цеолиты, мас.% | Матрица, мас.% | | | |
|---|------------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|-------------|-----------|
| | | Y | Al-Si | Al ₂ O ₃ | MM | Me, Mg-Al |
| 1 | Базовый Mg-Al | 18.0 | 32.0 | 20.0 | 20.0 | 10.0 |
| 2 | Co, Mg-Al | | | | | |
| 3 | Zn, Mg-Al | | | | | |
| 4 | Cu, Mg-Al | | | | | |
| 5 | CuCe, Mg-Al | | | | | |
| 6 | Образец сравнения | 18.0 | 40.0 | 20.0 | 22.0 | – |

нием или диоксида углерода и парафинов (реакция декарбонирования) или монооксида углерода, воды и олефинов (реакция декарбонирования) [13–15]. Реакция декарбонирования является предпочтительной, т.к. в результате ее протекания образуется менее опасный, с экологической точки зрения, диоксид углерода. Таким образом, в условиях крекинга возникает необходимость контролировать направление протекания процесса деоксигенации растительных масел, чтобы не увеличивать образования монооксида углерода.

Решением данной задачи может быть использование в качестве компонента катализатора Me, Mg-Al-смешанных оксидов. Данные соединения обладают слабоосновными свойствами и, как отмечалось ранее, способны катализировать реакцию декарбонирования. В работе [16] авторами было показано, что варьируя мольное соотношение магния к алюминию можно контролировать основные свойства смешанных оксидов. Так, было показано, что для смешанных оксидов с мольным соотношением Mg:Al выше 1.90:1 отмечалось усиление основных свойств. В результате в неорганических продуктах крекинга смеси гидроочищенного вакуумного газойля с подсолнечным маслом повышалось содержание диоксида углерода, что свидетельствовало об усилении вклада реакции декарбонирования. Однако при этом отмечается существенное снижение конверсии смесового сырья, а также выходов целевых углеводородных продуктов по сравнению с образцом, не содержащим Mg-Al-смешанный оксид. Минимизировать данный эффект возможно за счет введения на стадии синтеза гидротальцитов дополнительных металлов. Это достигается замещением части катионов магния на двухвалентные катионы различных металлов, в результате чего можно добиться изменения свойств смешанных оксидов. При этом предлагается использовать смешанный оксид не в качестве добавки к катализатору крекинга, а в качестве его компонента.

Таким образом, цель настоящей работы – изучение влияния дополнительно введенного металла в состав Mg-Al-смешанного оксида на выход про-

дуктов совместных превращений вакуумного газойля с растительным маслом в условиях крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление смешанных оксидов и катализаторов. Растворы металлов готовили из азотно-кислых солей магния, алюминия, кобальта, цинка, меди и церия, взятых в определенных мольных соотношениях до получения общей концентрации по металлам 1.0–1.5 моль/л. В качестве осадителя использовали смесь растворов NaOH и Na₂CO₃. Осаждение проводили путем смешения растворов металлов и осадителя при температуре 60–80°C и постоянном значении pH 8–9. После осаждения суспензию подвергали старению в течение 24 ч. Затем полученную суспензию фильтровали под вакуумом и промывали дистиллированной водой от маточного раствора (главным образом от катионов Na⁺). Полученные осадки использовали в качестве компонента матрицы катализатора крекинга, вводимого на стадии приготовления суспензии. Для исследования физико-химических свойств полученных образцов проводили сушку при 100°C в течение 12 ч, ступенчатую прокалку при 450 и 750°C и обработку в среде 100%-ного водяного пара при 760°C в течение 5 ч.

Для исследования зависимости по методике [17] состава продуктов крекинга от дополнительного металла в составе смешанного оксида, были приготовлены катализаторы, содержащие ультрастабильный цеолит Y в катион-декатированной форме (Na₂O = 0.85 мас.%) и матрицу. В качестве компонентов матрицы использовались аморфный алюмосиликат (Al-Si, Na₂O = 0.09 мас.%, Al₂O₃ = 10.80 мас.%), оксид алюминия (Al₂O₃), бентонитовая глина – монтмориллонит Ca-формы (MM, Таганское месторождение) и смешанный оксид (Me, Mg-Al) с различными дополнительными металлами: Co, Zn, Cu и Se. В качестве образцов сравнения были приготовлены два катализатора: первый образец содержал базовый Mg-Al-смешанный оксид без дополнительного металла, второй – не содержал в своем составе

Таблица 2. Характеристики приготовленных смешанных Me, Mg-Al-оксидов

| № | Образец (состав смешанного оксида) | Мольное соотношение (Me+Mg):Al | Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г | Фазовый состав |
|---|------------------------------------|--------------------------------|---|--|
| 1 | Базовый Mg-Al | 2.58:1 | 105 | MgO, MgAl ₂ O ₄ |
| 2 | Co, Mg-Al | 3.15:1 | 147 | MgO, CoO, Co _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄ |
| 3 | Zn, Mg-Al | 2.85:1 | 182 | MgO, ZnO, Zn _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄ |
| 4 | Cu, Mg-Al | 2.97:1 | 145 | MgO, CuO, Cu _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄ |
| 5 | CuCe, Mg-Al | 3.02:1 | 177 | – |

Mg-Al-смешанного оксида. В табл. 1 приведен компонентный состав приготовленных катализаторов.

Методы исследования свойств образцов смешанных оксидов. Температурно-программируемую десорбцию (ТПД) аммиака проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 «Micromeritics» при температуре 100–600°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10°C/мин. Скорость потока через реактор с образцом составляла 30 см³ (STP)/мин.

Фазовый состав Me, Mg-Al-смешанных оксидов определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА), который был выполнен на рентгеновском дифрактометре D8 Advance «Bruker» в CuK_α-излучении при напряжении 40 кВ и токе 40 мА.

Определение мольного соотношения (Me + Mg):Al в приготовленных смешанных оксидах осуществляли путем растворения добавок в минеральных кислотах с последующим анализом получаемых растворов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 фирмы «Shimadzu».

Каталитические испытания. В качестве сырья в работе использована смесь гидроочищенного вакуумного газойля и подсолнечного масла, характеристики которых приведены в работе [18]. Соотношение нефтяного и растительного компонентов в модельной смеси составляло 90/10 мас.%/мас.% соответственно.

Все образцы катализаторов подвергали предварительной гидротермальной обработке при температуре 760°C в течение 5 ч в среде 100%-ного водяного пара.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке проточного типа, соответствующей стандарту ASTM D 3907, с неподвижным слоем катализатора (5 г) при температуре 450°C и массовой скоростью подачи сырья – 30 ч⁻¹. Сырье дозировали в течение 30 с.

Состав газообразных продуктов крекинга исследовали хроматографически на приборе «Кристалл-4000M», оборудованном: капиллярной колонкой HP-Al/S (50 м × 0.537 мм × 15.00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава угле-

водородных газов (C₁–C₅₊); стальной насадочной колонкой (3 м × 2 мм, адсорбент NaX фракции 80/100 меш) и детектором по теплопроводности для определения содержания CO, CO₂ и продувочного газа N₂.

Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с капиллярной колонкой МХТ-2887 и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля относили все жидкие углеводороды с температурой кипения менее 216°C.

Количество образующейся при крекинге воды определяли из ¹H ЯМР-спектров по соотношению сигналов, соответствующих ацетону и воде. Ацетон вводили в смесь в известном количестве для гомогенизации получаемых жидких продуктов. Спектры ЯМР ¹H записаны на ЯМР-спектрометре Advance-400 фирмы «Bruker».

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по убыли массы образца после его прокалкивания при 550°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики приготовленных смешанных оксидов. На основе данных, имеющихся в литературе, были приготовлены гидротальциты, в которых часть катионов Mg была замещена катионами Co, Zn, Cu и Ce. В табл. 2 приведены основные характеристики полученных смешанных оксидов. Так, введение металла способствует повышению кислотных свойств смешанных оксидов по сравнению с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

Рентгенофазовый анализ образца гидротальцита, являющегося предшественником Mg-Al-смешанного оксида (базовый образец), определил наличие пиков, относящихся к периклазоподобной фазе. При уточнении параметра решетки в пространственной группе периклаза (MgO) установлено, что полученное значение меньше, чем для чистого периклаза, что свидетельствует о присутствии в структуре катионов Al³⁺ с меньшим ион-

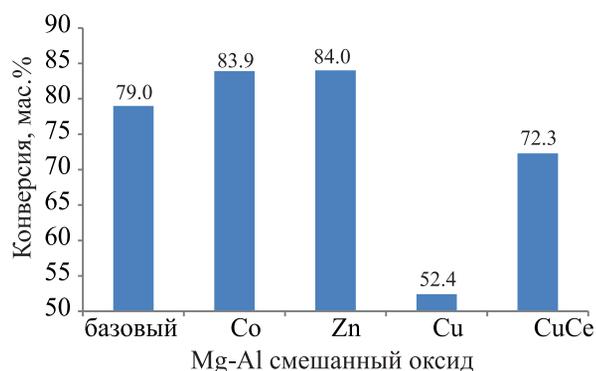


Рис. 1. Значения конверсии при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

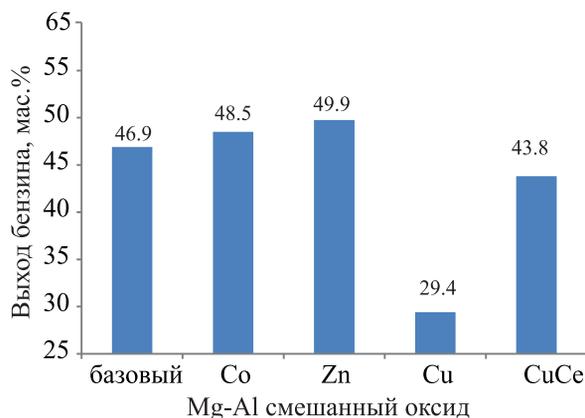


Рис. 2. Выход бензина при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

ным радиусом, по сравнению с катионами Mg^{2+} . Отмеченные отличия указывают на то, что полученный оксид имеет структуру слоистой дефектной шпинели.

Исследование фазового состава образцов гидротальцитов, являющихся предшественниками Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанных оксидов, показало, что частичная замена Mg^{2+} на Me^{3+} после прокалики приводит к образованию кроме фазы MgO фазы шпинели типа $Me_{1-x}Mg_xAl_2O_4$. Однако однозначно ответить на вопрос об истинном составе шпинели затруднительно. Кроме того, отмечено наличие широких рефлексов, которые можно отнести к фазе дефектного и дисперсного MeO.

Расшифровка фазового состава образца гидротальцита, являющегося предшественником Cu, Mg-Al-смешанного оксида, показала, что исследуемый образец представляет собой смесь фаз: MgO, шпинель типа $Cu_{1-x}Mg_xAl_2O_4$; фаза CuO. Отсутствие фазового состава для образца, являющегося предшественником CuCe, Mg-Al-смешанного оксида, связано с трудностью интерпретации полученных данных.

Совместный крекинг вакуумного газойля и подсолнечного масла на катализаторах, содержащих смешанные оксиды. Результаты каталитических испытаний показывают, что введение на стадии синтеза гидротальцитов дополнительных металлов, таких как кобальт или цинк, способствует увеличению конверсии смесового сырья. Так, для образца, содержащего базовый Mg-Al-смешанный оксид без дополнительных металлов, значение конверсии смесового сырья (90 мас.% гидроочищенного вакуумного газойля, 10% подсолнечного масла) составляет 79.0 мас.%, а для образцов, содержащих Co, Mg-Al или Zn, Mg-Al смешанные оксиды, конверсия повышается до 83.9 и 84.0 мас.% соответственно (рис. 1). Вероятно, это

обусловлено усилением кислотных свойств смешанных оксидов (табл. 2). При использовании в качестве дополнительного металла меди, для образца катализатора, содержащего соответствующий смешанный оксид, наблюдается резкое снижение конверсии смесового сырья – 52.4 мас.%. Несмотря на то, что для Cu, Mg-Al-смешанного оксида наблюдается усиление кислотных свойств до 145 мкмоль/г против 105 мкмоль/г для образца сравнения, это не приводит к повышению конверсии. Данный эффект вероятно связан с отравляющим действием оксида меди на цеолит Y. Снижение конверсии смесового сырья при усилении кислотных свойств Cu, Mg-Al-смешанного оксида вероятно объясняется, во-первых, изменением природы кислотных центров, т.е. блокированием сильных брэнстедовских кислотных центров цеолита Y, а во-вторых, изменением их силы. Введение на стадии синтеза гидротальцитов совместно с катионами меди катионов церия несколько снижает отрицательный эффект меди на цеолит. Так, значение конверсии смесового сырья для образца, содержащего CuCe, Mg-Al-смешанный оксид, составляет 72.3 мас.%. Однако это все равно на 6.7 мас.% ниже по сравнению с образцом с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для выхода бензиновой фракции (рис. 2). Так, введение таких металлов как Co или Zn в Mg-Al-смешанные оксиды способствует повышению выхода бензина на 1.6 и 3.0 мас.% соответственно по сравнению со смешанным оксидом, не содержащим дополнительного металла. Введение меди, как и в случае конверсии, ведет к резкому снижению выхода до 29.4 мас.%. Присутствие церия в смешанном оксиде способствует повышению выхода бензиновой фракции до 43.8 мас.%, но значение все равно ниже по сравнению с образцом с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

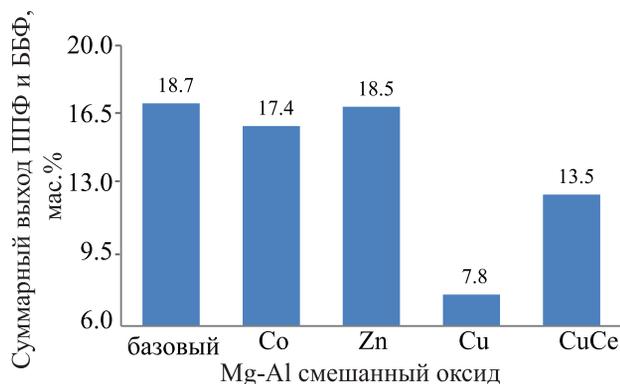


Рис. 3. Суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

Результаты каталитических испытаний показывают, что введение кобальта или цинка не оказывают существенного влияния на суммарный выход пропан пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций. Как видно из рис. 3 для катализаторов, содержащих базовый, Co-, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды суммарный выход ППФ и ББФ изменяется от 17.4 до 18.7 мас.%. Выходы данных газовых фракций для катализаторов, содержащих смешанные оксиды с дополнительно введенной медью, снижаются на 58.3 отн. % (Cu, Mg-Al-смешанный оксид) и на 27.8 отн. % (CuCe, Mg-Al-смешанный оксид) относительно образца с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

Для выхода олефинов C_3 и C_4 наблюдается несколько иная ситуация. Как видно из данных рис. 4 наибольший выход легких олефинов наблюдается для образца с базовым Mg-Al-смешанным оксидом – 6.5 мас.%. Образцы катализаторов, содержащих смешанные оксиды с дополнительно введенными катионами Cu, имеют относительно небольшое снижение выхода олефинов C_3 и C_4 . Это связано с тем, что из-за отравляющего действия оксидов меди на цеолит Y снижается вклад реакций переноса водорода. Об этом свидетельствует

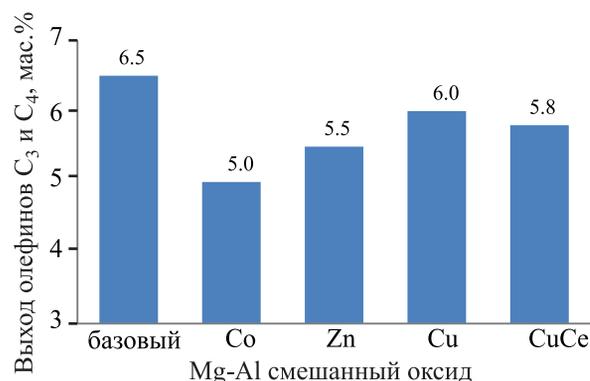


Рис. 4. Выход олефинов C_3 и C_4 при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

снижение содержания изобутана в ББФ (табл. 3), а также снижение значений коэффициента переноса водорода, особенно для образца катализатора, содержащего Cu, Mg-Al-смешанный оксид. Несмотря на то, что для образца катализатора с Cu, Mg-Al-смешанным оксидом содержание непредельных углеводородов в ППФ и ББФ увеличивается до 85.4 и 71.6% соответственно, это не приводит к существенному повышению выхода легких олефинов. Причиной низкой каталитической активности может быть, как отмечалось ранее, действие оксидов меди на цеолитный компонент катализатора; при этом суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций составляет только 7.8 мас.% и как итог выход олефинов C_3 и C_4 не превышает 6.0 мас.%. Образцы, содержащие Co, Mg-Al или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, отличаются также наиболее низкими значениями выхода олефинов. Это обусловлено с тем, что введение катионов данных металлов в смешанный оксид способствует усилению кислотных свойств, что в свою очередь ведет к повышению активности реакций переноса водорода. Подтверждением этого являются высокие значения коэффициента переноса водорода для данных образцов.

Таблица 3. Состав пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций при крекинге смеси вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%)

| Показатели | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 | Образец 4 | Образец 5 |
|---|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| | Состав смешанного оксиды | | | | |
| | базовый Mg-Al | Co, Mg-Al | Zn, Mg-Al | Cu, Mg-Al | CuCe, Mg-Al |
| $C_3/\Sigma C_3$, % | 59.8 | 51.2 | 53.6 | 85.4 | 65.4 |
| <i>изо</i> - $C_4/\Sigma C_4$, % | 60.5 | 62.5 | 63.1 | 20.7 | 53.5 |
| <i>изо</i> - $C_4/\Sigma C_4$, % | 13.3 | 12.0 | 11.4 | 39.8 | 23.6 |
| $\Sigma C_4/\Sigma C_4$, % | 22.9 | 18.2 | 18.2 | 71.6 | 32.0 |
| Коэффициент переноса водорода = X_{C_4}/X_{C_4} | 3.37 | 4.49 | 4.49 | 0.40 | 2.13 |

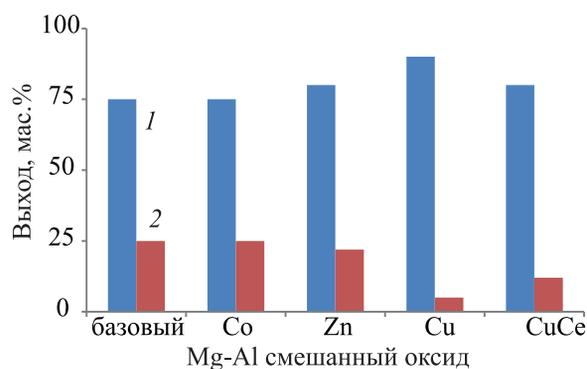
Таблица 4. Значения конверсии и выходов продуктов при крекинге смеси вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%)

| Показатели | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 | Образец 6 |
|---------------------------------------|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | Состав смешанного оксида | | | |
| | базовый Mg-Al | Co, Mg-Al | Zn, Mg-Al | – |
| Конверсия, мас.% | 79.0 | 83.9 | 84.0 | 85.0 |
| Выход неорганических продуктов, мас.% | | | | |
| CO + H ₂ O | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 1.1 |
| CO ₂ | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.3 |
| Выход углеводородных продуктов, мас.% | | | | |
| C ₁ –C ₂ | 1.3 | 1.3 | 1.4 | 1.4 |
| ППФ | 6.1 | 5.5 | 6.1 | 6.1 |
| в т.ч. пропилена | 3.6 | 2.8 | 3.3 | 3.2 |
| ББФ | 12.6 | 11.9 | 12.4 | 12.8 |
| в т.ч. бутиленов | 2.9 | 2.2 | 2.2 | 2.1 |
| Бензин | 46.9 | 48.5 | 49.9 | 52.3 |
| Легкий газойль | 14.1 | 12.6 | 12.8 | 12.3 |
| Тяжелый газойль | 6.9 | 3.5 | 3.2 | 2.7 |
| Кокс | 10.8 | 15.3 | 12.8 | 11.0 |

При превращении растительных масел в условиях каталитического крекинга необходимо учитывать особенности их строения. Триглицериды, составляющие основу растительных масел, содержат в своем составе атомы кислорода. Таким образом, в результате их превращения образуются различные кислородсодержащие соединения, преимущественно одноосновные жирные кислоты, которые затем вовлекаются в реакции деоксигенации [19–21]. Ранее в работе [16] было показано, что при введении в состав катализатора крекинга Mg-Al-смешанного оксида можно контролировать направление протекания процесса деоксигенации кислородсодержащих соединений. Кроме того, авторы определили, что при мольном соотношении магния к алюминию выше 1.90:1 в смешанном оксиде начинает преобладать оксид магния, обладающий основными свойствами, а это в свою очередь ведет к усилению действия реакции декарбонирования. Данная реакция является предпочтительной, т.к. в результате ее протекания образуется диоксид углерод, который в отличие от монооксида более экологически безопасен. В выбранном базовом Mg-Al-смешанном оксиде мольное соотношение магния к алюминию составляет 2.58:1, что свидетельствует о его активности в реакции декарбонирования. Для того, чтобы оценить влияние дополнительно введенного металла в смешанный оксид на протекание реакций деоксигенации приведено распределение неорганических продуктов при превращении смеси сырья (рис. 5). Как видно из данных, для образцов, содержащих базовый, Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, соотношение выходов продуктов реакций декарбонирования и декарбонирования сопостави-

мы. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при введении на стадии синтеза гидротальцитов в качестве дополнительного металла кобальта или цинка, активность смешанного оксида в отношении реакции декарбонирования сохраняется. В случае же введения катионов меди наблюдается усиление действия реакции декарбонирования.

В работе [16] авторами было показано, что при введении в состав катализатора крекинга Mg-Al-смешанного оксида можно контролировать направление протекания процесса деоксигенации кислородсодержащих соединений, образующихся при крекинге растительных масел. Это происходит за счет варьирования мольного соотношения магния к алюминию в нем. При значении соотношения Mg:Al выше 1.90 происходит усиление вклада реакции декарбонирования. Однако при этом

**Рис. 5.** Распределение неорганических продуктов: CO + H₂O (1); CO₂ (2) при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

отмечается существенное снижение конверсии смесового сырья и выхода бензиновой фракции по сравнению с образцом, не содержащим смешанных оксидов, что является главной негативной составляющей. В табл. 4 приведено сопоставление значений конверсии и выходов основных продуктов крекинга смеси гидроочищенного вакуумного газойля с подсолнечным маслом. Как видно из данных, введение дополнительного металла в смешанный оксид позволяет повысить значения конверсии по сравнению с образцом катализатора, содержащим базовый Mg-Al-смешанный оксид. Так, конверсия смесового сырья для образцов с Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанными оксидами снижается на 1.2–1.3 отн. % относительно значений для катализатора, не содержащего смешанный оксид, против 7.1 отн. % для образца с базовым Mg-Al-смешанным оксидом. Аналогичная тенденция наблюдается и для выхода бензиновой фракции. Кроме того, практически сохраняется соотношение в выходах продуктов реакций декарбоксилирования и декарбонилирования. При этом необходимо отметить, что присутствие дополнительных металлов в Mg-Al-смешанном оксиде способствует протеканию реакций дегидрирования и ароматизации, о чем свидетельствует повышение выхода кокса, особенно для образца, содержащего Co, Mg-Al-смешанный оксид.

Таким образом, введение катионов кобальта или цинка в Mg-Al-смешанный оксид позволяет сохранить вклад реакции декарбоксилирования при превращении кислородсодержащих соединений при обеспечении высоких значений конверсии смесового сырья и выходов целевых продуктов крекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При совместном крекинге гидроочищенного вакуумного газойля с подсолнечным маслом на катализаторах с дополнительно введенными катионами кобальта или цинка в состав Mg-Al-смешанного оксида отмечается не только повышение конверсии смесового сырья (5.0 мас.%), но и выхода бензиновой фракции (1.6–3.0 мас.%) относительно образца катализатора, содержащего базовый Mg-Al-смешанный оксид. При этом отмечается относительно небольшое снижение выхода олефинов C₃ и C₄ (1.0–1.5 мас.%), что обусловлено повышением вклада реакций переноса водорода. Кроме того, анализ состава неорганических продуктов крекинга смесового сырья показывает, что для катализаторов, содержащих Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, соотношение выходов продуктов реакций декарбоксилирования и декарбонилирования сопоставимы с образцом катализатора, содержащим базовый Mg-Al-смешанный оксид. Эти данные свидетельствуют о том, что при введении на стадии синтеза гидротальцитов в каче-

стве дополнительного металла кобальта или цинка активность смешанного оксида в отношении реакции декарбоксилирования сохраняется на высоком уровне.

Введение кобальта и церия в состав смешанного оксида способствует усилению кислотных свойств. Однако результаты испытаний показывают, что для катализаторов, содержащих медь в составе смешанного оксида, отмечается низкая активность при превращении смесового сырья, что вероятно обусловлено отравляющим действием меди на цеолит Y. При этом использование церия несколько снижает отрицательный эффект действия меди на цеолит. Кроме того, в случае введения катионов меди в состав смешанного оксида наблюдается усиление действия реакции декарбонилирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242121010068 для авторизованных пользователей.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Липин Петр Владимирович, к.х.н., ORCID – 0000-0002-3337-6827

Потапенко Олег Валерьевич, к.х.н., ORCID – 0000-0002-2755-7998

Сорокина Татьяна Павловна, ORCID – 0000-0002-1709-423X

Доронин Владимир Павлович, к.т.н., ORCID – 0000-0003-2565-8223

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A., Palomares A.E., Rey F., Márquez F. Simultaneous catalytic removal of so_x and no_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units // *J. of Catalysis*. 1997. V. 170. № 1. P. 140–149.
2. Palomares A.E., López-Nieto J.M., Lázaro F.J., López A., Corma A. Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999. V. 20. № 4. P. 257–266.

3. *Andersson P.-O.F., Pirjamali M., Järås S.G., Boutonet-Kizling M.* Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline // *Catalysis Today*. 1999. V. 53. P. 565–573.
4. *Polato C.M.S., Henriques C.A., Rodrigues A.C.C., Monteiro J.L.F.* De-SO_x Additives based on mixed oxides derived from Mg, Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr // *Catalysis Today*. 2008. V. 133–135. P. 534–540.
5. *Bobkova T.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P.* Main approaches to creating nitrogen-resistant cracking catalysts // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2017. V. 90. № 12. P. 1900–1907.
6. *Na J.-G., Yi B.E., Kim J.N., Yi K.B., Park S.-Y., Park J.-H., Kim J.-N., Ko C.H.* Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen // *Catalysis Today*. 2010. V. 156. № 1–2. P. 44–48.
7. *Melero J.A., Clavero M.M., Calleja G., García A., Miravalles R., Galindo T.* Production of biofuels via the catalytic cracking of mixtures of crude vegetable oils and nonedible animal fats with vacuum gas oil // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 707–717.
8. *Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A.* Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. № 12. P. 2305–2311.
9. *Doronin V.P., Potapenko O.V., Lipin P.V., Sorokina T.P.* Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 757–765.
10. *Lovás P., Hudec P., Hadvinová M., Ház A.* Conversion of rapeseed oil via catalytic cracking: effect of the ZSM-5 catalyst on the deoxygenation process // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 134. P. 223–230.
11. *Abbasov V., Mammadova T., Aliyeva N., Abbasov M., Movsumov N., Joshi A., Lvov Y., Abdullayev E.* Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil with commercial high alumina zeolite and halloysite nanotubes for biofuel production // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 55–63.
12. *Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A.* Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 72. № 1–2. P. 44–61.
13. *Benson T.J., Hernandez R., French W.T., Alley E.G., Holmes W.E.* Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. V. 303. № 1–2. P. 117–123.
14. *Immer J.G., Kelly M.J., Lamb H.H.* Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 375. № 1. P. 134–139.
15. *Bernas H., Eränen K., Simakova I., Leino A.-R., Kordas K., Myllyoja J., Maki-Arvela P., Salmi T., Murzin D.Yu.* Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere // *Fuel*. 2010. V. 89. № 8. P. 2033–2039.
16. *Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P.* Catalytic cracking of a mixture of vacuum gas oil and vegetable oil in the presence of mixed // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 10. P. 1383–1391.
17. *Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дулякин В.К.* Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций // Патент РФ № 2300420 РФ; Опубл. 10.06.2007.
18. *Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Zhuravlev Y.E., Sorokina T.P.* Joint transformations of vegetable oils with vacuum gas oils under catalytic cracking conditions // *Chemistry for Sustainable Development*. 2017. V. 25. № 4. P. 360–366.
19. *Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N.* Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C₂–C₄ olefin production and model reaction studies // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996. V. 35. № 10. P. 3332–3346.
20. *Maher K.D., Bressler D.C.* Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals // *Bioresource Technology*. 2007. V. 98. № 12. P. 2351–2368.
21. *Ong Y.K., Bhatia S.* The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils // *Energy*. 2010. V. 35. № 1. P. 111–119.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ АЛЖИРСКОЙ НЕФТИ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ МАГГЕМИТА

© 2021 г. Abbas Hadj Abbas^{1,2,*}, Abdallah D. Manasrah^{2,*}, Aissa Abidi Saad¹,
Khaled O. Sebakhy³, Youcef Bouhadda⁴

¹ *Laboratoire de géologie du Sahara, Université Kasdi Merbah Ouargla,
Route de Ghardaia BP 511 Ouargla 30000 Algérie*

² *Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary,
2500 University Street NW, Calgary, AB, T2N1N4 Canada*

³ *Department of Chemical Engineering, Engineering and Technology Institute Groningen (ENTEG),
University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747AG Groningen Netherlands*

⁴ *Laboratoire de Chimie physique des Macromolécules et interfaces biologiques,
Université de Mascara, Mascara 29000 Algeria*

*E-mail: abdallah.manasrah@ucalgary.ca

Поступила в редакцию 28 апреля 2020 г.

