

СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 4, 2021

Современное состояние исследований в области биоразлагаемых смазочных материалов (обзор) <i>А. М. Данилов, С. А. Антонов, Р. В. Бартко, П. А. Никульшин</i>	445
Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти <i>Л. А. Куликов, Д. А. Макеева, М. А. Калинина, К. А. Чередниченко, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов</i>	461
Плазменно-каталитическое превращение гудрона в углеводородные продукты при стимулировании микроволновым облучением <i>М. В. Цодиков, А. В. Чистяков, Г. И. Константинов, Р. С. Борисов, Г. Н. Бондаренко, О. В. Арапова</i>	473
Оценка оптимальной мощности установки для реализации каталитического крекинга в псевдооживленном слое на нефтеперерабатывающем заводе с помощью технико-экономического анализа <i>Aregawi Beyene Hagos, F. A. Atiku, Vahid Pirouzfard, Chia-Hung Su, Fu-Ming Wang</i>	483
Гидроконверсия <i>n</i> -гексадекана на сульфидных цеолитсодержащих катализаторах. Влияние примеси азота в сырье на селективность процесса гидроизомеризации <i>Н. А. Виноградов, М. И. Рубцова, А. П. Готов, Н. В. Точилин, В. А. Винокуров, А. А. Пимерзин</i>	494
Влияние носителя на формирование и активность золотосодержащих катализаторов конверсии этанола в бутанол <i>С. А. Николаев, А. В. Чистяков, П. А. Чистякова, Д. И. Эзжелекко, Е. Ю. Либерман, Т. В. Конькова, М. В. Цодиков</i>	504
Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C ₁ –C ₄ <i>В. И. Савченко, Я. С. Зимин, А. В. Никитин, И. В. Седов, В. С. Арутюнов</i>	520
Микро-мезопористый катализатор на основе природных алюмосиликатных нанотрубок и цеолита ZSM-5 для превращения метанола в углеводороды <i>Е. М. Смирнова, Д. П. Мельников, Н. Р. Демикова, М. И. Рубцова, С. С. Боев, Е. Е. Бриндукова, А. П. Готов, В. А. Винокуров</i>	532
Окисление пропана: влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя <i>Е. Г. Чепайкин, Г. Н. Менчикова, С. И. Помогайло</i>	540

В настоящем и последующих номерах журнала “Нефтехимия” мы публикуем ряд статей, подготовленных по материалам VIII Всероссийской научно-практической конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”, прошедшей 28 сентября – 2 октября 2020 г. в г. Томске в Институте химии нефти Сибирского отделения РАН.

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ

Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов природного асфальтита и продуктов его конверсии в сверхкритической воде <i>В. Р. Антипенко, О. Н. Федяева, А. А. Востриков</i>	547
Новые нанопорошковые катализаторы гидродесульфирования на основе молибденита <i>Т. А. Федущак, М. А. Уймин, В. В. Майков, А. С. Акимов, С. П. Журавков, А. В. Восмерилов, И. П. Просвирин, Л. М. Величкина, А. А. Степанов, В. М. Коган</i>	555

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. **А. М. Данилов¹**, С. А. Антонов^{1,2,*}, Р. В. Бартко¹, П. А. Никульшин^{1,2}

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

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

*E-mail: antonovsa@vniinpr.ru

Поступила в редакцию 19 октября 2020

После доработки 24 февраля 2021

Принята к публикации 12 апреля 2021

В обзоре рассмотрено современное состояние использования биоразлагаемых смазочных материалов, а также обобщена информация о последних достижениях в области их использования. Главными факторами, влияющими на развитие исследований в этой области, являются ужесточающиеся экологические нормы. Помимо использования полиалкиленгликолевых и сложноэфирных жидкостей, значительный интерес у разработчиков биоразлагаемых масел вызывает сырье растительного происхождения; для многоцелевых смазок в качестве перспективного загустителя может использоваться целлюлоза.

Ключевые слова: биоразлагаемые масла, смазочные материалы, полиалкиленгликолевые масла, сложноэфирные жидкости

DOI: 10.31857/S0028242121040018

Загрязнение окружающей среды смазочными материалами – большая проблема всех стран, несмотря на разработки новых масел и смазок и организационные меры вплоть до принятия соответствующих законов [1, 2]. Попытки решить эту проблему делаются по следующим направлениям:

– создание смазочных материалов с длительным сроком службы, желательна на все время функционирования рабочего узла;

– регенерация отработанных масел и смазок с дальнейшим использованием регенерированных материалов в качестве сырья для новых производств;

– разработка масел и смазок, быстро разлагаемых в природной среде.

В первом направлении особенно преуспели японские автомобилестроители, использующие в подшипниках своих изделий “вечные” смазки преимущественно на полимочевинах.

Что касается регенерации отработанных смазок и масел, то имеется несколько технологий, часть из

которых воплощена на практике. Это направление развивается медленно из-за сложностей со сбором отработанных масел и их сортировки, а также неясности финансовых перспектив переработчика. Все это приводит к тому, что смазочные материалы попадают в почву и водоемы не только в аварийных ситуациях, но и по недобросовестности владельцев автомобилей и другой техники. В любом случае важна их способность под действием солнечного света, воды, кислорода воздуха, микроорганизмов и других природных факторов разлагаться до сравнительно безвредных продуктов. В идеале процесс разложения завершают бактерии, перерабатывая загрязнение в углекислый газ, воду и некоторое количество не усваиваемого остатка.

Перейдем к третьему направлению. Почти каждый смазочный материал состоит как минимум из двух частей: масляной базы, составляющей основную массу продукта и добавок – присадок, загустителей и прочих, концентрация которых может достигать 30%. В качестве биоразлагаемых основ

используются масла, выделяемые из растительных масличных культур, полиалкиленгликоли, а также сложноэфирные жидкости – продукты реакции многоатомных спиртов с карбоновыми кислотами или, наоборот, двух- или полиатомных кислот с алифатическими спиртами. Сравнительная оценка их биоразлагаемости по методу CEC Code: CELS-103-12 в процентах от исходного количества представлена ниже [3]:

- нефтяные масла – 20–40;
- растительные масла – 90–98;
- сложноэфирные жидкости – 65–100.

К биоразлагаемым продуктам относят также и полиальфаолефиновые масла (ПАО) [4]. Нормальные деценовые цепи, составляющие “гребенку” ПАО, фактически являются линейными парафинами и подобно им перерабатываются бактериями. Кроме того, ПАО не содержат в своем составе ароматических углеводородов, практически не усваиваемых микроорганизмами.

Биоразложение – один из этапов, часто заключительный, в ликвидации загрязнений окружающей среды смазочными материалами. В этом процессе непременно участвуют кислород воздуха (работают аэробные бактерии), вода, солнечное излучение и другие факторы, которые готовят легкодоступную “пищу” для бактерий. Поэтому пути разложения разных смазочных материалов в природе несколько различаются между собой. Углеводороды по скорости усвоения микроорганизмами располагаются в ряд: *n*-парафины > *изо*-парафины, нафтены > ароматические углеводороды.

Поэтому, как указывалось выше, труднее всего разлагаются нефтяные масла селективной очистки, содержащие ароматических углеводороды, затем “гидрокрекинговые” масла III группы, в которых пониженное содержание ароматических углеводородов, и, наконец, полиальфаолефиновые. Сложноэфирные жидкости сначала претерпевают гидролиз, а образующиеся при этом спирты и кислоты легко растворяются в воде. Полигликолевые жидкости в любом соотношении смешиваются с водой и, будучи тяжелее нее, мигрируют вглубь почвы до водоносных горизонтов. Здесь они неуязвимы для бактерий и надеяться можно только на их разбавление большим количеством воды. Впрочем, полиалкиленгликоли сами по себе не особенно токсичны.

Загрязнение окружающей среды растительным маслом по понятным причинам не имеет катастрофических последствий. В воде и почве масла гидролизуются с образованием глицерина и высших алифатических кислот, которые со временем образуют кальциевые, натриевые и другие мыла, углеводородная часть которых легко усваивается бактериями.

В [5] сравниваются методы определения окислительной стабильности смазочных масел и их биоразлагаемости. Биоразлагаемость растительного масла была предсказана с помощью биокинетической модели без использования микроорганизмов. Период полураспада для биоразлагаемого растительного масла составил около 25 дней, что значительно ниже по сравнению с нефтяными маслами.

В литературе встречается также понятие “биосинтетические” продукты. Это соединения, полученные синтетическим путем, но из чисто природного сырья. Этот термин, слегка противоречащий закону сохранения состава, оказался удобен в практическом отношении, подчеркивая происхождение продукта, важное в экологическом смысле. Например, к ним относятся загустители пластичных смазок на основе модифицированных лигнина или целлюлозы, продукты этерификации этиленгликоля метиловыми эфирами жирных кислот, получаемых из растительных культур (подсолнечника, сои, ятрофы, клещевины), которые могут использоваться в качестве компонентов смазочных материалов [6].

БАЗОВЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Базовые растительные масла с точки зрения влияния на природу – идеальный продукт. Они сами по себе нетоксичны, не угнетают жизнедеятельность растений и живых организмов. Растительные масла на 94–96% состоят из триглицеридов жирных кислот C_{10} – C_{20} и как всякие сложные эфиры легко гидролизуются с образованием сравнительно безвредных кислот C_{10} – C_{20} и спиртов. Для хозяйства любой страны также немаловажно, что развитие промышленности технических растительных масел создает эффект экономического мультипликатора, стимулируя развитие растениеводства и смежных отраслей. Но вместе с тем, растительные

Таблица 1. Трибологические характеристики некоторых масел (составлено по материалам [7])^a

Наименование масла	$P_{кр}$, Н	$D_{ср}$, мкм	$K_{тр}$	ИЗ
И-20А	400	890	0.120	15
Оливковое	400	680	0.065	35
Кукурузное	750	660	0.050	36
Подсолнечное	670	720	0.070	35
Рапсовое	620	700	0.060	35

^a $P_{кр}$ – критическая нагрузка до заедания, $D_{ср}$ – средний диаметр пятен износа, $K_{тр}$ – коэффициент трения, ИЗ – индекс задира.

масла имеют недостатки, препятствующие их непосредственному применению в качестве смазочных материалов: неудовлетворительные низкотемпературные свойства (температуры застывания), окисляемость, склонность к нагарообразованию в двигателе. Для минимизации этих недостатков рекомендуется подвергать их химической модификации или подбирать к ним соответствующие присадки [7].

Трибологические характеристики растительных масел изучались многими исследователями. На четырехшариковой машине трения (ЧШМ) по ГОСТ 9490 испытывали некоторые растительные масла в сравнении с нефтяным маслом И-20А. Было обнаружено, что растительные масла по трибологическим свойствам эффективнее, чем нефтяные (табл. 1).

Данный факт объясняют тем, что средняя молекулярная масса растительных масел меньше, чем у нефтяных, вследствие чего расклинивающее действие, которое они оказывают на поверхность трения при формировании дефектного слоя за счет эффекта Ребиндера (измельчение твердых веществ в присутствии ПАВ), меньше [8]. Но с таким объяснением трудно согласиться. Дело в том, что эффект Ребиндера наблюдается при изменении физических характеристик вещества, а в ЧШМ реализуется граничное трение с образованием ювенильной поверхности, обладающей огромной свободной энергией, которая расходуется на создание защитной пленки на поверхности трения. В образовании этой пленки участвует материал самой поверхности и все, что с ней соприкасается: смазочная среда, растворенные в ней воздух и вода, присадки. В этих процессах полярные молекулы триглицеридов активнее, чем неполярные или слабополярные молекулы углеводов нефтяных масел. Они и оказывают большее смазывающее действие.

Впрочем, и сами растительные масла по трибологическим свойствам различаются между собой. Например, кокосовое масло имеет неудовлетворительные противоизносные характеристики даже по сравнению с нефтяными маслами. Но если его смешать с эффективным горчичным маслом, смазочная способность смеси поднимается до удовлетворительного уровня [9].

Лучшие противоизносные свойства растительных масел подтверждают и другие исследователи [10], но при этом отмечают, что большей результирующей силой давления смазочного слоя жидкости на смазываемые поверхности – несущей способностью масел – в эластогидродинамическом режиме трения обладают все же нефтяные масла.

Себестоимость технических растительных масел, приготовленных для использования в качестве смазочных материалов, даже при больших объемах производства превышает себестоимость нефтяных масляных фракций. Поиски более дешевых продуктов привели к отработанным кулинарным маслам. Но поскольку такие масла содержат нежелательные примеси, их подвергают переработке. Например, алкоголизом их превращают в метиловые эфиры жирных кислот, которые в определенном количестве подмешивают к свежим маслам [11].

Смазывающие свойства растительных масел – способность уменьшать величину износа и трения поверхностей – можно улучшить присадками. Часто предлагаются присадки, получаемые из природного сырья. Например, в подсолнечное масло вводили 4% триалкилцитратов, полученных реакцией лимонной кислоты со спиртами C_8 – C_{18} . При испытаниях на ЧШМ отмечали снижение диаметра пятна износа с 650 мкм до 430 мкм, а коэффициент трения в паре сталь по бронзе (машина трения ИИ-5018) уменьшался в 1.5 раза [12].

Таблица 2. Основные кислоты, составляющие триглицериды растительных масел

Наименование	Растительное масло			
	соевое ^а	клевшевины ^а	подсолнечное ^б	хлопковое ^б
Фракция C ₁₀ –C ₁₄	–	–	0.8	0.4
Пальмитиновая, C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2.4–6.8	–	5.8	21.1
Стеариновая, C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4.4–7.3	3	3.4	1.9
Олеиновая, C ₁₈ H ₃₄ O ₂	20–30	3–9	67.2	32.8
Линолевая, C ₁₈ H ₃₂ O ₂	44–60	1–5	19.1	39.1
Линоленовая, C ₁₈ H ₃₀ O ₂	5–14	–	0.5	2.1
Прочие жирные кислоты	2	80–90 (рицинолевая)	2.5	0.7
Сумма непредельных кислот	69–80	87–97	89.3	74.7

^а Справочные данные (Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия. 1995. С. 378).

^б Результаты анализа конкретных образцов [14].

Окислительная стабильность растительных масел – стабильность масла против окисления, характеризующаяся кислотным числом, количеством летучих низкомолекулярных кислот и осадка, образующегося при окислении – важная характеристика, влияющая на условия хранения масел, нагарообразование и шлакоотложение в двигателе и масляной системе. Она хуже, чем у нефтяных и синтетических масел и обусловлена преобладанием непредельных соединений – глицеридов ненасыщенных кислот. Чем больше кратных связей в молекуле кислоты, тем легче она окисляется. Относительные скорости окисления кислородом воздуха олеиновой, линолевой и линоленовой кислот составляют – 1 : 27 : 77 [13]. В качестве примера в табл. 2 представлен жирнокислотный состав некоторых растительных масел, пользующихся наибольшим вниманием у разработчиков.

Концентрацию непредельных связей можно сократить гидрогенизацией [15], но лучше эпоксицированием – прием, часто встречающийся в статьях и патентах [16, 17]. Оксирановые циклы раскрываются нуклеофильными агентами: спиртами и даже водой [18] с последующей этерификацией [19]. В результате физико-химические характеристики остаются в допустимых пределах, а окислительная стабильность существенно повышается. На примере оливкового масла показано, что эпоксицирование улучшает смазывающую способность масла за счет участия активных эпокси групп в трибохимических реакциях [20]. Предложена также полимеризация соевого масла, сокращающая концентрацию непредельных связей [21].

Другой традиционный прием – использование антиокислительных присадок. Но в этом случае требуются новые технические решения, так как традиционные антиоксиданты в растительных маслах малоэффективны. Теоретическая база для создания принципиально новых присадок пока отсутствует, поэтому исследования протекают в фазе активного скрининга самых разных соединений, на первый взгляд и вовсе неожиданных, вроде N-ацилированного хитозана, проявившего стабилизирующее действие при окислении касторового масла [22]. Сочетанием фенолокислот (галловой, *п*-гидроксикоричной) с 4-амино-дифениламином получены продукты с исключительно высокой стабильностью. При анализе методом дифференциально сканирующей калориметрии период индукции рапсового, кокосового и эпоксицированного соевого масел при добавке этих продуктов возрастал соответственно в 2.2, 14.0 и 32.0 раза [23]. Кроме того, испытания на ЧШМ показали, что по противоизносным свойствам испытываемая присадка превосходит широко используемый диалкилдитиофосфат цинка.

Продукт с повышенной термоокислительной стабильностью удалось получить, добавляя к растительным маслам в качестве компонента пентаэритритовый эфир абиетиновой кислоты. При добавке 20% этого эфира период индукции окисления рапсового и соевого масел увеличился соответственно на 305 и 124% [24]. Необходимо отметить, что этот факт особенно интересен для стран с развитой целлюлозной промышленностью, в частности, России. Абиетиновая кислота вместе со своими аналогами является основной составной частью

Таблица 3. Сравнительные характеристики растительных и товарных масел^а

Масло	Вязкость при 100°С, мм ² /с	Индекс вязкости	Температура, °С	
			вспышки	застывания
Растительные масла				
Подсолнечное	7.9	167	320	-16
Рапсовое	8.1	156	285	-3
Оливковое	8.4	156	285	-12
Соевое	7.7	166	318	-12
Пальмовое	8.5	151	315	+130
Касторовое	7.2	88.9	296	-27
Товарные масла				
М-8 (нефтяное)	7.5	89.0	203	-15
МС-20 (нефтяное)	20.5	93	270	-18
Б-3В (эфирное)	≥ 5	150–160	≥ 285	≤ -60
ДОСТ (эфирное)	3.3	150–160	215	≤ -30 ^б
ПАОМ-6	В зависимости от степени	110–130	–	≤ -30
Полиалкиленгликолевое	полимеризации	150–250	–	-30

^а Показатели для растительных масел взяты из [27], показатели для товарных масел взяты из [28] или из нормативной и технологической документации. ДОСТ – диоктилсебацат термостабильный (ГОСТ 19096-73); Б-3В: основа – эфир пентаэритрита и СЖК C₅–C₉; ПАОМ-6: основа – полиальфаолефиновая жидкость.

^б Температура помутнения.

так называемых смоляных кислот – отходов производства жирных кислот таллового масла [25]. Квалифицированного применения эти продукты не находят.

Количество двойных связей непосредственным образом влияет на хранение масла. Чем их больше, тем быстрее идет полимеризация молекул и масло “высыхает”. По способности высыхать масла делят на высыхающие (льняное, конопляное), полувсыхающие (подсолнечное, кукурузное, соевое, хлопковое) и невысыхающие (кокосовое, пальмовое, рапсовое). Разумеется, с точки зрения хранения невысыхающие масла предпочтительней высыхающих, но уступают им по низкотемпературным и трибологическим свойствам.

Физическая стабильность – свойство, для растительных масел более важное, чем для нефтяных. Нерафинированные растительные масла содержат в качестве примесей липиды, витамины, другие соединения. Их количество достигает 4%. Но этого достаточно, чтобы со временем они выделялись в особую фазу, заметную невооруженным глазом. Процесс ускоряется, если в масло попадает ПАВ, причем, чем больше его гидрофильно-липофильный баланс, тем быстрее расслаивается масло [26].

Вязкость растительных масел соответствует вязкости нефтяных масел. По этому показателю

многие растительные масла близки между собой. Например, при 40°С кинематическая вязкость подсолнечного, соевого и хлопкового масел составляют соответственно 27.0, 27.5 и 32.1 мм²/с [13]. Обращает на себя внимание совсем неплохая их вязкостно-температурная характеристика. На рис. 1 показана зависимость кинематической вязкости нерафинированного подсолнечного масла (ИВ 165) и нефтяного масла типа МС-8 (ИВ 80) от температуры. Некоторые характеристики растительных масел в сравнении с товарными маслами разных групп по АРІ представлены в табл. 3.