После доработки 24 июля 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Впервые исследована адсорбция асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Хасси-Месауд (Алжир). В качестве адсорбента рассмотрены новые синтетические наночастицы оксида железа (γ -Fe₂O₃). Полученные в работе наночастицы γ -Fe₂O₃ охарактеризованы по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и рентгенофазового анализа (РФА). В результате были определены средний размер кристаллической фазы и удельная поверхность наночастиц, которые составляют 10 нм и 120 м²/г соответственно. Адсорбцию асфальтенов, растворенных в толуоле, проводили в периодическом режиме при 25°C. В работе использовались растворы с различными концентрациями асфальтенов – 100, 500 и 1000 ppm. В ходе эксперимента получены кинетические кривые и изотерма адсорбции. Результаты показали, что синтезированные наночастицы оксида железа являются перспективными наноадсорбентами, обладающими сильным сродством к асфальтенам при высокой скорости установления равновесия (15 мин). Для корреляционного анализа экспериментальных данных по адсорбции использовалась модель равновесия «твердое тело–жидкость».

Ключевые слова: асфальтены, адсорбция, оксид железа, наночастицы, равновесие твердое тело–жидкость

DOI: 10.31857/S002824212101007X

Асфальтены, присутствующие в сырой нефти наряду с насыщенными углеводородами, ароматическими соединениями и смолами, являются наиболее тяжелыми ее компонентами, растворимыми в толуоле и нерастворимыми в *n*-гептане [1–3]. Наличие асфальтенов в нефти создает серьезные проблемы при ее добыче, что обуславливает серьезную проблему на всех нефтяных месторождениях мира [4, 5]. Одним из самых известных нефтяных месторождений, где наблюдается осаждение асфальтенов, является Хасси-Мессауд, расположенное на юге Алжира [2]. Действительно, в результате кристаллизации и осаждения асфальтенов многие нефтяные скважины данного месторождения были полностью закрыты [6]. В настоящее время борьба с асфальтевыми отложениями включает в себя ряд методов: механическое удаление, покрытие

внутренней поверхности труб, а также обработка отложений горячим флюидом или растворителем [7].

В настоящее время большой интерес вызывают технологии с применением наночастиц, обладающие потенциалом использования в нефтяной промышленности [8, 9]. Наночастицы оксидов металлов, например, оксиды железа, представляют особый интерес ввиду их способности связывать агрегированные молекулы асфальтенов, действуя как эффективные наноадсорбенты [10, 11]. Недавнее исследование адсорбции асфальтенов месторождения Хамака показало, что оксид железа поглощает от 3.5 до 4 мг асфальтенов/м² при температуре, близкой к комнатной, и высокой концентрации адсорбента (от 50 мг/л до 30 г/л) [10]. Нанесение частиц Fe₂O₃ на поверхность каолинита,

углеродных нанотрубок (УНТ), монтмориллонита и SiO_2 значительно улучшает адсорбционную способность по сравнению с исходными носителями [12, 13]. Для адсорбции и окисления асфальтенов Nassar N.N. с соавт. использовали наночастицы шести различных оксидов, а именно Fe_3O_4 , Co_3O_4 , TiO_2 , MgO , CaO и NiO [14, 15]. В результате было установлено влияние типа оксида металла на эффективность адсорбции, которая изменяется в следующем порядке: $\text{CaO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{MgO} > \text{NiO} > \text{TiO}$. Кроме того, было показано, что наночастицы оксида железа также являются отличным адсорбентом и катализатором окисления асфальтенов, полученных в результате термического крекинга [14]. В другом исследовании магнитные наночастицы оксида железа, покрытые сульфированными асфальтенами, были предложены в качестве природного и недорогого материала, служащего нефтеуловителем для арабской тяжелой нефти [16]. В другом исследовании рассматривали наночастицы трех типов металлических оксидов, а именно NiO , Co_3O_4 и Fe_3O_4 , в процессе окисления асфальтенов [17]. В присутствии данных наночастиц наблюдалось снижение энергии активации и увеличение скорости реакции. Влияние наночастиц оксида железа на осаждение асфальтенов при введении CO_2 было изучено Kazemzadeh Y. и др. [18]. Для адсорбции и извлечения асфальтенов были использованы синтезированные наночастицы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Полученные результаты показали, что максимальная адсорбционная емкость маггемита и гематита составляет 108.1 и 45.8 мг/г соответственно. Маггемит и гематит могут быть использованы в качестве нанoadсорбентов асфальтенов, причем маггемит является более эффективным [19]. Кроме того, Franco C.A. с соавт. изучили влияние смол на адсорбцию асфальтенов, осажденных *n*-гептаном, наночастиц амисиликагеля и гематита [20]. Полученные результаты показали, что смолы не оказывают существенного влияния на количество адсорбированных асфальтенов и ведут себя как растворитель, например толуол, особенно при низких концентрациях (< 3000 мг/л) [20].

Однако, несмотря на все усилия, направленные на выделение или стабилизацию асфальтенов, данный вопрос остается открытым и нерешенным, особенно в отношении асфальтенов алжирской нефти. Актуальность данной проблемы связана со значительным снижением нефтеотдачи алжирских нефтяных месторождений вследствие осаждения асфальтенов. Следует отметить, что Алжир входит в число мировых гигантов по запасам нефти, в том числе за счет нефтяного месторождения Хасси-Мессауд. Данное месторождение, открытое в 1956 г. (2500 км²), является крупнейшим в Алжире и содержит около 71% доказанных запасов нефти в стране [21]. Фактически, по данным на

2018 г., с учетом месторождения Хасси-Масауд доказанные запасы нефти в Алжире составляют 12.2 млрд баррелей, по которым страна занимает третье место в Африке и шестнадцатое в мире, при этом объем добычи достигает 65.3 млн т [22]. При проведении литературного обзора обнаружено полное отсутствие работ по решению проблем асфальтенов на нефтяном месторождении Хасси-Мессауд с использованием адсорбции наночастицами. Таким образом, авторы данной статьи впервые обращают внимание на адсорбцию асфальтенов, содержащихся в Алжирской нефти, с использованием синтетических наночастиц оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Хасси-Мессауд (Алжир), поверхности модифицированных наночастиц маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Наночастицы были получены и тщательно исследованы методами ПЭМ ВР, БЭТ и РФА. Используемые в этой работе наночастицы могут найти применение для извлечения асфальтенов из алжирской сырой нефти. Такой подход должен значительно повысить нефтеотдачу и свести к минимуму проблемы, вызванные агрегацией асфальтенов и образованием отложений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. Проба нефти, использованная для извлечения асфальтенов, получена с нефтяного месторождения Хасси-Мессауд. Для извлечения асфальтенов из нефти выбран *n*-гептан (99%), а в качестве растворителя образца асфальтенов – толуол (ч.д.а.). Оба растворителя предоставлены компанией Sigma-Aldrich, Онтарио, Канада и использованы в неизменном виде. В дополнительных материалах к статье (табл. S1) представлено содержание парафинов, ароматических веществ, смол и асфальтенов (SARA-анализ) в нефти. Для синтеза наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ использовали следующие химические реактивы: гексагидрат сульфата железа(II)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раствор гидроксида аммония (26%) NH_4OH , пероксид водорода (H_2O_2 , 30 мас.-%-ная азотная кислота (HNO_3). Все реактивы также были предоставлены компанией Sigma-Aldrich, Онтарио, Канада и использовались без предварительной очистки.

Извлечение асфальтенов. Асфальтены выделены из нефти месторождения Хасси-Мессауд (Алжир) согласно стандартной методике ASTM D6560 (соотношение нефть/растворитель 1:40) [23]. Для экстракции к образцу нефти добавлен *n*-гептан в количестве 40 мл на 1 г нефти. Полученную смесь нагрели в колбе до 90°C и после охлаждения обработали ультразвуком в течение 45 мин при комнатной температуре для гомогенизации. Затем раствор пропустили через фильтровальную бумагу с ди-

аметром пор 0.45 мкм [24]. Отфильтрованные асфальтены промыли *n*-гептаном в соотношении 1:5 (1 г нефти/1 мл растворителя) в аппарате Сокслета до обесцвечивания фильтрата. Отфильтрованные асфальтены высушили в вакууме при температуре 80°C в течение ночи.

Получение наночастиц маггемита (γ -Fe₂O₃).

Наночастицы γ -Fe₂O₃ получены в лаборатории осаждением из раствора при комнатной температуре [25]. На первой стадии 6 г (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O растворили в 100 мл деионизированной воды. После полного растворения соли железа (~5 мин) с помощью шприцевого насоса по каплям добавили 5 мл раствора NH₄OH (26%) со скоростью 1 см³/с. Затем в раствор добавили 15 капель H₂O₂ (30 мас. %) для частичного окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ и получения черного осадка нанокристаллического Fe₃O₄. После этого осадок отфильтровали под вакуумом при комнатной температуре и промыли 300–400 мл H₂O. Полученный черный порошок оставили на ночь в вакууме для высыхания. На следующий день высушенный наноматериал Fe₃O₄ прокалили в печи при температуре 250°C в течение 2 ч. Эта стадия необходима для частичного удаления гидроксид-ионов (OH⁻) с поверхности и окисления Fe²⁺, присутствующего в магнетите, с получением желаемого маггемита. Затем полученный образец погрузили в кислую среду (HNO₃) для удаления избытка Fe³⁺, образующегося при превращении магнетита в маггемит. Для этого в водную суспензию, содержащую 3 г/л наночастиц γ -Fe₂O₃, прилили 0.10 М раствор HNO₃ в количестве, необходимом для достижения pH 3. Раствор выдержали при данном pH не менее 5 мин. Затем суспензию нагрели до 90°C и перемешивали в течение 30 мин с использованием магнитной мешалки (300–400 об/мин). По истечении этого времени образец отфильтровали, промыли водой и высушили с получением наночастиц адсорбента Fe₂O₃ [26].

Изучение свойств наночастиц маггемита (γ -Fe₂O₃). Структура и размер кристаллических участков наночастиц γ -Fe₂O₃, полученных по описанной выше методике, определили с помощью рентгеновского дифрактометра многоцелевого назначения Ultima III (Rigaku Corp., The Woodlands, TX) с источником излучения CuK_α, работающего при разности потенциалов 40 кВ и токе 44 мА. Образцы исследованы в диапазоне $2\theta = 3^\circ$ – 90° с шагом 0.05° со скоростью 0.2° /мин. Средний размер кристаллитов рассчитан с использованием уравнения Дебая–Шеррера (1) [19]. Метод расчета реализован в коммерческом программном обеспечении JADE (поставляемом вместе с дифрактометром) путем измерения полной ширины на уровне половины интенсивности (FWHM) пиков на экспериментальной кривой, соответствующих профилю псевдо-Войта.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где D – средний размер кристаллитов, $K = 0.9$ – константа Шеррера, $\lambda = 0.154$ – длина волны рентгеновского излучения, θ – дифракционный угол и β – полная ширина пика на уровне половины интенсивности.

Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам определили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) путем проведения физической адсорбции азота при температуре -196°C с помощью анализатора пористости и удельной поверхности TriStar II 3020 (Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA). Перед анализом образец дегазировали при температуре 150°C в токе N₂ в течение ночи для полного удаления влаги. Размер частиц рассчитали с учетом площади поверхности, определенной по методу БЭТ, в соответствии с уравнением (2) [27]:

$$d = \frac{6000}{(SA \cdot \rho_{\text{mag}})}, \quad (2)$$

где d – размер частиц в нм, SA – экспериментально полученная удельная площадь поверхности (м²/г) и ρ_{mag} – плотность маггемита (4.9 г/см³).

Морфологию поверхности наночастиц проанализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Tecnai F20 FEG с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для этого около 0.5 мг наночастиц диспергировали в 1 мл чистого этанола, затем каплю раствора нанесли на сетчатую подложку и после испарения этанола получили сухой порошок для визуализации.

Изучение процесса адсорбции. *Исследование кинетики адсорбции.* Кинетические эксперименты по адсорбции выполнили на спектрофотометре (Nicolet Evolution 100, Thermo Instruments Canada, Inc., Mississauga, Ontario, Canada), работающем в видимой и ультрафиолетовой областях (УФ-Вид). Концентрация асфальтенов в исходных растворах равна соответственно 100, 500 и 1000 мг/л, температура раствора 25°C . Смесь наночастиц и раствора асфальтены–толуол в соотношении 1:10 (л раствора/г наночастиц) объемом 10 мл перемешали с помощью лабораторного шейкера Wrist Action (Burrel, Model 75-BB). Изменение поглощения излучения асфальтенами в верхнем слое жидкости непрерывно измеряли в течение 4 ч. Кинетические кривые построены как функция времени в интервале 1–150 мин. Количество адсорбированных асфальтенов быстро увеличивалось в течение первых 15 мин и оставалось неизменным после 60 мин.

Равновесные изотермы адсорбции. Эксперименты по периодической адсорбции растворенных в толуоле асфальтенов выполнены при 25°C . Объем раствора асфальтенов в толуоле, взятый для изучения, равен 10 мл, соотношение раствор/наночастицы – 1:10 (л/г). Во избежание испарения то-

луола тестовая ячейка была плотно закрыта. Адсорбцию проводили при перемешивании с помощью лабораторного шейкера Wrist Action (Burrel, Model 75-BB) в течение 24 ч для достижения равновесия. После этого наночастицы с адсорбированными асфальтенами отделяли центрифугированием в течение 30 мин при скорости вращения 5000 об./мин. Концентрация асфальтенов определена с помощью УФ-Вид-спектрометра (Nicolet Evolution 100, Thermo Instruments Canada, Inc., Mississauga, Ontario, Canada). Калибровочная кривая построена для длины волны 298 нм. Выбранные эксперименты были повторены дважды для подтверждения их воспроизводимости. Адсорбцию асфальтенов на наночастицах оксида железа определяли по изменению концентрации асфальтенов в растворе до и после смешивания с наночастицами. Количество адсорбированных n -C₇ асфальтенов (мг/м²) Q рассчитали на основе массового баланса, как показано в уравнении (3):

$$Q = \frac{(c_0 - c_e)V}{SA \cdot m}, \quad (3)$$

где c_0 – начальная концентрация n -C₇ асфальтенов в растворе (мг/л), c_e – равновесная концентрация n -C₇ асфальтенов в поверхностном слое (мг/л), V – объем раствора (л), SA – удельная площадь поверхности наночастиц γ -Fe₂O₃, измеренная по методу БЭТ (м²/г), m – масса наночастиц (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение свойств наночастиц γ -Fe₂O₃. Кристаллическая структура, размер частиц и удельная поверхность полученных наночастиц (γ -Fe₂O₃) были определены и представлены в табл. 1. Как показано в таблице, при сопоставлении значений удельной поверхности, полученной с использованием уравнения БЭТ (120 м²/г), и внешней поверхности, рассчитанной по методу t-plot (114 м²/г), не наблюдается существенной разницы, на основании чего можно предположить, что полученные наночастицы оксида железа являются непористыми или макропористыми, обладая при этом высокой площадью внешней поверхности. Изотермы адсорбции–десорбции азота на поверхности наночастиц оксида железа, приведенные в дополнительных материалах к статье (рис. S1), соответствуют изотермам типа II согласно классификации IUPAC, характерным для макропористых твердых тел [28]. Для получения более подробной информации о доступной площади поверхности, определяющей адсорбционную способность материала в отношении асфальтенов, были рассчитаны диаметры пор с использованием метода Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖ) в интервале от 20 Å до более чем ста нанометров. В результате получена функция с резким пиком при 82 Å, как показано на рис. S2 в

Таблица 1. Свойства поверхности и средний размер наночастиц γ -Fe₂O₃

| Параметры | Значение |
|---|----------|
| Удельная площадь поверхности (БЭТ), м ² /г | 120 ± 3 |
| Площадь микропор (t-plot), м ² /г | 6 ± 1.5 |
| Внешняя поверхность, t-plot, м ² /г | 114 ± 5 |
| Объем пор (ВЖ), см ³ /г | 0.29 |
| Средний диаметр пор (ВЖ), Å | 82.7 |
| Размер частиц на основе РФА, нм | 10 ± 2 |
| Оценка размера частиц по методу БЭТ, нм | 10 |

дополнительных материалах. Микро- и мезопоры, которые обычно проявляются в области ниже 50 Å, в данных образцах практически отсутствуют и их вклад в общую поверхность очень мал. Площадь поверхности микропор (метод t-plot) составляет около 6 м²/г. С другой стороны, значительный вклад в пористую структуру можно наблюдать выше 50 Å, что указывает на макропористость материала. Соответственно, полученная наночастица обладает большим потенциалом для размещения крупных молекул, таких как асфальтены. Кроме того, для сопоставления с размером частиц, полученным при РФА, на основе измерений площади поверхности рассчитали средний диаметр частиц d (предполагая сферическую форму) по уравнению (2), описанному ранее. Рассчитанное значение d хорошо согласуется с результатами РФА, указывая на то, что материал действительно может состоять из наночастиц сферического типа. На рис. 1 показана дифрактограмма наночастиц γ -Fe₂O₃. Соотнесение рефлексов образца подтверждает, что материал является маггемитом, о чем сообщается в протоко-

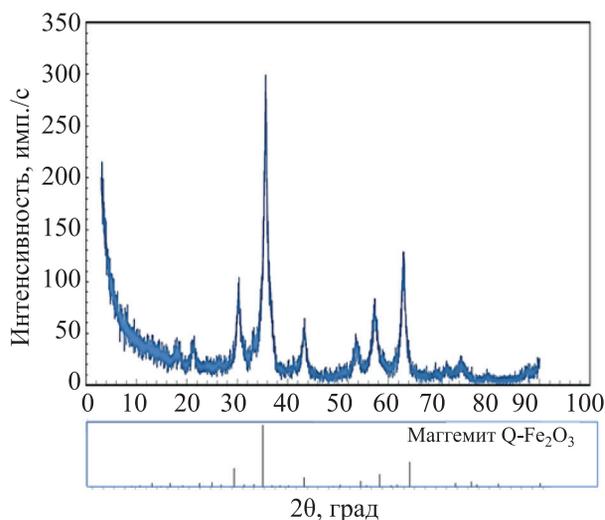


Рис. 1. Изображение рентгеновской дифракции синтезированных наночастиц γ -Fe₂O₃ (синяя линия). Вертикальные линии (черный цвет, нижний рисунок) получены из базы данных эталонного маггемита-Q-Fe₂O₃ (01-076-4113 ICDD 2005).

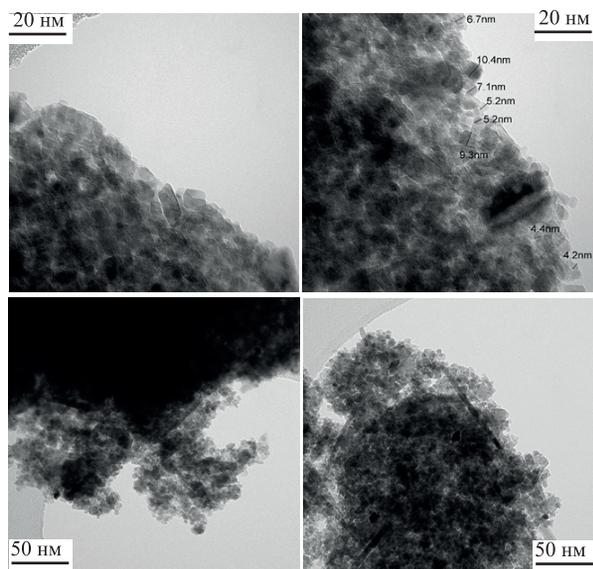


Рис. 2. Изображения наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные с помощью ПЭМ ВР (линейная метка на изображениях соответствует 20 и 50 нм).

ле приготовления. Структуру образца определили при сравнении сигналов РФА с образцом из базы данных порошковой дифракции 01-076-4113 ICDD 2005 (International Center for Diffraction Data), встроенной в программу JADE V.7.5.1. Большая ширина пиков на рис. 1 указывает на малый размер кристаллов используемого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличие тетрагональной вакансионно-упорядоченной суперструктуры в этих наночастицах четко обозначается появлением слабых рентгеновских сигналов при 2θ $\text{CuK}\alpha$ 15° , 24° и 26° .

Для лучшего представления структуры и размера частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, использованных в данном исследовании, на рис. 2 представлены изображения ПЭМ ВР, подтверждающие наличие нанометровых структур. Большинство наночастиц имеют сферическую форму с диаметром от 4 до 11 нм, в то время небольшая часть образует кластеры. Большие агрегаты частиц позволяют изучать структуру и измерять индивидуальные размеры, тогда как единичные наночастицы выбрасываются электронным пучком при попытке их анализа.

Адсорбция асфальтенов на поверхности наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кинетика адсорбции. На рис. 3 показано изменение количества адсорбированных асфальтенов как функция времени эксперимента. Во всех случаях наблюдалась высокая скорость адсорбции, поскольку количество адсорбата быстро увеличилось в течение первых 15 мин и осталось неизменным после 60 мин контакта, при этом стационарное состояние было достигнуто практически за 15 мин. Такая высокая скорость адсорбции асфальтенов, безусловно, связана с высокой степе-

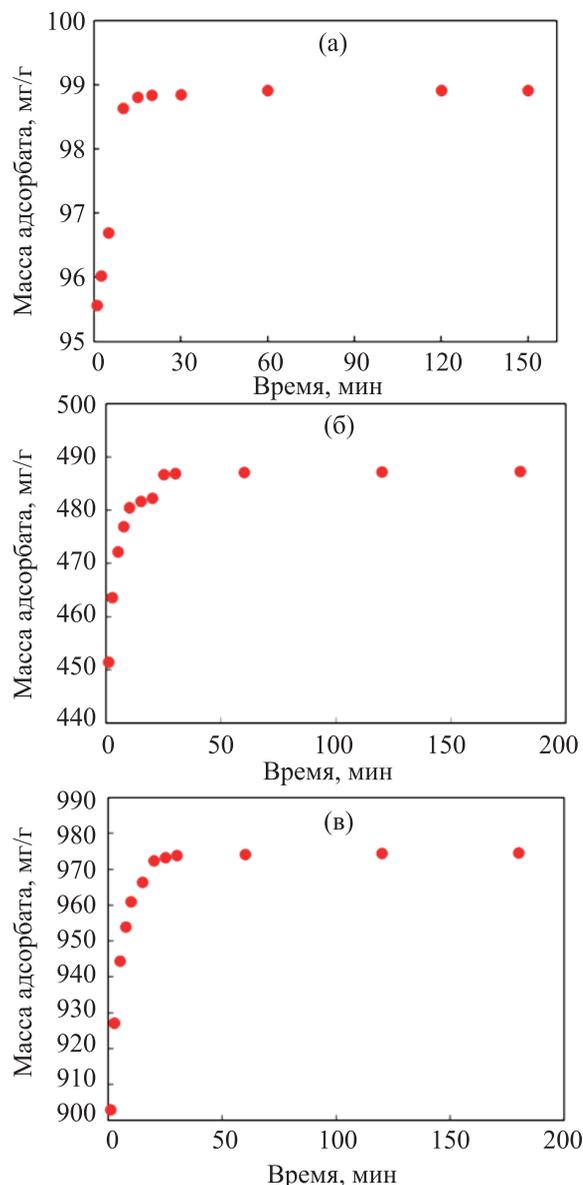


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции асфальтенов наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 25°C и концентрациях: (а) 100; (б) 500; (в) 1000 ppm.

ню дисперсности наночастиц, а также с большой доступностью внешней поверхности, поскольку используемый $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является непористым адсорбентом [14, 15]. Именно из-за отсутствия внутренней диффузии, которая обычно ограничивает скорость адсорбции, поглощение молекул занимает короткое время. Полученные равновесные результаты согласуются с данными по адсорбции асфальтенов на наночастицах оксида железа, опубликованными группой Nassar N.N. [14]. Наночастицы отличаются от других традиционных пористых адсорбентов, в которых очень медленная адсорбция асфальтенов обусловлена диффузией в порах, что,

в свою очередь, требует большего времени контакта для достижения равновесия [29, 30]. Следует отметить, что адсорбция асфальтенов на поверхности наночастиц зависит от типа и силы взаимодействий между асфальтенами и твердой поверхностью [9]. Сообщалось, что существует ряд сил, действующих между частицами, ответственных за взаимодействие между наночастицами и функциональными группами асфальтенов, таких как карбоксильная и сульфитная группы, или структурными фрагментами (пиррол, пиридин и тиофен) [31, 32]. Взаимодействие наночастиц с асфальтенами обуславливается действием сил Ван-дер-Ваальса и электростатического взаимодействия, образованием донорно-акцепторных и водородных связей, а также стерическим взаимодействием [32]. Примером специфического взаимодействия адсорбата с адсорбентом являются кислотно-основные реакции. В случае амфотерных оксидов, к которым относится оксид железа, наблюдается более высокая адсорбционная способность по сравнению с кислотными оксидами, сопоставимая с адсорбционной способностью основных оксидов. Аналогичные наблюдения сделаны также в отношении адсорбции асфальтенов на различных минералах и глинах [33–36]. К примеру, Mohammadi M. и др. [37] использовали различные типы наночастиц оксидов, такие как SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , для повышения стабильности наноагрегатов асфальтенов путем образования водородных связей в кислой среде. Авторы подтвердили, что наночастицы TiO_2 в кислом растворе могут действовать как диспергатор, повышая стабильность асфальтенов и приводя к повышению точки начала осаждения. Аналогично, Hosseinpour N. и др. [3] исследовали адсорбцию асфальтенов на наночастицах соединений металлов с различными кислотно-основными свойствами, а именно NiO , Fe_2O_3 , WO_3 , MgO , CaCO_3 и ZrO_2 , и обнаружили, что форма изотермы адсорбции соответствует изотерме Ленгмюра с адсорбционной емкостью 1.23–3.67 мг/м². В другом исследовании Franco S.A. и др. [38] сообщили о значительном усилении адсорбции *n*-C₇ асфальтенов при введении оксидов палладия и никеля в наночастицы пирогенного диоксида кремния.

Изотерма адсорбции. На рис. 4 показано количество *n*-C₇ асфальтенов, адсорбированных на наночастицах, в зависимости от их равновесной концентрации (C_e) при 25°C. Из графика видно, что адсорбция асфальтенов возрастает при низкой концентрации и стабилизируется при более высокой, что говорит о том, что наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляют высокое сродство к изучаемым асфальтенам. Профиль изотермы адсорбции (рис. 4) аналогичен предыдущему исследованию наночастиц оксида железа в качестве адсорбента асфальтенов [14]. Nazila и Behruz также подтвердили, что мак-

Таблица 2. Параметры модели равновесия «твердое тело–жидкость» в отношении адсорбции асфальтенов наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 25°C

| Параметры модели равновесия «твердое тело–жидкость» | | | | |
|---|-----------|---------------------------|-------|----------|
| H , мг/г | K , г/г | q_m , мг/м ² | R^2 | χ^2 |
| 1.35 | 7.39E-03 | 163.78 | 0.99 | 0.17 |

симальная адсорбционная способность маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) больше, чем у гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19].

Различие в адсорбционной способности маггемита и гематита объясняется меньшим размером частиц и большей площадью поверхности [19]. Другим важным фактором, способствующим повышению адсорбционной способности, может быть кислотность поверхности маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [39]. Для лучшего понимания процесса адсорбции, экспериментальные данные изотермы применили к модели равновесия «твердое тело–жидкость» [40]. Данная модель основана на теории химической адсорбции газа на твердом теле при различных концентрациях и, таким образом, улучшает понимание взаимодействий асфальтенов с твердой поверхностью в равновесных условиях, а также обеспечивает представление об агрегации асфальтенов [41], выраженное следующим уравнением:

$$c = \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{q_m A}\right), \quad (4)$$

где

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K}, \quad \xi = \left(\frac{q_m q}{q_m - q}\right) A,$$

q и q_m (мг/м²) – масса асфальтенов, адсорбированных на поверхности наночастиц, и адсорбционная

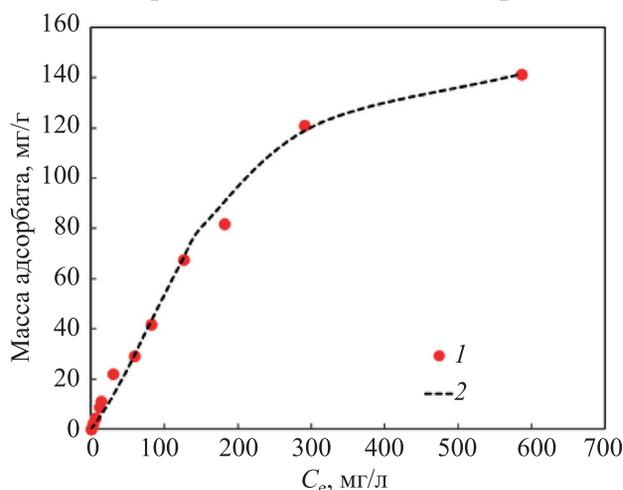


Рис. 4. Изотерма адсорбции асфальтенов наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Содержание наночастиц – 10 г/л; время контакта – 24 ч; температура – 25°C. 1 – экспериментальные данные, 2 – математическая модель равновесия «твердое тело–жидкость» [уравнение (4)].

емкость частиц соответственно, A ($\text{м}^2/\text{г}$) – удельная поверхность наночастиц, вычисленная по методу БЭТ и c ($\text{мг}/\text{л}$) – равновесная концентрация асфальтенов. Параметры модели «твердое тело–жидкость» K ($\text{г}/\text{г}$) и H ($\text{мг}/\text{г}$) – это константа адсорбции, связанная со степенью ассоциации асфальтенов на поверхности наночастиц, и константа закона Генри, связанная с содержанием асфальтенов в жидкости [32]. Чем меньше значение H , тем выше сродство к адсорбату. Степень агрегации асфальтенов на адсорбционных центрах, влияющая на насыщение поверхности, тем выше, чем больше величина K [35]. Параметры модели «твердое тело–жидкость», коэффициент корреляции и критерий хи-квадрат (χ^2), используемые при аппроксимации экспериментальных данных, приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены с использованием программы Data Fit (версия 8.2.79, Oakdale Engineering, Oakdale, PA, USA). Как показано на рис. 4, экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретической моделью равновесия «твердое тело–жидкость» (коэффициент корреляции R^2 близок к 1.0, а критерий χ^2 принимает низкое значение), что демонстрирует высокую склонность молекул асфальтенов к димеризации и агрегации. Следовательно, можно утверждать, что асфальтены адсорбируются на наночастицах в виде полимолекулярного слоя. Другими словами, после образования монослоя, вследствие высокой склонности асфальтенов к агрегации, происходит дальнейшая адсорбция к первому слою – протекает полимолекулярная адсорбция. Использование наночастиц оксида железа для адсорбции асфальтенов изучалось многими исследовательскими группами. Например, Nassar N.N. с соавт. [14] использовали наночастицы оксида железа с удельной поверхностью $43 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц около 25 нм для адсорбции $n\text{-C}_7$ -асфальтенов, выделенных из остатка вакуумной перегонки нефти месторождения Атабаска. С использованием изотермы Ленгмюра было установлено, что максимальная адсорбционная емкость составляет $1.7 \text{ мг}/\text{м}^2$. Авторы установили преобладание специфических взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом при адсорбции [15]. В другом исследовании с использованием модели равновесия «твердое тело–жидкость» была определена максимальная адсорбционная емкость маггемита и гематита для асфальтенов иранской нефти, составляющая 108.1 и $45.8 \text{ мг}/\text{г}$ соответственно [19]. Аналогично, при использовании асфальтенов иранской нефти максимальная адсорбционная способность Fe_2O_3 с размером частиц 44 нм составила $3.52 \text{ мг}/\text{м}^2$, причем форма изотермы адсорбции также соответствовала форме изотермы Ленгмюра. Наночастицы оксида железа, полученные в настоящей работе, характеризуются большей удельной площадью поверхности и сродством к асфальтену по сравнению с приведенными выше адсорбентами. Авторам удалось достиг-

нуть поставленной цели, а именно синтезировать и модифицировать оксид железа для поглощения твердых асфальтенов.

Таким образом, для получения наноадсорбента $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, применяемого для извлечения асфальтенов из раствора толуола, в работе использован простой путь синтеза. Наноматериал был тщательно исследован для определения его структуры. Наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявили себя эффективными наноадсорбентами, обладающими сильным сродством к асфальтенам при высокой скорости установления равновесия (15 мин). Экспериментальная изотерма адсорбции соответствовала модели равновесия «твердое тело–жидкость». В настоящем исследовании предлагается использовать данные наноматериалы в качестве потенциальных адсорбентов асфальтенов для предотвращения их осаждения в трубопроводах или вспомогательном оборудовании при транспортировке алжирской нефти месторождения Хасси-Массауд.

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы хотели бы отметить финансирование со стороны Министерства высшего образования и научных исследований Алжира и группы доктора Нассара с Кафедры нанотехнологических исследований химического и нефтяного машиностроения Университета Калгари, Альберта, Канада. Мы благодарим доктора Ходжа Мохамеда из Научно-исследовательского центра Sonatrach за помощь в экстракции асфальтенов. Авторы хотели бы поблагодарить доктора Амджада Эль-Канни за помощь в подготовке и изучении наночастиц.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Abbas Hadj Abbas, ORCID – 0000-0001-7169-2030

Abdallah D. Manasrah, ORCID – 0000-0002-2534-1739

Abidi saad Aissa, ORCID – 0000-0001-8189-9473

Khaled O. Sebakhy, ORCID – 0000-0001-6620-0951

Youcef Bouhadda, ORCID – 0000-0003-0376-7453

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S002824212101007X для авторизованных пользователей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nassar N.N.* Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies. // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 4116–4122.
2. *Abbas H., Hacini M., Khodja M., Benaamara C.* A Fourier-transform infrared (FTIR) study for algerian asphaltenes // *J. Fundamental Appl. Sci.* 2018. V. 10. P. 1–8.
3. *Hosseinpour N., Khodadadi A.A., Bahramian A., Mortazavi Y.* asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward *in situ* upgrading of reservoir oils by nanotechnology // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 14135–14146.
4. *Franco C.A., Nassar N.N., Ruiz, M.A., Pereira-Almao P., Cortés F.B.* Nanoparticles for inhibition of asphaltene damage: adsorption study and displacement test on porous media // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 2899–2907.
5. *Manasrah A.D., Hassan A., Nassar N.N.* Enhancement of petroleum coke thermal reactivity using oxy-cracking technique // *Can. J. Chem. Eng.* 2019. V. 97. P. 2794–2803.
6. *Boukherissa M.* Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut: choix de dispersants et le mécanisme d'action: Université Paul Verlaine-Metz; 2008.
7. *Haskett C.E., Tartera M.* A practical solution to the problem of asphaltene deposits-hassi messaoud field, Algeria // *J. Petrol. Tech.* 1965. V. 17. P. 387–391.
8. *Hashemi S.I., Fazelabdolabadi B., Moradi S., Rashidi A.M., Shahrabadi A., Bagherzadeh H.* On the application of nio nanoparticles to mitigate *in situ* asphaltene deposition in carbonate porous matrix // *Applied Nanoscience*. 2016. V. 6. P. 71–81.
9. *Mustafin R., Manasrah A.D., Vitale G., Askari R., Nassar N.N.* Enhanced thermal conductivity and reduced viscosity of aegirine-based VR/VGO nanofluids for enhanced thermal oil recovery application // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 185. N 106569. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106569>
10. *Adams J.J.* Asphaltene Adsorption, a literature review. // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831–2856.
11. *Cosulich A., Roszbach P., Hernández-Calderon I.* XPS Analysis of Petroleum Well Tubing Adherence // *Surf. Interface Anal.* 2003. V. 35. P. 239–245.
12. *Carbognani L., Orea M., Fonseca M.* Complex nature of separated solid phases from crude oils // *Energy Fuels*. 1999. V. 13. P. 351–358.
13. *Manasrah A.D., Al-Mubaiyedh U.A., Laui T., Ben-Mansour R., Al-Marri M.J., Almanassra I.W., Abdala A., Atieh M.A.* Heat transfer enhancement of nanofluids using iron nanoparticles decorated carbon nanotubes // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 107. P. 1008–1018.
14. *Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez-Linares F., Pereira-Almao P.* Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltene // *Fuel*. 2012. V. 95. P. 257–262.
15. *Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.* Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1017–1023.
16. *Abdullah M.M., Al-Lohedan H.A., Atta A.M.* Novel magnetic iron oxide nanoparticles coated with sulfonated asphaltene as crude oil spill collectors // *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 59242–59249.
17. *Nassar N.N., Hassan A., Luna G., Pereira-Almao P.* Kinetics of the catalytic thermo-oxidation of asphaltene at isothermal conditions on different metal oxide nanoparticle surfaces // *Catal. Today*, 2013. V. 207. P. 127–132.
18. *Kazemzadeh Y., Malayeri M., Riazi M., Parsaei R.* Impact of Fe₃O₄ Nanoparticles on asphaltene precipitation during CO₂ injection // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015. V. 22. P. 227–234.
19. *Shayan N. N., Mirzayi B.* Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1397–1406.
20. *Franco C.A., Lozano M.M., Acevedo S., Nassar N.N., Cortés F.B.* Effects of resin I on asphaltene adsorption onto nanoparticles: a novel method for obtaining asphaltene/resin isotherms // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 264–272.
21. US Energy information administration, Country Analysis Brief: Algeria. 2019.
22. BP Statistical Review of World Energy 2019: An Unsustainable Path. 2019.
23. American Society for testing and materials (ASTM), ASTM D6560, standard test method for determination of asphaltene (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. Annual Book of Standards, 2012.
24. *Fergoug T., Bouhadda Y.* Determination of hassi messaoud asphaltene aromatic structure from ¹H & ¹³C NMR analysis // *Fuel*. 2014. V. 115. P. 521–526.
25. *Schwertmann U., Cornell R.M.* Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. John Wiley & Sons, 2008.
26. *Bowles J.* Iron oxides in the laboratory // *Mineralogical Magazine*. 1992. V. 56. P. 281–282.
27. *El-Qanni A., Nassar N.N., Vitale G.* Experimental and computational modeling studies on silica-embedded NiO/MgO nanoparticles for adsorptive removal of organic pollutants from wastewater // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 14021–14038.
28. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051–1069.
29. *Toulhoat H., Prayer C., Rouquet G.* Characterization by atomic force microscopy of adsorbed asphaltene // *Colloids Surf. A*. 1994. V. 91. P. 267–283.
30. *Acevedo S., Ranaudo M.A., García C., Castillo J., Fernández A.* Adsorption of asphaltene at the toluene-silica interface: a kinetic study // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 257–261.
31. *Castro M., de la Cruz J.L.M., Buenrostro-Gonzalez E., López-Ramírez S., Gil-Villegas A.* Predicting adsorption

- isotherms of asphaltenes in porous materials // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. V. 286. P. 113–119.
32. *Strausz O.P., Peng P., Murgich J.* About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units // *Energy Fuels* 2002. V. 16. P. 809–822.
 33. *Angle C.W., Long Y., Hamza H., Lue L.* Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 492–506.
 34. *Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1216–1231.
 35. *Alkafeef S.F., Algharaib M.K., Alajmi A.F.* Hydrodynamic thickness of petroleum oil adsorbed layers in the pores of reservoir rocks // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 298. P. 13–19.
 36. *Dean K.R., L.McAtee J.* Asphaltene adsorption on clay // *Applied Clay Science*. 1986. V. 1. P. 313–319.
 37. *Mohammadi M., Akbari M., Fakhroueian Z., Bahramian A., Azin R., Arya S.* Inhibition of asphaltene precipitation by TiO₂, SiO₂, and ZrO₂ nanofluids // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 3150–3156.
 38. *Franco C.A., Cortés F.B., Nassar N.N.* Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 425. P. 168–177.
 39. *Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.* Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 360. P. 233–238.
 40. *Nassar N.N., Montoya T., Franco C.A., Cortés F.B., Pereira-Almao P.* A new model for describing the adsorption of asphaltenes on porous media at a high pressure and temperature under flow conditions // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 4210–4221.
 41. *Franco C.A., Nassar N.N., Montoya T., Ruiz M.A., Cortés F.B.* Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1610–1621.

НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ В СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ГИДРИРОВАНИИ АРЕНОВ

© 2021 г. С. Е. Любимов^{1,*}, А. А. Звинчук¹, А. А. Корлюков¹,
В. А. Даванков¹, О. П. Паренаго²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия

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

*E-mail: lssp452@mail.ru

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.

После доработки 24 июля 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Разработан новый метод введения наночастиц палладия в пористую сверхсшитую полистирольную матрицу. Композит, полученный восстановлением водородом $[Pd(\pi\text{-аллил})Cl]_2$ в сверхкритическом CO_2 ($СК\text{-}CO_2$), проявляет высокую каталитическую активность в гидрировании бензола и может быть последовательно использован в двенадцати циклах без снижения конверсии. Катализатор позволяет также проводить количественное гидрирование толуола, тетралина и фенола. Приводится сравнение полученной каталитической системы с палладиевым композитом, синтезированным традиционным образом на основе сверхсшитого полистирола.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, наночастицы палладия, гидрирование, арены

DOI: 10.31857/S0028242121010081

Циклогексан и его производные являются важными химическими продуктами, широко используемыми в органическом синтезе (растворители), нефтехимии и фармацевтическом производстве [1–3]. Производные циклогексана могут быть получены либо его модификацией, либо гидрированием соответствующих замещенных ароматических соединений. Из-за невысокой реакционной способности циклогексана способы его модификации малоэффективны и применяются сравнительно редко. Таким образом, каталитическое гидрирование ароматических производных является основным подходом при получении замещенных производных циклогексана. Помимо этого, значительный интерес представляет гидрирование фенола для получения циклогексанона – основного сырья для синтеза адипиновой кислоты и капролактама [4].

В качестве катализаторов гидрирования бензола до циклогексана используется целый ряд различных металлокомплексных систем, однако гомогенно-каталитические процессы, несмотря на свою, как правило, высокую активность, имеют и существенные недостатки, основные из которых – сложность отделения катализатора от продуктов реакции и его однократное использование [5, 6]. Что касается известных гетерогенных катализаторов гидрирования бензола до циклогексана, то они

представлены системами на основе никеля, платины, палладия, родия, иридия и рутения [7].

Поскольку каталитическая активность гетерогенных катализаторов зависит от площади поверхности металла, доступной для реагирующих молекул, для ее повышения обычно используют катализаторы, нанесенные на пористую поверхность носителей неорганической или полимерной природы. Одна из перспективных полимерных подложек, характеризующихся очень высокой удельной поверхностью (обычно в диапазоне 800–1500 м²/г), – сверхсшитый полистирол (ССП) [8]. Так, например, наночастицы Pt, Pd и Ru, внедренные в матрицу СПП, применялись для селективного окисления лактозы, глюкозы и сорбозы [9–12]. Наночастицы Pt и Ru, нанесенные на промышленный микропористый СПП-сополимер MN-270, были успешно использованы в окислении растворенного в воде фенола [13–14]. Наночастицы Pd, иммобилизованные в стирол-дивинилбензолный полимер MN-270, были исследованы в гидрировании стеариновой кислоты до гептадекана [15]. Данный катализатор был также успешно испытан в газофазном гидрировании фенола [7]. СПП, содержащий наночастицы Pd, проявил высокую активность в реакции сочетания арилбромидов и хлоридов с фенилбороновой кислотой [17]. Сшитый

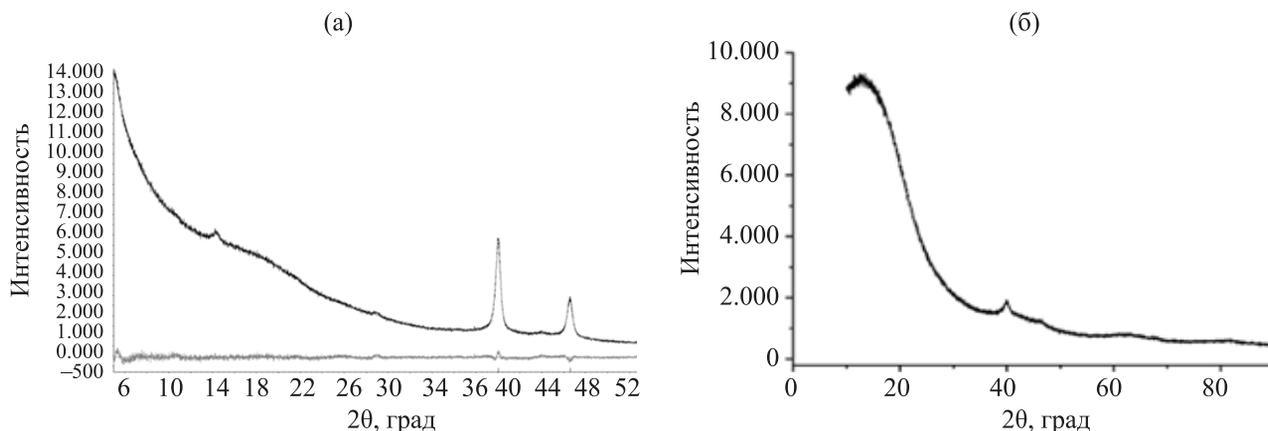


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма образцов композитов, полученных: а – в СК-СО₂, б – в водной среде.

сополимер MN-100, содержащий наночастицы Rh, показал высокую активность в гидроформилировании олефинов в СК-СО₂ в течение шести каталитических циклов без потери конверсии [18].

В настоящей работе сообщается о новом методе получения наночастиц Pd в матрице ССП, который заключается в разложении–восстановлении [Pd(π -аллил)Cl]₂ в СК-СО₂, содержащем водород, с последующим использованием полученного композита в гидрировании бензола, толуола, тетралина и фенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали бипористый (размер пор 71 и 1.6 нм) сверхсшитый стирол-дивинилбензолный полимер Macronet MN-200 с удельной поверхностью 1100 м²/г (Purolite, Великобритания), который перед использованием промывали MeOH и сушили при 110°C в течение 30 мин. Бис- π -аллилпалладий хлорид (Sigma-Aldrich) и хлорид палладия (ЗАО Аурат) дополнительно не очищали.

101 мг [Pd(π -аллил)Cl]₂ растворяли в CH₂Cl₂ (2.4 мл), добавляли к сверхсшитому полистиролу (0.7 г) и растворитель удаляли в вакууме. Восстановление нанесенного комплекса до металла проводили в автоклаве из нержавеющей стали в атмосфере водорода (55 атм), куда затем вводили СО₂ до общего давления 150 атм. Смесь нагревали в течение 3 ч (50°C), а затем медленно сбрасывали давление. Полученный композит серого цвета промывали ацетоном (5 мл) и сушили в вакууме.

Для сравнения готовили палладиевый катализатор традиционным способом, для чего 150 мг PdCl₂ при нагревании растворяли в 1 мл Н₂О и 0.1 мл концентрированной HCl и добавляли к 1.0 г сорбента Macronet MN-200. После набухания полимера в растворе в течение 20 мин к нему добавляли раствор 600 мг формиата натрия и 450 мг

NaOH в 2 мл Н₂О. Полученную смесь нагревали 10 мин при 80°C, готовый композит промывали водой (30 мл), MeOH (10 мл) и сушили в вакууме при нагревании (90°C).

Содержание палладия в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на рентгеновском спектрометре Innov-X α -2000. Морфологию образцов изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700. Порошковые рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра Bruker D8 Advanced с использованием излучения CuK α (λ = 1.5406 Å).

Гидрирование ароматических соединений проводили в автоклаве из нержавеющей стали при температуре 55–110°C и необходимом давлении водорода в течение 24 ч в среде субстрата – метилхлорида или в СК-СО₂. По окончании реакции жидкую реакционную смесь отделяли от твердого катализатора и анализировали методами ГЖХ (Кристалл 2000М) и ¹H ЯМР (Bruker 400). При повторном использовании катализатора его сушили в вакууме и промывали CH₂Cl₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА среднее содержание палладия в композитах, полученных восстановлением в СК-СО₂ (образец 1) или формиатом натрия в водной среде (см. ниже) (образец 2), составило 6.0 и 6.07 мас.%, соответственно. На рис. 1 приведены результаты порошковой рентгенограммы обоих образцов композитов, где в образце 1 (рис. 1а) отчетливо видны дифракционные пики 2 θ при 39.98 и 46.56°, а в образце 2 (рис. 1б) – только при 39.98°, которые соответствуют гранецентрированной кубической кристаллической структуре наночастиц Pd. Расчет размера кристаллитов по интегральной ширине отражений с использованием формализма Lvol IB показывает, что средний размер наноча-

стиц Pd составляет 14.0 и 8.3 нм для образцов 1 и 2, соответственно.

Размер и морфология наночастиц Pd(0) в полимере были также исследованы с помощью ПЭМ-анализа измельченного композитного материала (рис. 2).

Было найдено, что в образце 1 наряду с крупными кластерами палладия также были сформированы наночастицы размером 5–8 нм. В образце 2 находятся частицы палладия практически такого же размера (~10 нм), но при этом наблюдается их более разреженное распределение в матрице ССП. Гистограммы распределения частиц в образцах, полученных в СК-СО₂ и воде представлены на рис. 3.

Палладиевые композиты были использованы в качестве катализаторов гидрирования модельных ароматических углеводородов (табл. 1).

Как следует из полученных данных, при 55°C конверсия бензола составила 55%, использование более высокой температуры реакции (110°C) приводило к полной конверсии субстрата. В случае палладиевого катализатора, полученного в водной среде, конверсия бензола составляла только 64% при тех же условиях (110°C).

Для проверки возможности повторного использования катализатора была проведена серия из двенадцати последовательных циклов гидрирования. Во всех экспериментах при тех же условиях была получена полная конверсия бензола, его следы не обнаруживались в реакционной смеси после завершения последнего цикла. Следует также отметить, что в ходе последовательных опытов, по данным РФА, не происходит «вымывания» частиц палладия из матрицы носителя. Помимо бензола было проведено также гидрирование толуола и тетралина на катализаторе, восстановленном в среде СК-СО₂. При этом оба субстрата были прогидрированы количественно до метилциклогексана и декалина, соответственно (табл. 1).

Катализатор также был использован для гидрирования фенола в среде СН₂Сl₂, без растворителей и в СК-СО₂ (табл. 2).

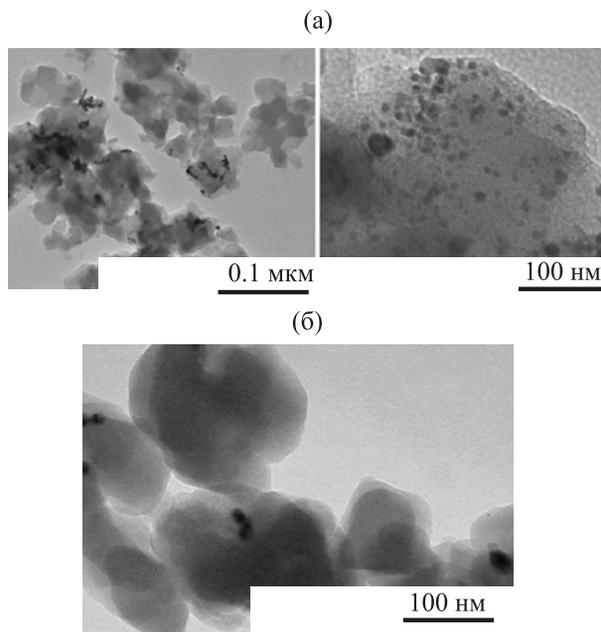


Рис 2. ПЭМ-изображения образцов композитов: а – образец 1, полученный в СК-СО₂, б – образец 2, полученный в водной среде.

В случае СН₂Сl₂ наблюдается практически полная конверсия фенола с соотношением циклогексанол/циклогексанон = 19/81 (табл. 2, опыт 1), причем селективность не изменяется при повышенном давлении водорода (табл. 2, опыт 2). В отсутствие растворителя также достигается практически полная конверсия субстрата, но селективность снижается (опыт 3). При использовании в качестве реакционной среды СК-СО₂ основным продуктом становится циклогексанол (опыт 4), выход которого несколько уменьшается с повышением температуры (опыт 5).

Таким образом, в работе предложен новый метод формирования наночастиц палладия путем восстановления [Pd(π-аллил)Cl]₂ водородом в СК-СО₂ в матрице сверхсшитого полистирола. Полу-

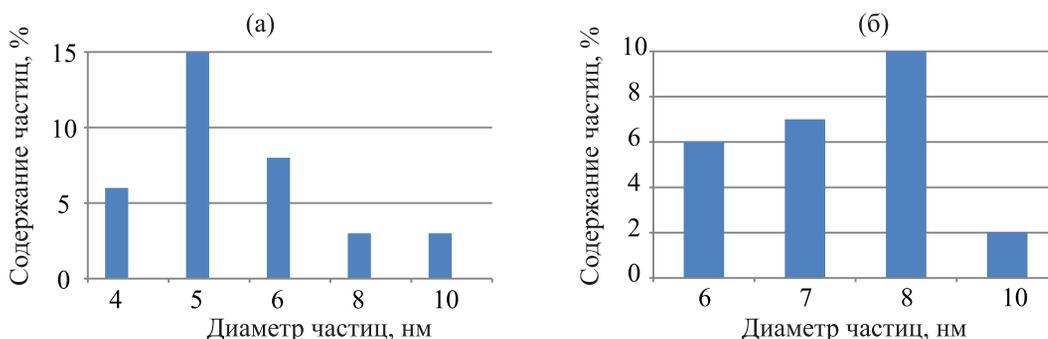


Рис. 3. Гистограммы распределения наночастиц Pd: а – образец 1, полученный в СК-СО₂; б – образец 2, полученный в водной среде (б).

Таблица 1. Результаты гидрирования ароматических соединений на Pd-композитах. [Pd] = 0.5 мол. %, $P(H_2) = 55$ атм, время 24 ч, композит 50 мг, арен 0.45 г

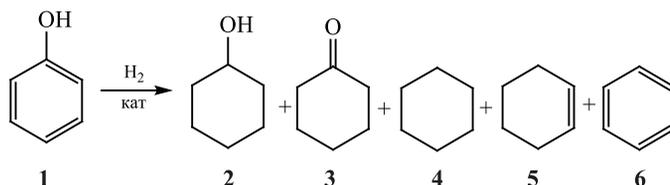
| Образец Pd-композита ^a | Субстрат | T, °C | Конверсия, % | Продукт реакции |
|-----------------------------------|----------|-------|--------------|------------------|
| 1 | Бензол | 55 | 55 | Циклогексан |
| 1 | Бензол | 110 | 100 | Циклогексан |
| 2 | Бензол | 110 | 64 | Циклогексан |
| 1 | Толуол | 110 | 100 | Метилциклогексан |
| 1 | Тетралин | 110 | 100 | Декалин |

^a **1** получен в СК-СО₂, **2** – в водной среде.

Таблица 2. Результаты гидрирования фенола на Pd-композите (образец **1**). [Pd] = 2.0 мол. %, $P(H_2) = 55$ атм, время 24 ч, композит 33 мг, фенол 93 мг

| № опыта | Среда | Общее давление, атм | T, °C | Конверсия, % | Отношение выхода продуктов 2:3 ^a |
|---------|---------------------------------|---------------------|-------|--------------|--|
| 1 | CH ₂ Cl ₂ | 55 | 55 | 99.7 | 19:81 |
| 2 | CH ₂ Cl ₂ | 150 | 55 | 100 | 18:82 |
| 3 | – | 55 | 55 | 99.5 | 36:64 |
| 4 | СК-СО ₂ | 150 | 55 | 98 | 62:38 |
| 5 | СК-СО ₂ | 150 | 70 | 100 | 55:45 |

^a Продукты **4–6** найдены в следовых количествах во всех опытах. На схеме представлены основные продукты реакции гидрирования фенола [19–22]:



(**1**) фенол, (**2**) циклогексанол, (**3**) циклогексанон, (**4**) циклогексан, (**5**) циклогексен, (**6**) бензол.

ченный композит показал высокую активность в гидрировании бензола, которая не снижалась при 12-ти кратном использовании одного образца катализатора. Кроме этого, продемонстрирована эффективность катализатора в гидрировании толуола до метилциклогексана и тетралина до декалина, а также в гидрировании фенола в циклогексанол и циклогексанон в среде CH₂Cl₂, СК-СО₂ и массе субстрата.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-06032. Авторы благодарят отдел структурных исследований Института органической химии им. Зелинского (г. Москва) за проведение анализа методом электронной микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Любимов Сергей Евгеньевич, д.х.н., г.н.с., ORCID – 0000-0002-7076-7325

Звинчук Анастасия Александровна, ORCID – 0000-0001-8257-729X

Корлюков Александр Александрович, д.х.н., в.н.с., ORCID – 0000-0002-5600-9886

Даванков Вадим Александрович, д.х.н., г.н.с., ORCID – 0000-0002-1018-1840

Паренаго Олег Павлович, д.х.н., г.н.с., ORCID – 0000-0002-4869-4035

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stanislaus A.B., Cooper H. Aromatic hydrogenation catalysis: A review // *Catal. Rev.* 1994, V. 36. P. 75–81. <https://doi.org/10.1080/01614949408013921>
2. Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K., Iwasaki Y., Shigetsura M., Monguchi Y., Sajiki H. Efficient and practical arene hydrogenation by heterogeneous catalysts under mild conditions // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 6953–6963. <https://doi.org/10.1002/chem.200900361>
3. Domanska U., Morawski P., Piekarska M. Solubility of perfumery and fragrance raw materials based on

- cyclohexane in 1-octanol under ambient and high pressures up to 900 MPa // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. P. 710–717. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.10.004>
- Nelson N., Manzano J., Sadow A., Overbury S., Slowing I. Selective hydrogenation of phenol catalyzed by palladium on high-surface-area ceria at room temperature and ambient pressure // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 2051–2061. <https://doi.org/10.1021/cs502000j>
 - Rakowski M.C., Hirsekorn F.J., Stuhl L.S., Muetterties E.L. Catalytic homogeneous hydrogenation of arenes. 4. Characterization of the basic reaction and the catalysts // *Inorg. Chem.* 1976. V. 15. № 10. P. 2379–2382. <https://doi.org/10.1021/ic50164a013>
 - Bayram E., Linehan J.C., Fulton J.L., Roberts J.A.S., Szymczak N.K., Smurthwaite T.D., Ozkar S., Balasubramanian M., Finke R.G. Is it homogeneous or heterogeneous catalysis derived from $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$? In operando XAFS, kinetic, and crucial kinetic poisoning Evidence for subnanometer Rh_4 cluster-based benzene hydrogenation catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 18889–188902. <https://doi.org/10.1021/ja2073438>
 - Zhu L., Sun H., Fu H., Zheng J., Zhang N., Li Y., Chen B.H. Effect of ruthenium nickel bimetallic composition on the catalytic performance for benzene hydrogenation to cyclohexane // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 49. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.016>
 - Tan L., Tan B. Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3322–3356. <https://doi.org/10.1039/c6cs00851h>
 - Sidorov S.N., Volkov I.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Valetsky P.M., Bronstein R., Karlinsey L.M., Zwanziger J.W., Matveeva V.G., Sulman E.M., Lakina N.V., Wilder E.A., Spontak R.J. Platinum-containing hyper-cross-linked polystyrene as a modifier-free selective catalyst for l-sorbose oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 43. P. 10502–10510. <https://doi.org/10.1021/ja0107834>
 - Sulman E., Matveeva V., Bronstein L., Sidorov A., Lakina N., Sidorov S., Valetsky P. Platinum-containing polymeric Catalysts in direct l-sorbose oxidation // *Green. Chem.* 2003. V. 5. P. 2005–2008. <https://doi.org/10.1039/B210350H>
 - Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S., Marceau E., Kustov L., Tkachenko O., Bykov A., Matveeva V., Sulman M., Lakina N. Catalytic properties of Ru nanoparticles introduced in a matrix of hypercrosslinked polystyrene toward the low-temperature oxidation of d-glucose // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 278. P. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.08.029>
 - Sulman E.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M., Sulman M.G., Doluda V.D., Tokarev A.V., Murzina E.V., Murzin D.Yu. Novel nano catalysts on the base of hypercrosslinked polystyrene for carbohydrates oxidation // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2006. V. 162. P. 119–126. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80898-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80898-0)
 - Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M. Kinetics of phenol oxidation over hypercrosslinked polystyrene impregnated with Pt nanoparticles // *Chem. Eng. J.* 2007. V. 134. P. 256–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.069>
 - Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Bykov A.V., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M. Phenol catalytic wet air oxidation over Ru nanoparticles formed in hypercrosslinked polystyrene // *Top. Catal.* 2013. V. 56. P. 688–695. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0028-z>
 - Sapunov V.N., Stepacheva A.A., Sulman E.M., Warna J., Maki-Arvela P., Sulman M.G., Sidorov A.I., Stein B.D., Murzin D.Yu., Matveeva V.G. Stearic acid hydrodeoxygenation over Pd nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. V. 46. P. 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.013>
 - Sulman E.M., Ivanov A.A., Chernyavsky V.S., Sulman M.G., Bykova A.I., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Bronstein L.M., Stein B.D., Kharitonov A.S. Kinetics of phenol hydrogenation over Pd-containing hypercrosslinked polystyrene // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 176–177. P. 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.044>
 - Lyubimov S.E., Vasil'ev A.A., Korlyukov A.A., Ilyin M.M., Pisarev S.A., Matveev A.E., Chalykh V.V., Zlotin S.G., Davankov V.A. Palladium-containing hypercrosslinked polystyrene as an easy to prepare catalyst for suzuki reaction in water and organic solvents // *React. Funct. Polym.* 2009. V. 69. P. 755–758. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.06.004>
 - Lyubimov S.E., Rastorguev E.A., Lubentsova K.I., Korlyukov A.A., Davankov V.A. Rhodium-containing hypercross-linked polystyrene as a heterogeneous catalyst for the hydroformylation of olefins in supercritical carbon dioxide // *Tetrahedron Let.* 2013. V. 54. P. 1116–1119. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.12.063>
 - Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G., Sivasanker S. Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 96. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(90\)80012-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(90)80012-4)
 - Chen H.He.Y., Pfefferle L.D., Pu W., Wu Y., Qi S. Phenol catalytic hydrogenation over palladium nanoparticles supported on metal-organic frameworks in the aqueous phase // *Chem. Cat. Chem.* 2018. V. 10. P. 2558–2570. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800211>
 - Chatterjee M., Kawanami H., Sato A., Chatterjee T., Yokoyama T., Suzuki Hydrogenation of phenol in supercritical carbon dioxide catalyzed by palladium supported on Al-MCM-41: A facile route for one-pot cyclohexanone formation // *Adv. Synth. Catal.* 2009. V. 351. P. 1912–1924. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900144>
 - Rode C.V., Joshi U.D., Sato O., Shirai M. Catalytic ring hydrogenation of phenol under supercritical carbon dioxide // *Chem. Commun.* 2003. P. 1960–1961. <https://doi.org/10.1039/B304344D>

ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ КРЕЗОЛА НА ПОРИСТОМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕМ СОРБЕНТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА

СООБЩЕНИЕ I. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОРБЕНТА

© 2021 г. Г. Н. Бондаренко¹, А. С. Колбешин¹, Е. Ю. Либерман², А. В. Чистяков¹, В. И. Пасевин³, М. В. Цодиков^{1,*}

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

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

³ ООО «СОРБИС ГРУПП», Москва, 119361 Россия

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

Поступила в редакцию 22 июля 2020 г.