Низкотемпературные свойства. Существенным недостатком растительных масел, отмечаемым

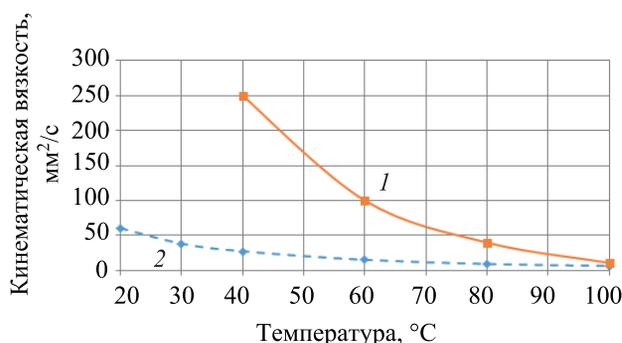


Рис. 1. Вязкостно-температурная характеристика нерафинированного подсолнечного масла (1) и нефтяного масла типа МС-8 (2).

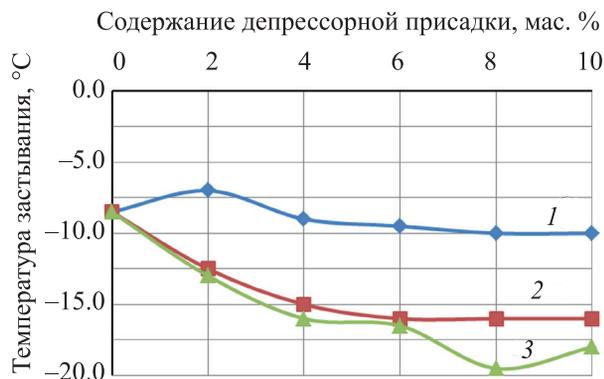


Рис. 2. Влияние содержания депрессорных присадок на депрессию температуры застывания полимеризованного соевого масла: 1 – LZ 7670 (сополимер стирола), 2 – LZ 3702 (полиметакрилат), 3 – LZ 7671A (полиметакрилат).

исключительно всеми, являются высокие температуры застывания. Попытки использовать депрессорно-диспергирующие присадки, как это делается в нефтяных маслах, заметных результатов не дали. Другой путь – разбавление низкотемпературными жидкостями, тоже оказался малопродуктивным. В работе [21] описаны результаты добавок некоторых депрессорно-диспергирующих присадок и масел IV и V групп в полимеризованное соевое масло. При введении 8 мас. % присадки LZ7671A удалось достичь депрессии 12.5°C (рис. 2).

Обращает на себя внимание высокая требуемая концентрация. Даже при отличном эффекте с экономической точки зрения это делает использование присадок в растительных маслах нецелесообразным. То же самое можно сказать о разбавителях (рис. 3).

Другим вариантом снижения температуры застывания растительного масла может быть образование эфиров. Так, например, удалось снизить температуру застывания касторового масла с -15 до -39°C за счет образования эфира с 2-этилгексанолом [29]. Другим направлением улучшения низкотемпературных свойств является поликонденсация жирных ненасыщенных кислот со спиртами с образованием насыщенных эстеров (ангидридов оксикислот, образовавшихся в результате межмолекулярного отщепления воды) различной молекулярной массы, обладающих очень хорошими низкотемпературными свойствами (до -54°C) и индексом вязкости до 218 [30].

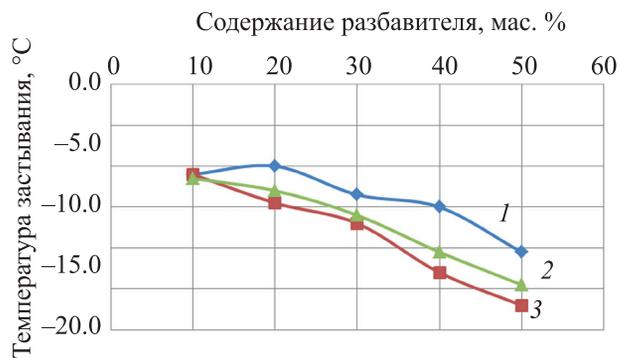


Рис. 3. Депрессия температуры застывания полимеризованного соевого масла при разбавлении: 1 – поли-альфаолефиновым маслом ПАОМ-8, 2 – ди-тридецилдипинатом, 3 – три-изооктиловым эфиром тримеллитовой кислоты (по материалам [21]).

Охлаждающие свойства. Теплопроводность растительных масел при температуре 10–50°C колеблется в пределах 0.16–0.18 Вт/(м·К) [13]. Как и следовало ожидать, это несколько выше, чем у нефтяных масел (общепринятое значение – 0.12), но ниже, чем у полярных эфирных жидкостей – сложных эфиров спиртов и карбоновых кислот. То же можно сказать о теплоемкости, которая для нерафинированного подсолнечного масла составляет 1.8–2.0 кДж/(кг·К), а для нефтяного масла – 1.7–2.5 кДж/(кг·К). Близость этих свойств благоприятствует применению растительных масел в составе смазочно-охлаждающих жидкостей.

Учитывая сказанное выше об эксплуатационных свойствах растительных масел, можно предположить, что перспективы их применения в смазочных композициях – моторных и трансмиссионных маслах, по крайней мере в обозримый период, нет. Методы повышения термоокислительной стабильности неприемлемо повышают стоимость масел; кроме того надо учесть, что такие масла пришлось бы чаще заменять. Однако их применение приветствуется в качестве гидравлических жидкостей и масел для двухтактных и роторно-поршневых двигателей, дисперсионных сред для пластичных смазок и компонентов масляных и водосмешиваемых смазочно-охлаждающих жидкостей.

Растительные масла могут также быть сырьем для присадок разного назначения. Например, алколизом растительного масла получают этиловые эфиры жирных кислот, которые затем осерняют

Таблица 4. Сравнительная характеристика различных смазок на основе диоктилсебацата [40]

Состав смазки	Температура каплепадения, °С	Коллоидная стабильность, %	Коэффициент трения	Диаметр пятна износа, мм	Критическая нагрузка, кгс
Глина, 9%	239	44	0.41 ± 0.02	0.44 ± 0.03	80
Глина, 5%/ целлюлоза, 20%	213	29	0.078 ± 0.006	0.69 ± 0.04	60
Глина, 25%/ целлюлоза, 20%	> 300	10	0.18 ± 0.01	0.42 ± 0.03	> 80
Литол-24	185	12	0.11 ± 0.01	0.76 ± 0.03	60
SVEM ^a	180	20	0.10 ± 0.01	0.76 ± 0.03	80

^a Состав SVEM: сложные эфиры жирных кислот пентаэритрита (76.3%), 12-гидроксистеарат лития (14%), низкомолекулярный полиэфир (8.5%), поверхностно-активные вещества (0.8%), N-фенил-1-нафтиламин (0.4%).

элементной серой при 160–165°C в течение 30–60 мин и получают продукты осернения с содержанием серы 5–45%. Добавки таких соединений в литиевую смазку улучшают ее антиокислительные и противозадирные свойства и могут использоваться вместо традиционных не биоразлагаемых присадок.

Исследовалась также пищевая смазка на основе рапсового масла с 10% пчелиного воска. Смазка с рапсовым маслом показала лучшие результаты по сравнению с маслом И-20А, но введение в рапсовое масло воска при высоких нагрузках ухудшало его характеристики. Определяли $K_{тр}$ пары сталь по бронзе на машине трения МТУ-2К7 [31]. К контакту с пищей допущены также масла на основе пищевых и технических масел (рапсового, касторового) индивидуально или в смесях с полиальфаолефинами или полиалкиленгликолями [32].

Растительные масла рассматриваются как перспективные, например, для смазывания механизмов панелей солнечных электростанций [22].

Интересен патент [33], согласно которому дисперсионной средой для смазки является смесь моно-, ди- и триацил-(C₁₆–C₂₂)-глицеридов, вероятно – продуктов неполного гидролиза растительного масла.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) на основе растительных масел активно применяются как в виде масляных [34], так и водосмешиваемых концентратов [35]. Многими отмечаются преимущества СОЖ на растительных маслах перед традиционными нефтяными в режущих процессах обработки черных и цветных металлов. Это объясняется хорошими трибологическими и охлаждаю-

щими свойствами растительных масел, описанных выше [36]. При этом при анализе оригинальных публикаций создается впечатление, что наибольшее внимание в качестве компонентов СОЖ для процессов резки металлов привлекают масла канолы и ятрофы [37, 38].

СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ (ПАГ) И СЛОЖНОЭФИРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Масла и смазки на ПАГ и сложноэфирных жидкостях известны давно и вырабатываются как сравнительно дорогие смазочные материалы для специального применения. Примерами могут служить товарные российские масла Б-3В (эфир пентаэритрита и кислот C₅–C₉) и ДОСТ (диоктилсебацат термостабильный). Высокая стоимость таких масел препятствует их широкому использованию, несмотря на многочисленные достоинства. Поэтому ведутся активные работы, имеющие целью получить более дешевые продукты, в основном, за счет привлечения сырья с меньшей стоимостью. Например, полиалкиленгликоли предложено получать полимеризацией тетрагидрофурана, извлекаемого из биомассы (шерсть) [39].

Диоктилсебацат при попытке получить смазку, загущенную микрокристаллической целлюлозой, образует неустойчивую коллоидную систему. Но при добавлении стабилизатора – олеофильного монтмориллонита – можно получить смазку с хорошими реологическими и трибологическими свойствами [40]. Определен оптимальный состав смазки на эфирной основе, которая содержит 25% глины, стабилизирующей систему, и 20% микро-

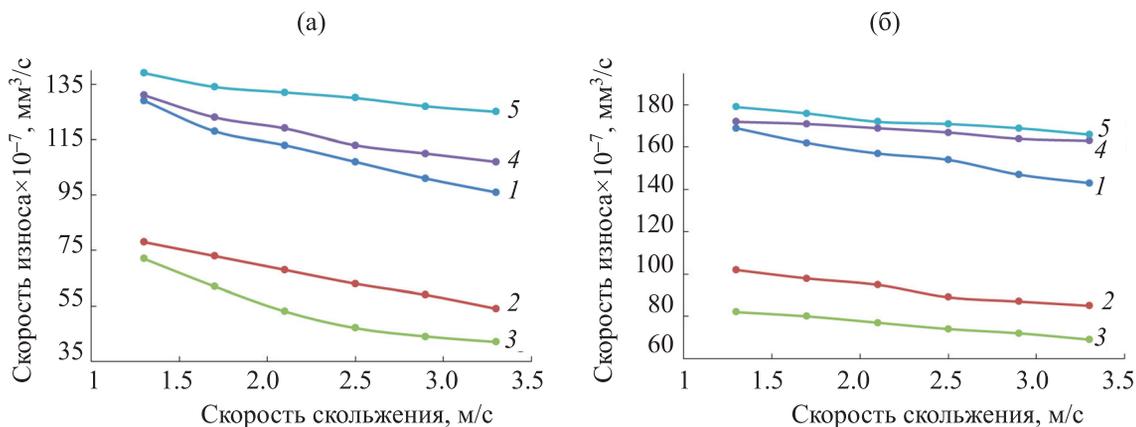


Рис. 4. Объемная скорость износа образцов финикового масла при введении различного количества наночастиц меди при нагрузках 45 Н (а) и 95 Н (б): 1 – финиковое масло без наночастиц; 2 – 0.3 мас. %; 3 – 0.9 мас. %; 4 – 1.3 мас. %; 5 – 1.6 мас. % наночастиц.

кристаллической целлюлозы, что обеспечивает высокие противоизносные свойства: высокий предел текучести (15 кПа), термостойкость (температура каплепадения более 300°C) и низкое выделение масла (10% под давлением 100 кПа в течение 30 мин) (табл. 4).

В качестве биоразлагаемой присадки к полиэтиленгликолевому маслу добавляли лигнин [41]. Но поскольку этот природный полимер не имеет определенной мимической структуры, которая зависит от типа древесины и методов его извлечения, установлено, что смазочные свойства лигнина тем лучше, чем шире распределение его макромолекул и больше концентрация оксигрупп.

ПРИСАДКИ, ДОБАВКИ И ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

Выше были описаны некоторые случаи оригинальных присадок, предназначенных для отдельных базовых основ. Ниже приводится обзор информации о присадках общего назначения, которые вводятся не только в биоразлагаемые продукты, но в смазочные материалы вообще. Это присадки для масел Low SAPS (низкое содержание (или полное отсутствие) сульфатной золы (sulphated ash), фосфора (phosphorus) и серы (sulphur)), а также наноразмерные добавки и ионные жидкости.

Большое количество работ посвящено исследованию влияния добавок наноразмерных частиц металлов и их оксидов: меди [42], титана [43], циркония [44], а также углеродных нанотрубок и графена

[45] на реологические и трибологические свойства растительных масел или смазок на растительных маслах [46]. Вводятся наночастицы во все смазочные материалы, включая СОЖ.

Наночастицы. Исследовано влияние введения наночастиц меди в финиковое масло на коэффициент трения и износ образцов шариков на ЧШМ при нагрузках 45 и 90 Н. Наночастицы вводились в концентрации от 0.3 до 1.6 мас. %. На рис. 4 показаны зависимости скорости износа образцов [42].

Установлено, что введение 0.9 мас. % наночастиц меди в финиковое масло способствует снижению износа. Также при анализе поверхности шариков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используемых в ЧШМ, определено, что при введении 0.9 мас. % наночастиц меди на поверхности образуются менее глубокие борозды (рис. 5), чем без использования наночастиц меди.

Аналогичные результаты получены при введении графена в смазку на основе природного воска. Графен вводили ультразвуковым перемешиванием при 80°C в течение 2 ч. Смазывающие характеристики оценивались на трибометре Optimol SRV-IV (шар по диску) в интервале температур 50–300°C при нагрузках 100–300 Н [46]. На рис. 6а показана зависимость коэффициента трения от приложенной нагрузки при испытании образца смазки без добавки и с добавкой графена.

Образец со смазкой не содержащей графена, при нагрузке 300 Н не выполняет своего смазываю-

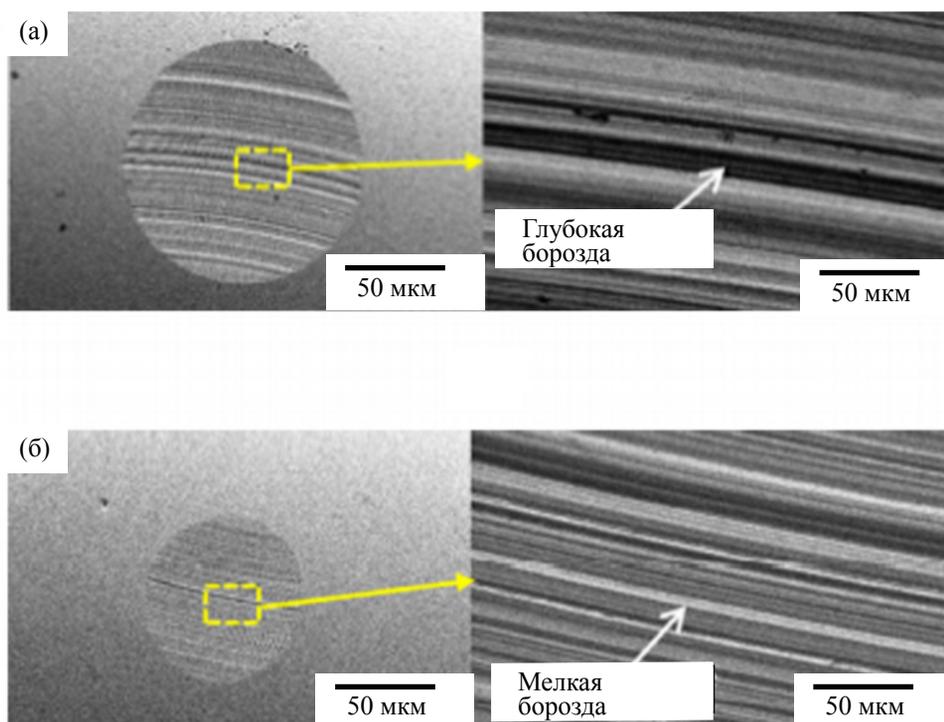


Рис. 5. СЭМ-изображения образцов поверхности шариков, испытанных при нагрузке 95 Н: (а) чистое финиковое масло; (б) введение 0.9 мас. % наночастиц меди в финиковое масло (адаптировано из [42]).

шего действия. На рис. 6б и 6в показаны зависимости коэффициента трения и скорости износа стали от температуры испытания при 250 Н. Во всем интервале испытываемых температур коэффициент трения образца с графеном несколько ниже, чем у образца без добавки. В тоже время во всем интервале исследуемых температур скорость износа стали при испытании образца с графеном значительно

ниже, чем у образца без добавки. На рис. 7 показана схема механизма действия смазок без графена и в его присутствии при комнатной и повышенной температурах.

При комнатной температуре смазка на основе воска обеспечивает смазочную пленку для стальных контактных пар и приводит к образованию обильных борозд и продуктов трибореакции ок-

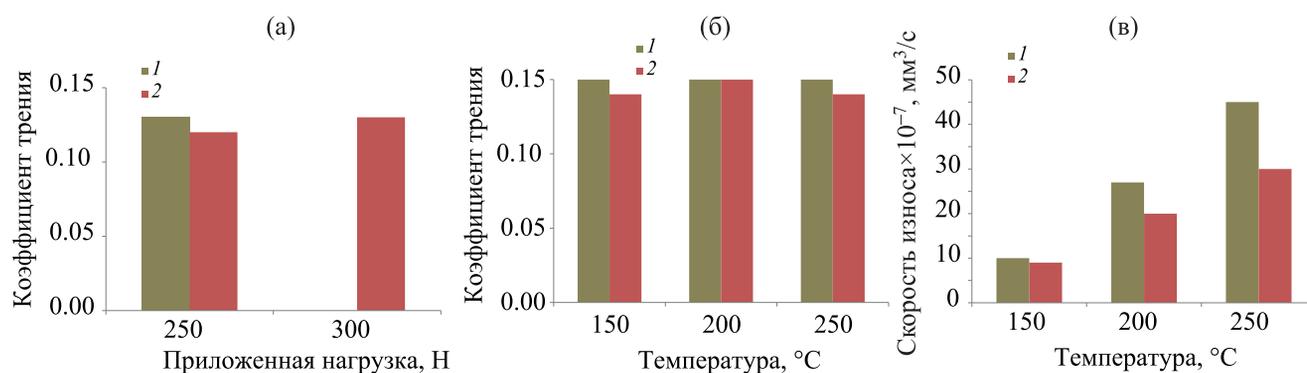


Рис. 6. Зависимости коэффициента трения и скорости износа образцов (по данным [46]): (а) – коэффициент трения от величины приложенной нагрузки при температуре 25°C; (б) – коэффициент трения от температуры при нагрузке 250 Н; (в) – скорость износа образцов от температуры испытания. 1 – образец без графена; 2 – образец с 1 мас. % графена.

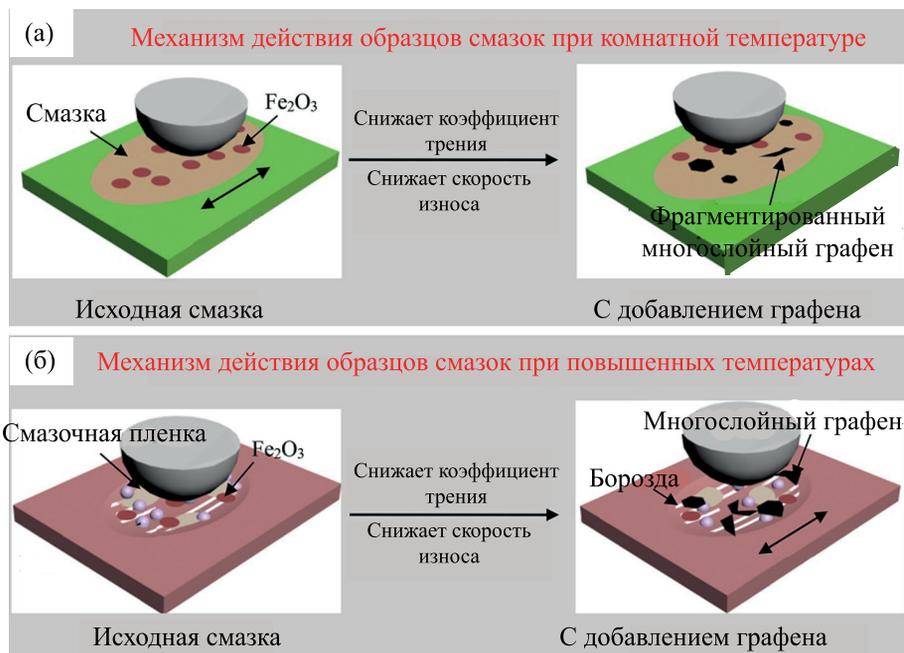


Рис. 7. Схема механизмов действия образцов смазок при комнатной и повышенной температурах (150°C): (а) – комнатная температура; (б) – повышенная температура. Адаптировано из [46].