После доработки 13 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Представлены результаты по изучению пористой структуры и особенностей хемосорбции *m*-крезола на поверхности нового адсорбента, полученного из углеродсодержащих остатков углекислотного каталитического риформинга лигнина древесного происхождения. Основная стадия формирования пористой структуры – обработка углеродного железосодержащего остатка диоксидом углерода в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным микроволновым излучением. Железосодержащие кластеры были сформированы на поверхности исходного лигнина и использованы в качестве катализатора на первой стадии его переработки. Сорбент имеет развитую пористую структуру. Суммарный объем пор составляет 0.65 см³/г, при этом объем микропор – 0.18 см³/г, объем мезопор – 0.42 см³/г. Адсорбент характеризуется мономодальным распределением адсорбционных пор по эффективному размеру с диаметром 3.8 нм. Методом ИК-спектроскопии исследована *in situ* динамика адсорбции *m*-крезола. Показано, что в процессе адсорбции происходит химическое превращение крезола с образованием связей Ph–O–C между фенильным кольцом крезола и концевыми (углеродными или кислородными) атомами адсорбента.

Ключевые слова: лигнин, адсорбент, эффективный размер адсорбционных пор, микроволновое облучение, плазменно-каталитический режим, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0028242121010093

Материалы на основе углерода занимают особое место в различных отраслях современной экономики благодаря сочетанию таких свойств, как химическая стойкость в агрессивных средах, жаростойкость, высокая механическая прочность при повышенных температурах, электропроводность, повышенный/пониженный коэффициент трения, высокая пористость и развитая поверхность, биологическая совместимость с живой материей. Все это позволяет создавать на основе углеродных материалов уникальные детали сложнейшей конфигурации, область применения которых простирается от медицины и военной техники до решения экологических проблем, связанных с антропогенным загрязнением окружающей среды. Особую роль среди углеродных материалов играют пори-

стые адсорбенты, используемые в различных областях, в том числе, для удаления токсичных и вредных примесей [1].

Одно из таких направлений относится к созданию широкого спектра пористых материалов в ряду смешанных форм углерода, таких как активные угли, сибунит, углеродные волокна и ткани, углерод-углеродные композиции и т.п., представляющих практический интерес в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей [2]. В настоящее время крупнейшими потребителями углеродных адсорбентов (более 50% общего выпуска) являются пищевая промышленность и водоочистка. Значительный расход углеродных адсорбентов на очистку питьевой воды (обесцвечивание, дезодорирование, дехлорирование, детоксикация) и сточ-

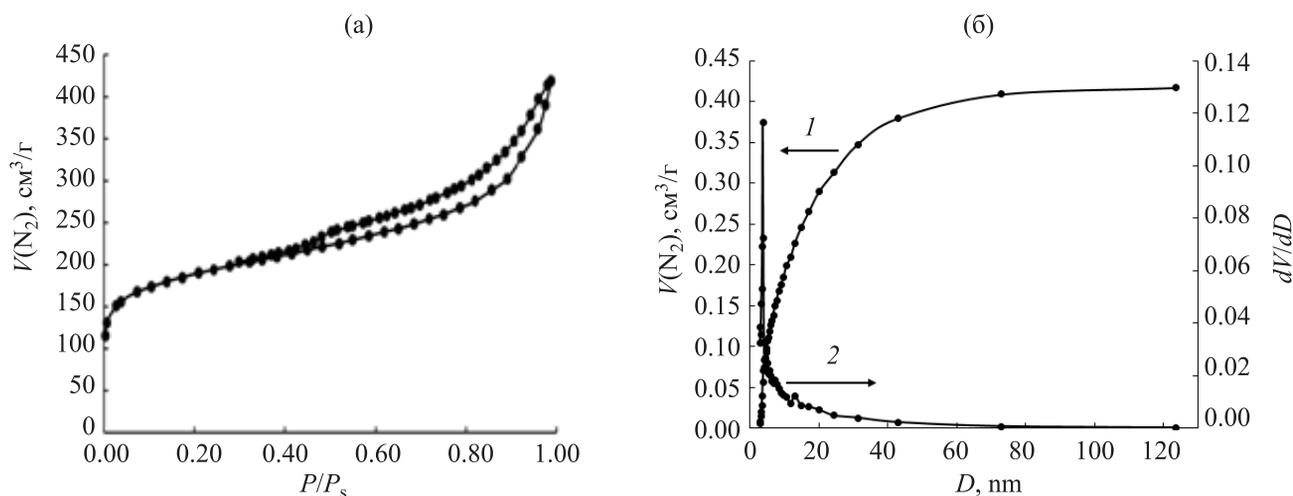


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 (а) и распределение объема пор по эффективным размерам (б) для образца, приготовленного из углеродного остатка лигнина.

ных вод для создания замкнутого водооборота на промышленных предприятиях связан с ограниченностью подземных источников чистой воды с одной стороны, и резким увеличением в последние годы загрязнения мирового водного бассейна за счет бытовых и промышленных жидких отходов, с другой. Причем при очистке сточных вод активные угли могут использоваться как на стадии предварительного удаления токсичных примесей, так и для окончательной их доочистки [1, 2].

Возможности применения лигнина в качестве сырьевого источника для получения сорбентов наиболее широко изучены на базе технических лигнинов, в частности, щелочных лигнинов (образуются при варке древесины в растворах щелочей), лигносульфонатов (при сульфитной варке древесины) и гидролизных лигнинов (при кислотном гидролизе древесины) [3–6].

Углеродные адсорбенты предназначены для многоцелевого назначения и производятся в крупных масштабах. Уровень и состояние углеадсорбционной технологии охраны воздушного бассейна от загрязнений в основном определяется наличием дешевых и высокоактивных адсорбентов, обладающих высокой механической прочностью. В качестве прекурсора для приготовления активированного угля методом парогазовой активации используют черный щелок целлюлозно-бумажного производства [7]. Оптимизированные условия получения качественного активированного угля на основе лигнина включают предварительную карбонизацию лигнинсодержащего щелока при температуре 450°C в течение 60 мин и последующую активацию паром при 725°C в течение 40 мин. Полученные активированные угли обладают адсорбционной емкостью по метиленовому синему 92.5 мг/г [8].

В настоящее время адсорбционный метод успешно развивается для оказания помощи в экстремальных ситуациях и относится к наиболее эффективным методам очищения организма от токсинов. Перспективным направлением является создание селективных моно- или полифункциональных энтеросорбентов, извлекающих компоненты химуса и стимулирующих транспорт конкретных метаболитов или токсинов. В этом направлении большое значение имеет сорбционная емкость и однородность структуры пор [9].

Ранее нами была показана возможность получения адсорбента из железосодержащего углеродного остатка углекислотного риформинга смешанного лигнина древесного происхождения при использовании микроволнового облучения (МВО) [10]. Железосодержащие кластеры были сформированы на поверхности исходного лигнина и использованы в качестве катализатора на первой стадии его переработки. В процессе углекислотного риформинга, стимулированного микроволновым облучением, конверсия органической массы лигнина в синтез-газ составляет 63–65% [11]. Адсорбент был получен из углеродного остатка этого процесса путем нескольких стадий, описанных в [10]. На первой стадии остаток был обработан разбавленной HCl с целью удаления слабосвязанного оставшегося в остатке железа. На второй стадии остаток был обработан CO_2 при микроволновом облучении при повышенной, индуцированной облучением температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. После второй стадии поверхность углеродного остатка возросла до $360 \text{ м}^2/\text{г}$. На последней стадии пористый остаток насыщали гидроксидом аммония и обрабатывали термическим ударом при 400°C в течение 20–30 мин. После термического удара удельная поверхность адсорбента возрастала до $578\text{--}620 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1. Величина удельной поверхности, объем микро- и мезопор, эффективный размер пор

| Образец | Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г | Суммарный объем адсорбционных пор, V_{Σ} , см ³ /г | Адсорбционный объем микропор, $V_{ми}$, t-метод, см ³ /г | Адсорбционный объем мезопор, $V_{ВН}$, см ³ /г | Эффективный размер пор, соответствующий максимуму на кривой распределения, D , нм |
|-------------------|--|--|--|--|---|
| Иходный адсорбент | 616 | 0.65 | 0.18 | 0.42 | 3.8 |

В настоящей статье представлены результаты по изучению пористой структуры и адсорбционной способности по отношению к *m*-крезолу адсорбента, полученного из остатка углекислотного риформинга лигнина [10]. Выбор в качестве адсорбата *m*-крезола обусловлен тем, что молекула крезоло является аналогом ароматических соединений, образующихся при превращении сырья нефтяного и растительного происхождения. При этом молекула *m*-крезола обладает двумя активными центрами адсорбции: бензольное кольцо по строению подобное строению слоистых графитированных адсорбентов, и кислородсодержащая группа, способная взаимодействовать с пористой структурой адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористый адсорбент готовили из остатка углекислотного риформинга смешанного лигнина древесного происхождения по методике, представленной в [10].

Суммарный адсорбционный объем определяли эксикаторным методом [12]. Навеску предварительно прогретого при 150°C и при вакууме (2 мм рт. ст.) адсорбента помещали в эксикатор совместно с открытым бюксом, наполненным *m*-крезолом, и выдерживали при температуре 20°C до насыще-

ния парами сорбата. Количество адсорбированного крезоло определяли весовым методом. Неизменным вес адсорбента достигался после 4-х часовой адсорбции паров *m*-крезола. Суммарный адсорбционный объем по крезолу составил 2.27 г на 1 г адсорбента.

Исследование текстурных характеристик образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 2000 (Quantachrome Instruments, США). Предварительную очистку поверхности образцов осуществляли путем вакуумирования при температуре 300°C в течение 2 ч. Расчет удельной поверхности проводили с помощью уравнения БЭТ в интервале относительных давлений $P/P_S = 0.05-0.3$ [13–15]. Суммарный объем пор V_{Σ} определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_S = 0.99$. Распределение объема пор по эффективным размерам определяли на основании кривой десорбции рассчитывали по уравнению Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) [16, 17]. Объем микропор определяли t-методом, используя при расчетах программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора.

Для изучения особенностей адсорбции методом ИК-спектроскопии *m*-крезол добавляли небольшими порциями с помощью шприца с последующим встряхиванием сорбента. Завершение процесса пропитки определяли по комкованию порошкового сорбента. В среднем на навеску сорбента ≈ 0.7 г наносилось 1.5 см³ *m*-крезола. После нанесения крезоло емкость закрывали крышкой и выдерживали 2 ч, периодически перемешивая сорбент, затем крышку открывали и оставляли сорбент сушиться под тягой на 20 ч. Исследуемый материал предварительно высушивали в вакуумном шкафу при 150°C в течение 2 ч.

Изучение особенностей (динамики) адсорбции крезоло на поверхности синтезированного материала (адсорбента) исследовали *in situ* методом ИК-спектроскопии на ИК-микроскопе HYPERION 2000. Для проведения исследований образцы смешивали с КВг и прессовали в таблетки. ИК-спектры образцов лигнина, порошков исходного адсорбента, а также адсорбента, пропитанного крезолом, получали в режиме пропускания для образцов в виде таблеток, прессованных с бромистым калием (IFS-

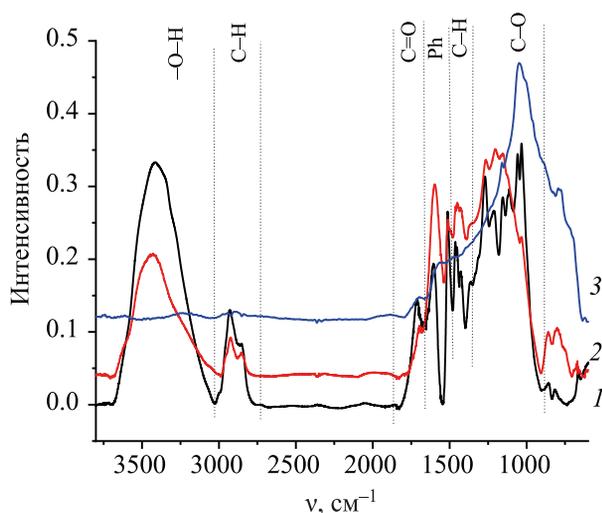


Рис. 2. ИК-спектры отражения лигнина (1), твердого остатка после риформинга лигнина (2), адсорбента (3).

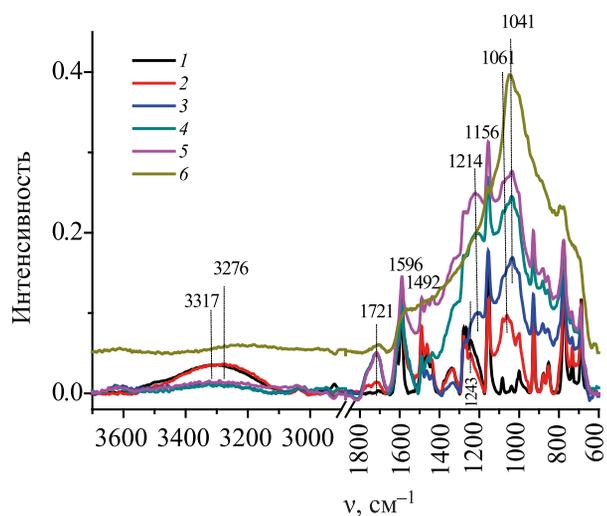


Рис. 3. ИК-спектры отражения: 1 – *m*-крезол; 2 – 2 мин контакта *m*-крезол + сорбент; 3 – 10 мин контакта; 4 – 30 мин контакта; 5 – 2 ч контакта; 6 – сорбент.

66v/sBruker, разрешение 2 cm^{-1} , скан. 30, диапазон $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, в режиме отражения с поверхности (ATR) (кристалл Ge, скан. 100, разрешение 2 cm^{-1} , диапазон $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$). ИК-спектры пропускания и отражения для исследуемых образцов полностью идентичны, однако, в спектрах пропускания из-за гигроскопичности КВг наблюдаются полосы колебаний ОН-группы воды. Эксперименты по изучению динамики хемосорбции крезолола в ячейке ИК-спектрометра повторяли дважды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены изотермы адсорбции–десорбции азота образца исходного адсорбента, приготовленного из углеродного остатка лигнина. Материал обладает высокой удельной поверхностью, величина которой, рассчитанная по методу БЭТ, составляет $619 \text{ m}^2/\text{г}$.

Представленная изотерма адсорбции имеет капиллярно-конденсационный гистерезис, характерный для мезопористых структур. Форма петли гистерезиса близка, согласно классификации Де Бура, к “В”-типу, характерному для переходной области на границе раздела микро- и мезо- пористой структуры и обладающей порами щелевидной структуры [12, 14]. Исследованный материал имеет развитую пористую структуру, основные параметры которой приведены в табл. 1. Суммарный объем пор составляет $0.65 \text{ cm}^3/\text{г}$, при этом объем микропор – $0.18 \text{ cm}^3/\text{г}$, объем мезопор, рассчитанный по методу ВНЖ, – $0.42 \text{ cm}^3/\text{г}$. На рис. 1б представлена зависимость распределения объема пор по эффективным размерам на основании результатов десорбции. Анализ кривой показал, что для исследованного образца характерно мономодальное распределение

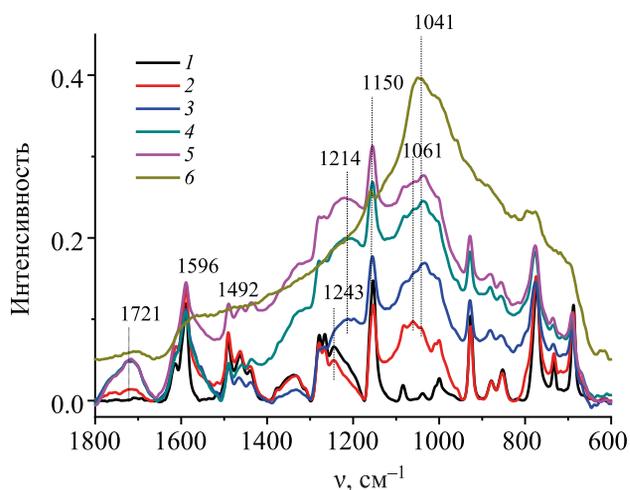


Рис. 4. ИК-спектры отражения – детализация в области поглощения связей С–О: 1 – *m*-крезол; 2 – 2 мин контакта *m*-крезол + сорбент; 3 – 10 мин контакта; 4 – 30 мин контакта; 5 – 2 ч контакта; 6 – сорбент.

пор по размерам. Эффективный диаметр пор D , соответствующий максимуму на кривой распределения, составляет 3.8 нм .

Адсорбент продемонстрировал высокую адсорбционную способность по крезолу: 1 г адсорбента при комнатной температуре поглощает 2.27 г *m*-крезола.

Данные ИК-спектроскопии показали, что графитизация сорбента выражена намного ярче, чем в углеродном остатке, полученном после риформинга лигнина. Это следует из сравнения ИК-спектров лигнина, твердого остатка после риформинга лигнина, описанного в работе [18], и сорбента, представленного на рис. 2. Анализ этих спектров показывает, что в твердом остатке лигнина после риформинга частично сохраняются отдельные ароматические кольца и алкильные группы, связанные простыми эфирными связями, в то время как в сорбенте таких групп практически не остается и основными структурными группами являются конденсированные ароматические кольца с концевыми окисленными группами.

Полоса в спектре сорбента С–О-связей (1041 cm^{-1}) в концевых окисленных графитовых кольцах имеет значительно более высокую интенсивность, чем в спектрах твердого остатка после риформинга лигнина. С другой стороны, полосы С–Н в области $2840\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$, имеющие достаточно высокую интенсивность в ИК-спектрах твердого остатка после риформинга лигнина [18], практически отсутствуют в спектре сорбента.

На рис. 3–5 представлены ИК-спектры сорбента, пропитанного крезолом, зарегистрированные в разное время контакта в сравнении со спектром *m*-крезола (1). Уже после 2 мин контакта (спектр 2

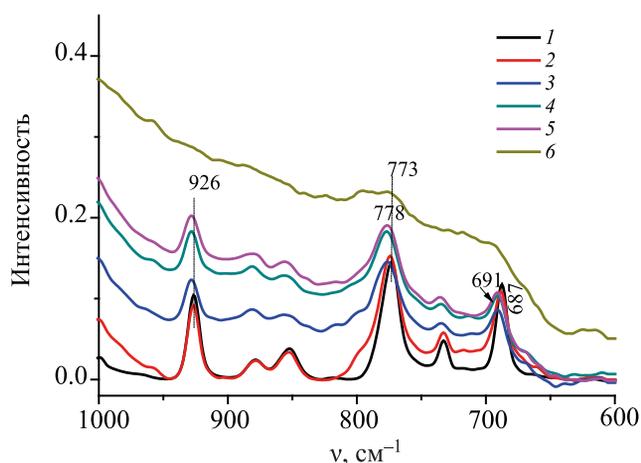


Рис. 5. ИК-спектры отражения: детализация в области поглощения неплоских деформационных колебаний C=C-H ароматических колец: 1 – *m*-крезол; 2 – 2 мин контакта *m*-крезол + сорбент; 3 – 10 мин контакта; 4 – 30 мин контакта; 5 – 2 ч контакта; 6 – сорбент.

на рис. 3) в спектре сорбента хорошо проявляются полосы, характеризующие *m*-крезол; при этом интенсивная полоса 1041 см^{-1} (спектр 6 на рис. 3 и 4) сорбента, относящаяся к связям C–O–C и C–O–H в окисленных поверхностных структурах углеродного материала, практически не фиксируется.

Из данных рис. 3 видно, что вся поверхность сорбента покрыта *m*-крезолом. В спектре 3 наблюдается возникновение новых слабых полос, а некоторые полосы сдвинуты по сравнению со спектром исходного *m*-крезола (рис. 3–5). В частности, широкая полоса 3317 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связей –OH в спектре жидкого крезола, сдвинута на 41 см^{-1} в область длинных волн в спектре смеси сорбент–крезол (спектр 2), что свидетельствует об образовании водородных связей с участием –OH-групп (рис. 3).

Появление новой полосы 1061 см^{-1} , которая может быть отнесена к связям C–O, подтверждает возможность ассоциации между атомами кислорода в структуре сорбента и –OH-группами *m*-крезо-

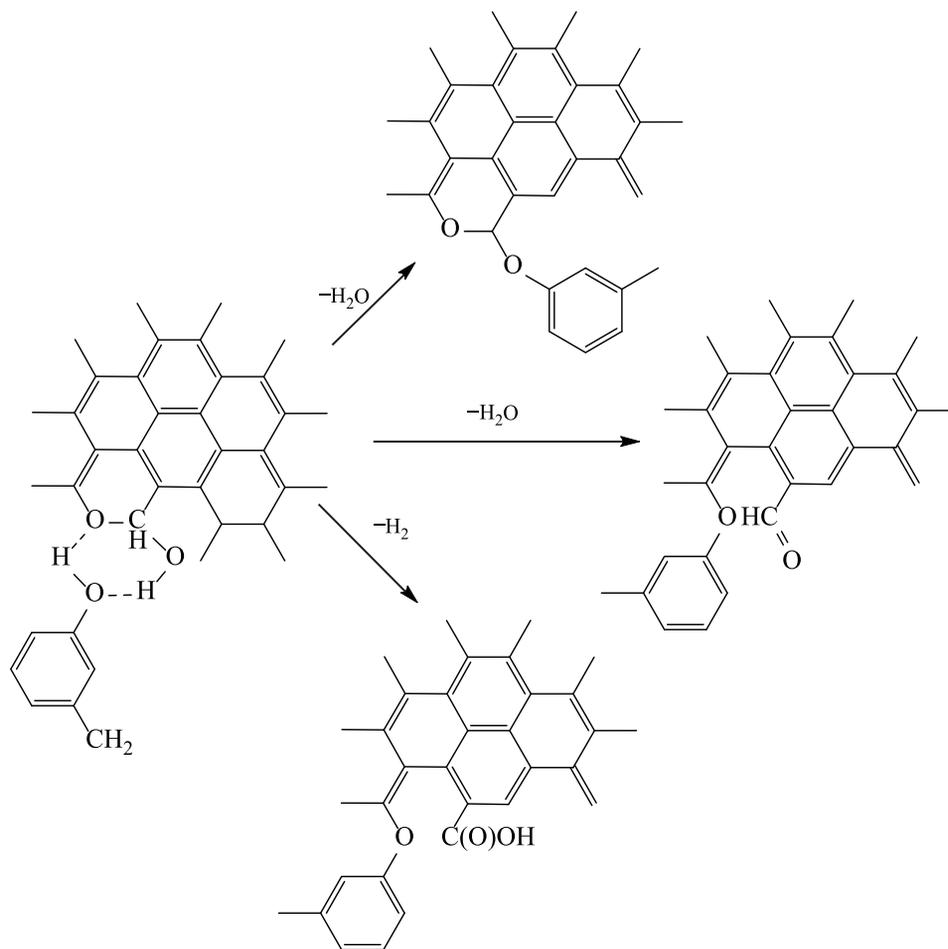


Рис. 6. Схема взаимодействия крезола с концевыми атомами кислорода в графитоподобных структурах сорбента.

ла (рис. 4). В спектрах, зарегистрированных после 10, 30 и более минут контакта крезоло с сорбентом, наблюдается практически полное исчезновение полосы в области $3300\text{--}3200$ и 1243 см^{-1} , относящихся, соответственно, к валентным колебаниям связей $\text{O}\text{--}\text{H}$ и $\text{Ph}\text{--}\text{O}$ *m*-крезола, а также возникновение и рост интенсивности новых широких полос 1214 и 1061 см^{-1} , которые могут быть отнесены к связям $\text{Ph}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ в простых эфирах (рис. 3, 4). То есть, можно констатировать, что ассоциация крезоло с концевыми окисленными группами сорбента приводит к исчезновению ароматических гидроксильных групп крезоло и возникновению новых ковалентных эфирных связей между ароматическим кольцом крезоло и графитовыми структурами сорбента.

После 2 ч контакта *m*-крезола и сорбента спектры больше не меняются. Из данных, полученных при анализе ИК-спектров смесей *m*-крезол–сорбент, можно заключить, что в ходе контакта происходит химическое превращение крезоло с образованием связей $\text{Ph}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ между фенильным кольцом крезоло и концевыми (углеродными или кислородными) атомами сорбента. Кроме простых эфирных связей, возникающих при взаимодействии крезоло с сорбентом, в спектре появляется и растет по интенсивности полоса 1721 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ (рис. 3, 4). Следует отметить, что в спектре *m*-крезола полосы в этой области отсутствуют, а в спектре сорбента очень слабая полоса при 1717 см^{-1} проявляется (спектр 6 на рис. 3, 4). В спектре 3 после двухминутного контакта крезоло с адсорбентом, полоса в этой области расщепляется (1740 , 1721 см^{-1}) и растет по интенсивности. После 10 мин контакта полоса 1721 см^{-1} резко увеличивается по интенсивности и во всех других спектрах (3–5) сохраняет эту интенсивность (рис. 3, 4). Из этого можно заключить, что карбонильные группы на поверхности адсорбента возникают сразу же после контакта с крезолом.

Анализ спектров, представленных на рис. 5 позволяет отметить еще одну особенность ИК-спектров смеси *m*-крезол–адсорбент, отличающиеся разными временами контакта. Полосы крезоло, относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}\text{--}\text{C}$ в ароматическом кольце (1596 и 1492 см^{-1} , рис. 2), не меняются в зависимости от времени контакта в спектрах смеси крезоло–адсорбент. С другой стороны, полосы неплоских деформационных колебаний углов $\text{H}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}$ (*m*-замещенное фенильное кольцо) – 773 и 687 см^{-1} , а также деформационных колебаний в узле $\text{CH}_3\text{--}\text{C}(\text{Ph})$, которые бывают очень чувствительны к π -координации по ароматическому кольцу, в спектрах смесей смещены на $6\text{--}4\text{ см}^{-1}$ в сторону коротких волн по сравнению со спектром чистого *m*-крезола (рис. 5). Из этого следует, что

крезол может координироваться ароматическим кольцом с концевыми ароматическими кольцами плоских графитоподобных частиц в составе адсорбента, вследствие чего происходит ассоциация с концевыми окисленными группами, приводящая к последующему образованию эфиров. Если это так, то данный адсорбент может быть перспективным материалом для связывания не только ароматических спиртов, но и других ароматических соединений, в частности тяжелых нефтяных фракций.

Присутствие графитоподобных структур в составе адсорбента подтверждено наличием в Raman-спектре достаточно интенсивных полос G и D [18].

Химические превращения, которые происходят при взаимодействии *m*-крезола с концевыми окисленными группами на поверхности графитоподобных частиц, входящих в состав углеродного сорбента, схематически представлены на рис. 6.

Однако следует отметить, что на поверхности лигнина остаются кластеры железосодержащей каталитической системы, используемой в качестве катализатора в процессе углекислотного риформинга лигнина, которые также могут быть каталитически активными центрами хемосорбции крезоло.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что адсорбент, получаемый из остатка углекислотного риформинга лигнина древесного происхождения, имеет высокую удельную поверхность, обладает развитой пористой структурой и имеет мономодальное распределение пор по размерам.

Данный материал обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к *m*-крезолу. Данные колебательной спектроскопии указывают на химическое взаимодействие *m*-крезола с активными центрами поверхности адсорбента.

Разработка адсорбента, проявляющего высокую активность к хемосорбции кислородсодержащих ароматических соединений, приготовленного из углеродсодержащего остатка углекислотного риформинга лигнина в синтез-газ [11], обеспечивает в этих двух процессах исчерпывающую переработку лигнина в важные продукты нефтехимии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС по теме № 47.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бондаренко Галина Николаевна, д.х.н., г.н.с.;
ORCID – 0000-0002-0653-9598

Колбешин Александр Сергеевич, инженер
ИНХС РАН

Либерман Елена Юрьевна, к.х.н., доцент;
ORCID – 0000-0002-3387-9248

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н., в.н.с.;
ORCID – 0000-0002-4443-7998

Пасевин Вячеслав Иванович, главный инженер
ООО «Сорбис групп»

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., зав. лаб.;
ORCID – 0000-0002-8253-2945

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M.* Methods of porous materials obtaining from lignin and wood bark // *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015. V. 2. № 8. P. 232–255.
2. *Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M.* Porous carbon materials produced by the chemical activation of birch wood // *Solid fuel chemistry*. 2016. V. 50. № 1. P. 23–30.
3. *Haq I., Mazumder P., Kalamdhad A.S.* Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications: a review // *Bioresource Technology*. 2020. С. 123636–123647.
4. *Rabinovich M.L., Fedoryak O., Dobele G., Anderson A., Gawdzik B., Lindström M.E., Sevastyanova O.* Carbon adsorbents from industrial hydrolysis lignin: the USSR/ Eastern European experience and its importance for modern biorefineries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 57. P. 1008–1024.
5. *Ayyachamy M., Cliffe F.E., Coyne J.M., Collier J., Tuohy M.G.* Lignin: untapped biopolymers in biomass conversion technologies // *Biomass Conv. Bioref.* 2013. № 3. P. 255–269.
6. *Suhas S., Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R.* Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review // *Biores. Technol.* 2007. № 98. P. 2301–2312.
7. *Fu K., Yue Q., Gao B.* Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. № 15. P. 1074–1082.
8. *Jawaid M., Tahir P. M., Saba N.* Lignocellulosic fibre and biomass-based composite materials: processing, properties and applications. Woodhead Publishing, 2017. 505 p.
9. *Alkhatib A.J., Al Zailaey K.* Medical and environmental applications of activated charcoal: review article // *European Scientific J.* 2015. V. 11. № 3. P. 50–56.
10. *Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Bukhtenko O.V., Fomkin A.A.* Formation of adsorbents from Fe-containing processing residues of lignin // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 298. P. 110089–110096.
11. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu.* Fe-Containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // *J. of Nanoparticle Research*. 2018. V. 20. № 3. P. 86–101.
12. *Гиллебрант В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. «Химия»: М., 1966. 654 с.
13. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity. L.: Academic Press, 1982. 957 p.
14. *Elliot S.* The physics and chemistry of solids. New York: Wiley&Sons, 1998. 794 p.
15. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. P. 373–380.
16. *Dubinin M.M., Plavnik G.M.* Microporous Structures of Carbonaceous Adsorbents // *Carbon*. 1968. V. 6. P. 183–192.
17. *Feldman L.C., Mayer J.W.* Fundamentals of surface and thin film analysis. Amsterdam: Elsevier Sciens, 1986. 352 p.
18. *Arapova O.V., Bondarenko G.N., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V.* Vibrational spectroscopy studies of structural changes in lignin under microwave irradiation // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. № 9. P. 1717–1729.

ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ КРЕЗОЛА НА ПОРИСТОМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕМ АДсорБЕНТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА

СООБЩЕНИЕ II. ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ *m*-КРЕЗОЛА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

© 2021 г. С. А. Николаев¹, Ю. В. Максимов², О. В. Бухтенко³,
В. И. Пасевин⁴, М. В. Цодиков^{3,*}

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

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

⁴ ООО «СОРБИС ГРУПП», Москва, 119361 Россия

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

Поступила в редакцию 22 июля 2020 г.

После доработки 7 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

В статье представлены результаты исследования структуры Fe-содержащих компонентов углеродного адсорбента, полученного из остатка углекислотного риформинга лигнина, стимулированного микроволновым излучением, до и после сорбции *m*-крезола. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что основное состояние железа в образцах – Fe³⁺. Выявлен эффект «кажущегося снижения содержания железа» после обработки адсорбента крезолом, что объясняется образованием поверхностных комплексов, поглощающих часть испускаемых образцом фотоэлектронов. С помощью мессбауэровской спектроскопии установлено, что в состав железосодержащей фазы исходного адсорбента входит фракция атомов Fe⁰ (≈7%), которые в процессе адсорбции *m*-крезола меняют свою степень окисления с 0 до 3+. Полученный результат можно объяснить протеканием реакций с образованием поверхностных алкоголятов железа.

Ключевые слова: железосодержащий углеродный остаток переработки лигнина, *m*-крезол, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, микроволновое излучение, валентное состояние железа, центры хемосорбции

DOI: 10.31857/S002824212101010X

Ранее был разработан метод формирования пористого адсорбента из железосодержащего остатка углекислотного риформинга лигнина в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным микроволновым излучением (МВИ) [1–4]. Образцы адсорбентов, полученные разработанным методом, обладают удельной поверхностью 580–620 м²/г. Состав пор адсорбентов характеризуется узким распределением их объема по эффективным размерам с максимумом в области 3.8 нм, что свидетельствует о формировании в адсорбенте микро- и мезо пор [4].

В сообщении I [1] представлены результаты по исследованию пористой структуры железосодержащего адсорбента, полученного из остатка

углекислотного риформинга лигнина, стимулированного МВИ. С помощью ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что поверхность адсорбента содержит наночастицы железа, которые принимают непосредственное участие в формировании пористой структуры [4]. Там же было выдвинуто предположение о том, что наряду с карбонильной группой в качестве центров сорбции *m*-крезола могут выступать и железосодержащие компоненты. Для проверки этой гипотезы в настоящей работе проведено изучение структуры поверхности адсорбента (до и после модификации крезолом) методами РФЭС и мессбауэровской спектроскопии.

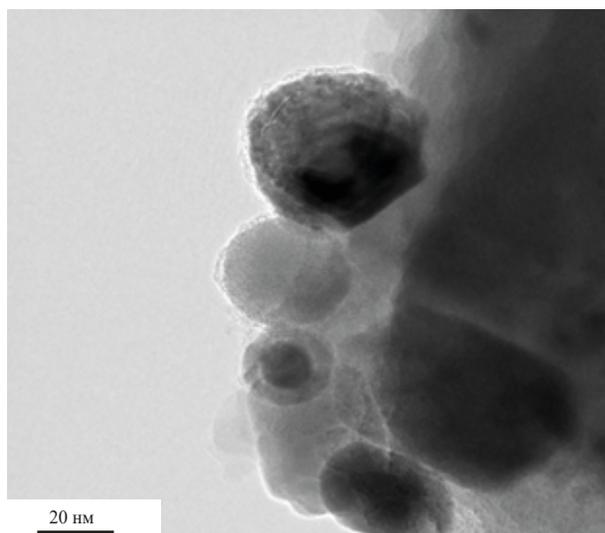


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ исходного адсорбента [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры металлов в восстановленных образцах регистрировали на спектрометре AxisUltra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlK_{α} излучения (1486.6 эВ). Съемку производили с применением электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализаторов. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали внешний стандарт – золотую фольгу с энергией связывания электронов $Au 4f_{5/2} = (83.96 \pm 0.03)$ эВ.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe получали на спектрометре электродинамического типа Wissel (Германия) при температуре 300 К с использованием гелиевого криостата фирмы Janis (CCS-850) с температурным контроллером фирмы LakeShoreCryotronics (332). Точность поддержания температуры была не менее 0.1 К. В качестве источника излучения использовали $^{57}Co(Rh)$ активностью 1.1 ГБк. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра линий магнитной сверхтонкой структуры металлического железа. Спектры обрабатывали по стандартным программам МНК (LOREN-ИХФ РАН, NORMOS-Германия) в предположении лоренцевой формы линии [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее методом ПЭМ было установлено, что железо в углеродном остатке лигнина после рифор-

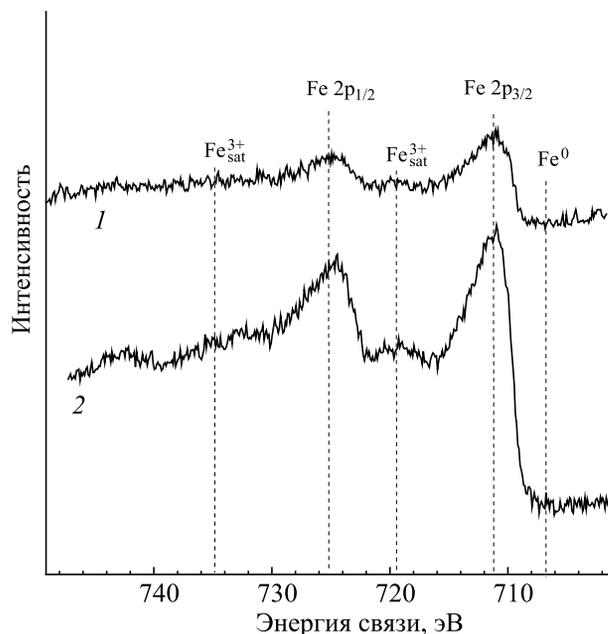


Рис. 2. РФЭ-спектры высокого разрешения Fe 2р исходного адсорбента и исходного адсорбента после взаимодействия с крезолом.

минга, стимулированного МВИ и приготовленном из него исходном адсорбенте (ИА), присутствует в виде частиц FeO_x и частиц ядро (FeO_x)-оболочка (С). На рис. 1 представлен общий вид таких частиц, из которого следует, что после высокотемпературной обработки остатка переработки лигнина диоксидом углерода, стимулированного МВИ, большая часть наноразмерных частиц представлена в конфигурации ядро-оболочка [4].

Ключевые результаты РФЭ-исследования ИА и адсорбента после взаимодействия с крезолом (ИАК) показали, что в РФЭ-спектрах энергия связи Fe $2p_{3/2}$ равна 711 эВ (рис. 2). Наблюдаемое в настоящей работе значение энергии связи Fe $2p_{3/2}$ и наличие сателлита в области 719 эВ позволяют сделать вывод о том, что основным состоянием железа в образцах является Fe^{3+} [5]. Данные РФЭС настоящей работы согласуются с опубликованными ранее данными ПЭМ и энергодисперсионного анализа (ЭДА) [3, 4].

В обзорном РФЭ-спектре ИА (рис. 3) наблюдаются линии С, О, N, Fe, Si и Cl.

Концентрации элементов в поверхностном слое адсорбента, рассчитанные по обзорным РФЭ-спектрам, приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что элементы С и О составляют основу исходного углеродсодержащего адсорбента (82 и 15 ат. % соответственно). Помимо углерода и кислорода, ИА содержит незначительное количество Si, N и Cl. Наличие Si и N обусловлено примесями исходного лигнина, наличие Cl объ-

Таблица 1. Содержание элементов (ат. %) в исходном адсорбенте (ИА) и адсорбенте после взаимодействия с *m*-крезолом (ИАК). Данные получены из обзорных РФЭ-спектров

| Образец | C | O | N | Fe | Cl | Si |
|---------|-------|-------|------|------|------|------|
| ИА | 81.73 | 15.00 | 0.66 | 1.01 | 0.07 | 1.53 |
| ИАК | 81.49 | 15.40 | 1.40 | 0.38 | – | 1.33 |

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров образцов ИА и ИАК

| Образец | Форма Fe | δ , изомерный сдвиг относительно α -Fe | Δ , квадрупольное расщепление | H_{in} , внутренне-магнитное поле на ядре ^{57}Fe | A , относительное содержание формы железа |
|---------|------------------------------|--|--------------------------------------|--|---|
| | | ± 0.03 мм/с | | ± 0.5 Т | ± 0.05 |
| ИА | Fe ⁰ -монолиния | 0.10 | – | – | 0.07 |
| | Fe ³⁺ -парамагное | 0.31 | 0.80 | – | 0.93 |
| ИАК | Fe ³⁺ -парамагное | 0.35 | 0.75 | – | 0.88 |
| | Fe ³⁺ -магнитное | 0.39 | 0.15 | 50.4 | 0.12 |

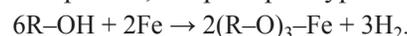
ясняется стадией кислотного травления лигнина [4].

Полученная из обзорных спектров РФЭС, концентрация поверхностного железа в исходном адсорбенте, составляющая примерно 1 ат. %, после обработки крезолом уменьшается примерно в 2 раза (табл. 1). Аналогичный вывод следует из анализа РФЭ-спектров высокого разрешения, приведенных на рис. 2. Из рис. 2 видно, что интенсивность сигнала Fe2p образца ИАК примерно в 2 раза ниже, чем интенсивность сигнала Fe 2p образца ИА. Этот результат становится объяснимым, если предположить, что крезол взаимодействует с атомами Fe³⁺, например за счет образования известных комплексов Fe[(OPh)₆]³⁺. В этом случае сорбированный на поверхности фаз железа *m*-крезол будет поглощать часть испускаемых образцом фотоэлектронов Fe 2p и приводить к снижению интенсивности аналитического сигнала (рис. 2), а при расчете поверхностных содержаний элементов приводить к заниженным значениям концентрации железа в образце (см. табл. 1).

Основные результаты исследования образцов ИА и ИАК с помощью мессбауэровской спектроскопии приведены в табл. 2.

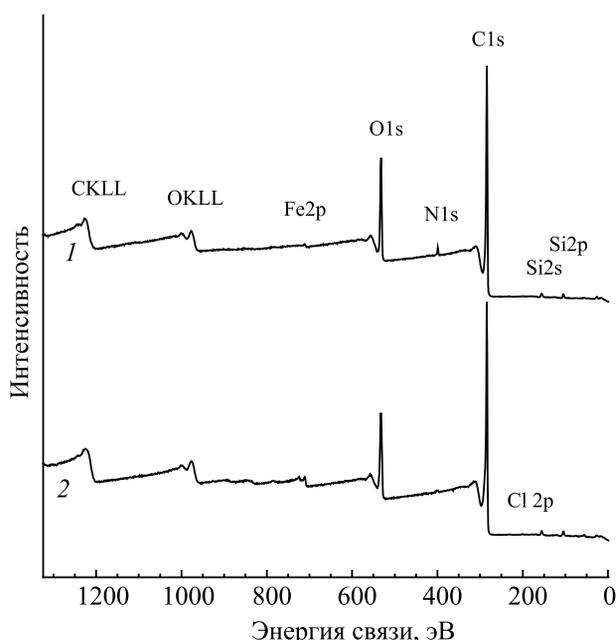
Из данных мессбауэровской спектроскопии следует, что основное состояние железа в исходном образце представлено парамагнитным оксидом трехвалентного железа (табл. 2), что хорошо согласуется с данными РФЭС настоящего исследования (рис. 2). В силу высокой чувствительности, методом мессбауэровской спектроскопии удалось зафиксировать наличие в образце ИА наличие атомов Fe⁰ (табл. 2, ИА). По-видимому, эти атомы в небольшом количестве (порядка 7%) входят в состав наноразмерных кластеров железа, стабилизированных включениями атомарного углерода [6–8]. После адсорбции крезола все железо присутствует

в окисленном трехвалентном состоянии (табл. 2, ИАК). При этом большая часть относится к парамагнитным высокодисперсным частицам оксида железа и небольшая часть (12%) – к достаточно крупным магнитоупорядоченным частицам оксида α -Fe₂O₃ (табл. 2). Переход атомов Fe⁰ в Fe³⁺ после адсорбции крезола можно объяснить протеканием реакции с образованием поверхностных алколятов крезола, например по уравнению:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно заключить, что атомы Fe, содержащиеся в высоко-

**Рис. 3.** Обзорные РФЭ-спектры образцов ИА и ИАК.

дисперсных кластерах, наряду с карбонильными группами поверхности адсорбента, являются центрами хемосорбции *m*-крезола. Это, в свою очередь, приводит к повышению общей сорбционной способности адсорбента и делает его перспективным для разработки новых технологий удаления вредных ароматических техногенных выбросов, аналогом которых является крезол.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы» Маслакову К.И., Максимову С.В. и Дворяку С.В. за помощь в изучении образцов с использованием РФЭС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН по теме № 47.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Николаев Сергей Александрович, ORCID – 0000-0002-9091-3537

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., зав. лаб.; ORCID – 0000-0002-8253-2945

Максимов Юрий Васильевич, г.н.с.

Бухтенко Ольга Владимировна, с.н.с.

Пасевин Вячеслав Иванович, главный инженер ООО «Сорбис групп»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко Г.Н., Колбешин А.С., Либерман Е.Ю., Чистяков А.В., Пасевин В.И., Цодиков М.В. Пористая

структура и адсорбционная способность сорбента // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. С. 92–98.

2. Арапова О.В., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Гехман А.Е. Переработка лигнина в водородсодержащий газ под воздействием микроволнового излучения. // ДАН. 2017. Т. 475. № 4. С. 405–409.
3. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyan-kin D.I., Vasil'kov A.Yu. Fe-Containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // J. of Nanoparticle Research. 2018. V. 20. № 3. P. 86–101. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7>.
4. Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Bukhtenko O.V., Fomkin A.A. Formation of adsorbents from Fe-containing processing residues of lignin // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. № 298. P. 110089. doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110089
5. Голубьев А.В., Ниццев К.Н., Беглов В.И., Кяшкин В.М., Бродская И.Г., Максимов В., Имшенник В.К., Нови-чихин С.В. Структурные превращения наносистемы $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{RuO}_2$ при различных температурах восстановления // Журн. технической физики. 2020. Т. 90. № 5. С. 841–849.
6. Biesinger M.C., Payne V.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in xps analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 2717–2730.
7. David B., Pizurova N., Schneeweiss O., Kudrle V., Jašek O., Synek P. Iron-based nanopowders containing α -Fe, Fe_3C , and γ -Fe particles synthesised in microwave torch plasma and investigated with mossbauer spectroscopy // Japan J. Appl. Phys. 2011. V. 50. ID 08JF11.
8. Yamada Y., Yoshida H., Kouno K., Kobayashi Y. Iron carbide films produced by laser deposition // J. Phys: Conf Series. 2010. V. 217.

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ПРОПАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ С ПРОМЫШЛЕННЫМ НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

© 2021 г. Л. П. Диденко^{1,*}, В. Н. Бабак¹, Л. А. Семенцова¹, П. Е. Чижов¹, Т. В. Дорофеева¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 13 июля 2020 г.

После доработки 12 августа 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

При исследовании конверсии пропана в мембранном реакторе с промышленным Ni-катализатором марки НИАП–03-01 при температурах 673, 723, 773 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹, соотношениях пар/пропан = 5 и 7 показано, что отвод H₂ через мембрану приводит к увеличению конверсии сырья в H₂ и CO₂, образующихся по реакции водяного газа. Глубина превращения по указанной реакции возрастает с увеличением скорости отвода H₂ через мембрану путем вакуумирования пермеата. В температурном интервале 773–823 К конверсия сырья составляет 100%, а из реакционной смеси отводится около 90% H₂ высокой чистоты. Уменьшение времени контакта сырья с катализатором приводит к снижению конверсии сырья в целевые продукты и увеличению скорости образования углеродных отложений. Закономерности паровой конверсии пропана в мембранном реакторе сходны с установленными ранее на том же катализаторе и в тех же условиях для *n*-бутана.

Ключевые слова: паровая конверсия, пропан, мембранный реактор, Pd–Ru-фольга, водород высокой чистоты

DOI: 10.31857/S0028242121010111

Водород – наиболее перспективный, доступный и экологически чистый энергоноситель, получаемый из природного сырья. Он обеспечивает в 2–3 раза больше энергии на единицу массы, чем бензин и другие виды топлива (биодизельное, метанол, этанол, природный и сжиженный нефтяной газ) [1], однако его широкое применение в качестве топлива сдерживает высокая стоимость получения в больших количествах, сложность хранения на борту транспортного средства и т.д. Важная область применения водорода – топливные элементы, в которых химическая энергия водорода преобразуется в электрическую при окислении кислородом воздуха. В настоящее время топливные элементы применяются в различных областях, поэтому потребность в водороде возрастает. Особенно велика потребность в водороде высокой чистоты (99.999 об.%), который необходим, например, для низкотемпературных топливных элементов с полимерными протоно-обменными мембранами.

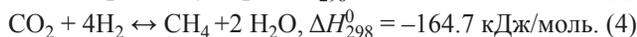
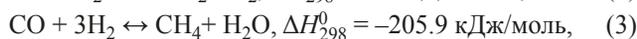
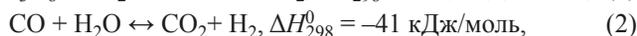
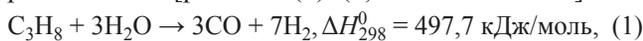
В настоящее время основным методом получения H₂ является паровая конверсия природного газа, содержащего преимущественно метан. Этот метод наиболее экономичен вследствие доступности и низкой цены сырья. Кроме метана в качестве

сырья паровой конверсии могут быть использованы метанол, этанол, а также сжиженные нефтяные газы (СНГ), содержащие в основном пропан и *n*-бутан. Хотя по содержанию водорода метан превосходит пропан и *n*-бутан, в последних, являющихся жидкостями при комнатной температуре и умеренном давлении (менее 1.5 МПа), содержание водорода выше, что следует из соответствующих показателей (кг H₂/м³ углеводорода) для CH₄ (1.19 МПа, 152.65 К), C₃H₈ (0.86 МПа, 293.15 К) и C₄H₁₀ (0.21 МПа, 293.15 К) составляющих 88.66, 91.53 и 100.4 [2]. В то же время по сравнению с более тяжелым углеводородным сырьем, таким, как нефтя или дизельное топливо, СНГ являются более чистым сырьем и содержат более высокий весовой процент водорода, а в сжиженном виде легко хранятся и транспортируются. В целом, СНГ является перспективным сырьем для получения H₂ и исследование паровой конверсии этого сырья имеет важное значение.

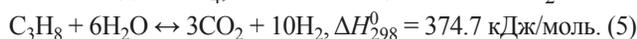
Для более глубокого понимания этого процесса необходимо изучить паровую конверсию отдельных компонентов СНГ – пропана и *n*-бутана. Результаты выполненного нами исследования паровой конверсии *n*-бутана представлены в [3]. В

данной работе в тех же условиях исследована паровая конверсия пропана.

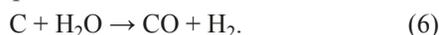
В основе процесса лежит реакция паровой конверсии пропана [реакция (1)], сопровождаемая реакциями водяного газа и метанирования, выход продуктов которых ограничен термодинамическим равновесием [реакции (2)–(4) соответственно]:



Суммирование уравнений (1) и (2) приводит к общему уравнению (5), согласно которому из 1 моля C_3H_8 максимально можно получить 10 молей H_2 , что значительно выше соответствующего значения для CH_4 , составляющего 4 моля H_2 :



Основная проблема получения H_2 паровой конверсией пропана – образование углеродных отложений (УО), дезактивирующих катализатор. Для снижения выхода УО используют двух–трехкратный избыток пара, способствующий переходу УО в газовую фазу по реакции:



В настоящее время в реакции используют преимущественно катализаторы на основе Ni, что обусловлено их доступностью и низкой ценой. Однако, они недостаточно устойчивы к дезактивации УО даже при большом избытке пара относительно алкана [4, 5]. В литературе представлены результаты большого числа исследований, направленных на создание устойчивых катализаторов. Показано, что высокую активность и устойчивость имеют Pt-, Rh- и Ru-катализаторы, нанесенные на оксидные носители [6, 7]. Однако они дороги, поэтому более экономично использовать их в качестве допирующих добавок к никелевым катализаторам [8, 9]. Промотирование катализатора оксидами K [10] или Mg [11] приводит к снижению выхода УО вследствие их частичного перехода в газовую фазу, однако при этом снижается и активность катализатора. При промотировании лантанидами (La, Ce и Yb) каталитическая активность и стабильность катализатора увеличиваются вследствие сохранения высокой дисперсности Ni-центров [12]. В работах [13, 14] предложено в качестве носителя для Ni-катализатора использовать оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ). В кристаллической решетке указанного носителя кислород более подвижен, чем в традиционном носителе Al_2O_3 , что препятствует накоплению на поверхности УО. Введение в Ni/YSZ в качестве промотора Rh приводит к дополнительному увеличению подвижности кислорода решетки носителя, что повышает стабильность катализатора [15]. Повышение устойчивости

Ni/ Al_2O_3 при введении в качестве допирующей добавки CeO_2 установлено в [16].

Помимо использования подходящего катализатора для снижения выхода УО предложен и другой подход, заключающийся в проведении паровой конверсии СНГ в две стадии: на первой стадии, называемой предриформингом, при температурах 673–773 К и соотношениях пар/алкан < 1 компоненты СНГ превращаются в смесь метана, водорода и оксидов углерода на второй стадии полученная смесь конвертируется в оксиды углерода и водород по реакции паровой конверсии при $T = 973 \text{ К}$ и соотношениях пар/алкан = 2–4 [17, 18]. Следует отметить, что аналогичный подход предложен для конверсии пропан-метановых [19, 20] и модельных факельных газовых смесей, содержащих C_2H_6 – C_5H_{12} в избытке метана [21].

Снижения температуры реакции и уменьшения, вследствие этого, выхода УО можно достичь, используя мембранную технологию, объединяющую реакционный процесс и отвод H_2 . Отвод H_2 приводит к смещению равновесия термодинамически ограниченных реакций и достижению высокой конверсии сырья при более низких температурах. При этом не требуется стадия доокисления СО по реакции водяного газа [реакция (2)], а использование водородселективной мембраны позволяет исключить стадию очистки получаемого H_2 . В целом, мембранная технология позволяет снизить капитал- и энергоемкость паровой конверсии. Впервые концепция каталитического мембранного процесса сформулирована и реализована в работах академика В.М. Грязнова и сотрудников [22–24], что положило начало большому числу исследований в этой области [25–31].

Результаты нашего более раннего исследования паровой конверсии *n*-бутана в мембранном реакторе при температурах 673–823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч^{-1} и соотношениях пар/бутан = 3, 5 и 7 показали, что отвод H_2 из реакционной смеси приводит к значительному увеличению конверсии бутана в целевые продукты и снижению выхода УО [3]. В оптимальных условиях (823 К, 1800 ч^{-1} , соотношение пар/бутан 5, вакуумирование пермеата) наблюдается полная конверсия сырья, а из реакционной смеси отводится 95% водорода высокой чистоты.

В данной работе в тех же условиях исследована паровая конверсия пропана. Цель работы – изучение влияния условий реакции на конверсию сырья, состав продуктов и скорость образования углеродных отложений в мембранном реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание мембранного реактора. В качестве водородселективной мембраны использова-

ли фольгу толщиной 30 мкм из сплава Pd–6% Ru, предоставленную сотрудниками Института металлургии и материаловедения РАН (ИМЕТ РАН, Москва) [32]. Заготовки под фольгу получали плавкой в электродуговой печи в инертной атмосфере. Фольгу заданной толщины получали холодным прокатом с промежуточными вакуумными отжигами. Мембрана из фольги имела форму диска диаметром 56 мм (эффективная площадь поверхности 15.2 см²). Для поддержания механической прочности ее помещали между сетками тонкого плетения из нержавеющей стали. Мембранный реактор включал отделения подвода сырья (ретентат) и отвода H₂ (пермеат), между которыми помещали мембрану. Конструкция реактора подробно описана в [3]. В отделении ретентата поддерживали атмосферное давление. Движущую силу для отвода H₂ из реакционной смеси через мембрану создавали, снижая парциальное давление H₂ в отделении пермеата. С этой целью в отделение пермеата противотоком сырью с заданной скоростью (150 см³/мин) подавали отводящий газ – азот. Кроме того, для отвода H₂ применяли еще один способ – вакуумирование отделения пермеата. Для этого использовали безмасляный диафрагменный (мембранный) вакуумный насос MZ 2CNT (Германия). При вакуумировании давление H₂ в пермеате снижается до 3 мм рт. ст., что приводит к увеличению скорости отвода H₂ через мембрану.

Паровая конверсия пропана сопровождается образованием УО, которые могут оказывать негативное влияние на поток H₂ через мембрану. Поэтому скорость потока H₂ периодически контролировали. С этой целью в отделении ретентата мембранного реактора создавали избыточное давление (127, 145 и 177 кПа), а в отделении пермеата поддерживали атмосферное давление и измеряли скорость потока H₂ на выходе из отделения пермеата, используя пенный расходомер. Измерения выполняли при T = 823 К и результаты сравнивали с полученными в тех же условиях до начала экспериментальных исследований.

Изучение паровой конверсии пропана. Реакцию изучали при температурах 673, 723, 773 и 823 К при объемных скоростях смесей пропана с паром 1800 и 3600 ч⁻¹ и соотношениях пар/пропан = 5 и 7. В отделение ретентата помещали 2 см³ (3.35 г) промышленного никелевого катализатора паровой конверсии природного газа марки НИАП-03-01 (производитель ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск), содержащего 11.2 масс.% Ni в пересчете на NiO. Пропан (о.ч.) смешивали с водяным паром в требуемом соотношении и подавали с заданной скоростью на катализатор через отверстия, расположенные по периферии отделения ретентата, а образующиеся продукты отводили через центральное отверстие и пропускали через

холодильник для конденсирования непрореагировавшей воды. Объемную скорость «сухих» газов, содержащих непрореагировавший C₃H₈, H₂, CO, CO₂, и CH₄ на выходе из реактора измеряли, используя пенный расходомер, и подавали в хроматограф.