сидов железа. Образец смазки с графеном в этих же условиях легко распределяется по поверхности и удерживает фрагментированный многослойный графен, в результате чего образуется превосходная смазочная пленка. Эта пленка защищает сталь от окисления, снижает износ и повышает предельную нагрузку образцов смазки с графеном по сравнению с образцом без графена. Это подтверждается анализом морфологии поверхности и ее состава. При высокой температуре 150°C (рис. 7б) образец смазки без графена расплавляется и частично обеспечивает граничную смазку; следовательно в этом случае механизм износа стальных дисков – истирание и окислительные процессы. Смазка с графеном при высокой температуре обладает хорошей термической стабильностью и обеспечивает высокую смазочную способность.

В [47] описана СОЖ на основе метилового эфира масла канолы, в которую для улучшения трибологических свойств добавляли наночастицы ZrO_2 в концентрации от 0.5 до 1.5%. Показано, что введение 0.5% наночастиц ZrO_2 обеспечивает снижение среднего момента трения на 37.2% по сравнению с СОЖ для металлообработки на масляной основе.

Введение в масло или смазку десятых долей процента различных наночастиц увеличивает вязкость

масла и улучшает противоизносные и антифрикционные характеристики. Исследовалось влияние добавок наночастиц меди на физико-химические характеристики диоктилсебацата [48]. Были получены результаты, общие для всех дисперсионных сред: улучшение противоизносных свойств, индекса вязкости и др. Замечен также синергизм с фенольными антиоксидантами и диалкилдитиофосфатом и антагонизм с антиоксидантами на базе аминов. Кроме того, наночастицам в смазочных материалах посвящен недавно опубликованный обзор российских авторов [49]. В зарубежной литературе можно также найти обстоятельный обзор [50] по синтезу и применению ионных жидкостей.

В связи с концепцией Low SAPS ведутся поиски присадок с минимальным содержанием серы, фосфора и золообразующих компонентов. Оставляя в стороне паллиативные решения вроде замены цинка на магний в диалкилдитиофосфатах, рассмотрим более оригинальные разработки. Основное внимание уделяется соединениям, содержащим два последних “разрешенных” гетероатома: азот и в большей степени – кислород. Так, реакцией 2-пирон-5-карбоновой кислоты с алифатическими спиртами были получены эфиры, которые при введении в нефтяное масло в количестве 1% ока-

Таблица 5. Физико-химические и трибологические характеристики базового масла и его смесей с ионными жидкостями (2 мас. %)

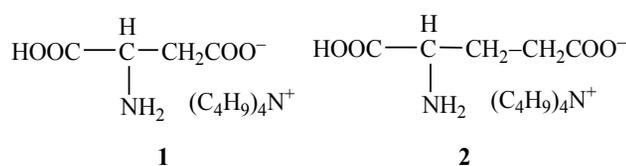
Наименование показателей	Базовое масло	Базовое масло + ионная жидкость I	Базовое масло + ионная жидкость II
Кинематическая вязкость, мм ² /с			
при 40°C	45.82	46.28	46.38
при 100°C	8.15	8.76	8.71
Плотность при 15°C, г/см ³	0.9612	0.9656	0.9657
Температура застывания, °C	-24	-27	-27
Средний диаметр пятна износа, мм	0.954	0.750	0.562
Коэффициент трения	0.132	0.0681	0.0681

звали существенное противоизносное действие: в условиях испытания: износ снижался на 60%, а коэффициент трения – на 25% [51].

Часто в поисках сырья для новых разработок исследователи обращаются к природным продуктам. Судя по количеству публикаций у этого направления большой потенциал. Отличные антиокислительные свойства обнаружены у экстрактов некоторых растений (например, средиземноморской пальмы Хамеропс приземистый), содержащих значительное количество галловой кислоты, катехинов и др. полифенолов [52].

Ионные жидкости как добавки к смазочным материалам интересны, прежде всего, двумя особенностями: уникальной растворяющей способностью и высокой каталитической активностью. Первая обеспечивает совместимость в смазочном материале компонентов различной химической природы, вторая – быстрое протекание трибохимических реакций с образованием прочных защитных пленок. Смазочные свойства ионных жидкостей изучаются весьма активно, и почти во всех случаях подтверждается их высокий трибологический потенциал: в биосинтетическом диалкилсебацinate [53], в нефтяных и синтетических моторных маслах [54], сложноэфирных средах и подсолнечном масле [55].

В работе [53] исследовано влияние введения 2 мас. % ионных жидкостей, полученных на основе глутаминовой и аспаргиновой аминокислот следующего состава (структуры **1** и **2**):



Ионные жидкости гомогенизировали тщательным перемешиванием на магнитной плитке при 30°C в течение 20 мин. Они легко растворялись в базовом масле – сложноэфирной жидкости и приводили к получению однородной и прозрачной смеси, не расслаивающейся до и после испытания. Трибологические свойства полученных смесей исследовали на ЧШМ. Показано, что введение 2 мас. % ионных жидкостей в базовое масло не приводит к резкому изменению физико-химических свойств полученных смесей, хотя способствует снижению среднего диаметра пятна износа и коэффициента трения (табл. 5).

В работе [54] в качестве ионных жидкостей использовали соединения, содержащие (один из): салицилато борат анион, манделато борат анион, малонато борат аниона, сукцинато борат анион, глутарато борат анион или адипато борат анион и по меньшей мере один катион, выбранный из группы: тетраалкилфосфоний катион, холин катион, катион имидазолия или пирролидиний катион. Тест на износ проводили при комнатной температуре (22°C) на трибометре Nanovea, согласно ASTM G99 (пара трения: шар – алюминиевый диск). На диск было нанесено 0.1 мл смазочного материала. В качестве образца сравнения использовалось моторное масло 15W-50. Эксперименты проводили при нагрузках 20 и 40 Н, длине скольжения 1000 м, с диаметром дорожки износа 20 мм и скоростью 0.2 м/с. Коэффициент трения записывали в течение всего эксперимента. После завершения тестов, глубину износа алюминиевого диска измеряли с использованием зондового профилометра Dektak 150. Определено, что глубина износа при использовании моторного масла 15W-50 была 1.369 мкм и 8.686 мкм при нагрузках 20 и 40 Н соответственно. Испытанные

Таблица 6. Характеристика биоразлагаемых пластичных смазок

Концентрация целлюлозы, мас. %	Эффективная вязкость, Па·с	Коэффициент		Биоразлагаемость, %	Температура, °С	
		трения	износа		застывания	вспышки
7	232	0.104	1.0×10^{-9}	86	-55	151
10	495	0.104	2.4×10^{-7}	85	-55	151
15	8210	0.104	8.9×10^{-7}	82	-55	151

ионные жидкости значительно уменьшили износ алюминия, используемого в данном исследовании, в частности, при высокой нагрузке (40 Н). Например, глубины износа алюминиевого диска, смазанного бис(малонато)борат тригексилтетрадецилфосфония были 0.842 и 1.984 мкм при нагрузках 20 и 40 Н соответственно. Все испытанные ионные жидкости также показали более низкие средние коэффициенты трения по сравнению с моторным маслом 15W-50. Например, средние коэффициенты трения для бис(малонато)борат тригексилтетрадецилфосфония были 0.066 и 0.067 при нагрузках 20 и 40 Н, в сравнении с моторным маслом – 0.093 и 0.102 при 20 и 40 Н соответственно.

Было также отмечено, что при введении в подсолнечное масло в качестве ионной жидкости метилтриоктиламмоний-трифторацетата термоокислительная стабильность масла существенно увеличивалась.

Интересным также представляется сообщение о том, что при введении в полиальфаолефиновое масло ионных жидкостей, содержащих фосфоний катионы, во время действия на пару трения внешних сил наблюдалась пластическая деформация [56]. Это свидетельствует о модификации состава материала пары трения и может быть, как положительным, так и отрицательным фактором в зависимости от величины деформации [19]. Говоря о потенциальных возможностях ионных жидкостей, необходимо обратить внимание на полемику, касающуюся их собственной токсичности. Этот вопрос до конца пока не выяснен [50, 54], но понятно, что токсичность – индивидуальное свойство, присущее не всем продуктам этого типа.

Основной компонент пластичных смазок, влияющий на загрязнение окружающей среды – базовое масло. Поэтому разрабатывают составы с использованием биоразлагаемых жидкостей, рассмотренных выше. Но иногда появляется проблема

совмещения базовой основы с загустителем. Традиционные пластичные смазки в качестве загустителей чаще всего содержат литиевые, кальциевые и другие мыла, которые могут считаться относительно безвредными для природы. Но мыла не всегда подходят к новым дисперсионным средам, особенно растительным маслам. Так, для загущения касторового масла предложена эпоксицированная целлюлоза [57], хитинол, полипропилен. В [58] целлюлоза использована в качестве загустителя и для триэтилового эфира лимонной кислоты при получении низкотемпературных пластичных смазок. Характеристикой пластичных смазок является их эффективная вязкость, измеренная при 25°С и скорости сдвига 10 с^{-1} : чем выше ее уровень, тем для более высоких температур данная смазка предназначена. Противоизносная активность смазок выражается в коэффициентах трения и износа, измеренных с использованием пары трения шар-пластина (диаметр шара 6.35 мм, сталь марки 440С) при линейной скорости 1.53 м/с и силе трения 100 Н. Показано (табл. 6), что при концентрации загустителя 7–15% низший температурный предел работоспособности смазки был установлен на уровне -55°С, а биоразлагаемость, оцененная с помощью модифицированного теста Штурма (OECD 301B, ISO 14852), во всех случаях превышает пороговую величину, равную 60%, что позволяет характеризовать данные смазки как легко и полностью биоразлагаемые.

Проблема подбора загустителя отчасти решается использованием смесевых сред, например, рапсового и касторового масел [59], растительных масел с гидрокрекингowymi нефтяными [60].

Влияние условий арктической зоны на выбор смазочных материалов. В условиях Крайнего Севера многие факторы, которые в других местах способствуют разложению масел и смазок, практически не работают. Низкие температуры, ледяной

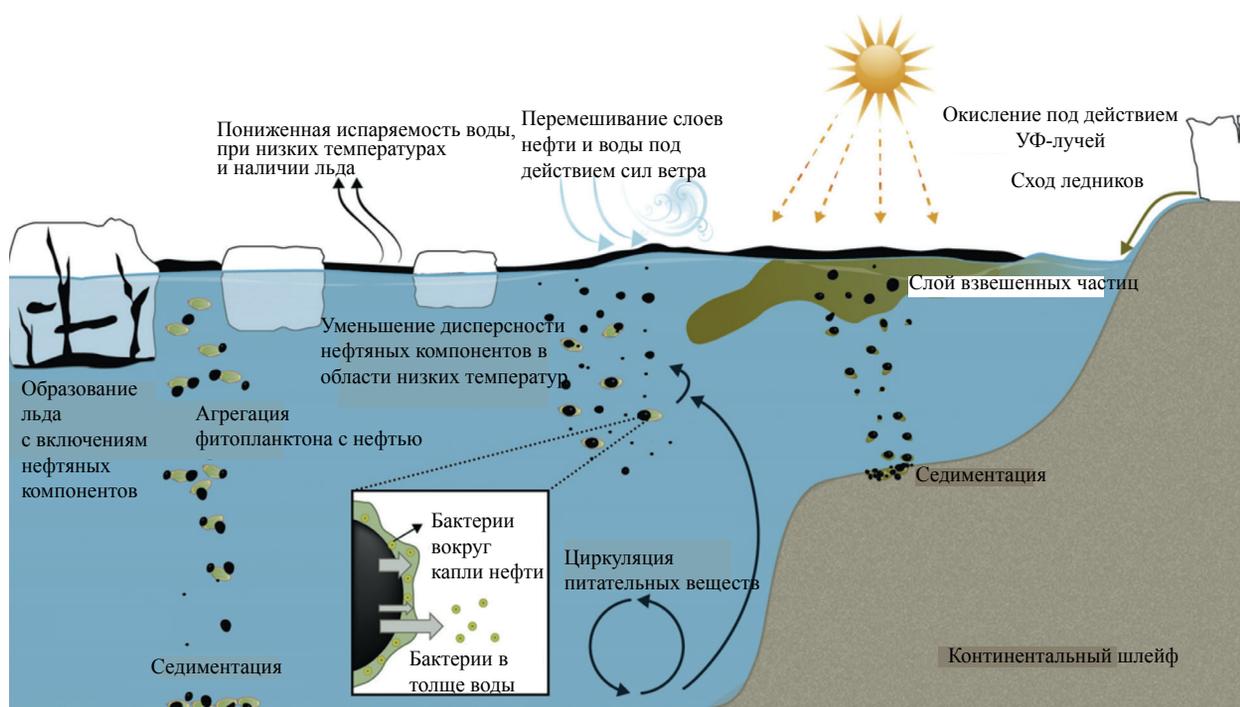


Рис. 8. Принципиальная схема арктических условий, влияющих на биоразложение нефти (адаптировано из [61]).

покров, слабая инсоляция – все это слабо влияет на биоразложение смазочных материалов. Однако есть другие факторы: неизмеримое количество воды, способной диспергировать нежелательные примеси до безвредных концентраций; огромные массы фитопланктона, который сможет включить углеводороды и другие загрязнения в свои трофические пищевые цепи; наконец, есть надежда на появление новых штаммов микроорганизмов, способных усваивать вредные вещества (рис. 8). Но все это подлежит еще подробному изучению [61].

Таким образом, исследования в области биоразлагаемых смазочных материалов в наибольшей степени сводятся к изучению возможностей продуктов природного происхождения. Интерес разработчиков сосредоточен прежде всего на маслах, выделяемых из растительных масличных культур, а также продуктах, получаемых переработкой древесины и другой биомассы. В экстрактах некоторых растений содержатся химически активные вещества вроде полиатомных фенолов и кислородсодержащих гетероциклов. Достоинством растительных масел являются их сравнительно высокие трибологические характеристики, высокий индекс вязкости, доступная возобновляемая сырьевая база и, разумеется, нетоксичность. Однако у них есть и серьезные недостатки: неудовлетворительная окислительная стабильность и плохие низкотемпературные свойства. Легкую окисляемость устраняют эпоксидированием двойных связей углеводородных цепей триглицеридов с последующими превращениями оксирановых циклов. С высокими температурами застывания растительных масел сложнее. Традиционный путь – введение депрессорных присадок желаемого эффекта не дает. Проблема пока решается смешением растительных масел с низкотемпературными жидкостями на базе сложных эфиров или с полиальфаолефинами. Но следует ожидать более простого организационного решения: сезонного использования товарных масел и смазок в регионах с теплым и умеренным климатом. Что касается северных районов, то смазочные материалы для них будут изготавливаться на эфирных и полиалкиленгликолевых жидкостях с хорошей биоразлагаемостью.

Загустители пластичных смазок вызывают меньшую озабоченность. В большинстве своем это либо легко усваиваемые мыла, либо нетоксичные немые продукты: глины, пигменты, полимочевины и пр. При этом мыла токсичных металлов вроде бария или свинца уже практически не используются. Тем не менее, рассматриваются альтернативные варианты. В соответствии с тенденцией полного использования природного сырья исследуются возможности целлюлозы, которая, по нашему мнению, имеет хорошие перспективы в качестве компонента многоцелевых смазок.

Что касается присадок к маслам и смазкам, то поиски, несомненно приведут к соединениям, принципиально отличающимся от современных и опирающихся на ресурсы химии природных веществ, в этом отношении пока ещё недостаточно изученных. Не исключено использования добавок наноразмерных частиц и ионных жидкостей на основе нетоксичных соединений.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Данилов Александр Михайлович, д.т.н., <https://orcid.org/0000-0002-7681-0080>

Антонов Сергей Александрович, к.х.н., <https://orcid.org/0000-0003-1096-0067>

Бартко Руслан Владимирович, к.т.н., доцент, <https://orcid.org/0000-0002-6171-9866>

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 030/2012 “О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям”.
2. Евдокимов А.Ю. Смазочные материалы в техносфере и биосфере // Трибология – машиностроению: Труды XI Международной научно-технической конференции. М.: Институт компьютерных исследований. 2016. С. 67–68.
3. Паренаго О.П. // Тезисы докладов Международ. науч.-тех. конф “Полимерные композиты и трибология. Гомель. 25–28 июня 2019. С. 8.
4. Паренаго О.П., Сафиева Р.З., Антонов С.В., Стенина Н.Д., Лядов А.С. Состояние и перспективы развития производства биоразлагаемых пластичных смазок // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 766–768. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060302>
5. Luna F.M.T., Rocha B.S., Rola E.M., Albuquerque M.C.G., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L. Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples // Industrial Crops and Products. V. 33. Issue 3. May 2011. P. 579–583. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.012>
6. Attia N.K., El-Mekki S.A., Elardy O.A., Abdelkader E.A. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils // Fuel. V. 271, 1 July 2020. Article 117578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117578>
7. Zainal N.A., Zulkifli N.W.M., Gulzar M., Masjuki H.H. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants // Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 82. Part 1. February 2018. P. 80–102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.004>
8. Григорьев А.Я., Ковалева И.Н., Кудрицкий В.Г. Смазочные свойства пищевых растительных масел // Трибология – машиностроению: Труды XI международной научно-технической конференции. М.: Институт компьютерных исследований, 2016. С. 55–56.
9. Sajeeb A., Rajendrakumar P.K. Comparative evaluation of lubricant properties of biodegradable blend of coconut and mustard oil // J. of Cleaner Production. V. 240. 10 December 2019. Article 118255. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118255>
10. Nazri Z.H., Rody M.Z.M., Mohd Fadzli Bin Abdollah, Rafeq S.A., Nor Azmmi Bin Masripan. Elasto-hydrodynamics lubrication for bio-based lubricants in elliptical conjunction // Procedia Engineering. 2013. V. 68. P. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.157>
11. Ameen N.H.A., Durak E. Study of the tribological properties the mixture of soybean oil and used (waste) frying oil fatty acid methyl ester under boundary lubrication conditions // Renewable Energy. January 2020. V. 145. P. 1730–1747. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.117>
12. Дмитриев В.А., Дорохова О.О., Мухомтов И.В., Задорожная Е.А. Исследование влияния нетоксичной противоизносной присадки на свойства биоразлагаемых смазок // Сборник трудов XXX Международной инновационной конференции. М., 2019. С. 240–243.
13. Нагорнов С.А., Дворецкий Д.С., Романцова С.В., Таров В.П. Техника и технологии производства и переработки растительных масел. Тамбов: Изд-во Тамбовского Гос. ун-та, 2001. 96 с.
14. Шевченко Е.Б., Суханбердыев А.И., Аббасов М.М., Данилов А.М. Жирные кислоты растительных масел как компоненты противоизносных присадок к дизельному топливу // Журн. прикл. химии. 2019.

- T. 92. № 1. С. 133–136. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010183>
15. *Jian. Z.* Preparation method for environment-friendly bio-based lubricating oil // Пат. CN № 107723054A. Китай. 2018.
 16. *Borugadda V.B., Goud V.V.* Hydroxylation and hexanoylation of epoxidized waste cooking oil and epoxidized waste cooking oil methyl esters: Process optimization and physico-chemical characterization. // *Industrial Crops and Products*. V. 133. July 2019. P. 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.069>
 17. *Laijun. T.* Method for preparing high-performance biology base lubricating oil with colza oil // Пат. CN103805306A. Китай. 2014.
 18. *Rios Í.C., Cordeiro J.P., B.M.G. Arruda, Rodrigues F.E.A., Ricardo M.P.S.* Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market // *Industrial Crops and Products*. March 2020. V. 145. Article 112000. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112000>
 19. *Dalai A.K., Sharma R.V.* Process for producing a lubricant from an epoxy-triglyceride // Patent US № 9593287. 2016.
 20. *Kerni L., Raina A., Haq M.I.U.* Friction and wear performance of olive oil containing nanoparticles in boundary and mixed lubrication regimes // *Wear*. V. 426–427. Part A30. April 2019. P. 819–827. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.022>
 21. *Arca M., Sharma B.K., Perez J.M., Doll K.M.* Gear oil formulation designed to meet bio-preferred criteria as well as give high performance // *Intern. J. of Sustainable Engineering*, 2013. V. 6. № 4. P. 326–331. <https://doi.org/10.1080/19397038.2012.725430>
 22. *Gomna A., N'Tsoukpo K.E., Nolwenn Le Pierrès, Coulibaly Y.* Review of vegetable oils behavior at high temperature for solar plants: Stability, properties and current applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. V. 200. 15 September 2019, 109956. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109956>
 23. *Zhao H., Feng J., Yu J.Z.H., Liu S.* Synthesis and application of highly efficient multifunctional vegetable oil additives derived from biophenols // *J. of Cleaner Production*. 21 January 2020. V. 24. Article 118274. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118274>
 24. *Xu Z., Lou W., Zhao G., Zhang M., Wang X.* Pentaerythritol rosin ester as an environmentally friendly multifunctional additive in vegetable oil-based lubricant // *Tribology International*. V. 135. July 2019. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.02.038>
 25. *Фьюнг Ч.Х.* Переработка листовного таллового масла и применение полученных продуктов на предприятиях лесопромышленного комплекса. Дисс... к.т.н. СПб: Лесотехнический ун-т. 2003. 190 с.
 26. *Zhang M., Li M., Wu H.* Ageing of bio-oil and its fractions in presence of surfactants // *Fuel*. 15 September 2019. V. 252. P. 403–407. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.132>
 27. *Трофимов И.Л., Марчук С.И.* Перспективы смазочных материалов на основе растительных жиров // *Материалы X Международной научно-тех. конф. “Продвижение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности”*. Львов, 18–23 мая 2020. С. 64–68.
 28. *Данилов А.М.* Введение в химмотологию. М.: Техника, 2003. 464 с.
 29. *Luna F.M.T., Cecilia J.A., Saboya R.M.A., Barrera D., Sapag K., Rodríguez-Castellón E., Cavalcante C.L.* Natural and Modified Montmorillonite Clays as Catalysts for Synthesis of Biolubricants // *Materials*. 2018. V. 11. P. 1764. <https://doi.org/10.3390/ma11091764>
 30. *Soni S., Agarwal M.* Lubricants from renewable energy sources – a review. // *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2014. V. 7. № 4. P. 359–382. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.959565>
 31. *Ковалева И.Н., Григорьев А.А.* Пластическая смазка на основе рапсового масла и пчелиного воска // *Трибология – машиностроению: Труды XI международной научно-технической конференции*. М.: Институт компьютерных исследований, 2016. С. 113–114.
 32. *Бодачевский Ю.С., Поп Г.С., Железный Л.Н.* Синтез антизадирных присадок на основе эфиров жирных кислот растительных масел и животных жиров // *Трибология – машиностроению. Труды XI международной научно-технической конференции*. М.: Институт компьютерных исследований, 2016. С. 23–24.
 33. *Veum K.S.* Multifunctional anti corrosive lubricating grease made with biodegradable nontoxic ingredients // Патент KR № 20180031939A. Корея. 2018.
 34. *Дорогочинская В.А., Тонконогов Б.П., Волгин С.Н., Антонов С.А., Вижанков Е.М., Заглядова С.В., Митягин В.А., Немец В.Л., Раскин Ю.Е., Ягода М.И.* Производство и применение технических жидкостей и специальных продуктов масляных производств. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2019. 348 с.
 35. *Хисамутдинов Р.М., Пашков М.В., Обжерина Л.Н., Кирамова Э.А., Галимова А.А., Данилов А.М., Безгина А.М., Константинова С.Ч., Овчинников К.А.* Концентрат водосмешиваемой смазочно-охлаждающей жидкости // Патент РФ № 2713896. 2020.
 36. *Wickramasinghe K. C., Sasahara H., Rahim E.A., Perera G.I.P.* Green Metalworking Fluids for sustainable machining applications: A review // *J. of Cleaner Production*. V. 257. 1 June 2020. Article 120552. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120552>
 37. *D'Amato R., Wang C., Calvo R., Valášek P., Ruggiero A.* Characterization of vegetable oil as cutting fluid. // *Procedia Manufacturing*. V. 41. 2019. P. 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.040>
 38. *Sani A.S.A., Rahim E.A., Sharif S., Sasahara H.* The influence of modified vegetable oils on tool failure mode and wear mechanisms when turning AISI 1045. // *Tribology International*. V. 129. January 2019. P. 347–362. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.08.038>

39. *Erwang X., Wei Z.* Bio-based polyalkylene glycol and preparation method thereof // Патент CN № 103755948A. Китай. 2014.
40. *Gorbacheva S.N., Yarmush Y.M., Ilyin S.O.* Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite // *Tribology International*. V. 148. August 2020. Article 106318. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106318>
41. *Mu L., Wu J., Matsakas L., Chen M., Shi Y.* Two important factors of selecting lignin as efficient lubricating additives in poly (ethylene glycol): Hydrogen bond and molecular weight // *Intern. J. of Biological Macromolecules*. V. 129. 15 May 2019. P. 564–570. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.175>
42. *Singh Y., Sharma A., Singh N.K., Chen W.-H.* Development of bio-based lubricant from modified desert date oil (balanites aegyptiaca) with copper nanoparticles addition and their tribological analysis // *Fuel*. V. 259. 1 January 2020. Article 116259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116259>
43. *Rajaganapathy C., Vasudevan D., Murugapoopathi S.* Tribological and rheological properties of palm and brassica oil with inclusion of CuO and TiO₂ additives // *Materials Today: Proceedings*. In press, corrected proof Available online 6 June 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.032>
44. *Shafi W.K., Charoo M.S.* Rheological properties of hazelnut oil mixed with zirconium-dioxide nanoparticles // *Materials Today: Proceedings*. V. 26. P. 2. 2020.. P. 745–749. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.019>
45. *Ali I., Basheer A.A., Kucherova A., Memetov N., Tkachev A.* Advances in carbon nanomaterials as lubricants modifiers. // *J. of Molecular Liquids*. V. 279. 1 April 2019. P. 251–266. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.113>
46. *Xie M., Cheng J., Huo C., Zhao G.* Improving the lubricity of a bio-lubricating grease with the multilayer graphene additive. // *Tribology International*. V. 150. October 2020. Article 106386. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106386>
47. *Nagabhooshanam N., Baskar S., Prabhu T.R., Arumugam S.* Evaluation of tribological characteristics of nano zirconia dispersed biodegradable canola oil methyl ester metalworking fluid // *Tribology International*. V. 151. November 2020. Article 106510. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106510>
48. *Guo Z., Zhang Y., Wang J., Gao C., Zhang Z.* Interactions of Cu nanoparticles with conventional lubricant additives on tribological performance and some physicochemical properties of an ester base oil // *Tribology International*. V. 141. January 2020. Article 105941. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105941>
49. *Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Паренаго О.П.* Наноразмерные присадки к смазочным материалам // *Журн. прикл. Химии*. 2018. Т. 91. № 10. С. 1371–1387. <https://doi.org/10.1134/S0044461818100018>
50. *Singh S.K., Savoy A.W.* Ionic liquids synthesis and applications: An overview // *J. of Molecular Liquids*. V. 297. 1 January 2020. Article 112038. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>
51. *White D., Podolak K., Kraus G.A., Sundararajan S.* Tribological analysis of a novel lubricant additive: Pyrone esters // *Wear*. V. 442–443. 15 February 2020. Article 203115. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203115>
52. *Zzeyani S., Mikou M., Naja J., Bouyazza L., Aiboudi M.* Assessment of the waste lubricating oils management with antioxidants vegetables extracts based resources using EPR and FTIR spectroscopy techniques // *Energy*. V. 180. 1 August 2019. P. 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.007>
53. *Nagendramma P., Khatri P.K., Thakre G.D., Jain S.L.* Lubrication capabilities of amino acid based ionic liquids as green bio-lubricant additives // *J. of Molecular Liquids*. V. 244. October 2017. P. 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.115>
54. *Анчуткин О.Н., Шах Ф.У., Главатских С.Б.* Смазки на основе ионных жидкостей и смазочные присадки, содержащие ионы // Патент РФ № 2566364. 2016.
55. *Хёнке А., Грундай Ш., Зон Д., Шмидт-Амелунксен М., Бодесхайм Г.* Применение ионных жидкостей для улучшения свойств смазочной композиции // Патент РФ № 2516705. 2014.
56. *González R., Viesca J.L., Battez A.H., Hadfield M., Bartolomé M.* Two phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive to a polyalphaolefin base oil // *J. of Molecular Liquids*. V. 293. 1 November 2019. Article 111536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111536>
57. *Cortés-Triviño E., Valencia C., Delgado M.A., Franco J.M.* Thermo-rheological and tribological properties of novel bio-lubricating greases thickened with epoxidized lignocellulosic materials // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 80. 25 December 2019. P. 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.052>
58. *Ильин С.О., Ядыкова А.Е., Горбачева С.Н., Антонов С.В.* Способ получения биоразлагаемой низкотемпературной пластичной смазки // Патент РФ № 2692090. 2019.
59. *Rongquan G., Xiaomou G., Jiasheng H.* Biodegradable lubricating grease // Патент CN № 107699328A. Китай. 2018.
60. *Zhanliang R., Xianhui W., Jingbo Y.* Biodegradable lubricating grease // Патент. CN № 106497651A. Китай. 2017.
61. *Vergeynst L., Wegeberg S., Mosbech A.* Biodegradation of marine oil spills in the Arctic with a Greenland perspective // *Science of The Total Environment*. V. 626. 1 June 2018. P. 1243–1258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.173>

Рt- И Ru-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АРОМАТИЧЕСКОГО КАРКАСА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНИННОЙ БИОНЕФТИ

© 2021 г. Л. А. Куликов^{1,*}, Д. А. Макеева¹, М. А. Калинина¹, К. А. Чередниченко²,
А. Л. Максимов^{1,3}, Э. А. Караханов¹

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

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

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

*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 29 октября 2020 г.

После доработки 30 апреля 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Синтезированы платиновый и рутениевый катализаторы на основе пористого ароматического каркаса PAF-30. Свойства полученных катализаторов изучены в гидрировании фенола и гваякола при температурах 80–250°C и давлении водорода 30 атм в присутствии различных растворителей. Показано, что реакционная среда, условия процесса и морфология катализатора оказывают значительное влияние на механизм реакции. Для обоих катализаторов подобраны оптимальные условия полного превращения фенола и гваякола в продукты гидрирования.

Ключевые слова: пористые ароматические каркасы, наночастицы, рутений, платина, гваякол, фенол, гидрирование

DOI: 10.31857/S002824212104002X

Лигнин, наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой [1–4], – одна из трех главных составляющих лигноцеллюлозной биомассы. Он представляет собой гетерополимер, состоящий из фенилпропановых звеньев, соединенных между собой в основном простыми эфирными и углеродными связями [5]. Лигнин – один из самых распространенных в природе биополимеров и перспективный возобновляемый природный источник фенолов и циклоалканов. После извлечения из биомассы лигнин обычно превращают в жидкие интермедиаты (различные замещенные фенолы) путем гидрогенолиза [6–10]. Получаемые промежуточные продукты подвергают гидродеоксигенации для получения компонентов топлив и ценных для нефтехимической промышленности ароматических соединений [11–14]. Если целевые продукты – компоненты топлив, то условия процесса и состав катализаторов выбирают таким образом, чтобы добиваться получения предельных

углеводородов. Среди разнообразия ценных продуктов нефтехимии, которые можно получить из компонентов лигнинной бионефти, особо выделяются циклогексанол и циклогексанон, используемые для синтеза капролактама.

Для гидрирования и гидродеоксигенации лигнина и его отдельных компонентов используют как промышленные сульфидные катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга (например, Co–Mo или Ni–Mo [15–19]), так и катализаторы на основе благородных (Pt, Ru, Pd, Rh [20–25]) и переходных (Ni, Fe [26–29]) металлов. Среди них высокую активность в относительно мягких условиях проявляют катализаторы на основе Pt, Pd и Ru, причем их активность в гидрировании увеличивается в ряду $Pd \approx Ru < Pt$, а в процессах деоксигенации – в ряду $Pd \ll Pt < Ru$ [30, 31]. Чаще всего данные металлы используются в виде наночастиц, требую-

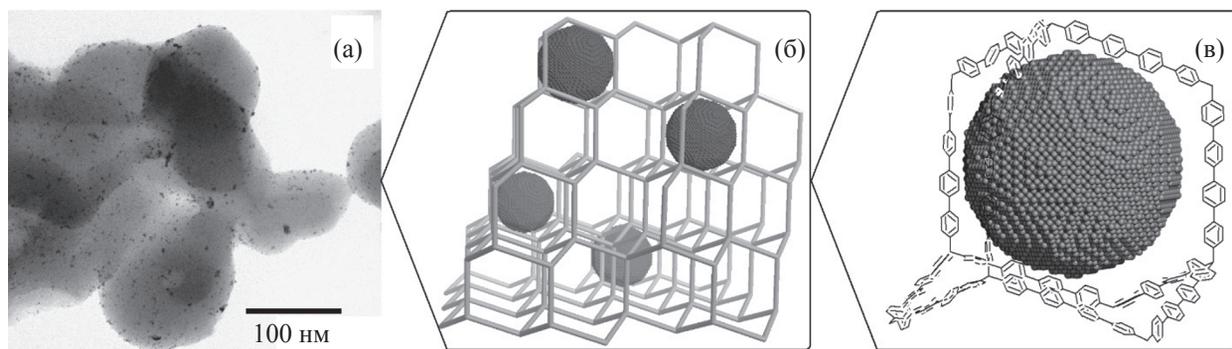


Рис. 1. Схематический вид катализаторов на основе PAF: наночастицы металлов (а) иммобилизованы в поры носителя с алмазоподобной структурой (б), в которой узловые атомы углерода соединены через несколько бензольных колец (в).

щих стабилизации на гетерогенных носителях для предотвращения потери их активности в результате процессов агрегации. Многочисленные работы посвящены изучению процесса гидродеоксигенации с участием благородных металлов, закрепленных на оксидах кремния [32, 33], алюминия [34, 35], титана [36, 37] и цеолитах [11, 38–40]. Несмотря на высокую каталитическую активность данных материалов, многие из них оказываются неустойчивы в водных, кислотных и основных средах, а также подвержены быстрой деактивации в результате коксования [40–42]. Таким образом, актуальной становится разработка новых видов носителей для наночастиц металлов, лишенных данных недостатков.

Пример таких материалов – пористые ароматические каркасы (PAF) – полимеры с жесткой структурой, состоящей из соединенных друг с другом ароматических колец [23, 43–45] (рис. 1). Данные материалы привлекают все больше внимания исследователей благодаря большой площади поверхности, возможности варьирования размера пор, а также высокой термической и механической стабильности [46, 47]. Ароматическая структура подобных носителей эффективно стабилизирует наночастицы и открывает возможности ее модифицирования функциональными группами [45, 48, 49]. Ранее нами на основе пористых ароматических каркасов были синтезированы катализаторы гидрирования ароматических углеводородов [45, 50, 51], гидрооблагораживания нефтяных фракций [52–54], а также селективного гидрирования непредельных соединений [49, 55, 56].

Цель работы – изучение гидрирования компонентов лигнинной бионефти – фенола и гваякола – в присутствии платиновых и рутениевых катализа-

торов на основе пористого ароматического каркаса PAF-30.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В качестве реагентов для синтеза катализаторов были использованы: хлорид рутения(III) RuCl_3 (АУРАТ, $\geq 46.5\%$ Ru), гексахлорплатиновая кислота $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 37.50\%$ Pt), боргидрид натрия NaBH_4 (Aldrich, 98%), этанол (Иреа 2000, х. ч.), дихлорметан CH_2Cl_2 (Компонент-реактив, х. ч.), ацетон (Экрос, ос. ч.), изопропанол (Компонент-реактив, х. ч.). В качестве субстратов были использованы фенол (Русхим, ч. д. а.) и гваякол (Abcr, 98%).

Пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали из тетракис-[*n*-бромфенил]метана и 4,4'-дифенилдиборной кислоты через кросс-сочетание Сузуки по методике, описанной ранее [45]. Характеристики материала приведены в разделе «Результаты и их обсуждение».

Приборы и методы

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота. Характеристики пористости образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 120°C в течение 6 ч при давлении 3×10^{-3} атм. Изотермы сорбции и десорбции азота регистрировали при температуре 77 К. Расчет пористости структур проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность рассчитана по модели BET на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений

$p/p_0 = 0.05-0.2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЈН при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.95$.

Элементный анализ. Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU).

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было выполнено на приборе Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения от 50 до 1 500 000 и разрешением изображения 0.19 нм при напряжении 200 кВ.

Газовая хроматография. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 50 м×0.32 мм×0.52 мкм (привитая фаза HP-1). В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403).

Синтез катализаторов

В колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор RuCl_3 (10.8 мг, 0.052 ммоль) в 10 мл этанола (для синтеза катализатора Ru-PAF-30) либо $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12.4 мг, 0.024 ммоль) в 10 мл ацетона (для синтеза катализатора Pt-PAF-30). Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса PAF-30 и вели перемешивание суспензии в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 5 мл этанола, перемешивали и к получающейся суспензии добавляли по каплям 10 мл охлажденного раствора NaBH_4 (400 мг, 10.5 ммоль – для Ru; 100 мг, 2.6 ммоль – для Pt) в системе вода-метанол (1:1), после чего вели перемешивание еще в течение суток. Полученный серый осадок выделяли фильтрованием и промывали этанолом (50 мл), водой (50 мл), снова этанолом (50 мл) и хлористым метилом (50 мл), затем высушивали в вакууме в течение 4 ч.

Проведение каталитических экспериментов

Реакции гидрирования проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и

якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали 3 мг катализатора, 300 мг субстрата и 300 мкл растворителя, автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 30 атм и подключали к термостату (для реакций при температуре 80°C), либо помещали в печь, снабженную термопарой и терморегулятором, предварительно нагретую до необходимой температуры (для температур выше 100°C). Отсчет времени проводили с момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание катализаторов

Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота удельная площадь поверхности синтезированного материала PAF-30 составляет 490 м²/г, а общий объем пор – 0.32 см³/г. Распределение пор по размерам, рассчитанное по модели NLDFT, демонстрирует два максимума при 0.9 и 2.8 нм (рис. 2). Вид изотерм адсорбции и десорбции подтверждает полученное распределение. Резкое поднятие изотермы адсорбции в области низких относительных давлений ($p/p_0 = 0-0.05$) свидетельствует о наличии микропор в структуре каркаса. В области относительных давлений $p/p_0 = 0.2-0.9$, изотерма адсорбции постепенно растет, не выходя на плато, а между кривыми адсорбции и десорбции наблюдается петля гистерезиса, соответствующая типу H4, характерному для микро-мезопористых углеродных материалов [57].

Катализаторы Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30 синтезировали путем иммобилизации наночастиц металлов в пористую структуру ароматического каркаса. Данный способ позволяет добиваться равномерного распределения металла по объему носителя в виде высокодисперсных частиц, физически разделенных друг от друга материалом ароматического каркаса. По данным АЭС-ИСП содержание платины составило 5.6 мас. %, рутения – 1.9 мас. %.