Состав продуктов анализировали в режиме реального времени с использованием хроматографа «Кристалл-5000» с ПИД и детектором по теплопроводности. Содержание H₂ в продуктах реакции определяли на колонке с молекулярными ситами 13X (2 мм × 2 м, 50°C, газ-носитель – аргон). Углеводородный состав продуктов определяли на колонке НР-А1/КС1 (0.5 мм × 30 м, 80°C, газ-носитель – гелий), содержание CO и CO₂ – на колонке с активированным углем (2 мм × 2 м, 100°C, газ-носитель – гелий). Для расчета содержания продуктов использовали метод абсолютной калибровки.

Расходы газовых потоков контролировали регуляторами расхода газа РРГ-12 («Элтотприбор», г. Зеленоград). Нагрев реактора осуществляли электрической печью. Для контроля за температурой в реакторе и печи использовали хромель-алюмелевые термодпары.

Влияние отвода H₂ через мембрану на конверсию пропана и состав продуктов устанавливали на основании сравнения с экспериментами без отвода H₂ («немембранный» процесс), в которых вместо мембраны использовали газонепроницаемую перегородку из нержавеющей стали. Конверсию пропана (α, %), и отвод H₂ через мембрану (φ, %) рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{вх}} - V^{\text{вых}} X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{вых}}}{V^{\text{вх}} X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{вх}}} \times 100, \quad (7)$$

$$\phi = \frac{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}}}{V^{\text{перм}} X_{\text{H}_2}^{\text{перм}} + V^{\text{рет}} X_{\text{H}_2}^{\text{рет}}} \times 100, \quad (8)$$

где V^{вх} – объемная скорость газового потока на входе в реактор, см³/мин; X_{C₃H₈}^{вх} – объемная концентрация C₃H₈ в газовом потоке на входе в реактор, %; X_{C₃H₈}^{вых} – объемная концентрация пропана в продуктах реакции на выходе из реактора, %; V^{вых} – объемная скорость продуктов на выходе из реактора, см³/мин; V^{перм} – объемная скорость газового потока на выходе из отделения пермеата, см³/мин; X_{H₂}^{перм} – объемная концентрация H₂ в пермеате, %; V^{рет} – объемная скорость газового потока на выходе из отделения ретентата, см³/мин; X_{H₂}^{рет} – объемная концентрация H₂ в ретентате, %.

Катализатор, используемый в виде зерен фракции 0.2–0.4 мм, предварительно обрабатывали непосредственно в реакторе смесью 60% H₂–40% Ag-пар в течение 60 мин при температуре эксперимента (предварительные эксперименты пока-

Таблица 1. Зависимость основных показателей конверсии пропана от соотношения пар/пропан. Для отвода H_2 через мембрану использовали отводящий газ. Время реакции 60 мин

| Пар/ C_3H_8 | T, K | Содержание продукта, об. % | | | | Конверсия, % | Отвод H_2 , % | УО, ммоль/мин/г кат-ра |
|---------------|---------|----------------------------|---------|-----------|-----------|-----------------|--------------------|---------------------------|
| | | CH_4 | CO | CO_2 | H_2 | | | |
| 1800 $ч^{-1}$ | | | | | | | | |
| 3 | 723/823 | 44.5/10.6 | 1.1/5.9 | 26.6/31.2 | 27.5/52.5 | 98.4/100 | 77.4/79.4 | 0.07/0.14 |
| 5 | | 21.2/6.0 | 0.8/4.8 | 32.0/38.5 | 45.9/50.8 | 99.8/100 | 77.8/89.5 | 0.07/0.07 |
| 7 | | 26.1/2.7 | 0.7/4.2 | 34.5/38.2 | 38.5/55.0 | 97.6/100 | 64.3/77.9 | 0.02/0.04 |
| 3600 $ч^{-1}$ | | | | | | | | |
| 5 | 723/823 | 31.7/15.2 | 0.7/5.4 | 23.8/29.0 | 34.5/50.0 | 83.6/99.5 | 73.0/78.0 | 0.13/0.19 |
| 7 | | 34.2/10.6 | 1.4/4.5 | 27.0/29.3 | 37.5/56.8 | 99.8/100 | 73.3/63.6 | 0.09/0.10 |

зали, что изменение температуры предварительной обработки катализатора в интервале 773–973 К не влияет на его активность).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате паровой конверсии пропана образуются H_2 , CO_2 , CO и CH_4 . Расчет материального баланса по углероду показывает, что помимо указанных газообразных продуктов, реакция сопровождается образованием УО.

Влияние соотношения пар/пропан на показатели реакции. В реакции паровой конверсии углеводородного сырья обычно используют более высокое соотношение пар/алкан, чем требуется по стехиометрии. Это необходимо как для увеличения конверсии сырья, так и для снижения образования УО. Однако, с практической точки зрения большой избыток водяного пара нежелателен, так как увеличивает капитал- и энергоёмкость процесса. Кроме того, в мембранном процессе водяной пар может негативно влиять на скорость отвода H_2 из реакционной смеси, поскольку его адсорбция на поверхности палладиевой мембраны приводит к уменьшению количества доступных для диссоциации H_2 поверхностных центров. Поэтому должен существовать оптимум по соотношению пар/алкан. В данной работе влияние соотношения пар/пропан исследовано при температурах 723 и 823 К, объемных скоростях сырья 1800 и 3600 $ч^{-1}$; полученные результаты представлены в табл. 1.

Результаты в табл. 1, показывают, что соотношение пар/пропан влияет, прежде всего, на скорость образования УО. При соотношении пар/пропан = 3 и объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$ наиболее высокая скорость образования УО, равная 0.14 ммоль/мин·г·кат, наблюдается при $T = 823 K$, а при снижении температуры до 723 К она снижается до 0.07 ммоль/мин·г·кат. При увеличении избытка пара до 7 скорость образования УО снижается и составляет 0.04 и 0.02 ммоль/мин·г·кат при температурах 823 и 723 К, соответственно. При более высокой объемной скорости сырья 3600 $ч^{-1}$, скорость образования УО возрастает; уве-

личение избытка пара также приводит к снижению образования УО, хотя оно выше, чем при 1800 $ч^{-1}$. Например, при соотношении пар/пропан = 7 скорость образования УО при $T = 723 K$ в 4.5 раза, а при $T = 823 K$ в 2.5 раза выше, чем при том же соотношении и объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$.

На отвод H_2 увеличение избытка пара не оказывает сильного влияния, небольшое снижение наблюдается при соотношении 7. При объемной скорости 1800 $ч^{-1}$ снижение отвода H_2 до 64% происходит при $T = 723 K$, а при 3600 $ч^{-1}$ – при $T = 823 K$. В составе реакционной смеси соотношение пар/пропан влияет, в основном, на содержание CH_4 . Наиболее высокое содержание CH_4 наблюдается при соотношении 3 – при $T = 723 K$ в реакционной смеси содержится 44.5%, а при 823 К – 10.6% CH_4 . С увеличением избытка пара содержание CH_4 снижается.

В целом, данные табл. 1 показывают, что для снижения скорости образования УО и сохранения при этом высокого отвода H_2 оптимальное соотношение пар/пропан при объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$ равно 5. При увеличении объемной скорости сырья до 3600 $ч^{-1}$ для снижения скорости образования УО требуется более высокий избыток пара.

Влияние температуры и объемной скорости сырья на конверсию пропана, состав реакционной смеси и скорость образования углеродных отложений. При соотношении пар/пропан = 5 изменение конверсии пропана в температурном интервале 673–823 К при объемных скоростях сырья 1800 и 3600 $ч^{-1}$ показано на рис. 1. Для отвода H_2 из реакционной смеси использовали отводящий газ (N_2) и вакуумирование пермеата (кривые 1, 2 соответственно). Для сравнения на рис. 1 представлены кривые 3, соответствующие экспериментам без отвода H_2 («немембранный» процесс). Кроме того, на том же рисунке показан отвод H_2 из реакционной смеси (кривые 4, 5).

Можно видеть, что при объемной скорости 1800 $ч^{-1}$ в температурном интервале 700–823 К конверсия сырья в мембранном реакторе близка к

100% (рис. 1а). С увеличением объемной скорости до 3600 ч^{-1} конверсия возрастает с температурой и достигает близкого к 100% значения при температурах 773–823 К (рис. 1б).

Увеличение скорости отвода H_2 через мембрану путем вакуумирования пермеата практически не влияет на конверсию, как при объемной скорости 1800 ч^{-1} , так и при 3600 ч^{-1} . Некоторое снижение конверсии при вакуумировании наблюдается при $T = 673 \text{ К}$. Отвод H_2 при использовании отводящего газа составляет 75–80%, а при вакуумировании возрастает и в конце температурного интервала приближается к 90% (кривые 4, 5). В «немембранном» процессе более низкий показатель конверсии наблюдается только при $T = 673 \text{ К}$, а при остальных условиях он практически не отличается от полученного в мембранном реакторе (рис. 1а, б, кривые 3).

В отличие от конверсии, содержание продуктов, прежде всего CO_2 и CH_4 , зависит от способа отвода H_2 . На рис. 2а, б показано изменение содержания CO_2 с температурой в экспериментах с использованием отводящего газа, при вакуумировании пермеата и в «немембранном» процессе (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Можно видеть, что в мембранном реакторе содержание CO_2 выше, чем в «немембранном» процессе, и при увеличении скорости отвода H_2 путем вакуумирования пермеата возрастает до ~60% при $T = 823 \text{ К}$ и объемной скорости 1800 ч^{-1} . При увеличении объемной скорости до 3600 ч^{-1} содержание CO_2 уменьшается, что может быть обусловлено снижением времени контакта сырья с катализатором. В тех же условиях содержание CO значительно ниже, чем CO_2 , увеличивается с температурой и в конце температурного интервала составляет около 5% при объемной скорости 1800 ч^{-1} и около 8% при 3600 ч^{-1} (рис. 2а, б, кривые 4). Вакуумирование пермеата приводит к небольшому снижению содержания CO (кривые 5). В «немембранном» процессе содержание CO практически не отличается от полученного в мембранном реакторе (кривые 6).

Изменение содержания CH_4 представлено на рис. 3, а и б. В мембранном реакторе при объемной скорости 1800 ч^{-1} содержание CH_4 плавно снижается с температурой, а при 3600 ч^{-1} температурные зависимости проходят через максимум (кривые 1). При вакуумировании пермеата содержание CH_4 уменьшается (кривые 2). В «немембранном» процессе содержание CH_4 возрастает в интервале 723–773 К, а при дальнейшем увеличении температуры снижается (кривые 3), причем при объемной скорости 3600 ч^{-1} содержание CH_4 выше, чем при 1800 ч^{-1} , что, вероятно, обусловлено уменьшением времени контакта пропана с катализатором.

Расчет материального баланса по углероду показывает, что реакция сопровождается образо-

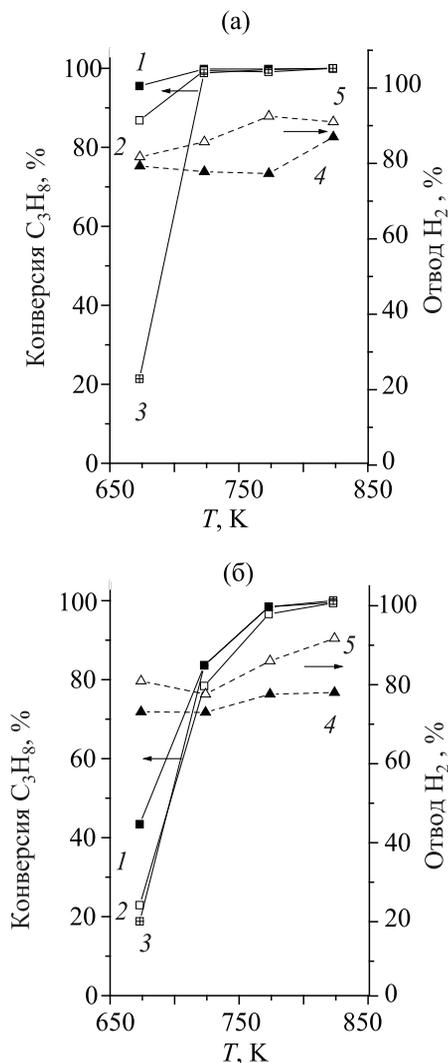


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана (кривые 1, 2, 3) и отвода H_2 из реакционной смеси (кривые 4, 5) от температуры при объемных скоростях сырья 1800 (а) и 3600 ч^{-1} (б). Кривые 1, 4 соответствуют экспериментам с использованием отводящего газа; 2, 5 – вакуумирование пермеата; 3 – без отвода H_2 .

ванием УО, которое значительно возрастает при увеличении объемной скорости сырья от 1800 до 3600 ч^{-1} (рис. 4). Влияние отвода H_2 из реакционной смеси незначительно в начале исследуемого температурного интервала, но с увеличением температуры скорость образования УО в мембранном реакторе ниже, причем, вакуумирование пермеата приводит к ее дальнейшему снижению (кривые 1, 2). Погрешность расчетной величины скорости образования УО не выходила за пределы ± 5 отн. %.

Следует отметить, что аналогичное возрастание скорости образования УО при увеличении объемной скорости сырья установлено нами и при исследовании паровой конверсии *n*-бутана в мембранном реакторе при тех же условиях [3].

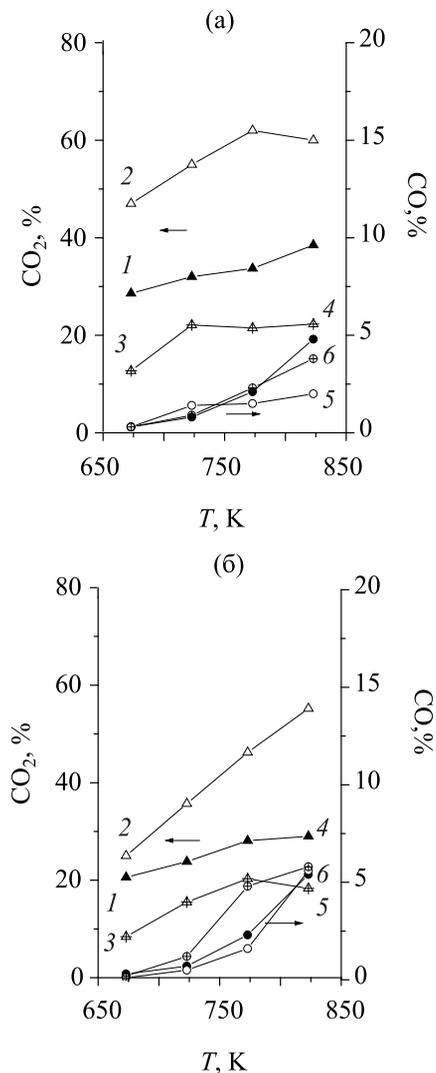


Рис. 2. Зависимость содержания CO₂ (кривые 1, 2, 3) и CO (кривые 4, 5, 6) в продуктах реакции от температуры при объемных скоростях подачи сырья 1800 ч⁻¹ (а) и 3600 ч⁻¹ (б) с применением: отводящего газа (кривые 1, 4), вакуумирования (кривые 2, 5) и без отвода H₂ (кривые 3, 6).

Для объяснения этого экспериментального факта необходимо дополнительное детальное исследование. На основании имеющихся в настоящее время данных можно предположить, что при увеличении объемной скорости до 3600 ч⁻¹ этот факт обусловлен переходом реакции из диффузионной области протекания реакции в кинетическую. В пользу данного предположения свидетельствует слабое влияние температуры на скорость образования УО при 1800 ч⁻¹, что характерно для диффузионного контроля реакции. Кроме того, справедливость предположения подтверждает математическое описание влияния объемной скорости сырья и кинетической константы прямой реакции между метаном (*n*-бу-

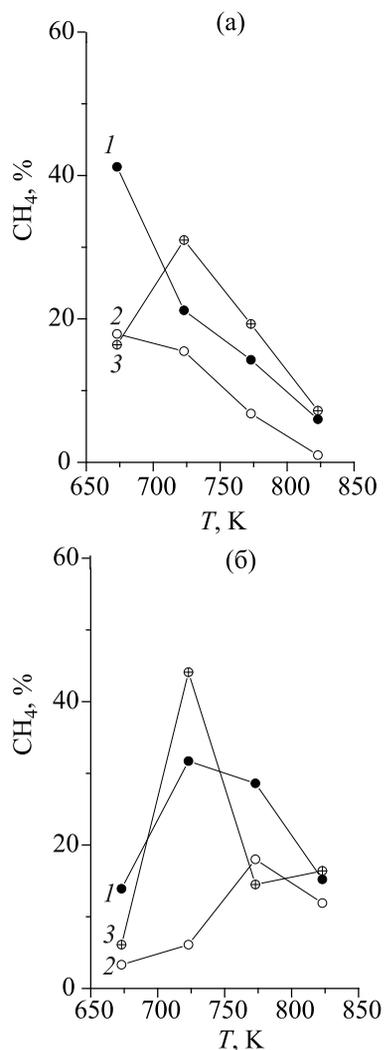


Рис. 3. Зависимость содержания CH₄ в продуктах реакции от температуры при объемных скоростях сырья 1800 (а) и 3600 ч⁻¹ (б): 1 – с отводящим газом, 2 – при вакуумировании пермеата; 3 – без отвода H₂.

таном) и водяным паром на размер области протекания реакции [3].

Надо также сказать, что углеродные отложения накапливаются не только в катализаторе, но и на поверхности опорной сетки, обращенной в отделение ретентата. В зависимости от условий реакции за 2 ч на сетке накапливается 2–5 мг УО. Поскольку сетка имеет крупные ячейки, накопление УО не препятствует потоку H₂. После каждого эксперимента сетку отжидали в муфельной печи при 873 К в течение 4-х ч. В тех же условиях на поверхности Pd–Ru-фольги углеродные отложения не накапливаются, поэтому образец использовали многократно. Периодический контроль показал,

что снижения скорости потока H_2 через мембрану при многократном использовании не происходит.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования показывают, что при отводе H_2 из реакционной смеси в продуктах реакции возрастает содержание CO_2 . Образование CO_2 , наряду с целевым продуктом H_2 , происходит по реакции водяного газа [реакция (2)]. Реакция водяного газа слабо экзотермична, а выход продуктов ограничен термодинамическим равновесием. С увеличением температуры константа равновесия снижается в соответствии с выражением: $K = \exp [(4577.8/T) - 4/33]$ [33]. Однако отвод H_2 через мембрану приводит к смещению равновесия в сторону образования продуктов, и в исследуемом температурном интервале содержание CO_2 увеличивается. Выход продуктов в значительной мере зависит от скорости отвода H_2 через мембрану, что отражает особенность мембранного процесса, описанную в работах [34, 35]. На примере реакций дегидрирования легких алканов показано, что максимальное увеличение конверсии алкана в результате отвода H_2 через мембрану («мембранный эффект») происходит при близких скоростях образования H_2 и его отвода через мембрану. В противном случае либо скорость образования H_2 , либо его отвод являются лимитирующими стадиями мембранного процесса в целом. В исследуемой системе значительное возрастание содержания CO_2 при вакуумировании пермеата может указывать на высокую скорость образования H_2 по реакции водяного газа, в результате чего достигается необходимый для «мембранного эффекта» баланс скоростей образования и отвода H_2 . С увеличением объемной скорости сырья от 1800 до 3600 $ч^{-1}$ и снижением, вследствие этого, времени контакта сырья с катализатором, превращение CO по реакции 2 снижается и возрастает его расходование по реакции метанирования [реакция (3)].

Результаты работы показывают, что существует обратная взаимозависимость между содержанием CO_2 и CH_4 . Условия, способствующие образованию CO_2 по реакции водяного газа (отвод H_2 из реакционной смеси, вакуумирование пермеата, увеличение температуры), приводят к снижению превращения CO по реакции метанирования, что наиболее выражено при объемной скорости сырья 1800 $ч^{-1}$. С увеличением объемной скорости вдвое снижается конверсия сырья в целевые продукты и возрастает скорость образования $УО$. При этом изменяется характер влияния температуры на содержание CH_4 в мембранном реакторе. Образование CH_4 по реакции метанирования [реакция (3)] можно представить в виде стадий:

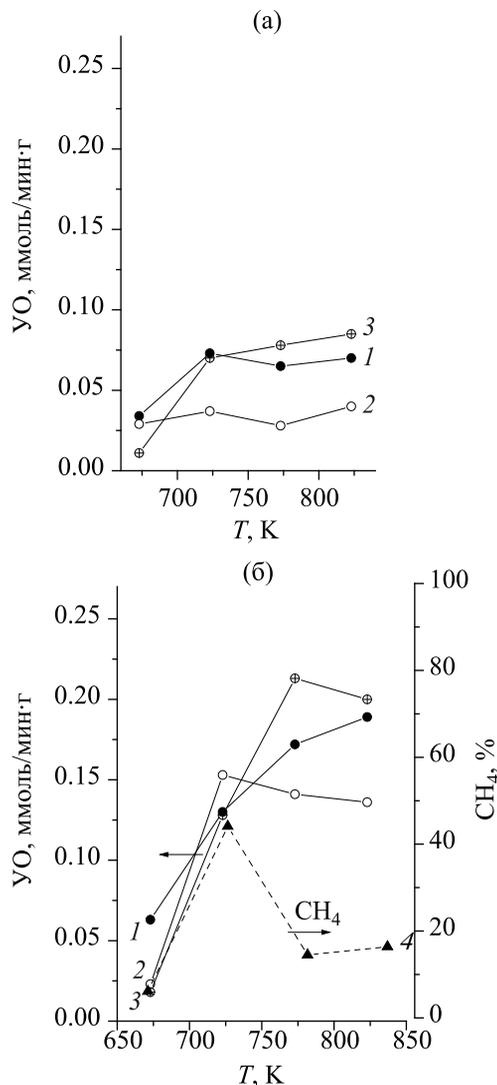
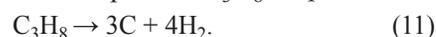


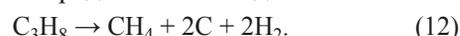
Рис. 4. Зависимость скорости образования $УО$ от температуры в мембранном реакторе (кривые 1, 2) и «немембранном» процессе (кривая 3) от объемной скорости подачи сырья: 1800 $ч^{-1}$ (а); 3600 $ч^{-1}$ (б). Для наглядности приведена кривая 4 – содержание CH_4 в «немембранном» процессе. Способ отвода H_2 : 1 – с применением отводящего газа; 2 – вакуумирование пермеата.



Можно видеть, что по реакции (9) возможно образование $УО$, и этому благоприятствует уменьшение времени контакта сырья с катализатором. Помимо реакции (9), к образованию $УО$ может приводить каталитический крекинг C_3H_8 по реакции:



В начале температурного интервала крекинг C_3H_8 может быть представлен в виде:



Образование $УО$ также может происходить в ре-

зультате диспропорционирования СО по реакции Будаара:



Однако реакция (13) происходит при более низких температурах (573–673 К) и поэтому некоторый вклад в общий процесс может вносить только при 673 К.

В «немембранном» процессе образование УО, по-видимому, происходит главным образом по реакции (12). На это указывает сходный характер изменения скорости образования УО и содержания СН₄ в «немембранном» процессе в температурном интервале 673 – 723 К (рис. 4б, кривые 3 и 4 соответственно). При дальнейшем увеличении температуры содержание СН₄ в продуктах крекинга снижается, по-видимому, в результате его разложения по обратной реакции (10), и этим обусловлено снижение содержания СН₄ с температурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования паровой конверсии пропана на промышленном Ni-катализаторе при выбранных условиях (температурный интервал 673–823 К, объемные скорости сырья 1800 и 3600 ч⁻¹) показывают, что при отводе Н₂ из реакционной смеси конверсия сырья возрастает. С увеличением скорости отвода Н₂ путем вакуумирования конверсия происходит дополнительное увеличение конверсии, и в температурном интервале 773–823 К она составляет 100%, а из реакционной смеси отводится около 90% Н₂ высокой чистоты. Следует отметить, что в большинстве представленных в литературе исследований для отвода Н₂ через мембрану используют повышенное давление в отделении ретентата. В отличие от них, в данной работе реакцию проводили при атмосферном давлении, что важно, поскольку повышение давления, согласно принципу Ле-Шателье, приводит к снижению выхода Н₂ в реакции паровой конверсии пропана [реакция (5)]. Кроме того, атмосферное давление более предпочтительно, если рассматривать применение паровой конверсии углеводородного сырья в небольших установках с топливными элементами для получения электроэнергии, где проблематично применение компрессорных установок высокого давления [36]. Как и при конверсии другого углеводородного сырья, основной проблемой исследуемой реакции является образование УО, дезактивирующих катализатор. Результаты данного исследования показывают, что скорость этой нежелательной реакции в значительной мере зависит от объемной скорости сырья. Реакцию изучали при объемных скоростях сырья 1800 и 3600 ч⁻¹, которые, как показано ранее [37, 38], являются оптимальными для данного мембранного процесса. В работе установлено, что при увеличении объемной скорости до 3600 ч⁻¹

конверсия сырья в целевые продукты снижается, и возрастает выход УО, главным образом в результате каталитического крекинга С₃Н₈.

Закономерности паровой конверсии пропана в мембранном реакторе сходны с установленными ранее на том же катализаторе и в тех же условиях для *n*-бутана [3]. Это позволяет предположить, что конверсия СНГ в исследуемой мембранной системе будет происходить по тем же закономерностям, и что основное внимание должно быть уделено оптимизации объемной скорости сырья. Также, в реакции необходимо использовать более устойчивый к дезактивации УО катализатор. Промышленный Ni-катализатор не является достаточно устойчивым, хотя представленные в литературе результаты исследования паровой конверсии С₃–С₄-алканов указывают на возможность повышения стабильности каталитической системы в условиях высокой скорости образования углеродных отложений [12–16, 20].

В целом, представленные результаты показывают, что исследуемая мембранная система является перспективной для конверсии СНГ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, Государственная регистрация № АААА-А19-119022690098-3

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Диденко Людмила Павловна, к.х.н., ORCID – 0000-0001-8870-1829

Бабак Владислав Николаевич, д.ф.-м.н., ORCID – 0000-0003-4126-4574

Семенцова Лариса Анатольевна, ORCID – 0000-0002-5477-5149.

Чижов Петр Евгеньевич, ORCID – 0000-0003-1967-0787

Дорофеева Татьяна Викторовна, ORCID – 0000-0003-4554-0919

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Momirlan M., Vezirogly T.N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet // Int. J. of Hydrogen Energy. 2005. V. 30. P. 795.
2. Rakib M.A., Grace J.R., Lim C.J., Elnashaie S.S.E.H., Ghiasi B. Steam reforming of propane in a fluidized bed

- membrane reactor for hydrogen production // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6276.
3. Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Бабак В.Н., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В., Квурт Ю.П. // Паровая конверсия *n*-бутана в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru-сплава // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. 10. № 2. С. 85.
 4. Matsuka M., Shigedomi K., Ishihara T. Comparative study of propane steam reforming in vanadium based catalytic membrane reactor with nickel-based catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 14792.
 5. Malaibari Z.O., Croset E., Amin A., Epling W. Effect of Interactions between ni and mo on catalytic properties of a bimetallic Ni–Mo/Al₂O₃ propane reforming catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 490. P. 80.
 6. Suzuki T., Iwanami H.-I., Iwamoto O., Kitahara T. Pre-reforming of liquefied petroleum gas on supported ruthenium catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. V. 26. № 9. P. 935.
 7. Avci A.K., Trimm D.L., Aksoylu A.E., Onsan Z.I. Ignition characteristics of Pt-, Ni- and Pt–Ni catalysts used for autothermal fuel processing // *Catal. Lett.* 2003. V. 88. P. 17.
 8. Kaftan A., Kusche M., Laurin M., Wasserscheid P., Libuda J. KOH-Promoted Pt/Al₂O₃ catalysts for water gas shift and methanol steam reforming: an operando DRIFTS-MS study // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 201. P. 169.
 9. Li Y., Wang X., Song C. Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for low-temperature steam reforming of propane // *Catal. Today*. 2016. V. 263. P. 22.
 10. Carrero A., Calles J.A., Vizcaino A.J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu–Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 163. P. 395.
 11. Vizcaino A.J., Carrero A., Calles J.A. Ethanol steam reforming on Mg- and Ca-modified Cu–Ni/SBA-15 catalysts // *Catal. Today*. 2009. V. 146. P. 63.
 12. Natesakhawat S., Watson R.B., Wang X., Ozkan U.S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming // *J. Catal.* 2005. V. 234. P. 496.
 13. Takeguchi T., Kani Y., Yano T., Kikuchi R., Eguchi K., Tsujimoto K., Uchida Y., Ueno A., Omohiki K., Aizawa M. Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets // *J. Power Sources*. 2002. V. 112. P. 588.
 14. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: the possible use of these fuels in internal reforming SOFC // *J. Power Sources*. 2007. V. 163. P. 943.
 15. Im Y., Lee J.H., Kwak B.S., Do J.Y., Kang M. Effective hydrogen production from propane steam reforming using M/NiO/YSZ catalysts (M = Ru, Rh, Pd, and Ag) // *Catal. Today*. 2018. V. 303. P. 168.
 16. Laosiripojana N., Sangtongkitcharoen W., Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: improvement of resistance toward carbon formation by the property of CeO₂ // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 323.
 17. Suzuki T., Iwanami H.I., Iwamoto O., Kitahara T. Pre-reforming of liquefied petroleum gas on supported ruthenium catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. V. 26. P. 935.
 18. Zheng J., Strohm J.J., Song C.S. Steam reforming of liquid hydrocarbon fuels for micro-fuel cells. Pre-reforming of model jet fuels over supported metal catalysts // *Fuel Process Tech.* 2008. V. 89. P. 440.
 19. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shigarov A.B., Belyaev V.D., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Low Temperature catalytic steam reforming of propane-methane mixture into methane-rich gas: experiment and macrokinetic modeling // *Fuel*. 2014. V. 135. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.032>
 20. Uskov S.I., Enikeeva L.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Gubaidullin I.M., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Kinetics of low-temperature steam reforming of propane in a methane excess on a Ni-based catalyst // *Catal. Ind.* 2017. V. 9. P. 104.
 21. Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. Low-temperature steam conversion of rare gases for various applications // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 533.
 22. Грязнов В.М. Катализ на мембранах с избирательной проницаемостью // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794.
 23. Gryaznov V.M. Hydrogen permeable palladium membrane catalysts. An aid to the efficient production of ultra pure chemicals and pharmaceuticals // *Platinum Met. Rev.* 1986. V. 30. P. 68.
 24. Gryaznov V.M. Metal Containing membranes for the production of ultrapure hydrogen and the recovery of hydrogen isotopes // *Sep. Purif. Rev.* 2000. V. 29. P. 171.
 25. Лыткина А.А., Орехова Н.В., Ярославцев А.Б. Паровой риформинг метанола в мембранных реакторах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 5. С. 301 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 11. P. 911.]
 26. Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B. Production of high purity hydrogen by ethanol steam reforming in membrane reactor // *Catal. Today*. 2014. V. 236. P. 64.
 27. Диденко Л.П., Савченко В.И., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Быков Л.А. Дегидрирование пропана в комбинированном мембранном реакторе с водород-проницаемым палладиевым модулем // *Нефтехимия*. 2013. Т. 6. № 1. С. 30 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 1. P. 27.]
 28. Ermilova M., Kucherov A., Orekhova N., Finashina E., Kustov L., Yaroslavtsev A. Ethane oxidative dehydrogenation to ethylene in a membrane reactor with asymmetric ceramic membranes // *Chem. Eng. Process: Process Intensification*. 2018. V. 126. P. 150.

29. *Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Luck F.C.* Hydrogen and syngas production by dry reforming of fermentation products on porous ceramic membrane-catalytic converters // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 4. P. 2424.
30. *Цодиков М.В., Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Хаджиев С.Н.* // Патент РФ №2638 350. 2017. Бюл. № 35.
31. *Шугаров А.Б., Мещеряков В.Д., Кириллов В.А.* Применение Pd-мембран в каталитических реакторах парового риформинга метана для производства чистого водорода // *Теоретические основы химической технологии*. 2011. Т. 45. № 5. С. 504 [Theoret. Found. of Chem. Engineering. 2011. V. 45. № 5. P. 595.]
32. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M.* Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V.55. P. 3.
33. *Moe J.M.* Design of water-gas shift reactors // *Chemical Engineering Progress*. 1962. V. 58. № 3. P. 33.
34. *Ciavarella P., Casanave D., Moueddeb H., Miachon S., Fiaty K., Dalmon J.-A.* Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor: influence of the operating conditions on the performance // *Catal. Today*. 2001. V. 67. P. 177.
35. *Miachon S., Dalmon J.-A.* Catalysis in membrane reactors: what about catalyst? // *Topics in Catalysis*. 2004. V. 29. P. 59.
36. *Tsuru T., Morita T., Shintani H., Yoshioka T., Asaeda M.* Membrane reactor performance of steam reforming of methane using hydrogen-permeable catalytic SiO₂ membranes // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 316. P. 53.
37. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из Pd–Ru-сплава // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 3. С. 271 [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 4. P. 394.]
38. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Influence of the propane content in methane on the parameters of steam reforming of a mixture in a membrane reactor with the industrial nickel catalyst and Pd–Ru alloy foil // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 26396.

ПРОИЗВОДСТВО ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2021 г. Г. И. Лин¹, М. А. Кипнис^{1,*}

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

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

Поступила в редакцию 17 июня 2020 г.

После доработки 23 июня 2020 г.

Принята к публикации 10 июля 2020 г.

В проточной пилотной установке проведена серия экспериментов по конверсии синтез-газа с высоким содержанием азота (более 40 об. %) с получением диметилового эфира (ДМЭ). В качестве компонентов бифункционального катализатора использованы коммерческие катализаторы: метанольный – ДВ-8-2 и дегидратирующий – γ -Al₂O₃. Введено понятие «реагирующий газ», содержание которого в синтез-газе отвечает сумме содержаний оксидов углерода и водорода. Установлено, что метанол и ДМЭ отсутствуют в конвертированном газе на выходе из реактора, т.к. конденсируются в охлаждаемом водой сепараторе. Селективность образования ДМЭ не ниже 66%, максимальная производительность по ДМЭ 340 л·(кг_{кат}·ч)⁻¹. Общее время работы бифункционального катализатора более 600 ч. Проведенные исследования одностадийного синтеза ДМЭ из азотсодержащего синтез-газа демонстрируют практическую возможность создания промышленной технологии с использованием коммерческих компонентов бифункционального катализатора.

Ключевые слова: диметиловый эфир, бифункциональный катализатор, оксид алюминия, азотсодержащий синтез-газ

DOI: 10.31857/S0028242121010123

Различное углеродсодержащее сырье (уголь, нефтезаводской или природный газ, бытовые отходы, биомасса), как показывают исследования последнего времени, может быть переработано в ценные химические продукты. Одно из направлений переработки – окислительная конверсия такого сырья с получением синтез-газа.

При этом рассматриваются различные варианты окислителей, но при использовании воздуха, как окисляющего агента, в составе синтез-газа появляется значительное количество азота [1–6]. Полученный синтез-газ далее может быть конвертирован до оксигенатов – метанола или диметилового эфира (ДМЭ) – сырья для дальнейшего синтеза таких химических продуктов, как ацетат, этанол, формальдегид и др., углеводородов (в частности, олефинов) [3, 7–11], топливных фракций.

Азотсодержащий синтез-газ представляет собой смесь H₂, CO, CO₂, N₂. Нежелательные примеси, появляющиеся при окислительной конверсии, должны быть из смеси предварительно удалены. В частности, требуется глубокая очистка от серы, являющейся ядом для медьсодержащего метанольного катализатора конверсии синтез-газа в метанол;

нежелательной примесью является и ацетилен, легко гидрирующийся на металлической меди. В то же время, примесь бензола, согласно [12], не влияет на стабильность работы катализатора.

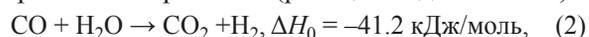
Для характеристики синтез-газа обычно используется понятие функционала F (модуля, стехиометрического соотношения) [13]: $F = (C_{H_2} - C_{CO_2}) / (C_{CO} + C_{CO_2})$; очевидно, что понятие функционала может быть использовано и в случае азотсодержащего синтез-газа, поскольку не зависит от содержания азота.

При синтезе ДМЭ из синтез-газа протекают три экзотермические реакции:

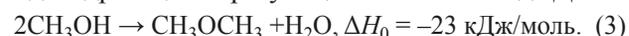
непосредственно синтез метанола гидрированием CO₂:



паровая конверсия CO (реакция водяного газа):



дегидратация образующегося метанола до ДМЭ:



Скорости реакций (1)–(3) зависят от парциальных давлений реагирующих компонентов синтез-газа. Парциальное давление азота, входящего в состав

синтез-газа, по крайней мере, при умеренных давлениях синтеза ДМЭ, не должно влиять на характер протекающих реакций. Поэтому при наличии в синтез-газе инертного компонента целесообразно, на наш взгляд, использовать понятие «реагирующий газ» (рг), введя параметр α , под которым будем понимать суммарную долю содержания H_2 , CO , CO_2 . Тогда давление «реагирующего газа» можно определить, как: $P_{rg} = \alpha P$. Также можно говорить об объемной скорости ($GHSV_{rg}$) или времени контакта «реагирующего газа» (τ_{rg}) по отношению к объемной скорости или времени контакта синтез-газа: $GHSV_{rg} = \alpha GHSV$, $\tau_{rg} = \tau/\alpha$.

С учетом реакций (1)–(3) для прямого синтеза ДМЭ требуется бифункциональный катализатор, содержащий, как метанольный, так и дегидратирующий компоненты.

Наличие в синтез-газе большого содержания азота не позволяет использовать проточно-циркуляционную технологию, как это принято в синтезе метанола. В настоящей статье рассмотрено получение ДМЭ из синтез-газа с высоким содержанием азота на пилотной установке с проточным реактором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез-газ готовили смешением индивидуальных газов: CO_2 (ГОСТ 8050-85); N_2 (ГОСТ 9293-74); H_2 (ГОСТ 3022-80); оксида углерода (ТУ 6213979) в газгольдере с последующим компримированием.

В качестве метанольного компонента катализатора обычно используют композиции на основе оксидов меди, цинка, а в качестве дегидратирующего – $\gamma-Al_2O_3$ или цеолиты [14–17]. В данной работе метанольным компонентом служил промышленный катализатор ДВ-8-2 (ТУ 113-03-00209510-82-97, НИАП, Новомосковск), дегидратирующим – $\gamma-Al_2O_3$ (ТУ 2163-001-43919676-01, ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»). Исходные гранулы катализаторов дробили и растирали, смешивая полученные порошки в весовом соотношении ДВ-8-2/оксид Al = 2/1 и таблетирова на ручном прессе. Таблетки затем дробили до фракции 2–3 мм. Состав бифункционального катализатора, в пересчете на оксиды, мас. %: CuO – 23.25; ZnO – 23.25; Cr_2O_3 – 16.6; Al_2O_3 – 36.9.

Эксперименты проводили на проточной установке высокого давления конструкции СКБ ИНХС РАН. Исходная газовая смесь через регулятор давления «после себя» поступала в реактор, заключенный в алюминиевый блок с электроподогревом. Температуру блока измеряли с точностью $\pm 0.5^\circ C$, и поддерживали с точностью $\pm 1^\circ C$. Навеску катализатора (5 г) помещали в среднюю часть реактора, остальной объем заполняли насадкой из металлического алюминия для нагрева исходного синтез-газа.

Образующиеся жидкие продукты (воду и метанол) отделяли в двух последовательных охлаждаемых проточной водой приемниках-сепараторах, расположенных на выходе из реактора. После выхода из приемника-сепаратора газовую смесь дросселировали при помощи вентиля до атмосферного давления и пропускали через реометр и газовые часы для оценки расхода. Часть газового потока после дросселирования направляли в газовый хроматограф.

Расход газа на входе в реактор рассчитывали, исходя из материального баланса по азоту. Реактор после загрузки катализатора продували водородом и восстанавливали катализатор, поднимая температуру в потоке водорода 10 л/ч при атмосферном давлении до $220^\circ C$ в течение 7 ч. После 2-х часовой выдержки при этой температуре водород заменяли на синтез-газ и поднимали давление и температуру. Условия экспериментов приведены в табл. 1. Состав синтез-газа подбирали, исходя из содержания азота не менее 40 об. %, варьируя значения функционала в пределах 0.9–2.6 (серии I–VI).

Испытания вели, варьируя объемную скорость исходного синтез-газа. Цикл непрерывной работы занимал рабочую неделю (около 100 ч). При продолжении испытаний (после перерыва на выходные) введение катализатора в рабочий режим проводили в потоке синтез-газа при рабочем давлении, поднимая температуру от комнатной со скоростью $30^\circ C/ч$ до температуры опыта.

В составе газа вода, метанол и ДМЭ практически отсутствовали: использование охлаждаемого проточной водой сепаратора, работающего под давлением, привело к их конденсации. При этом растворимость оксидов углерода в сконденсированной жидкой фазе, как показывают оценки, незначительна. ДМЭ, растворенный в конденсате, при сливе конденсата дегазируется. Соответственно, состав слива по содержанию характеризуется водой и метанолом. Анализ газов и конденсата, периодически сливаемого из сепаратора, проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель – водород) с детектором по теплопроводности. В качестве адсорбента использовали активированный уголь марки СКТ (анализ CO , CO_2 , N_2 , CH_4) и порapak Q (анализ H_2O , CH_3OH , ДМЭ, углеводороды C_1 – C_4). Отметим, что углеводороды в составе конвертированного газа выше пределов детектируемости не обнаружены.

Расчеты проводили по приведенным ниже формулам. Использовали следующие обозначения: C_i , C_i^0 – концентрации i -го компонента (об. %) в конвертированном и исходном синтез-газе.

Расход на входе в реактор ($V_{вх}$, нл/ч) рассчитывали, исходя из материального баланса по азоту: $V_{вх} = V_{вых} \cdot K$, где $V_{вых}$ – расход газа на выходе из реактора, нл/ч, K – контракция азота, равная отноше-

Таблица 1. Условия получения ДМЭ из азотсодержащего синтез-газа при 5 МПа

| № серии | T, °C | Состав синтез-газа, об. % | | | | F | P _{рт} , МПа |
|---------|-------|---------------------------|------|-----------------|----------------|-----|-----------------------|
| | | N ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ | | |
| I | 260 | 44.6 | 21.9 | 1.3 | 32.3 | 1.3 | 2.2 |
| II | 260 | 50.8 | 19.9 | 3.7 | 25.6 | 0.9 | 2.5 |
| III | 260 | 55.5 | 18.0 | 3.4 | 23.1 | 0.9 | 2.8 |
| IV | 260 | 41.1 | 13.3 | 2.5 | 43.1 | 2.6 | 2.1 |
| V | 280 | 56.6 | 18.1 | 3.4 | 21.9 | 0.9 | 2.8 |
| VI | 280 | 41.1 | 13.3 | 2.5 | 43.1 | 2.6 | 2.1 |

нию концентраций азота на выходе (C_{N_2}) и входе ($C_{N_2}^0$) в реактор: $K = C_{N_2} / C_{N_2}^0$.

Количество конвертированного CO, ΔV_{CO} , л/ч: $\Delta V_{CO} = V_{вх} C_{CO}^0 - V_{вых} C_{CO}$.

Количество CO, превратившегося в CO₂, ΔV_{CO_2} , л/ч: $\Delta V_{CO_2} = V_{вх} C_{CO_2}^0 - V_{вых} C_{CO_2}$.

Количество CO, превратившегося в CH₃OH, V_{CH_3OH} , л/ч, исходя из количества метанола в конденсате: $V_{CH_3OH} = g_{CH_3OH} \cdot 24/32$, где g_{CH_3OH} – количество образовавшегося метанола в конденсате (г/ч), 24 – объем моля газа в литрах при комнатной температуре, 32 – вес грамм-моля метанола.

Количество CO, превратившегося в ДМЭ, л/ч: $\Delta V_{DMЭ} = \Delta V_{CO} - V_{CH_3OH} - \Delta V_{CO_2}$.

Конверсия CO, X_{CO} , %: $X_{CO} = 100 \Delta V_{CO} / V_{вх} C_{CO}^0$.

Селективность по продукту i (CO₂, CH₃OH, ДМЭ), S_i (%) рассчитывали по формуле: $S_i = 100 \Delta V_i / \Delta V_{CO}$.

Конверсия метанола в ДМЭ, X_{Me} (%): $X_{Me} = 100 S_{DMЭ} / (S_{DMЭ} + S_{CH_3OH})$.

Производительности по CO₂, ДМЭ и оксигенатам (метанол, ДМЭ) рассчитывали, соответственно: $P_{CO_2} = \Delta V_{CO_2} / m$, $P_{DMЭ} = 0.5 \Delta V_{DMЭ} / m$, $P_{окс} = (\Delta V_{DMЭ} + V_{CH_3OH}) / m$, где m – масса навески. Коэффициент 0.5 при расчете $P_{DMЭ}$ связан со стехиометрией реакции (3). Равновесные содержания компонентов рассчитывали по программе, разработанной в Госнииметанолпроект (г. Северодонецк, Украина, А.С. Шмелев).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для I-ой серии экспериментов зависимости производительности по оксигенатам, CO₂, ДМЭ от объемной скорости «реагирующего газа» представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, с ростом нагрузки примерно до 3000 л·(кг_{кат}·ч)⁻¹ наблюдается начальный линейный рост для всех зависимостей. Далее кривые начинают отклоняться от линейности, приближаясь к предельным значениям. Как отмечено нами ранее [14, 15, 18], подобные зависимости отражают постепенный переход реакции от термодинамически равновесного режима к ки-

нетическому. В кинетическом режиме производительность ограничена активностью катализатора.

Интересно, что производительность по ДМЭ примерно вдвое меньше суммарной производительности по оксигенатам. Поскольку при синтезе ДМЭ на 1 моль ДМЭ расходуется 2 моля метанола, это означает, что конверсия метанола в ДМЭ близка к 100%.

Действительно, как видно из рис. 2, конверсия метанола в ДМЭ, с учетом экспериментальной погрешности, равна равновесной для данной температуры (93%) величине в диапазоне времен контакта по «реагирующему» газу 0.63 с и более. Независимость конверсии метанола от времени контакта говорит о высокой активности дегидратирующего компонента в выбранных условиях. Конверсия CO при временах контакта по реагирующему газу выше 1.2 с [объемная скорость по рг 3000 л·(кг_{кат}·ч)⁻¹] изменяется слабо. Это отражает протекание реакции в режиме, близком к термодинамически равновесному.

Аналогичные зависимости наблюдаются и для остальных серий. Очевидно, что снижение времени контакта ниже 1.2 с [увеличение объемной скорости выше 3000 л·(кг_{кат}·ч)⁻¹] не эффективно: снижается конверсия CO и не растет производительность. Распределение соответствующих селективностей от времени контакта представлено на рис. 3 и 4.

То есть, селективности образования продуктов практически не зависят от выбранного времени контакта и составляют, в среднем, для ДМЭ – 66.4%, CO₂ – 30%, метанола – 3.6%. Такая же картина наблюдалась и в случае серий II, III, V – две трети углерода из конвертирующегося CO переходят в ДМЭ, треть – в CO₂ и метанол. В случае серий IV, VI, отличающихся высоким значением функционала, ситуация иная (рис. 4):

селективность образования ДМЭ на уровне ≈70% при увеличении времени контакта, селективности образования CO₂ и метанола изменяются антибатно.

Для сравнения некоторые сводные данные для всех серий представлены в табл. 2. Экспериментальные значения конверсии CO и селективностей

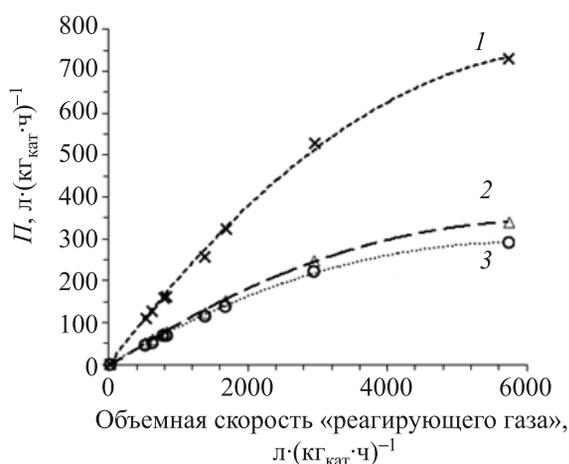


Рис. 1. Зависимость производительности от объемной скорости «реагирующего газа» (I-ая серия экспериментов): 1 – оксигенаты в расчете на метанол, 2 – ДМЭ, 3 – CO_2 .

выбраны для времени контакта по реагирующему газу, равному 6 с [объемная скорость по реагирующему газу $600 \text{ л} \cdot (\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})^{-1}$]. Для сравнения приведены соответствующие равновесные значения.

Как видно, результаты, по численным значениям селективности, можно разбить на две группы: в одной – данные серий I, II, III, V, в другой – серий IV, VI. Такое разбиение, как отмечено выше, соответствует разбиению исходного синтез-газа на две группы по значению функционала (табл. 1): для серий I, II, III, V функционал близок к 1, а для серий IV, VI составляет 2.6. Как видно из табл. 2, экспериментальная селективность образования ДМЭ, практически равна равновесной; селективности образования метанола и CO_2 , а также конверсия CO также близки к равновесным значениям.

Сравнивая между собой данные серий II и V, а также IV и VI, можно отметить, что увеличение температуры синтеза с 260 до 280°C (серии V, VI)

Таблица 2. Сводные экспериментальные данные для всех серий экспериментов, время контакта по реагирующему газу 6 с

| № серии | Время работы, ч | $X_{\text{CO}}, \%$ | | Селективность, мол % | | | | | |
|---------|-----------------|---------------------|------|----------------------|------|------|------|------------------------|------|
| | | эксп | равн | CO_2 | | ДМЭ | | CH_3OH | |
| | | | | эксп | равн | эксп | равн | эксп | равн |
| I | 168 | 76 | 84.3 | 28.8 | 31.3 | 66.6 | 66.6 | 4.6 | 2.2 |
| II | 130 | 64.6 | 73.7 | 30.2 | 31.8 | 66.3 | 66.3 | 3.5 | 1.9 |
| III | 178 | 59 | 69.7 | 30.9 | 32.0 | 66.3 | 66.3 | 2.8 | 1.7 |
| IV | 77 | 88 | 89.1 | 20.3 | 23.7 | 70.8 | 70.9 | 8.9 | 5.4 |
| V | 30 | 47.3 | 55.7 | 31.3 | 31.5 | 66.3 | 66.3 | 2.4 | 2.2 |
| VI | 24 | отс | 79.5 | 19.9 | 24.8 | 69.4 | 69.9 | 10.7 | 5.3 |

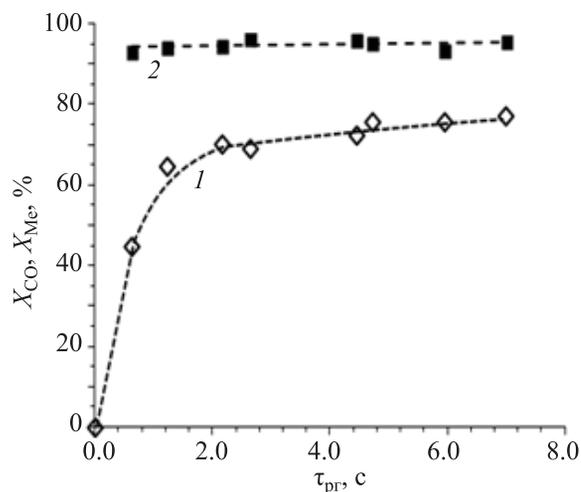


Рис. 2. Зависимость конверсии CO (1) и метанола в ДМЭ (2) от времени контакта по «реагирующему газу» (I-ая серия экспериментов).

практически не повлияло на селективность образования продуктов.

Суммарно катализатор проработал более 600 ч при вариации режимов работы и периодических остановках/пусках после примерно каждые 100 ч работы, что говорит о стабильности бифункциональной композиции катализатора.

Отметим, что, согласно [14], производительность по ДМЭ может быть увеличена при повышении давления. Очевидно, что выбор условий переработки синтез-газа с высоким содержанием азота может быть сделан на основе анализа технико-экономических данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в проточной пилотной установке эксперименты по каталитической конверсии синтез-газа с высоким содержанием азота (более

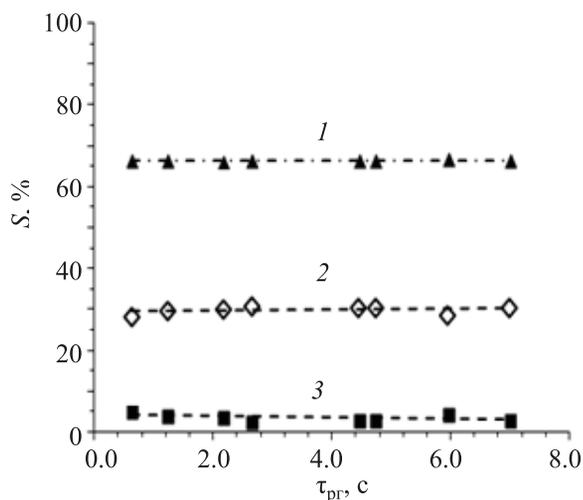


Рис. 3. Зависимость селективностей образования ДМЭ (1), CO₂ (2), CH₃OH (3) от времени контакта по «реагирующему газу» (I-ая серия экспериментов).

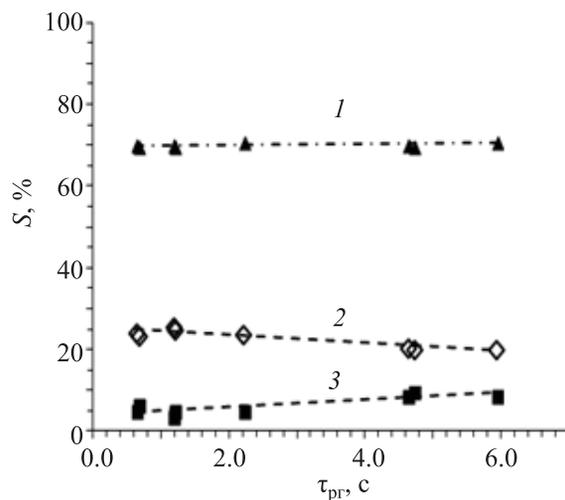


Рис. 4. Зависимость селективностей образования ДМЭ (1), CO₂ (2) и метанола (3) от времени контакта по «реагирующему газу» (IV-ая серия экспериментов).

40 об. %) в ДМЭ показали достаточно высокую эффективность его переработки. Бифункциональный катализатор синтеза ДМЭ, приготовленный из коммерческих компонентов: метанольного катализатора ДВ-8-2 и гамма-оксида алюминия таблетированием соответствующей шихты, стабильно проработал более 600 ч.

Установлено, что в процессе работы вода, метанол и ДМЭ конденсируются в охлаждаемом водой сепараторе и отсутствуют в конвертированном газе на выходе из реактора. При температурах 260–280°C, давлении 5 МПа и вариации объемной скорости получены зависимости производительности по ДМЭ, метанолу, CO₂ от расхода сырья и селективности их образования от времени контакта. Селективность образования ДМЭ не ниже 66% независимо от функционала синтез-газа.

Проведенные исследования одностадийного синтеза ДМЭ из синтез-газа с высоким содержанием азота подтверждают возможность применения продуктов окислительной конверсии углеродсодержащего сырья для переработки в оксигенаты. Выбранная технология может служить прототипом промышленной технологии одностадийного синтеза ДМЭ из азотсодержащего синтез-газа. Сепарирование жидких продуктов, использование коммерческих катализаторов для синтеза бифункционального катализатора, безусловно, применимы в промышленности при соответствующем масштабировании. Окончательный выбор условий переработки синтез-газа с высоким содержанием азота может быть сделан на основе анализа соответствующих технико-экономических данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лин Галина Ивановна, к.х.н., в.н.с., ORCID – 0000-0002-0526-3155

Кипнис Михаил Аронович, к.х.н., г.н.с., ORCID – 0000-0003-4192-8473

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan Q., Yu F., Liu J., Street J., Gao J., Cai Z., Zhang J. Catalytic conversion wood syngas to synthetic aviation turbine fuels over a multifunctional catalyst // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 127. P. 281–290.
2. Pohořely M., Jeremiaš M., Svoboda K., Kamenikova P., Skoblia S., Beňo Z. CO₂ As moderator for biomass gasification // *Fuel.* 2014. V. 117. P. 198–205.
3. Wang Z., He T., Qin J., Wu J., Li J., Zi Z., Liu G., Wu J., Sun L. Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier // *Fuel.* 2015. V. 150. P. 386–393.
4. Li Y., Wang T., Yin X., Wu C., Ma L., Li H., Lv Y., Sun L. 100 t/a-Scale demonstration of direct dimethyl ether synthesis from corncob-derived syngas // *Renew. Energ.* 2010. V. 35. P. 583–587.
5. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г. Генератор синтез-газа и водорода на ос-

- нове радиационной горелки // ТОХТ. 2010. Т. 44. № 1. С. 21–30 [Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. P. 20.]
6. Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Елисеев О.Л., Крючков М.В., Липидус А.Л. Перспективы конверсии углеводородных газов в жидкие продукты на основе азотсодержащего синтез-газа (обзор) // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 246–255. [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 370.]
 7. Valiban R.C., Elia J.A., Floudas C.A. Biomass and natural gas to liquid transportation fuels: process synthesis, global optimization, and topology analysis // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 3381–3406.
 8. Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Диметиловый эфир в процессе переработки попутного нефтяного газа в смесь синтетических углеводородов // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 639–656. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. P. 857.]
 9. Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Букина З.М., Хаджиев С.Н. Синтез бензиновых фракций из СО и Н₂ через оксигенаты // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 119–124. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. P. 112].
 10. Ilias S., Bhan A. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 18–31.
 11. Волнина Э.А., Кипнис М.А., Хаджиев С.Н. Каталитическая химия диметилового эфира (обзор) // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 3. С. 243–262. [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. P. 353.]
 12. Bukhtiyarova M., Lunkenbein T., Kahler K., Schlogl R. Methanol synthesis from industrial CO₂ sources: a contribution to chemical energy conversion // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 416–427.
 13. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шенелев Е.Т. Технология синтетического метанола / Под ред. Караваева М.М. М.: Химия, 1984. 240 с.
 14. Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В. Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе Мегамакс 507/γ-Al₂O₃ // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 6. С. 442–449. [Catal. Ind. 2018. V. 10. P. 97.]
 15. Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И., Маршев И.И. Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторах с цеолитами ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 715–727. [Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 754.]
 16. Saravanan K., Ham H., Tsubaki N., Bae J.W. Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 217. P. 494–522.
 17. Sun J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3346–3356.
 18. Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И. Синтез оксигенатов из синтез-газа на CuO/ZnO/Al₂O₃-катализаторе: роль дегидратирующего компонента // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 5. С. 12–18. [Catal. Ind. 2019. V. 11. P. 53.]

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА КОНТРОЛЯ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ. ЧАСТЬ I

© 2021 г. Д. А. Санджиева^{1,*}, Е. М. Чудинова², А. С. Еланский², С. Н. Еланский^{2,3}, А. Н. Удовиченко¹, А. А. Бурова¹, М. П. Кирпичников³, А. Г. Дедов^{1,4}

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

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

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: delya_sand@mail.ru

Поступила в редакцию 3 сентября 2020 г.

После доработки 11 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Созданы основы экспресс-метода контроля биоповреждений технических жидкостей на примере смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Рассмотрены физико-химические и эксплуатационные свойства отработанных СОЖ. Показано, что потеря биостойкости СОЖ приводит к необратимым изменениям физико-химических и эксплуатационных свойств. Создан банк тестовых микроорганизмов, необходимых для валидации экспресс-метода контроля биоповреждений.