Микрофотографии катализаторов демонстрируют равномерное распределение наночастиц металлов по поверхности ароматического каркаса (рис. 3). Для катализатора Pt-PAF-30 распределе-

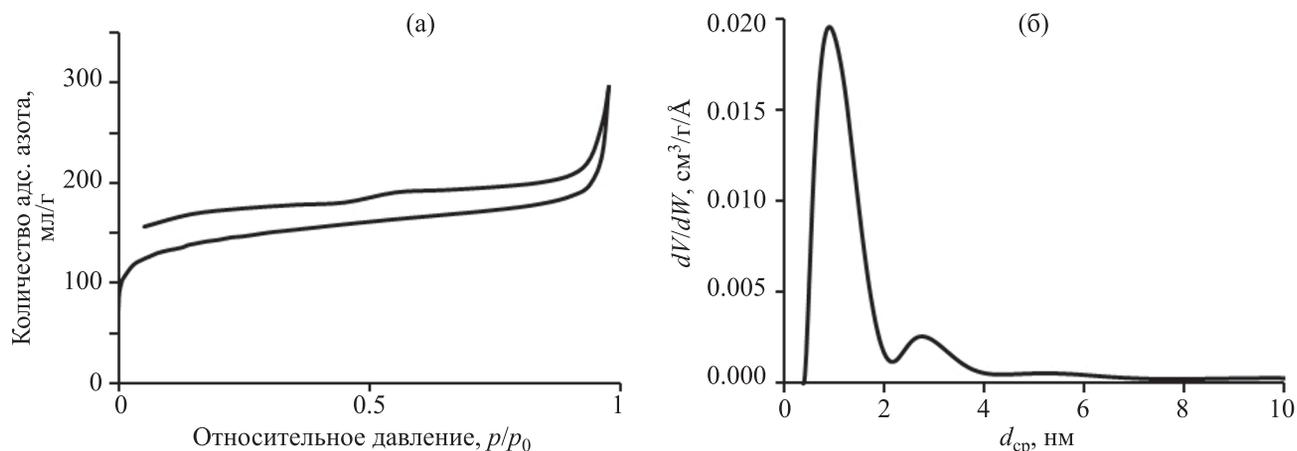


Рис. 2. Изотермы адсорбции (нижняя кривая) и десорбции (верхняя кривая) (а) и распределение пор по размерам (d_{cp}) (б) для материала PAF-30.

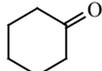
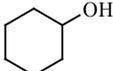
ние наночастиц по размерам близко к нормальному с максимумом 2.9 нм, что соотносится с размером мезопор носителя. Для Ru-PAF-30 характерны более крупные частицы, средний размер которых составляет 4.8 нм, что превосходит размер пор ароматического каркаса. Микрофотографии показывают, что наночастицы расположены в основном на поверхности каркаса, а не в его пористой структуре,

что характерно для пористых ароматических каркасов, не модифицированных функциональными группами [49, 55, 58].

Каталитические эксперименты

Синтезированные катализаторы испытывали в реакции гидрирования компонентов лигнинной бионефти – фенола и гваякола.

Таблица 1. Гидрирование фенола в присутствии катализаторов Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30^a

Катализатор	Растворитель	Время, ч	Конверсия, %	Выход продуктов, мас. %		
						
Pt-PAF-30	изо-PrOH	0.5	54	6	11	37
		1	79	9	–	70
		2	94	9	–	85
		4	98	11	–	87
	Вода	0.5	52	2	15	35
		1	69	2	–	67
		2	76	2	–	74
		4	77	2	–	75
Ru-PAF-30	изо-PrOH	0.5	–	–	–	–
		1	14	–	1	13
		2	36	–	4	32
		4	64	–	6	58
	Вода	0.5	32	–	5	27
		1	46	–	7	39
		2	76	–	1	75
		4	100	–	–	100

^a Условия реакции: 300 мг фенола, 300 мкл воды, 3 мг катализатора (для Ru-PAF-30 – субстрат : Ru = 5678:1 (моль/моль), для Pt-PAF-30 – субстрат : Pt = 3697:1 (моль/моль)), 30 атм H₂, 80°C.

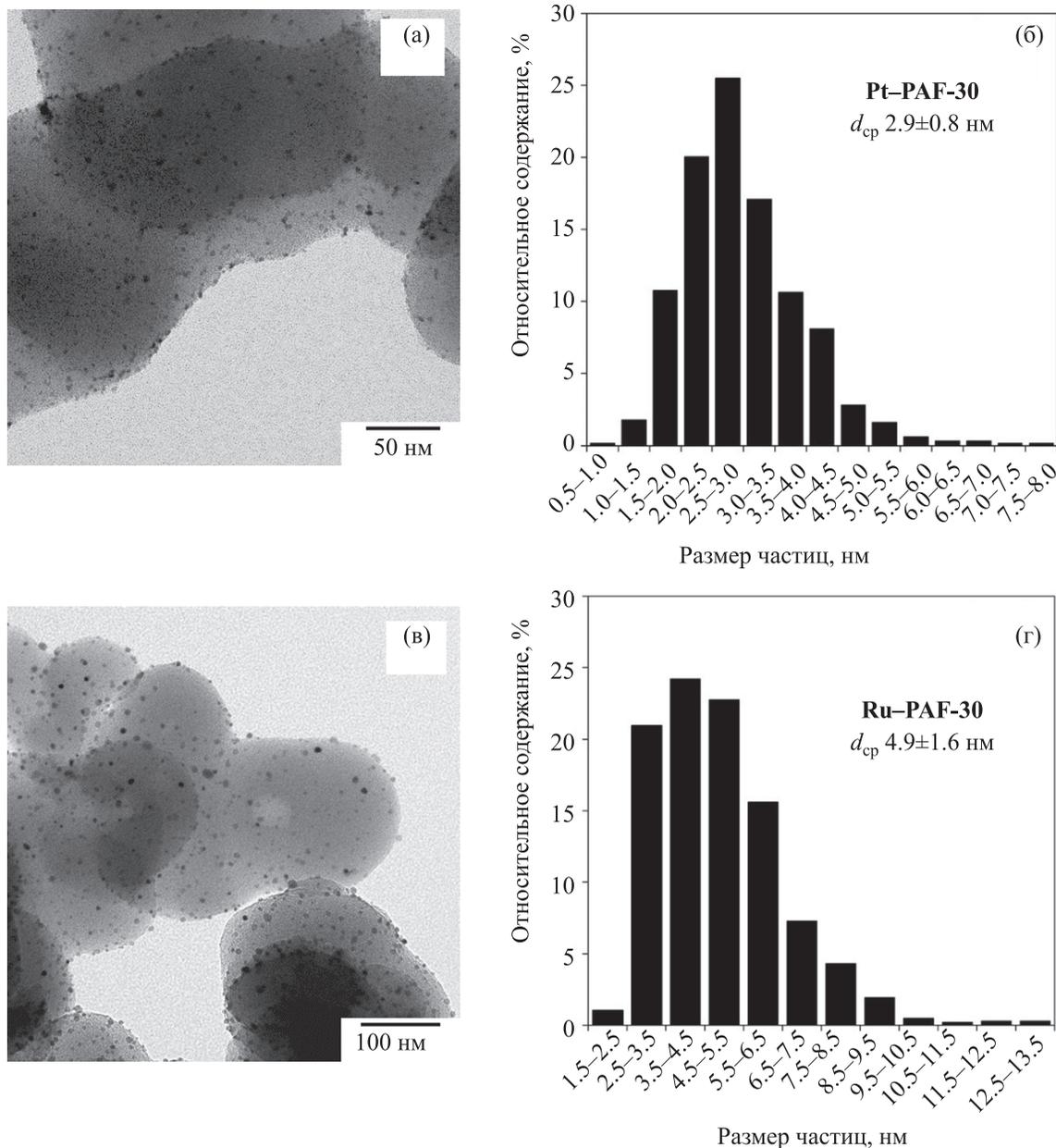


Рис. 3. Микрофотографии, а также средние размеры и распределение частиц металлов по размерам для катализаторов Pt-PAF-30 (а, б) и Ru-PAF-30 (в, г).

Было исследовано влияние растворителя (вода, изопропиловый спирт) на активность катализаторов процессе гидрирования фенола (табл. 1). В зависимости от условий проведения реакции фенол может подвергаться деоксигенации с образованием бензола, либо гидрированию до циклогексана и циклогексанола (рис. 4). Последний также может подвергаться деоксигенации, образуя в результате реакции циклогексан. Для Pt-PAF-30 удалось

добиться почти полного превращения фенола в циклогексанол за 4 ч при использовании в качестве растворителя изопропанола; при этом в воде за то же время конверсия составила 77%. Катализатор Ru-PAF-30 проявил себя противоположным образом: за 4 ч в воде было достигнуто полное превращение фенола в циклогексанол, в то время как в изопропаноле за то же время удалось достичь лишь конверсии в 64%. Высокая активность данного

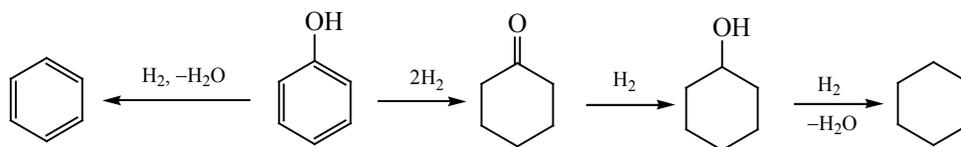


Рис. 4. Возможный механизм гидрирования-гидродеоксигенации фенола на изучаемых катализаторах.

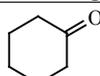
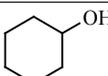
катализатора в воде связана с высоким сродством рутения к кислороду, благодаря чему на поверхности наночастиц происходит диссоциативная адсорбция молекул воды с образованием частиц $H_{адс}$ и $OH_{адс}$. Полученные в результате данного процесса частицы $H_{адс}$ также принимают участие в процессе гидрирования [59]. Активность платинового катализатора зависит от полярности растворителя и уменьшается с ее увеличением [60].

Выбор растворителя влияет также на распределение продуктов гидрирования. Гидрирование фенола на обоих протекает с преимущественным образованием циклогексанола, с циклогексанолом в качестве интермедиата. Следует отметить, что при использовании Pt-PAF-30 в обоих растворителях в продуктах реакции присутствовал циклогексан, причем в изопропанол его доля была значительно выше. В случае катализатора Ru-PAF-30 образования циклогексана не наблюдали, что связано с крайне низкой скоростью процесса гидрогенолиза для рутения даже при повышенных температурах и в присутствии кислых центров [61]. По результатам проведенных экспериментов было решено дальнейшие реакции с Pt-PAF-30 осуществлять в изопропиловом спирте, а с Ru-PAF-30 – в воде.

Далее исследовали зависимость процесса гидрирования фенола от температуры (табл. 2). Для катализатора Pt-PAF-30 полное превращение субстрата достигается уже при 150°C. С увеличением температуры возрастает выход циклогексана – продукта гидродеоксигенации. В то же время для Ru-PAF-30 конверсия фенола уменьшается с повышением температуры от 80 до 190°C. Стоит отметить, что для данного катализатора характерно протекание исключительно реакции гидрирования ароматического кольца. Поскольку гидрирование – экзотермический процесс, то с ростом температуры равновесие смещается в сторону реагентов. С дальнейшим увеличением температуры до 250°C происходит изменение механизма реакции: благоприятными становятся процессы гидродеоксигенации с образованием бензола и циклогексана, для которых термодинамически более выгодны высокие температуры [62].

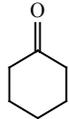
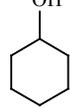
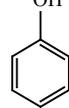
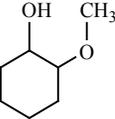
Была изучена гидродеоксигенация гваякола – фенольного производного с более сложной структурой. В случае Pt-PAF-30 первоначально проходит гидрирование ароматического кольца с образованием метоксициклогексанола, который затем превращается в циклогексанол путем деме-

Таблица 2. Температурная зависимость гидродеоксигенации фенола для катализаторов Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %	Выход продуктов, мас. %			
						
Pt-PAF-30	80	79	3	–	76	–
	150	100	6	–	94	–
	190	100	9	–	91	–
Ru-PAF-30	80	46	–	7	39	–
	150	28	–	4	24	–
	190	24	–	1	23	–
	250	60	<1	6	52	2

^a Условия реакции: 300 мг фенола, 300 мкл воды, 3 мг катализатора (для Ru-PAF-30 – субстрат:Ru = 5678:1 (моль/моль), для Pt-PAF-30 – субстрат:Pt = 3697:1 (моль/моль)), 30 атм H_2 , 1 ч.

Таблица 3. Гидрирование гваякола в присутствии катализаторов Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30^a

Катализатор	T, °C	Время реакции, ч	Конверсия, %	Выход продуктов, %					
									
Pt-PAF-30	80	1	3	–	–	<1	<1	<1	2
		250	1	39	<1	<1	–	16	1
	250	2	51	<1	<1	<1	12	<1	38
		4	52	<1	<1	<1	33	3	16
Ru-PAF-30	80	1 ^a	95	–	4	–	21	–	70
		1	6	–	–	–	–	–	6
	250	1	16	<1	<1	–	7	2	6
		2	34	<1	<1	–	19	4	10
	4	35	<1	<1	–	19	5	10	
1 ^a	97	<1	–	–	–	63	–	34	

^a Условия реакции: 260 мкл гваякола, 300 мкл воды, 3 мг катализатора (для Ru-PAF-30 – субстрат:Ru = 4256:1 (моль/моль), для Pt-PAF-30 – субстрат:Pt = 2786:1 (моль/моль)), 30 атм H₂; ^a 26 мкл гваякола (соотношение субстрат : Ru = 425:1 (моль/моль) для Ru-PAF-30, субстрат : Pt = 278:1 (моль/моль) для Pt-PAF-30).

токсилирования (рис. 5, табл. 3) [60, 63]. Частично циклогексанол также образуется через фенол в качестве промежуточного продукта. В случае катализатора Ru-PAF-30 основные продукты реакции – также циклогексанол и метоксициклогексанол, но их соотношение остается практически неизменным на протяжении всего процесса гидрирования. Это позволяет сделать предположение, что на рутениевом катализаторе в ходе гидрирования гваякола параллельно протекает его деоксигенация до фенола, подвергающегося быстрому гидрированию до циклогексанола. Данное предположение также подтверждается наличием фенола в продуктах реакции с данным катализатором.

Попытка теоретического обоснования протекающих процессов была предпринята в работе в [59], посвященной изучению гидрирования гваякола на рутениевом катализаторе на основе активированного угля. Авторы пришли к выводу, что на первой стадии происходит плоско-параллельная адсорбция гваякола на поверхности наночастиц рутения. Затем адсорбированная молекула претерпевает серию квазиравновесных присоединений атомов водорода с образованием частично гидрированных интермедиатов гваякола. При этом протекают как процессы полного гидрирования данных интермедиатов с получением метоксициклогексанола, так и их деметоксилирование с образованием фенола и продуктов его гидрирования. Стоит отметить, что

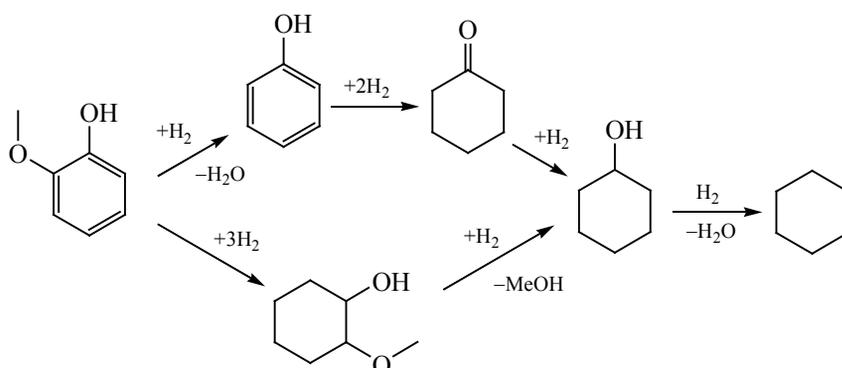


Рис. 5. Возможный механизм гидрирования-гидродеоксигенации гваякола на изучаемых катализаторах Pt-PAF-30 и Ru-PAF-30.

большое влияние на скорость всех перечисленных процессов оказывает используемое давление водорода [34, 59, 64]. Также распределение продуктов процесса зависит от размера частиц: чем они больше, тем более преобладают продукты гидрирования, а не деоксигенации [62, 63].

Ни для одного из двух катализаторов не удалось добиться полной конверсии субстрата: конверсия гваякола после 2 ч реакции практически не изменяется (табл. 3). Кроме того, при повторном использовании катализаторов конверсия субстрата снижается: в случае катализатора Pt–PAF-30 степень превращения гваякола в продукты за 2 ч составила 28%, а в случае катализатора Ru–PAF-30 – 19%. К возможным причинам данного явления относятся потеря активности катализатора из-за спекания частиц металлов или их вымывания, а также сорбция продуктов реакции на поверхности наночастиц металлов, что приводит к блокированию активных центров катализаторов [59, 60]. С уменьшением отношения субстрат : катализатор конверсия гваякола приближается к 100%, при этом в продуктах реакции с катализатором Ru–PAF-30 преобладает циклогексанол (63%), а с катализатором Pt–PAF-30 – метоксициклогексанол (70%).