Ключевые слова: СОЖ, коррозионно-опасные микроорганизмы, коррозионное воздействие СОЖ, биокоррозия, биоповреждение

DOI: 10.31857/S0028242121010135

Технические жидкости на основе нефтепродуктов широко используются в технологических процессах машиностроения, оборонной, аэрокосмической, химической и нефтехимической отраслях промышленности. Наибольшая доля промышленного потребления приходится на водосмешиваемые СОЖ, которые делятся на эмульсионные, полусинтетические и синтетические. Рабочие растворы водосмешиваемых СОЖ содержат, как правило, от 2 до 15% концентрата, в состав которого входят: минеральные масла, многоатомные спирты, сложные эфиры, а также эмульгаторы (жирные спирты или аминоспирты), ингибиторы коррозии (жирные кислоты, амины, бораты) и другие соединения в качестве противозадирных присадок, ингибиторов пенообразования и биоцидов.

В процессе эксплуатации водосмешиваемые СОЖ загрязняются микроорганизмами [1–4], способными разрушать широкий спектр химических соединений в составе СОЖ. Неконтролируемый рост микроорганизмов в СОЖ неизменно приводит к их биоповреждению, которое проявляется в преждевременной потере качества («стойкости») СОЖ, избирательном разрушении функциональных присадок, коррозии оборудования и про-

изводимой продукции [5]. Известно, что более 50% всех коррозионных процессов связывают с воздействием микроорганизмов, при этом ежегодно в результате коррозии, например, в США теряется около 4% ВВП, в Японии – 1%. СОЖ, утратившие функциональные действия, подлежат досрочной замене, что значительно увеличивает объемы сбрасываемых сточных вод [6]; при этом ежегодное мировое потребление водосмешиваемых СОЖ оценивается в 2×10^9 л [7]. Биоповреждение СОЖ также сопровождается ухудшением санитарно-гигиенических условий работы персонала с СОЖ, которое приводит к возникновению профессиональных заболеваний (аллергических, легочных и кожных).

Эффективность применения биоцидов в составе используемых СОЖ зачастую низка. Связано это, в первую очередь, с недостаточным уровнем мониторинга качества биоповреждения СОЖ. При этом применяемые методы контроля биоповреждения имеют ряд существенных недостатков: длительность процедуры обнаружения микроорганизмов (24 ч и более); невозможность обнаруживать некультивируемые формы или неактивные (но живые) микроорганизмы. Несмотря на значительный прогресс в микробиологических методах исследо-

вания, промышленность продолжает использовать способы, разработанные более ста лет назад. В связи с этим, существует острая необходимость в современном методе, позволяющем своевременно, точно и быстро дать оценку уровня и вида микробиологического биоповреждения СОЖ.

Цель этой серии работ – разработка нового экспресс-метода контроля микроорганизмов-деструкторов нефтепродуктов и технических жидкостей. Данная статья посвящена разработке научных основ экспресс-метода, а именно: исследованию физико-химических и эксплуатационных свойств отработанных¹ СОЖ, оценке биостойкости СОЖ в присутствии ряда распространенных и перспективных биоцидных присадок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа зараженности микроорганизмами и получения чистых культур были исследованы отработанные рабочие растворы и концентраты эмульсионных, синтетических и полусинтетических СОЖ. Образцы СОЖ отбирали на предприятиях, расположенных в различных регионах России: Московская, Волгоградская, Липецкая, Ярославская области, Краснодарский край, Республика Татарстан. Для анализа образцов на зараженность микроорганизмами 20 мкл каждого образца СОЖ распределяли по поверхности питательной среды в чашках Петри. Для выделения мицелиальных грибов использовали агаризованную овсяную среду, дрожжевых грибов – среду ГРУА, бактерий – среду ЛВ.

ДНК мицелиальных грибов выделяли путем растирания кусочков колонии с жидким азотом в ступке. Гомогенизированный материал переносили в микропробирку объемом 1.5 мл, добавляли 800 мкл лизирующего буфера (0.001 М раствор трис-(гидроксиметил)аминометана, или ТРИС, с рН 8.0; 1.4 М раствор NaCl, 0.2 М раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты, ЭДТА; 2%-ный раствор цетилтриметиламмония бромида, ЦТАБ). После перемешивания смесь инкубировали в течение часа на водяной бане при температуре 65°C, очищали хлороформом, осаждали смесью изопропанола с ацетатом калия (1/10 объема; 5 М; рН 4.6), промывали 70%-ным этанолом, затем растворяли в воде. ДНК из дрожжевых форм грибов и бактерий выделяли аналогичным образом.

Полимеразную цепную реакцию (ПЦР) проводили в амплификаторе «BiometaT1» (Biometa,

¹ СОЖ, проработавшая срок или утратившая в процессе эксплуатации качество, установленное нормативно-технической документацией, и слитое из рабочей системы.

Германия). Было проведено секвенирование маркерных видоспецифичных последовательностей фрагментов ядерных рибосомных генов, содержащих участки ITS1-5.8S-ITS2, дополнительно для грибов рода *Penicillium* – фрагмента гена β-тубулина, для грибов рода *Fusarium* фрагмента фактора элонгации трансляции –1-альфа (tef1α). Секвенирование ДНК проводили по методу Сэнгера в ЗАО «Евроген».

Тестирование микроорганизмов на способность развиваться в СОЖ проводили на шести видах СОЖ. В приготовленный в соответствии с инструкцией рабочий раствор СОЖ помещали кусочек агара с мицелием гриба диаметром 0.5 см или 20 мкл суспензии дрожжей или бактерий после 18 ч инкубации в жидкой среде при качании. Концентрацию дрожжей и бактерий оценивали при посеве и после инкубации методом посева на агаризованную питательную среду с последующим учетом КОЕ. Оценка роста мицелиальных грибов проводили визуально.

Определение коррозионного воздействия СОЖ проводили по DIN 51360-2-1981. Предварительно свежеприготовленные растворы СОЖ заражали следующим образом: кусочек агара с мицелием или 20 мкл суспензионной культуры дрожжевых форм или бактерий помещали в 20 мл СОЖ и инкубировали при постоянном качании в течение 7 или 14 суток. Чугунные стружки помещали на фильтровальную бумагу в чашке Петри и затем наносили зараженный раствор СОЖ. По истечении 2 ч степень коррозионного воздействия СОЖ оценивали визуально по 4-х балльной шкале.

Тестирование устойчивости к биоцидам осуществляли на агаризованной среде с добавлением разных концентраций тестируемого биоцида [8–10]. В центр чашек Петри помещали кусочек агара с мицелием гриба или 20 мкл жидкой культуры бактерий или дрожжевых форм грибов, предварительно выращенной в течение 16 ч при 25°C на качалке. В качестве контроля использовали агаризованную среду без добавления биоцида. Диаметр мицелия измеряли на третий день, рост колоний бактерий и дрожжевых грибов изучали на второй день.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований были отобраны 29 образцов СОЖ: 15 концентратов и 14 отработанных рабочих растворов СОЖ; из них 11 – СОЖ на основе минерального масла, 1 – полусинтетическая, 2 – синтетическая СОЖ). Микроорганизмы были обнаружены в 10-ти образцах СОЖ на основе минерального масла: в двух образцах обнаружены бактерии, в трех – только грибы, в пяти – грибы и бактерии одновременно.

Известные в России немногочисленные исследования микробиоты СОЖ были выполнены классическими методами микробиологии еще в кон. 1990-х – нач. 2000-х гг. [11, 12]. В связи с этим, представляло интерес исследовать видовую принадлежность не только по культурально-морфологическим признакам, но и с применением современных методов микробиологии. В результате была создана база данных тестовых микроорганизмов-деструкторов СОЖ в виде чистых культур:

– мицелиальные и дрожжевые грибы: *Fusarium oxysporum*, *Fusarium solani*, *Cladosporium* sp., *Penicillium chrysogenum*, *Yarrowia lipolytica*, *Cadophora* sp., *Pleurostoma richardsiae*, *Candida parapsilosis*, *Candida metapsilosis*;

– бактерии: *Stenotrophomonas maltophilia*, *Shewanella putrefaciens*, *Aeromonas hydrophila*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus* sp., *Pseudomonas* sp., *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus simulans*, *Lysinibacillus fusiformis*, *Delftia acidovorans*, *Brevundimonas mediterranea*, *Trabulsiella* sp.

Грибы *Fusarium* spp., *Cladosporium* spp., *Penicillium* spp., *Candida* spp. и бактерии рода *Pseudomonas* довольно часто выделяют из отработанных СОЖ [13]. Вид *Y. lipolytica* ранее не был показан как контаминант СОЖ, но имеются данные, что он способен усваивать углеводороды [14]. Вполне вероятно, что трудности с морфологической идентификацией дрожжевых организмов не позволяли выявить *Y. lipolytica* как контаминант СОЖ. Среди выделенных микроорганизмов присутствуют аллергенные, токсикогенные и потенциально патогенные для человека виды.

Физико-химические и эксплуатационные свойства отработанных СОЖ были исследованы на примере семи образцов эмульсионных СОЖ, отобранных с участков токарной обработки алюминия, стали и чугуна. Образцы отработанных СОЖ были охарактеризованы по следующим позициям: водородный показатель (рН), склонность к пенообразованию, содержание посторонних неэмульгированных масел, коррозионное воздействие. Было показано, что физико-химические и эксплуатационные свойства всех образцов не соответствуют требованиям технических условий на соответствующие марки СОЖ. При этом в двух образцах микроорганизмы не были обнаружены. Несоответствие техническим условиям в этих образцах было связано с повышенным пенообразованием, причиной которого может быть недостаточная жесткость воды, использованной для приготовления рабочего раствора СОЖ.

Показано также, что в двух образцах СОЖ, содержащих микроорганизмы, водородный пока-

затель был ниже 6 при норме 9, а коррозионное воздействие СОЖ характеризовалось как «очень сильное» (4 балла). Коррозионное действие СОЖ, обычно связывают как со способностью микроорганизмов-деструкторов продуцировать жирные кислоты, так и с микробиологическим разрушением антикоррозионных присадок. В этих же образцах отсутствовало пенообразование, что возможно указывает на снижение концентрации эмульгатора, которое впоследствии может привести к расслоению эмульсии. Еще один образец имел рН ниже нормы – 8.30, содержал посторонние неэмульгированные масла, характеризовался коррозионным действием в 3 балла, а также имел повышенное пенообразование. Неэмульгированные масла, как правило, поступают в СОЖ при контактировании с маслами в ходе циркуляции в системе подачи СОЖ.

Повышенное пенообразование с большой вероятностью связано с микробиологическим заражением исследованных СОЖ. Так, основными продуктами жизнедеятельности микроорганизмов в СОЖ являются жирные кислоты, образующиеся в результате окисления углеводов и других органических соединений в СОЖ. Жирные кислоты в рабочих растворах СОЖ вызывают образование пены, что снижает качество обработки металла.

Результаты испытаний образцов СОЖ, зараженных микроорганизмами, показали, что в наибольшей степени изменение физико-химических свойств связано с понижением значения водородного показателя и коррозионной активностью СОЖ. Следует отметить, что исследованные образцы отработанных СОЖ, содержащиеся в качестве основных компонентов рапсового и индустриальное масло И-12А, имели более глубокий характер биоповреждений. Эти компоненты являются наиболее предпочтительными субстратами для большинства микроорганизмов-деструкторов СОЖ [15].

Для исключения случайных видов и подтверждения способности выделенных микроорганизмов расти на СОЖ, была исследована их способность развиваться в образцах пяти видов СОЖ на основе минерального масла и в одной полусинтетической СОЖ. Самыми агрессивными деструкторами оказались мицелиальные грибы *F. solani* и *F. oxysporum*, показавшие рост на всех шести видах СОЖ. Дрожжевой штамм *F. oxysporum* не рос на полусинтетической СОЖ. Менее универсальны в способности деструкции разных видов СОЖ оказались *P. chrysogenum*, *Y. lipolytica* – рост отмечен на четырех образцах СОЖ, а у *Cladosporium* sp. – на двух видах СОЖ.

Коррозионная активность СОЖ при эксплуатации может происходить как за счет разрушения

Таблица 1. Коррозионная активность водосмешиваемых СОЖ на основе минерального масла в присутствии выделенных штаммов микроорганизмов

| Штамм | Вид микроорганизма | Коррозионная активность, балл ^a | |
|--------------------|-------------------------------------|--|-----------|
| | | 7-й день | 14-й день |
| Мицелиальные грибы | | | |
| 17MWF3.2 | <i>Penicillium chrysogenum</i> | 1 | 4 |
| 17MWF3.3 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 3 | 4 |
| 18MWF11.1 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 4 | 4 |
| 18MWF13.1 | <i>Cladosporium</i> sp. | 0 | 0 |
| 18MWF13.2 | <i>Fusarium solani</i> | 3 | 3 |
| 18MWF14.1 | <i>Fusarium solani</i> | 3 | 4 |
| 18MWF15.2 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 4 | 4 |
| Дрожжевые грибы | | | |
| 18MWFY15.2 | <i>Yarrowia lipolytica</i> | 3 | 3 |
| 18MWFY21.1 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 4 | 4 |
| Бактерии | | | |
| 17MWF4.1 | <i>Pseudomonas</i> sp. | 1 | 3 |
| 18MWB13.1 | <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> | 1 | 1 |
| 18MWF4.1 | <i>Shewanella putrefaciens</i> | 1 | 1 |
| 18MWF4.2 | <i>Aeromonas hydrophila</i> | 0 | 0 |
| 18MWF4.1 | <i>Proteus</i> sp. | 1 | 2 |

^a (0) нет видимых продуктов коррозии, (1) очень слабая, (2) слабая, (3) сильная, (4) очень сильная коррозия.

антикоррозионных присадок, так и в результате метаболической активности микроорганизмов. При отсутствии надлежащего контроля состояния коррозионно-активные СОЖ подлежат замене. Продление сроков службы водорастворимых СОЖ, повышение их биостойкости обеспечивается применением биоцидных препаратов. В связи с этим, нами исследована коррозионная активность СОЖ и их биостойкость в отношении ряда биоцидов. Была исследована коррозионная активность эмульсионной водосмешиваемой СОЖ на основе минерального масла под воздействием чистых культур выделенных штаммов бактерий и грибов.

Биокоррозия металлических материалов при эксплуатации СОЖ в аэробных условиях происходит, в основном, за счет секреции микроорганизмами ферментов или метаболитов, понижающих рН среды. Коррозионные свойства СОЖ могут проявляться и за счет накопления органических кислот в результате окисления микроорганизмами компонентов СОЖ. Например, *Y. lipolytica* способна производить лимонную кислоту, используя в качестве субстрата растительные масла и глицерин [16], обычно входящие в состав СОЖ.

Результаты исследования показали, что все грибы, кроме *Cladosporium* sp., проявили коррозионную активность на 14-й день инкубации. Виды

рода *Fusarium* и *Y. lipolytica* показали высокую коррозионную активность уже на седьмые сутки инкубации (табл. 1). Бактерии (за исключением *A. hydrophila*) также обладали коррозионной активностью, хотя и меньшей по сравнению с грибами.

Наиболее сильная коррозия наблюдается при росте сообществ микроорганизмов. Взаимодействуя друг с другом, микроорганизмы вступают в каскад биохимических реакции, что приводит к накоплению продуктов окисления [17, 18]. По-видимому, производство коррозионно-опасных соединений характерно для широкой группы встречающихся в СОЖ микроорганизмов.

Исследование биостойкости СОЖ проведено на примере ряда распространенных и перспективных биоцидных присадок. Существует обширный список веществ, применяемых в качестве биоцидов для СОЖ. Из-за невысокой стоимости в составе СОЖ широко применяются формальдегид-высвобождающие биоциды, большинство из которых проявляют эффективность в отношении бактерий [19]. Вещество из группы триазинов гексагидро-1,3,5-трис(2-гидроксиэтил)-S-триазин (ГТТ) также контролирует размножение грибных микроорганизмов [20]. ГТТ входит в состав препаратов «Grotan», «Вазин-50» и других. Также большой популярностью пользуется биоцид с азотиазоло-

Таблица 2. Оценка биостойкости водосмешиваемых СОЖ на основе минерального масла в присутствии ГТТ (препарат «Вазин-50»)

| Штамм | Вид микроорганизма | Диаметр колоний (мм) при концентрации ГТТ (ppm) | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|---|------|------|------------------|
| | | 0 | 300 | 1500 | 7500 |
| Мицелиальные грибы ^а | | | | | |
| 17MWF3.2 | <i>Penicillium chrysogenum</i> | 16±2 | 0 | 0 | 0 |
| 17MWF3.3 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 58±3 | 38±2 | 17±2 | 0 |
| 18MWF11.1 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 55±3 | 28±1 | 7±2 | 0 |
| 18MWF13.1 | <i>Cladosporium sp.</i> | 22±4 | 6±1 | 0 | 0 |
| 18MWF13.2 | <i>Fusarium solani</i> | 85±3 | 65±2 | 50±5 | 0 |
| 18MWF14.1 | <i>Fusarium solani</i> | 70±5 | 65±3 | 50±3 | 0 |
| 18MWF15.2 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 80±5 | 60±2 | 50±3 | 0 |
| Дрожжевые грибы ^б | | | | | |
| 18MWFY15.2 | <i>Yarrowia lipolytica</i> | + | + | + | н/п ^в |
| 18MWFY21.1 | <i>Fusarium oxysporum</i> | + | + | + | н/п |
| Бактерии ^б | | | | | |
| 17MWF4.1 | <i>Pseudomonas sp.</i> | + | + | 0 | н/п |
| 18MWB13.1 | <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> | + | + | 0 | н/п |
| 18MWF14.1 | <i>Shewanella putrefaciens</i> | + | + | 0 | н/п |
| 18MWF14.2 | <i>Aeromonas hydrophila</i> | + | 0 | 0 | н/п |
| 18MWF17.1 | <i>Proteus sp.</i> | + | 0 | 0 | н/п |

^а Для мицелиальных грибов показан диаметр колонии (мм).

^б Для дрожжевых грибов и бактерий «+» обозначено наличие колоний.

^в Не проверяли.

новой группой 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он (ХМИТ), который часто используется в сочетании с метилизотиазолином (МИТ). Эти вещества содержатся в коммерческих биоцидных препаратах «Kathon CG», «Preventol D7», «АКТИЦИДЕМВ 14».

Для тестирования были использованы: широко распространенный и доступный высвобождающий формальдегид биоцид «Вазин-50» на основе ГТТ, препарат «Актисайд MV-14» с действующими веществами из группы триазинов – ХМИТ/МИТ, а также новый перспективный препарат на основе коллоидного серебра – «Аргитос». Препараты на основе коллоидного серебра пока мало используются как биоцидные добавки для СОЖ, но ввиду их экологической безопасности, возможно, в дальнейшем получат более широкое распространение.

Показано, что препарат «Вазин-50» в рекомендованной производителем дозе (0.3 мас. % = 1500 ppm ГТТ) полностью прекращал рост *P. chrysogenum*, *Cladosporium sp.*, тогда как рост штаммов *Fusarium* и *Y. lipolytica* сдерживал незначительно (табл. 2). Бактерии *A. hydrophila* и *Proteus sp.* оказались чувствительны к препарату «Вазин-50» даже к концентрации в пять раз меньшей, чем минимальная рекомендованная.

Согласно литературным данным, чувствительность к ГТТ микроорганизмов, принадлежащих к

разным таксономическим группам, отличается. В [21] было показано, что минимальная сдерживающая концентрация ГТТ для грибов рода *Penicillium* равнялась 150 ppm, *Aspergillus* – 800 ppm, *Candida* – 750 ppm.

Препарат «Актисайд MV-14» в рекомендованной концентрации 0.125 мас. % (35 ppm ХМИТ/МИТ) подавлял рост всех протестированных микроорганизмов, за исключением мицелиарных грибов *F. oxysporum*, которые продолжали расти, хотя и с меньшей скоростью (табл. 3). Известно, что в присутствии *F. oxysporum* сульфиды и первичные амины ХМИТ/МИТ могут разлагаться до нетоксических соединений. По-видимому, грибные организмы могут выделять метаболиты, способствующие потере активности ХМИТ/МИТ.

Препарат на основе наночастиц серебра (НЧС) «Аргитос» в концентрации 75 ppm (по НЧС) ингибировал рост *Cladosporium sp.*, *Y. lipolytica*, штамм 17MWF3.3 *F. oxysporum* и сдерживал рост остальных исследованных грибных штаммов (табл. 4). Однако он оказался неэффективным в отношении большинства исследованных мицелиальных грибов.

Как показывают результаты исследования коррозионных свойств, зараженных микроорганизмами СОЖ и их биостойкости в присутствии ряда

Таблица 3. Оценка биостойкости СОЖ в присутствии ХМИТ/МИТ (препарат «Актисайд MV-14»)

| Штаммы | Вид микроорганизмов | Диаметр колоний (мм) при концентрации ХМИТ/МИТ (ppm) | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|--|-----------|------------|--------------|
| | | 0/0 | 5.25/1.75 | 26.25/8.75 | 131.25/43.75 |
| Мицелиальные грибы ^а | | | | | |
| 17MWF3.2 | <i>Penicillium chrysogenum</i> | 16±5 | 5±2 | 0 | 0 |
| 17MWF3.3 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 60±3 | 27±2 | 6±1 | 0 |
| 18MWF11.1 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 55±4 | 28±1 | 7±1 | 0 |
| 18MWF13.1 | <i>Cladosporium</i> sp. | 24±2 | 10±2 | 0 | 0 |
| 18MWF13.2 | <i>Fusarium solani</i> | 75±5 | 40±3 | 0 | 0 |
| 18MWF14.1 | <i>Fusarium solani</i> | 71±4 | 40±3 | 0 | 0 |
| 18MWF15.2 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 65±4 | 30±2 | 25±2 | 0 |
| Дрожжевые грибы ^б | | | | | |
| 18MWFY15.2 | <i>Yarrowia lipolytica</i> | + | 0 | 0 | 0 |
| Бактерии ^б | | | | | |
| 17MWF4.1 | <i>Pseudomonas</i> sp. | + | 0 | 0 | 0 |
| 18MWB13.1 | <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> | + | 0 | 0 | 0 |
| 18MWF14.1 | <i>Shewanella putrefaciens</i> | + | 0 | 0 | 0 |
| 18MWF14.2 | <i>Aeromonas hydrophila</i> | + | 0 | 0 | 0 |
| 18MWF17.1 | <i>Proteus</i> sp. | + | 0 | 0 | 0 |

^а Для мицелиальных грибов показан диаметр колонии (мм).

^б Для дрожжевых грибов и бактерий «+» обозначено наличие колоний.

Таблица 4. Оценка биостойкости водосмешиваемых СОЖ на основе минерального масла в присутствии НЧС (препарат «Аргитос»)

| Штаммы | Вид микроорганизмов | Диаметр колоний (мм) при концентрации НЧС (ppm) | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|---|------|------|------------------|------|
| | | 0 | 0.3 | 1.5 | 7.5 | 75 |
| Мицелиальные грибы ^а | | | | | | |
| 17MWF3.2 | <i>Penicillium chrysogenum</i> | 16±4 | 18±2 | 17±2 | 18±2 | 8±2 |
| 17MWF3.3 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 50 ±5 | 46±3 | 49±3 | 26±2 | 0 |
| 18MWF11.1 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 65±4 | 60±4 | 60±1 | 37±1 | 15±1 |
| 18MWF13.1 | <i>Cladosporium</i> sp. | 24±3 | 10±1 | 10±1 | 6±1 | 0 |
| 18MWF13.2 | <i>Fusarium solani</i> | 70 ±5 | 70±3 | 65±2 | 55±2 | 20±2 |
| 18MWF14.1 | <i>Fusarium solani</i> | 57±4 | 57±4 | 55±2 | 37±2 | 20±2 |
| 18MWF15.2 | <i>Fusarium oxysporum</i> | 47±5 | 47±3 | 47±2 | 45±3 | 5±1 |
| Дрожжевые грибы ^б | | | | | | |
| 18MWFY15.2 | <i>Yarrowia lipolytica</i> | + | + | + | н/П ^в | 0 |
| 18MWFY21.1 | <i>Fusarium oxysporum</i> | + | + | + | + | + |
| Бактерии ^б | | | | | | |
| 17MWF4.1 | <i>Pseudomonas</i> sp. | + | + | + | + | 0 |
| 18MWB13.1 | <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> | + | + | + | + | 0 |
| 18MWF14.1 | <i>Shewanella putrefaciens</i> | + | + | + | + | 0 |
| 18MWF14.2 | <i>Aeromonas hydrophila</i> | + | + | + | + | 0 |
| 18MWF17.1 | <i>Proteus</i> sp. | + | + | + | + | 0 |

^а Для мицелиальных грибов показан диаметр колонии (мм).

^б Для дрожжевых грибов и бактерий «+» обозначено наличие колоний.

^в Не проверяли.

биоцидов, среди исследованных микроорганизмов мицелиальные грибы проявили себя как наиболее агрессивные деструкторы СОЖ. Показано, что к самым активными биодеструкторам СОЖ следует отнести мицелиальные и дрожжевые грибы рода *Fusarium*, дрожжевой гриб *Yarrowia lipolytica* и бактерия *Pseudomonas sp.* Следовательно, детекции этих микроорганизмов будет уделяться особое внимание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы научные основы по разработке нового экспресс-метода контроля микроорганизмов-деструкторов технических жидкостей на примере СОЖ. Показано, что потеря биостойкости СОЖ приводит к необратимым изменениям физико-химических и эксплуатационных свойств СОЖ. Наибольшее биоповреждение отмечено, для водосмешиваемых СОЖ на основе минеральных и растительных масел. Выявлены коррозионно-опасные, устойчивые к биоцидам микроорганизмы, которые будут использоваться в качестве тестовых культур при разработке и валидации экспресс-метода контроля биоповреждений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-05066мк). Работа в части исследования физико-химических свойств технических жидкостей выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Санджиева Делгир Андреевна, к.х.н., ORCID – 0000-0003-1958-1821

Чудинова Елена Михайловна, к.б.н., ORCID – 0000-0003-3157-494X

Еланский Александр Сергеевич, ORCID – 0000-0001-7485-7654

Еланский Сергей Николаевич, д.б.н., ORCID – /0000-0003-1697-1576

Удовиченко Александр Николаевич, ORCID – 0000-0002-5758-0283

Бурова Анастасия Александровна, ORCID – 0000-0002-3099-3686

Кирпичников Михаил Петрович, д.б.н., ORCID – 0000-0003-1720-0036

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., ORCID – 0000-0001-8086-2345

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saha R., Donofrio R.S. The microbiology of metalworking fluids // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2012. V. 95. P. 1119.
2. Trafny E.A. Microorganisms in metalworking fluids: current issues in research and management // *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*. 2013. V. 26. P. 4.
3. Di Maiuta N., Rüfenacht A., Küenzi P. Assessment of bacteria and archaea in metalworking fluids using massive parallel 16S rRNA gene tag sequencing // *Lett. Appl. Microbiol.* 2017. V. 65. № 4. P. 266.
4. Vanhauteghem D., Audenaert K., Demeyere K., Hoogendoorn F., Janssens G.P.J., Meyer E. Flow cytometry, a powerful novel tool to rapidly assess bacterial viability in metalworking fluids: proof-of-principle // *PLoS One*. 2019. V. 14. № 2. e0211583.
5. Rabenstein A., Koch T., Remesch M., Brinksmeier E., Kuever J. Microbial degradation of water miscible metal working fluids // *Intern. Biodeterioration & Biodegradation*. 2009. V. 63. № 8. P. 1023.
6. Van der Gast C.J., Whiteley A.S., Lilley A.K., Knowles C.J., Thompson I.P. Bacterial community structure and function in a metalworking fluid // *Environ. Microbiol.* 2003. V. 5. № 6. P. 453.
7. Cheng. C., Phipps D., Alkhaddar R.M. Thermophilic aerobic waste water treatment of waste metalworking fluids // *Water Environ. J.* 2006. V. 20. № 4. P. 227.
8. Wiegand I., Hilpert K., Hancock R.E. Agar and broth dilution methods to determine the minimal inhibitory concentration (MIC) of antimicrobial substances // *Nat. Protoc.* 2008. V. 3. № 2. P. 163.
9. Dzhevakhya V., Shcherbakova L., Semina Y., Zhemchuzhina N., Campbell B. Chemosensitization of plant pathogenic fungi to agricultural fungicides // *Front. Microbiol.* 2012. V. 3. № 3. P. 1–9.
10. Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically. 11-th Edition. V. 33. № 2. Approved Standard M07-A11. National Committee for Clinical Laboratory Standards: Wayne, 2018.
11. Картавецова З.М., Коваль Э.З., Калаганов В.А. Ингибирование роста микромицетов в полусинтетической смазочно-охлаждающей жидкости «Акватек» // *Микробиологический журн.* 1987. Т. 49. № 5. С. 85.
12. Смирнова Н.Н. Микробная деструкция водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей и методы ее предупреждения. Автореф. дис. ... канд. биолог. наук. Казань, 1993. 18 с.

13. *Passman F.J.* Starting from scratch: microbial problems in metalworking fluids // *Lubrication Engineering*. 1988. V. 44. № 5. P. 431.
14. *Beopoulos A., Desfougeres T., Sabirova J., Zinjarde S., Neuvéglise C., Nicaud J.-M.* The hydrocarbon-degrading oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica* fung in book: *Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology*. Springer Berlin Heidelberg. 2010. P. 2111.
15. *Scaife H.* Cross Contamination of Metal Working Fluid Systems // *Research report 441*. 2006. 22 p.
16. *Morgunov I.G., Kamzolova S.V., Lunina J.N.* Citric acid production by *Yarrowia lipolytica* yeast on different renewable raw materials // *Fermentation*. 2018. V. 4. P. 36
17. *Videla H.A., Herrera L.K.* Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2009. V. 63. P. 896.
18. *Kip N., van Veen J.* The dual role of microbes in corrosion // *ISME J.* 2015. V. 9. №3. P. 542.
19. *Allosopp D., Seal K., Gaylarde C.* Introduction to biodeterioration. Cambridge University Press, 2004. 243 p.
20. *Paulus W.* Microbiocides for the protection of materials. A Handbook. Springer-Science+Business Media. B.V., 1993. 496 p.
21. *Инюшева А.А., Смирнова Н.Н., Фридланд С.В.* Анализ методов защиты смазочно-охлаждающих жидкостей от микробной деструкции // *Вестник технологического университета*. 2018. Т. 21. № 1. С. 160.