ВЫВОДЫ

Изучено гидрирование гваякола и фенола на рутениевом и платиновом катализаторах на основе пористого ароматического каркаса PAF-30. Исследовано влияние растворителя и температуры на распределение продуктов реакции, а также кинетика процесса. Установлено, что платиновый катализатор проявляет большую активность в изопропиловом спирте, в то время как рутениевый – в воде. В гидрировании фенола для Ru–PAF-30 процессы деоксигенации активируются лишь при температуре 250°C, в то время как для Pt–PAF-30 их интенсивность постепенно растет с ростом температуры. Показано, что для катализаторов на основе платины и рутения гидрирование гваякола протекает по различным направлениям. Для обоих катализаторов подобрано оптимальное соотношение гваякола к металлу, обеспечивающее полную конверсию субстрата.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Макеева Дарья Андреевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

Калинина Мария Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2157-0227>

Чередниченко Кирилл Алексеевич, к.х.н., с.н.с., <http://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

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

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала «Нефтехимия»; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 6. P. 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
2. Nowakowski D.J., Bridgwater A.V., Elliott D.C., Meier D., de Wild P. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2010. V. 88. № 1. P. 53–72. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.009>
3. Ferrini P., Rinaldi R. Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions // *Angew. Chemie.* 2014. V. 126. № 33. P. 8778–8783. <https://doi.org/10.1002/ange.201403747>
4. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/s0028242120030041> [Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. Lignin

- as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 3. P. 227–243]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>
5. *Faulon J.L., Hatcher P.G.* Is There any order in the structure of lignin? // *Energy and fuels*. 1994. V. 8. № 2. P. 402–407. <https://doi.org/10.1021/ef00044a018>
 6. *Meier D., Ante R., Faix O.* Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products // *Bioresour. Technol.* 1992. V. 40. № 2. P. 171–177. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90205-C](https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90205-C)
 7. *Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J.* Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 3. P. 994–1007. <https://doi.org/10.1039/c2ee23741e>
 8. *Van Den Bosch S., Schutyser W., Koelewyn S.F., Renders T., Courtin C.M., Sels B.F.* Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 67. P. 13158–13161. <https://doi.org/10.1039/c5cc04025f>
 9. *Pepper J.M., Lee Y.W.* Lignin and related compounds. I. A comparative study of catalysts for lignin hydrogenolysis // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. № 5. P. 723–727. <https://doi.org/10.1139/v69-118>
 10. *Арапова О.В., Чистяков А.В., Паланков Т.А., Бондаренко Г.Н., Цодиков М.В.* Переработка лигнина в жидкие продукты в присутствии Fe и Ni под воздействием микроволнового излучения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 630–636 [*Arapova O.V., Chistyakov A.V., Palankov T.A., Bondarenko G.N., Tsodikov M.V.*, Microwave-Assisted Lignin Conversion to Liquid Products in the Presence of Iron and Nickel // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1019–1025]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090029>
 11. *Hong D.Y., Miller S.J., Agrawal P.K., Jones C.W.* Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 7. P. 1038–1040. <https://doi.org/10.1039/b918209h>
 12. *Runnebaum R.C., Lobo-Lapidus R.J., Nimmanwudipong T., Block D.E., Gates B.C.* Conversion of anisole catalyzed by platinum supported on alumina: The reaction network // *Energy and Fuels*. 2011. V. 25. № 10. P. 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/ef2010699>
 13. *González-Borja M.Á., Resasco D.E.* Anisole and guaiacol hydrodeoxygenation over monolithic Pt-Sn catalysts // *Energy and Fuels*. 2011. V. 25. № 9. P. 4155–4162. <https://doi.org/10.1021/ef200728r>
 14. *Nie L., Peng B., Zhu X.* Vapor-Phase Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Aromatics over Pt/HBeta: Identification of the Role of Acid Sites and Metal Sites on the Reaction Pathway // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. № 5. P. 1064–1074. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701413>
 15. *Bu Q., Lei H., Zacher A.H., Wang L., Ren S., Liang J., Wei Y., Liu Y., Tang J., Zhang Q., Ruan R.* Review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 124. P. 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
 16. *Weigold H.* Behaviour of Co–Mo–Al₂O₃ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenols // *Fuel*. 1982. V. 61. № 10. P. 1021–1026. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90104-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90104-1)
 17. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. № 9. P. 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
 18. *Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Convers. Manag.* 2007. V. 48. № 1. P. 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
 19. *Furimsky E.* Catalytic hydrodeoxygenation // *Appl. Catal. A Gen.* 2000. V. 199. № 2. P. 147–190. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00555-4)
 20. *Wildschut J., Mahfud F.H., Venderbosch R.H., Heeres H.J.* Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 23. P. 10324–10334. <https://doi.org/10.1021/ie9006003>
 21. *Centeno A., Maggi R., Delmon B.* Use of noble metals in hydrodeoxygenation reactions // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 127. P. 77–84. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(99\)80395-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(99)80395-4)
 22. *Gao D., Xiao Y., Varma A.* Guaiacol Hydrodeoxygenation over platinum catalyst: reaction pathways and kinetics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 43. P. 10638–10644. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02940>
 23. *Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A.* Sulfide catalysts supported on porous aromatic frameworks for naphthalene hydroprocessing // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 8. P. 122. <https://doi.org/10.3390/catal6080122>
 24. *Караханов Э.А., Бороньев М.П., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л.* Гидрирование гваякола в водной среде на палладиевом катализаторе, нанесенном на мезопористый дендримерсодержащий носитель // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 3. С. 302–306 [*Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Filippova T.Yu., Maksimov A.L.* Guaiacol Hydrogenation in an Aqueous Medium in the Presence of a Palladium Catalyst Supported on a Mesoporous Dendrimer-Containing Polymer // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 5. P. 407–411]. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050080>

25. *Бороноев М.П., Шакиров И.И., Игнатъева В.И., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Наносферический мезопористый рутенийсодержащий полимер как катализатор гидрирования гваякола // Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 2. С. 111–117 <https://doi.org/10.1134/s2414215819020035> [*Boronev M.P., Shakirov I.I., Ignat'eva V.I., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* A Nanospherical mesoporous ruthenium-containing polymer as a guaiacol hydrogenation catalyst // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 1300–1306]. <https://doi.org/10.1134/S096554411912003X>
26. *Olcese R.N., Bettahar M., Petitjean D., Malaman B., Giovanella F., Dufour A.* Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst // *Appl. Catal. B Environ*. 2012. V. 115–116. P. 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.005>
27. *Hong Y., Wang Y.* Elucidation of reaction mechanism for m-cresol hydrodeoxygenation over Fe based catalysts: A kinetic study // *Catal. Commun*. 2017. V. 100. P. 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.028>
28. *Zhao C., Kasakov S., He J., Lercher J.A.* Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *J. Catal*. 2012. V. 296. P. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.017>
29. *Jin W., Pastor-Pérez L., Villora-Picó J.J., Sepúlveda-Escribano A., Gu S., Reina T.R.* Investigating new routes for biomass upgrading: “H₂-free” hydrodeoxygenation using Ni-based catalysts // *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2019. V. 7. № 19. P. 16041–16049. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02712>
30. *Kumar A., Anushree, Kumar J., Bhaskar T.* Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach // *J. Energy Inst*. 2019. V. 93. № 1. P. 235–271 <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>
31. *Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B.* Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // *Chem. Eng. J*. 2019. V. 359. 2018. P. 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
32. *Runnebaum R.C., Nimmanwudipong T., Limbo R.R., Block D.E., Gates B.C.* Conversion of 4-methylanisole catalyzed by Pt/γ-Al₂O₃ and by Pt/SiO₂-Al₂O₃: Reaction networks and evidence of oxygen removal // *Catal. Letters*. 2012. V. 142. № 1. P. 7–15. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0742-8>
33. *Nie L., Resasco D.E.* Kinetics and mechanism of m-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO₂ catalyst // *J. Catal*. 2014. V. 317. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.024>
34. *Nimmanwudipong T., Runnebaum R.C., Block D.E., Gates B.C.* Catalytic Conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: reaction network including hydrodeoxygenation reactions // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 8. P. 3417–3427. <https://doi.org/10.1021/ef200803d>
35. *Payormhorm J., Kangvansaichol K., Reubroycharoen P., Kuchonthara P., Hinchiranan N.* Pt/Al₂O₃-catalytic deoxygenation for upgrading of *Leucaena leucocephala*-pyrolysis oil // *Bioresour. Technol*. 2013. V. 139. P. 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.023>
36. *Hu J., Zhang S., Xiao R., Jiang X., Wang Y., Sun Y., Lu P.* Catalytic transfer hydrogenolysis of lignin into monophenols over platinum-rhenium supported on titanium dioxide using isopropanol as in situ hydrogen source // *Bioresour. Technol*. 2019. V. 279. P. 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.132>
37. *Chen W., McClelland D.J., Azarpira A., Ralph J., Luo Z., Huber G.W.* Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and ¹³C NMR study of reactants and products // *Green Chem*. 2015. V. 18. № 1. P. 271–281. <https://doi.org/10.1039/c5gc02286j>
38. *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. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.008>
39. *Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A.* Ruthenium Catalysts on ZSM-5/MCM-41 Micro-Mesoporous Support for Hydrodeoxygenation of Guaiacol in the Presence of Water // *Russian J. of Applied Chemistry*, 2019, V. 92. P. 1170–1178 <https://doi.org/10.1134/S0044461819080176>
40. *Zhu X., Lobban L.L., Mallinson R.G., Resasco D.E.* Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst // *J. Catal*. 2011. V. 281. № 1. P. 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.030>
41. *Ma Z., van Bokhoven J.A.* Deactivation and Regeneration of H-USY Zeolite during Lignin Catalytic Fast Pyrolysis // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 12. P. 2036–2044. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200401>
42. *Yu Y., Li X., Su L., Zhang Y., Wang Y., Zhang H.* The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts // *Appl. Catal. A Gen*. 2012. V. 447–448. P. 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>
43. *Ben T., Qiu S.* Porous aromatic frameworks: Synthesis, structure and functions // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. № 1. P. 17–26. <https://doi.org/10.1039/c2ce25409c>
44. *Tian Y., Zhu G.* Porous Aromatic Frameworks (PAFs) // *Chem. Rev*. 2020. V. 120. №. 16. P. 8934–8986; <https://doi.org/10.1134/S0965544117020177>

45. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2016. V. 117. № 2. P. 729–743. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
46. Ben T., Ren H., Shengqian M., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009. V. 48. № 50. P. 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
47. Ben T., Pei C., Zhang D., Xu J., Deng F., Jing X., Qiu S. Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs) // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. № 10. P. 3991–3999. <https://doi.org/10.1039/C1EE01222C>
48. Wang F., Mielby J., Richter F. H., Wang G., Prieto G., Kasama T., Weidenthaler C., Bongard H.-J., Kegnaes S., Fürstner A., Schüth F. A Polyphenylene support for Pd catalysts with exceptional catalytic activity // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. V. 53. № 33. P. 8645–8648. <https://doi.org/10.1002/anie.201404912>
49. Куликов Л.А., Теренина М.В., Кряжева И.Ю., Караханов Э.А. Наноразмерные катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе частиц палладия и платины, иммобилизованных в поры мезопористых ароматических каркасов // *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 2. С. 163–170 [Kulikov L.A., Terenina M.V., Kryazheva I.Y., Karakhanov E.A. Unsaturated-compound hydrogenation nanocatalysts based on palladium and platinum particles immobilized in pores of mesoporous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 3. P. 222–229]. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020177>
50. Максимов А.Л., Караханов Э.А., Куликов Л.А., Теренина М.В. Катализаторы гидродеароматизации на основе нанесенного на мезопористые ароматические каркасы гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ // *Наногетерогенный катализ.* 2017. Т. 2. № 1. С. 43–49. <https://doi.org/10.1134/S2414215817010075> [Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Kulikov L.A., Terenina M.V. Hydrodearomatization catalysts based on molybdenum hexacarbonyl $\text{Mo}(\text{CO})_6$ supported on mesoporous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 7. P. 589–594]. <https://doi.org/10.1134/S0965544117070076>
51. Куликов Л.А., Бороноев М.П., Makeeva Д.А., Ненасьева М.В., Егзарьянц С.В., Караханов Э.А. Гидропревращение нафталина в присутствии каталитических систем $\text{NiMoS}/\text{NiWS}-\text{AlCl}_3$ на основе мезопористых ароматических каркасов // *Химия и технология топлив и масел.* 2017. Т. 6. С. 53–56. [Kulikov L.A., Boronoev M.P., Makeeva D.A., Nenasheva M.V., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. Hydroconversion of naphthalene in the presence of $\text{NiMoS}/\text{NiWS}-\text{AlCl}_3$ catalyst systems derived from mesoporous aromatic frameworks // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2018. V. 53. P. 879–884]. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0876-0>
52. Бороноев М.П., Винникова М.А., Игнатъева В.И., Куликов Л.А., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Биметаллические сульфидные катализаторы каталитического крекинга. *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 5. С. 532–535 [Boronoev M.P., Vinnikova M.A., Ignat'eva V.I., Kulikov L.A., Putilin F.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Bimetallic sulfide catalysts based on mesoporous organic supports in the hydrofining of light cycle oil // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 10. P. 855–858]. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100048>
53. Батрышин Р.А., Makeeva Д.А., Куликов Л.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Никель-вольфрам- и никель-молибденсульфидные катализаторы, полученные в порах полимерных ароматических материалов, для гидрирования углеводородов дизельной фракции // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 7. С. 745–751 [Batryshin R.A., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Nickel-Tungsten and Nickel-Molybdenum Sulfide Diesel Hydrocarbon Hydrogenation Catalysts Synthesized in Pores of Aromatic Polymer Materials // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 7 P. 575–580]. <https://doi.org/10.1134/S0965544119060069>
54. Куликов Л.А., Бороноев М.П., Кардашева Ю.С., Теренина М.В. Гидрооблагораживание средних нефтяных фракций различного состава с использованием катализаторов, иммобилизованных в порах ароматических каркасов // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 3. С. 338–340. <https://doi.org/10.31857/s0028242120030120> [Kulikov L.A., Boronoev M.P., Kardasheva Yu S., Terenina M.V. Hydrotreating of Middle Petroleum Fractions of Various Compositions in the Presence of Catalysts Immobilized in Pores of Aromatic Frameworks // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. P. 307–309]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030123>
55. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
56. Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks, Modified with Ethanolamino-Groups, for Hydrogenation of Alkynes, Alkenes and Dienes // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 10. I. 1106. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>

57. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. 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. № 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
58. Vilian A.T.E., Puthiaraj P., Kwak C.H., Hwang S.K., Huh Y.S., Ahn W.S., Han Y.K. Fabrication of palladium nanoparticles on porous aromatic frameworks as a sensing platform to detect vanillin // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 20. P. 12740–12747. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03942>
59. Shangguan J., Pfriem N., Chin Y. H. (Cathy) Mechanistic details of C–O bond activation in and H-addition to guaiacol at water-Ru cluster interfaces // *J. Catal.* 2019. V. 370. P. 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.036>
60. Hellinger M., De Carvalho H.W.P., Baier S., Gharnati L., Grunwaldt J.D. Solvent influence on the hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt/SiO₂ and Pt/H-MFI90 catalysts // *Chemie-Ingenieur-Technik.* 2015. V. 87. № 12. P. 1771–1780. <https://doi.org/10.1002/cite.201500143>
61. Güvenatam B., Kurşun O., Heeres E.H.J., Pidko E.A., Hensen E.J.M. Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts // *Catal. Today.* 2014. V. 233. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.011>
62. Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I.T., Pollock R.A., Ross Z., Wheeler M.C., Meulenberg R.W., Austin R.N., Frederick B.G. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2014. V. 477. P. 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.030>
63. Hellinger M., Carvalho H.W.P., Baier S., Wang D., Kleist W., Grunwaldt J.D. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 490. P. 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.043>
64. Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G., Sivasanker S. Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 1993. V. 96. № 2. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(90\)80012-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(90)80012-4)

ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГУДРОНА В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ СТИМУЛИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. М. В. Цодиков^{1,*}, А. В. Чистяков¹, Г. И. Константинов¹, Р. С. Борисов¹,
Г. Н. Бондаренко¹, О. В. Арапова¹

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

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

Поступила в редакцию 15 марта 2021 г.

После доработки 15 апреля 2021 г.

Принята к публикации 4 июня 2021 г.

В статье представлены результаты по скоростному превращению гудрона, выделенного на Нижнекамском НПЗ, в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном микроволновым излучением (МВИ, 2.45 ± 0.05 ГГц). В кварцевый реактор, установленный в волновод установки, был загружен гудрон, перемешанный с 15 мас. % каталитической системы, обладающей высоким значением диэлектрических потерь. При микроволновом излучении на поверхности каталитической системы возникают пробойные эффекты с последующим генерированием плазмы. Показано, что в плазменно-каталитическом режиме при оптимальной температуре реакционной зоны $650\text{--}700^\circ\text{C}$ происходит скоростное разложение гудрона с образованием газообразных (9.3 мас. %) и жидких продуктов (75.7 мас. %), а также углеродного остатка, содержащего каталитическую систему (15 мас. %). Максимальная степень превращения гудрона, составляет 85% за 20 мин облучения. С использованием хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии показано, что продукты превращения гудрона, главным образом, состоят из алканов, алкенов, алкинов и алкилзамещенных ароматических углеводородов. Найдено, что твердый железосодержащий остаток, выделенный из продуктов гидрогенизации гудрона, обладает повышенной способностью к поглощению МВИ и может быть использован неоднократно.

Ключевые слова: гудрон, микроволновое излучение, углеродный адсорбент, диэлектрические потери, плазменно-каталитический режим, углеводороды

DOI: 10.31857/S0028242121040031

Одна из важнейших проблем переработки нефтяного сырья – разработка эффективных подходов к превращению остаточных фракций, таких как мазут и гудрон. Традиционные процессы каталитического крекинга и гидрокрекинга не могут быть применены к нефтяным фракциям, выкипающим выше температуры вакуумного газойля (более 500°C). В остаточных фракциях нефти содержится наибольшее количество устойчивых сернистых и азотистых гетероатомных соединений, являющихся ядами для большинства используемых катализаторов. Помимо этого, в тяжелой части нефти концентрируется содержание металлов, отравляющих катализатор, а высокомолекулярные

углеводородные компоненты в процессах, протекающих при повышенной температуре, проявляют повышенную способность к образованию коксовых отложений. Даже в процессах гидрокрекинга с использованием движущегося слоя с непрерывной регенерацией переработка остаточной части нефти требует дополнительной организации процессов деасфальтизации и деметаллизации [1, 2]. Рассматриваемая проблема также осложняется зависимостью от качества добываемой нефти. Содержание высококипящих остаточных фракций может достигать 30–50%, что существенным образом снижает их топливно-энергетический ресурс. В этой связи разработка подходов, направленных на эффектив-

Таблица 1. Основные характеристики гудрона Нижнекамского НПЗ

№ п.п.	Показатель	Средняя проба	Метод исследования
1	Плотность, кг/м ³ , при 20°C	1019	ГОСТ 3900
2	Содержание серы	3.39	
3	Коксуемость, %	18.6	ASTM D 189
4	Фракционный состав, %:		ASTM D 1160
	н. к. – 500°C	8.2	
	>500°C	91.8	
5	Нерастворимые в толуоле, %	0.024	Экстракция
6	Содержание, %:		Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL Perform'X
	ванадий	0.023	
	никель	0.0078	
7	Элементный состав, мас. %:		CHNS/O элементный анализатор Vario micro cube, фирмы Vario
	углерод	84.4	
	водород	10.6	
	сера	3.39	
	азот	0.41	
	кислород	1.2	
8	Групповой состав, %:		Хроматография
	парафино-нафтены	10.8	
	ароматика	54.0	
	смолы	28.6	
	асфальтены	6.6	

ную переработку тяжелых фракций нефти, играет важнейшую роль в увеличении энергетического ресурса нефтяной промышленности. В научно-промышленной литературе имеются рекламные статьи, в которых предлагается переработка мазута и гудрона в рамках схемы нефтеперерабатывающего завода, развиваемые в США и развитых европейских странах [3].

Ранее было показано, что углеродные пористые адсорбенты, полученные на основе природного угля, обладают высоким значением диэлектрических потерь и, соответственно, высокой способностью к поглощению микроволнового излучения (МВИ) [4–6]. Тангенс угла диэлектрических потерь таких систем достигает 8–12.7. Следует отметить, что этот показатель для воды составляет 0.125 [7–9]. Облучение таких систем МВИ приводило к интенсификации пробойных эффектов и достаточно быстрому генерированию плазмы [6–8]. На основании этих результатов были разработаны эффективные способы высокоскоростного разложения ряда моделей токсичных фосфорорганических и

техногенных загрязнений, предварительно адсорбированных в углеродных сорбентах [10, 11]. Было также найдено, что формирование наноразмерных магнитных структур Fe₂O₃ на поверхности углеродного адсорбента усиливает поглощающую способность, что выражается в быстром повышении температуры и появлении свечения в реакционной зоне [6]. Формирование высокодисперсных частиц оксида железа на поверхности диэлектрического лигнина позволило организовать интенсивное протекание процесса его риформинга в плазменно-каталитическом режиме [12, 13]. В последнее время заметно возрос интерес к разработке подходов для переработки устойчивых субстратов, таких как лигнин и остаточные фракции нефти при использовании микроволнового излучения [14–16]. В этих работах было показано, что конверсия устойчивых субстратов может достигать 60%. Однако в этих работах не было детального изучения продуктов превращения и роли каталитических систем. Тем не менее, в [16, 17] было показано, что в зависимости от способа формирования металлосодержащих

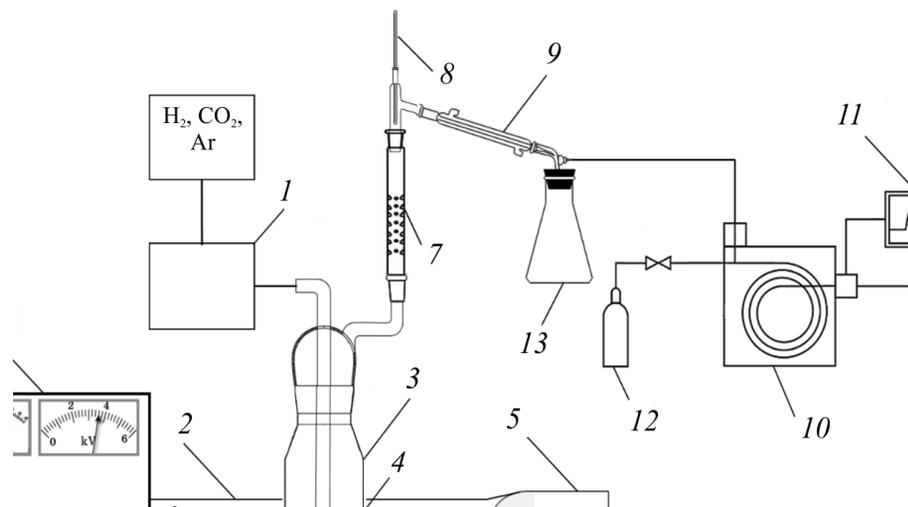


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – блок управления магнетроном, 2 – волновод, 3 – кварцевый реактор, установленный на изоляторе, 4 – термопара, 5 – U-образный сосуд для поглощения остаточного МВИ, 6 – смеситель газовых потоков, 7 – дефлегматор, 8 – термометр, 9 – холодильник Либиха, 10 – хроматограф, 11 – компьютер для расшифровки хроматограмм, 12 – баллон с газом-носителем для хроматографа, 13 – проботборник для жидких продуктов.

систем может существенным образом изменяться способность к поглощению микроволнового излучения и возможность организации скоростного превращения лигнина в водородсодержащий газ и жидкие углеводороды.

В настоящей работе представлены результаты скоростного превращения гудрона в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном МВИ, в присутствии гранул железосодержащего дробленого активированного угля, полученного на основе газового природного угля, которые использовали в качестве носителя [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В экспериментах использовали гудрон Нижнекамского НПЗ, свойства которого приведены в табл. 1.

В качестве каталитической системы был использован углеродный пористый адсорбент, разработанный на основе газового угля, содержащий 0.5% Fe, обладающий высоким значением диэлектрических потерь и используемый ранее для скоростного уничтожения нефтяных выбросов и токсичных соединений в [19, 20].

Ранее было показано, что этот углеродный адсорбент обладает высокими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta -12.7$) и, соответственно, высокой

степенью поглощения МВИ [4, 5]. При облучении бегущей волной МВИ при силе тока 50–150 мА и мощности 5–8 мВт возникают пробойные эффекты с последующим генерированием плазмы, интенсивное кипение реакционной смеси и выделение продуктов превращения гудрона.

Эксперименты по превращению гудрона в жидкие продукты были проведены на оригинальной лабораторной микроволновой установке, состоящей из магнетрона, генерирующего бегущую волну с частотой 2.45 ГГц, волновода, кварцевого реактора и камеры поглощения остаточного излучения. Кварцевый реактор объемом 20 см³ погружен в волновод и соединен с системой ректификации образуемых кипящих фракций. Отбор фракций начало кипения (н.к.) – 150; 150–220 и 220–350°C происходит непрерывно в процессе превращения гудрона, стимулированного микроволновым облучением. Схема установки приведена на рис. 1.

В реактор загружено 18 г гудрона, смешанного с 5 г гранул углеродного адсорбента (УА), на поверхность которого нанесено 0.5% Fe по методике, описанной в [19, 20].

При микроволновом излучении на поверхности углеродного адсорбента возникают пробойные эффекты с последующим генерированием плазмы и быстрым повышением температуры в реакционной зоне.

При облучении МВИ через реактор подавали H_2 со скоростью $60 \text{ см}^3/\text{мин}$. Температура в реакционной зоне измерялась вольфрам-рениевой термопарой. Регулирование индуцированной облучением температуры осуществляли путем изменения силы тока магнетрона. Время опытов составляло 15, 20 и 25 мин. К кварцевому реактору была присоединена ректификационная система для отбора фракций жидких продуктов. Твердая органическая фракция, выделяемая после отгонки летучих продуктов, выкипающих до 350°C , переходит в жидкую фазу при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$, при которой ее отделяли от гранул твердого углеродного железосодержащего остатка. После проведения опыта и отделения органических продуктов превращения гудрона железосодержащий углеродный остаток подвергали экстракции спирто-бензольной смесью и после высушивания использовали в последующих циклах. Конверсию гудрона определяли весовым методом, как $M_{\text{продуктов}} \times M_{\text{исх. сырья}}^{-1} \times 100$.

Газообразные продукты реакции анализировали *online* методом газовой хроматографии на хроматографе Кристал-люкс-4000М. Анализ углеродной части газа проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 15% нанесенного сквалана; детектор – пламенно-ионизационный (ПИД), элюент – гелий. Содержание H_2 , CH_4 , CO и CO_2 определяли на насадочной колонке, заполненной углеродной фазой марки СКТ; в качестве элюента использовали Ag и детектор по теплопроводности.

Анализ отобранных в ходе проведения превращения гудрона жидких фракций проводили с помощью двумерного газового хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью и двухстадийным криомодулятором, времяпролетный масс-анализатор Leco Pegasus® BT 4D. Используемые колонки: 1 – фаза Rxi-5Si1 ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$), колонка 2 – фаза Rxi-17Si1 ($1.7 \text{ м} \times 0.10 \text{ мм} \times 0.10 \text{ мкм}$). Условия разделения: газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1:500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C , температурный режим 1-й печи – начальная температура 40°C (2 мин), далее нагрев со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 320°C , далее выдержка 5 мин,

температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи, соответственно, время модуляции на модуляторе – 6 сек. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 280°C , диапазон детектируемых масс – 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromTOF (Leco).

Состав органических продуктов, остающихся после отгонки фракций, выкипающих до 350°C , и твердого углеродного железосодержащего остатка, исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры исходного гудрона и жидкого продукта переработки регистрировались в режиме НПВО (кристалл $ZnSe$, скан.–50, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, спектрометр IFS-66v/s Bruker). Спектр твердого образца регистрировался как в режиме пропускания (образец в смеси с порошком бромистого калия прессовался в виде таблетки), так и в режиме НПВО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена динамика нагрева углеродного носителя и каталитической системы.

При облучении бегущей волной МВИ при силе тока 50–150 мА и мощности 5–7 мВт наблюдался быстрый подъем температуры и появление свечения в реакционной зоне. Из рис. 2 видно, что при 150 мА за 190–210 с температура в реакционной зоне достигает более 900°C . Как видно из рис. 2, скорость нагрева зависит от количества нанесенного Fe. Максимальным поглощением МВИ обладает образец, содержащий 0.5% Fe. Повышение температуры сопровождается возникновением пробойных эффектов и генерированием плазмы. С возрастанием количества нанесенного железа скорость нагрева снижается.

Ранее методами мессбауэровской спектроскопии и ПЭМ было найдено, что при нанесении ацетилацетоната железа на поверхность углеродного адсорбента формируются кластеры наноразмерных частиц оксида железа [4]. При увеличении содержания железа возрастает размер кластеров оксида железа, а также снижается фактор взаимодействия ионов Fe^{3+} частиц оксидов с центрами окисления поверхности адсорбентов.

Таблица 2. Фракционный состав и баланс продуктов превращения гудрона

№ п.п.	Катализатор	Температура, °С	Конверсия, мас. %	Продукты, %			Время облучения, мин
				газ	жидкость	остаток	
1	Fe/C	650–700	85	9.3	75.7	15	20
2	Fe/C	—«—	85.5	8.0	70.0	22	25
3	Fe/C	—«—	79	8.7	70.3	21	15
4	Fe/C	700–750	80	15	65.0	20	20
5	C	650–700	75	5.4	69.6	25	20
6	Fe/C, 2-ой цикл	—«—	80	8.8	71.2	20	—«—
7	Fe/C, 3-ий цикл	—«—	80	6.3	73.7	20	—«—
8	Fe/C, 4-ый цикл	—«—	75	5.8	69.2	25	—«—
9	Fe/C, 5-ый цикл	—«—	70	4.9	65.1	30	—«—

Для превращения гудрона использовали железосодержащий катализатор, содержащий 0.5% Fe.

В плазменном режиме в реакционной зоне происходит интенсивное разложение гудрона с образованием газообразных и жидких продуктов. В табл. 2 приведены данные по конверсии и выходу жидких и газообразных продуктов при индуцированной температуре в реакционном объеме 650–700 и 700–750°С. Как видно из табл. 2, при 650–700°С образуется наибольший выход жидких продуктов. При более высокой температуре в реакционной зоне возрастает выход газообразных и снижается выход жидких продуктов. Опыты по превращению гудрона были проведены при различном времени облучения после выхода на режим для установления оптимального значения максимального превращения гудрона. Из данных табл. 2 следует, что максимальная конверсия гудрона 85% с высоким выходом жидких продуктов происходит за 20 мин облучения в плазменно-каталитическом режиме (примеры 1–3). При увеличении времени облучения выше 20 мин не наблюдается улучшение основных показателей процесса.

При использовании в качестве катализатора углеродного адсорбента, обладающего высоким значением тангенса диэлектрических потерь, в плазменно-каталитическом режиме протекает также интенсивное разложение гудрона с конверсией 75% и достаточно высоким выходом жидких продуктов.

Каталитическая железосодержащая система сохраняет способность к поглощению микроволнового излучения и может быть использована, по

крайней мере, в 5-ти последующих циклах превращения гудрона (примеры 1, 6–9).

В табл. 3 представлен состав газообразных и жидких продуктов. В первом случае для их определения использовали ГХ, а во втором—ГХхГХ/МС-ВП. Для жидких продуктов приведены данные идентификации наиболее интенсивных пиков, а их относительное содержание оценено полуколичественно, исходя из доли суммы абсолютных интенсивностей пиков ионов компонента в суммарном ионном токе без коррекции на эффективность ионизации соединений. Разбивка по фракциям выполнена, исходя из температуры кипения идентифицированных соединений.

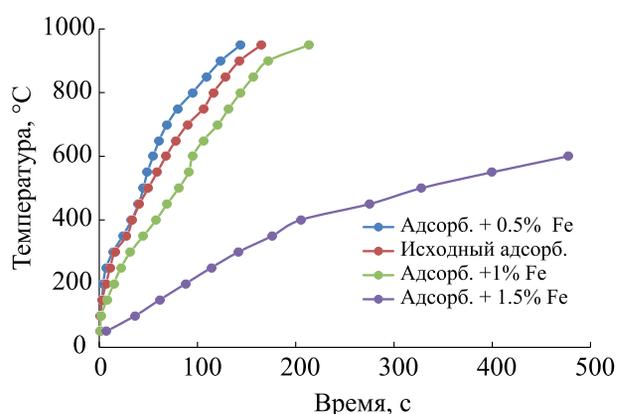
**Рис. 2.** Зависимость повышения температуры в реакционной зоне от времени облучения МВИ (1–150 мА).

Таблица 3. Фракционный и химический состав продуктов превращения гудрона

Фракционный и химический состав, °С	Выход, мас. %	S, мас. %	Фракционный и химический состав, °С	Выход, мас. %	S, мас. %
Газообразные продукты	9.3		Состав:		
Состав:		–	1-Децен	3.2	
Метан	4.5		Ундекан	5.8	
Этан	1.5		Ундецен-1	3.3	
Этилен	1.2		Метилдекан	1.3	
Пропан	0.8		Метилдекалин	0.6	
Пропилен	0.6		Додекан	0.7	
Бутан + Бутилены	0.3		Триметилбензол	1.4	
CO ₂	0.4		220–350	26.6	2.1
Н.к.–150	15.5	0.4	Состав:		
Состав:			Алифатические C ₁₂ –C ₂₆ :		
Циклогексан	3.5		Алканы	1.9	
Гексан	2.3		Алкены	7.7	
Метилциклопентен	1.9		Диены	2.3	
Гептен	3.3		Ароматические:		
Октан	2.0		Алкилбензолы	2.4	
Нонан	2.6		Метилнафталин	0.6	
150–220	16.1	0.7	Алкилзамещенные:		
		2.1	Бензотиофены-C ₁ –C ₅	2.4	
			Инден-C ₂	0.5	
			≥350	17.5	2.45

Из данных таблицы видно, что содержание сернистых соединений возрастает по мере повышения молекулярной массы фракций и концентрируется во фракции, выкипающей выше 350°C, в которой составляет 2.5%. По данным анализа степень обессеривания составляла 32%.

Из данных табл. 2 видно, что разложение гудрона в плазменно-каталитическом режиме протекает с образованием жидких продуктов, являющихся основными компонентами бензинового, керосинового и дизельного топлива, а также минерального масла. Данные по анализу состава показывают широкое распределение насыщенных алифатических, олефиновых, диеновых и ароматических углеводородов. В более высокомолекулярной фракции 220–350°C также прослеживаются алкил замещенные гетероатомные соединения, такие как бензотиофены. Наиболее широким распределением по составу характеризуется фракция 220–350°C, в которой идентифицировано более 30 компонентов.

Главной особенностью метода является разработка каталитических систем, обладающих

каталитической активностью и способностью к поглощению МВИ с генерированием плазмы. В плазменно-каталитическом режиме под действием электромагнитного излучения активно происходит ионизация органических продуктов, приводящее к преодолению активационных барьеров разложения устойчивых химических связей. Наблюдаемая температура относится к реакционной зоне реактора. Ранее были рассмотрены теоретические аспекты поглощения электромагнитного излучения углеродсодержащими системами на основании зависимости Г. Киргофа и было показано, что при облучении с частотой 2.45 ГГц температура точек поверхности может превышать 1000°C [4]. В литературе такие центры поверхности получили название «горячих точек» [7–9].

В присутствии углеродного адсорбента, содержащего 0.5% оксида железа, в наибольшем количестве, образуется фракция 220–350°C. Принимая во внимание возрастание выхода более высокомолекулярных фракций, можно также предположить, что формирование неопределенных ионизированных фрагментов разложения гудрона может способ-

Таблица 4. Элементный состав фракции, выкипающей выше 350°C, и твердого остатка – поглотителя МВИ

Образцы	Определяемые элементы, мас. %			
	N	C	H	S
Фракция, выкипающая выше 350°C	0.23	85.10	11.34	2.45
Твердый остаток	0.89	75.71	0.55	0.92

ствовать последующей их радикально-цепной конденсации в более высокомолекулярные продукты.

В табл. 4 представлены данные по элементному составу остаточной фракции, выкипающей выше 350°C, а также твердому углеродному остатку, обладающему высокой поглощающей способностью МВИ. Из табл. 4 видно, что во фракции, выкипающей выше 350°C, повысилось содержание углерода и водорода по сравнению с исходным гудроном, что указывает на образование углеводородных продуктов. Важно также отметить, что в твердом остатке существенно снизилось содержание серы. В тоже время серосодержащие соединения присутствуют в жидких фракциях. Этот результат указывает, что в плазменно-каталитическом режиме протекает интенсивный разрыв $-C-C-$ связей высококипящих соединений гудрона, в результате которого образуются более низкомолекулярные соединения, входящие в состав жидких фракций, включая серосодержащие гетероатомные фрагменты.

Более подробное изучение состава органической фракции, остающейся после отгонки жидких продуктов, выкипающих до 350°C, было проведено методом ИК-спектроскопии (рис. 3а и б).

В спектре исходного гудрона (1) проявляются все полосы парафиновых и нафтеновых углеводородов (2920 с, 2851 с, 1460 ср, 1375 ср, 720 ср cm^{-1}). Наличие в спектре полос 3057 сл, 1601 ср, 1500 пл., 866 ср, 810 ср, 755 ср cm^{-1} указывает на присутствие в гудроне замещенных ароматических соединений. Широкая полоса средней интенсивности в области 1030 cm^{-1} может быть отнесена к сульфо-группам в составе асфальтенов. Соотношение интенсивностей полос валентных колебаний $C=C$ в ароматических кольцах (1610–1500 cm^{-1}) и деформационных колебаний CCH (Ph) в области 740–900 cm^{-1} позволяет идентифицировать в составе асфальтенов конденсированные ароматические кольца с парафиновыми алкильными заместителями, причем значительное количество

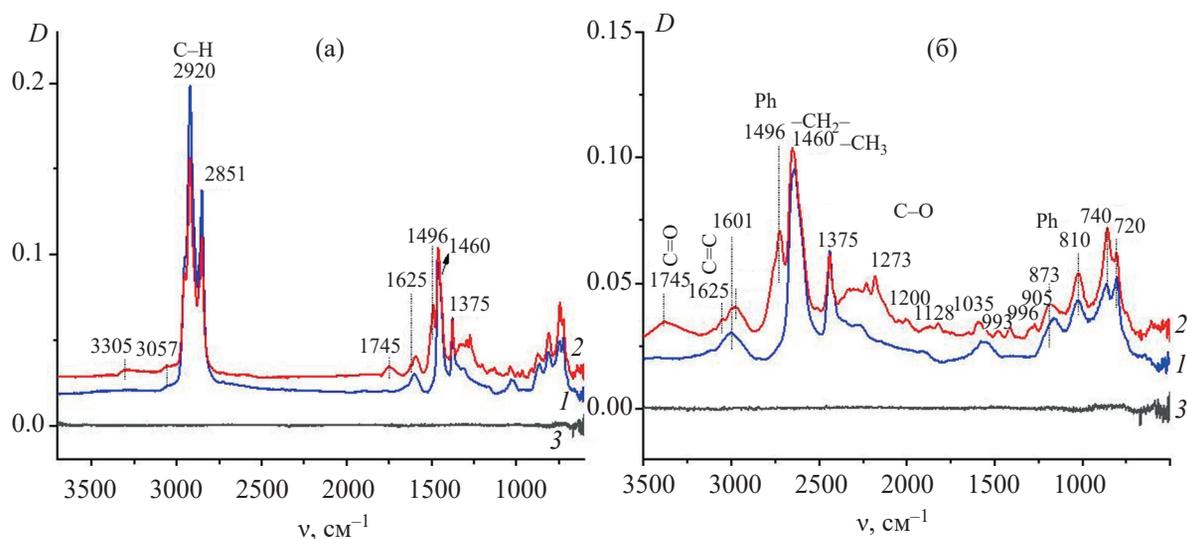


Рис. 3. Спектры ИК: (а) кривая 1 – гудрон до переработки, кривая 2 – фракция, выкипающая выше 350°C, 3 – твердый остаток после переработки + сорбент; (б) детализация в области поглощения олефинов.

ароматических колец имеет 1,2,3,4-замещение (810 см^{-1}).

Спектр фракции, выкипающей выше 350°C (кривая 2), значительно отличается от спектра исходного гудрона (1). Существенно поменялось соотношение интенсивностей полос от ароматических производных и алкильных органических соединений.

Относительная интенсивность полос D_{3057}/D_{2920} , первая из которых (3057 см^{-1}) относится к валентным колебаниям связи С–Н в ароматических кольцах, а вторая (2920 см^{-1}) к таким же колебаниям связей С–Н в метиленовых группах парафиновых фрагментов, увеличивается в 3 раза при переходе от кривой спектра 1 к кривой спектру 2. Это означает, что после переработки качественно изменился состав углеводородов. Значительно уменьшилось содержание конденсированных ароматических колец и увеличилось содержание моноядерных ароматических соединений, имеющих в основе своей 1,4- и (или) 1,2,3,4-замещение. На это указывает резкое увеличение интенсивности полосы 1496 см^{-1} от валентных симметричных колебаний С=C в ароматических кольцах, а также небольшой сдвиг и увеличение интенсивности полосы деформационных колебаний С–СН в 1,4- или 1,2,3,4-замещенных ароматических кольцах; при этом только тетразамещенные ароматические производные дают широкие мало-интенсивные полосы, а дизамещенные – очень интенсивные узкие полосы в близкой области $800\text{--}830\text{ см}^{-1}$. Новая полоса 1625 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям кратной связи в олефинах, тем более, что все полосы деформационных колебаний С–СН при двойных связях тоже появляются в спектре гудрона после переработки: 966 см^{-1} от *транс*-конфигурации внутренней двойной связи, 740 см^{-1} – от аналогичной двойной связи в *цис*-конфигурации; 905 и 993 см^{-1} – от концевой винильной группы. Т.е. появление в составе фракции, выкипающей выше 350°C , олефинов не вызывает сомнений, причем высокая интенсивность полосы 740 см^{-1} от внутренних олефинов в *цис*-конфигурации показывает, что образующиеся в ходе переработки гудрона олефины координированы двойными связями на частицы железа, присутствующие в гудроне или частично перешедшие с поверхности адсорбента. Новые слабые полосы в спектре переработанного гудрона 3305 сл , 1745 ср ,

1273 ср , 1200 сл , 1128 сл , 1035 ср см^{-1} хорошо согласуются с признаками окисления в продуктах переработки гудрона, поскольку указанные полосы хорошо описывают невысокое содержание карбоксилатных групп (3305 и 1745 см^{-1}), простых эфиров типа Ph–O–Alk (1273 , 1200 , 1128 см^{-1}) и (или) спиртов (3035 , 1035 см^{-1}).

Приведенные данные по составу фракции, выкипающей выше 350°C , указывают на протекание интенсивного крекинга исходного гудрона в плазменно-каталитическом режиме.

Спектр твердого остатка в смеси с сорбентом (кривая 3) представляет собой типичный ИК-спектр углеродного материала, в котором полностью отсутствуют органические соединения.

Таким образом, полученные результаты указывают на интенсивный и скоростной крекинг высокомолекулярных соединений гудрона и образование широкого спектра алифатических и циклических углеводородов при проведении переработки в плазменно-каталитическом режиме.

Представленное направление является альтернативным традиционному подходу, базирующемуся на каталитической переработке тяжелых нефтяных фракций. В отличие от традиционного способа развитие предлагаемого подхода позволяет:

существенно упростить процесс превращения устойчивой остаточной части нефти с получением важных продуктов;

не требует многотоннажного производства мелкосферических механически прочных катализаторов, быстро теряющих свою активность в процессе переработки тяжелого сернистого сырья;

обходиться без проведения обязательных сопутствующих процессов деасфальтизации и деметаллизации, а также ректификационного стенда.

Развитие плазменно-каталитического высокоскоростного процесса превращения остаточной части нефти существенным образом расширяет сырьевой ресурс для получения мономеров и компонентов широкого ряда топлив и, практически, не зависит от качества добываемой нефти.

В последующих работах будут представлены результаты по изучению структуры твердого остатка, содержащего частицы оксида железа, и разработке эффективных каталитических систем, обладающих

бифункциональностью: как высокой крекирующей активностью, так и способностью к поглощению микроволнового излучения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

Бондаренко Галина Николаевна, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6637-7594>

Арапова Ольга Владимировна, к.х.н., ORCID:
<http://orcid.org/0000-0001-9963-6305>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Представителю LECO Corporation в России и странах СНГ за предоставленную возможность использовать времяпрототипный хромато-масс-спектрометр с двумерной газовой хроматографией Pegasus BT 4D. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП (НОЦ) Российского университета Дружбы народов и ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проведена в рамках финансирования проекта РНФ № 21-13-00457. Работа по масс-спектрометрическому анализу продуктов превращений выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10138)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров Л.Н. Популярная нефтепереработка. М.: ООО «ЦСП «Платформа», 2017. 111 с.

- Капустин В., Чернышева Е., Тимин Е. Проблемы переработки тяжелого нефтяного и остаточного сырья // Oil & Gas Journal Russia. 2018. № 8. С. 80–87.
- Prajapati, R., Kohli, K., Maity, S.K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // Fuel. 2020. С. 119686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686>
- Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Гурко А.А., Жеваго Н.К., Максимов Ю.В., Сузда-лев И.П., Марин В.П. Воздействие СВЧ–излучения на углеродные носители природного и техногенного происхождения. Формирование нанокластерного металлоуглеродного катализатора // Научные технологии. 2007. Т. 8. № 4. С. 58–67.
- Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Максимов Ю.В., Сузда-лев И.П., Гурко А.А., Жеваго Н.К. Формирование нанокластерных железосодержащих катализаторов на углеродных носителях под воздействием СВЧ-излучения // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 153–161.
- Tsodikov M.V., Perederii M.A., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N. High-speed degradation of sorbed petroleum residues and pollutants // Solid Fuel Chemistry. 2012. Т. 46. № 2. С. 121–127. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020115>
- Bilecka I., Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // Nanoscale. 2010. Т. 2. № 8. С. 1358–1374. <https://doi.org/10.1039/B9NR00377K>.
- Durka T., Van Gerven T., Stankiewicz A. Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches // Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 2009. Т. 32. № 9. С. 1301–1312. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900207>
- Цодиков М.В., Передерий М.А., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н., Чистяков А.В., Быков В.И., Мартынов Б.И., Залепугин Д.Ю., Марин В.П. Способ деструкции токсичных соединений // Патент РФ № 2428630 от 10.01.2011.
- Цодиков М.В., Хаджиев С.Н., Передерий М.А., Кадиев Х.М., Чистяков А.В., Мартынов Б.И., Константинов Г.И., Марин В.П. Способ скоростной деструкции нефтяных остатков и загрязнений // Патент РФ № 2462500 от 27.09.2012.
- Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kiryankin 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. 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7>

12. Zharova P., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V. Kraft lignin conversion into energy carriers under the action of electromagnetic radiation // *J. of Chemistry*. 2019. V. 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6480354>
13. Стром Д. Д., Лайнхэн Д. К., Робертс Б. К., Макмейкин Д. Л., Шин Д. М., Гриффин Д. У., Франц Д. А. Конверсия тяжелых ископаемых углеводородов и модернизация с использованием радиочастотной или микроволновой энергии // Патент РФ № 2636151 от 21.11.2017.
14. Wu Z., Zhao X., Zhang J., Li X., Zhang Y., Wang F. Ethanol/1, 4-dioxane/formic acid as synergistic solvents for the conversion of lignin into high-value added phenolic monomers // *Bioresource technology*. 2019. V. 278. P. 187–194. <https://doi:10.1016/j.biortech.2019.01.082>
15. Wang W., Ma Z., Zhao X., Liu S., Cai L., Shi S.Q., Ni Y. Effect of Various Microwave Absorbents on the Microwave-Assisted Lignin Depolymerization Process // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. V. 8. №. 43. P. 16086–16090. <https://doi:10.1021/acssuschemeng.0c04658>
16. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Y. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Engineering J.* 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
17. Арапова О.В., Эллерт О.Г., Борисов Р.С., Чистяков А.В., Васильков А.Ю., Цодиков М.В., Гехман А.Е. Влияние способа формирования никельсодержащего катализатора на конверсию лигнина в процессе жидкофазной гидродеполимеризации // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 104–112 [Arapova O.V., Ellert O.G., Borisov R.S., Chistyakov A.V., Vasil'kov A.Y., Tsodikov M.V., Gekhman A.E. Effect of the Method of Synthesizing a Nickel-Containing Catalyst on Lignin Conversion in Liquid-Phase Hydrodepolymerization // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. №. 1. P. 111–119]. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010055>
18. Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасева Н.С., Коновалов П.Н. Новые углеродные сорбенты // *Химия твердого топлива*. 2009. №. 6. С. 36–46.
19. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Константинов Г.И., Передерий М.А., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. // Патент РФ №2535211.2014. Б.И. №34.
20. Tsodikov M.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Arapova O.V., Perederii M.A. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 292. P. 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.028>

ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНОЙ МОЩНОСТИ УСТАНОВКИ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2021 г. Aregawi Beyene Hagos^{1,2}, F. A. Atiku³, Vahid Pirouzfard^{4,*},
Chia-Hung Su^{1,**}, Fu-Ming Wang²

¹ Department of Chemical Engineering, Ming Chi University of Technology, New Taipei City, 243303 Taiwan

**E-mail: chsu@mail.mcut.edu.tw

² Graduate Institute of Applied Science and Technology, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, 106335 Taiwan

³ Energy Research Institute, School of Chemical and Process Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK

⁴ Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, 14676-8683 Iran

*E-mail: v.pirouzfard@iauctb.ac.ir

Поступила в редакцию 13 сентября 2020 г.

После доработки 13 декабря 2020 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Установка каталитического крекинга в псевдоожигенном слое (FCC) играет важную роль в процессе работы современных нефтеперерабатывающих заводов, поскольку она используется для производства ценных продуктов нефтепереработки. Для определения оптимальной производительности по сырью в установке FCC с учетом технических и экономических критериев проведено моделирование процесса с использованием программ Aspen HYSYS и Aspen Capital Cost Estimator (или ICARUS) с целью оценки эксплуатационных (ОРЕХ) и капитальных (САРЕХ) затрат. Показано, что точка безубыточности этой установки (ВЕР), т.е. равенство общих затрат и чистой прибыли, находится на уровне мощности 30 000 баррелей в сутки, выше которой установка рентабельна. На основе экономического анализа определены капитальные и эксплуатационные затраты в рамках мощности ВЕР, составляющие более 156 618 948 долларов США и 37 432 199 долларов США в год, соответственно.

Ключевые слова: каталитический крекинг, псевдоожигенный слой, технико-экономический анализ, оптимальная производительность

DOI: 10.31857/S0028242121040043

Технология FCC была разработана для производства легкого топлива и связанных с этим требованиям к бензиновому топливу во всем мире [1–3]. На установке каталитического крекинга в псевдоожигенном слое тяжелые углеводороды превращаются в более легкие и ценные продукты, которыми в основном являются бензин, легкие газы – метан, этан, олефины, кокс и сжиженный нефтяной газ (СНГ) [4–15]. В этом процессе тяжелые фракции превращаются в легкие продукты в присутствии катализатора [16–22]. Такая лицензированная технология доступна только некоторым компаниям,

таким как UOP, EXON, KBR и Stone & Webster, каждая из которых имеет свои собственные пакеты проектирования процессов и спецификации. Действительно, они приводят к повышению эффективности, надежности и гибкости установки FCC [23, 24].

Каталитический крекинг считается одним из важных процессов нефтепереработки в нефтяной промышленности. За последние несколько лет каталитические процессы были значительно усовершенствованы, что привело к значительному инженерному прогрессу в проектировании реакторов. Так, например, в реакторе с псевдоожигенным сло-

ем происходит превращение стабильного каталитического слоя в псевдооживленный [18–20]. На каталитических установках с псевдооживленным слоем проводят гидрокрекинг, при котором тяжелая нефть с более высокой температурой кипения превращается в более легкие продукты. Например, получают продукты с более низкими температурами кипения и более низкой молекулярной массой, такие как бензин [21]. Недавние исследования показали, что процесс каталитического крекинга может обеспечивать от 30 до 50% производства бензина на нефтеперерабатывающих заводах [22–24]. Ранее на заводах применялся термический крекинг; процесс каталитического крекинга стал более популярным из-за более высокой эффективности и производства бензина с более высоким октановым числом. Легкие газы, полученные в результате этого процесса, содержат больше олефиновых соединений, чем при термическом крекинге [25–27]. С 2006 г. установки FCC были установлены практически на 400 нефтеперерабатывающих заводах по всему миру. Примерно треть очищенной сырой нефти потребляется на установках FCC для производства бензина с высоким октановым числом [28–30].

Катализатор установки FCC включает комбинацию инертной матрицы, одной активной матрицы (оксид алюминия) и Y-цеолита [31–33]. Y-цеолит является наиболее активным и важным компонентом катализатора установки FCC, т.к. он имеет большую удельную поверхность с активными в реакции крекинга центрами [34, 35]. В дальнейшем он рассматривается как ключевой компонент, контролирующей активность и селективность катализатора [36–38].

Моделирование установки FCC было выполнено с использованием катализаторов с содержанием цеолита 24 и 38 мас. % в двух типах реакторов с восходящим потоком [39]. Каталитические реакции можно разделить на два обширных раздела: первичный крекинг молекул и вторичная регенерация. Реакции крекинга происходят вследствие разрыва связи C–C [39]. Gillis и др. [40] тщательно исследовали технологические особенности конкретного процесса крекинга во псевдооживленном слое. Они оценили его экономическую рентабельность и прикладные возможности и фактически пришли к выводу, что их процесс более гибкий, чем другие. Более того, данный процесс дает возможность максимально повысить эффективность производства,

поэтому нефтеперерабатывающие заводы, использующие такое оборудование, могут значительно снизить капитальные затраты. Pradhan [41] смоделировал установку FCC для практических целей с учетом влияния различных параметров. Однако такое моделирование подходит только для установки FCC, но не решает проблему работы комплекса в целом [35]. Al-Khattaf [36] провел несколько исследований, чтобы минимизировать изменение остаточного вакуума, и рассмотрел гибкость процесса фирмы UOP, предложившей схему гидрокрекинга с частичной конверсией сырья. Фирма “UOP” разработала три новые технологические схемы гидрокрекинга с частичной конверсией сырья при том же давлении. Качество дистиллятных топлив, которые получают по этим новым схемам, значительно лучше — содержание серы менее 50 млн единиц, цетановый индекс выше 50 пунктов. Этот процесс был применен для максимального использования существующих предприятий и минимизации капитальных затрат [36, 37]. В другом исследовании было изучено более комплексное моделирование установки каталитического крекинга [38]. В установке FCC используются две части реактора с восходящим потоком, в которых почти прошла эндотермическая реакция крекинга и на катализаторе отложился кокс. Затем для сжигания накопившегося кокса используется реактор регенерации, для которого также необходим воздух [38, 39]. Регенератор представляет собой сложную систему, цель которой — активировать катализатор путем сжигания части кокса, осаждаемого на его поверхности. Восходящий реактор — одно из важных устройств в установке FCC. Моделирование реактора с восходящим потоком выполняется комплексно, поскольку реакции усложняются сопротивлением массовому переходу, тепловому переходу и дезактивацией. Полная модель реактора с восходящим потоком отражает все важные физические явления и точное протекание реакций [40–43]. Содержание серы в бензине, полученном при каталитическом крекинге, меньше, чем при термическом крекинге. Действительно, процесс в псевдооживленном слое необычайно гибкий [44–47]. Мелкомасштабные установки FCC нерентабельны из-за слабой экономики процесса, поэтому многие существующие объекты либо остановлены, либо их диапазон не ограничивается крекингом. С годами с развитием технологий и растущим спросом на бензин большинство нефтепе-

Установка
каталитического
крекинга в
псевдооживленном
слое и газовая
установка

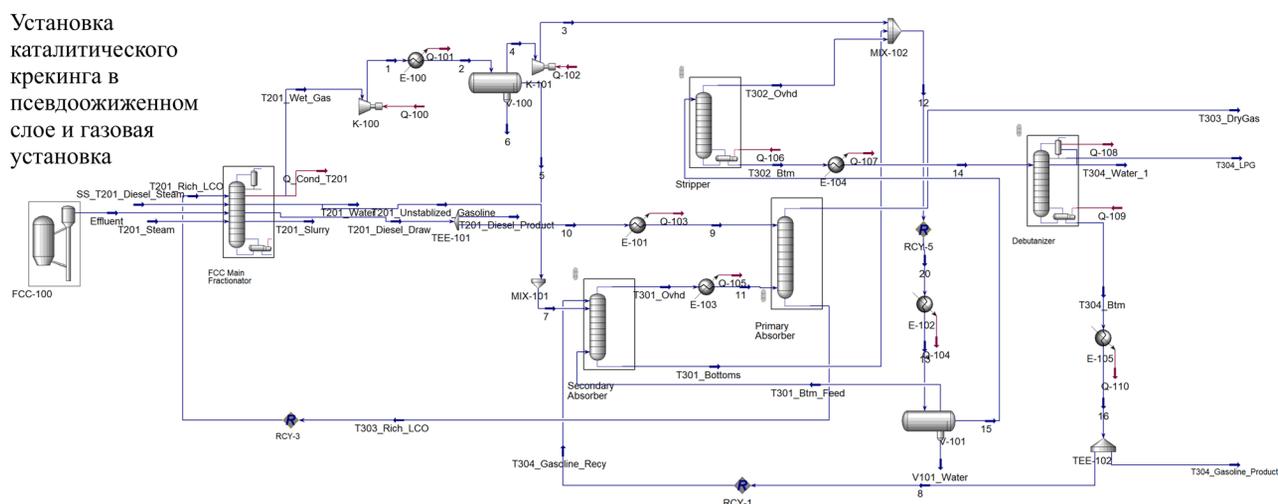


Рис. 1. Моделирование процесса FCC для мощности 28 000 баррелей в день.

рерабатывающих заводов модернизировали установку FCC для увеличения мощности. Несколько установок FCC были модифицированы для обработки более 50 000 баррелей в сутки. Таким образом, определение оптимальной мощности установок FCC необходимо для повышения доступности, разумного потребления энергии, достижения надежности и различных экономических критериев.

Учитывая преимущества моделирования и экономического анализа, основная цель данного исследования – оценка разных установок FCC с различной производительностью для нефтеперерабатывающих заводов. В этом исследовании был подробно исследован процесс FCC и рассмотрены различные возможности подачи сырья в установку FCC. Предлагаемый высокорентабельный процесс используется на нефтеперерабатывающих заводах с высокой производительностью. Для внедрения инноваций в программе Aspen HYSYS смоделированы различные мощности по сырью, поступающему в установку FCC. Это было экономически проанализировано программным обеспечением ICARUS. Для вычисления алгоритма оптимальной производительности различные мощности аппаратов сравнивали друг с другом в расчетах по входящему сырью. Оптимальная производительность, в свою очередь, связана с точкой безубыточности, поскольку неэкономично использовать этот процесс ниже этой производительности, если его рентабельность выше этой мощности.

МЕТОДОЛОГИЯ И ПРОЦЕДУРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование процессов. Aspen HYSYS V.10 применяется для проектирования и оценки технологического оборудования и работы агрегатов во всех химических отраслях промышленности. Этот комплекс способен выполнять все технологические расчеты от начала планирования до экономического обсуждения и даже повышения эффективности. Он также способен учитывать энергию, предотвращая ее потерю, и потребление воды, моделируя непрерывные и прерывистые процессы в установившемся и динамическом режимах. Таким образом, в данном исследовании рассматриваются различные мощности блока FCC, смоделированные с помощью программного обеспечения Aspen HYSYS. Наконец, экономический анализ проводится с помощью оценки капитальных затрат Aspen (или ICARUS), а оптимальная мощность указывается на основе технико-экономического анализа. На рис. 1 представлена схема моделирования FCC и его последующих этапов.

Описание процесса. Основное оборудование установки FCC – стояк, реактор, регенератор и т.д. В большинстве случаев стоимость установки FCC можно спрогнозировать достаточно точно. Учет скорости подачи сырья, катализатора, необходимого пара и мощности может способствовать правильной оценке затрат. В процессе FCC используются катализаторы, представляющие собой однородные частицы (средний размер частиц со-

Таблица 1. Количество сырья, а также стоимость сырья и продукции для установок FCC различной мощности

Количество сырья (барр./сут.)	Бензин		СНГ		Мазут		Доход, [(долл. США/г) $\times 10^3$]
	скорость потока, [(кг/д) $\times 10^3$]	стоимость, [(долл. США/г) $\times 10^3$]	скорость потока, [(кг/д) $\times 10^3$]	стоимость, [(долл. США/г) $\times 10^3$]	скорость потока, [(кг/д) $\times 10^3$]	стоимость, [(долл. США/г) $\times 10^3$]	
9 054	121.895	89	65.810	24	146.625	41	13.500
11 442	157.082	115	81.714	30	189.762	53	18.800
13 937	194.630	143	97.194	36	236.809	67	23.400
17 955	232.481	170	114.859	43	297.173	84	28.000
21 422	276.464	203	129.530	49	361.158	102	33.000
25 019	314.164	230	151.508	57	412.845	117	37.000
26 824	351.864	258	156.814	59	463.295	131	42.000
30 693	389.563	286	183.062	69	513.438	145	47.000
33 053	427.263	313	194.343	73	563.458	160	52.000
34 551	464.963	341	197.182	74	613.297	174	57.000

ставляет 70 мкм). Когда на них воздействует поток воздуха, частицы ведут себя как жидкость. Катализатор как бы превращается в жидкость и, циркулируя между реактором и проводником, действует как машина, которая получает тепло угля в проводнике и передает его для нагрева и очистки. Корпус реактора используется для производства пара и дезактивированного катализатора. Процесс крекинга происходит в вертикальном реакторе с восходящим потоком, в котором нагретый поток смешивается с катализатором. Выпаренная нефть превращается в более легкий продукт, который перемещается к стояку и уносит порошок катализатора. Кокс – вещество, в котором содержание углерода ниже, чем водорода, в результате чего он осаждается на катализаторе, что приводит к снижению активности катализатора. Дезактивированный катализатор и превращенные продукты отделяют друг от друга в емкости реактора. Полученные потоки передаются крекером на аналитическую, секционную и газоразделительную установки. Часть углеводородов, которые абсорбируются дезактивированным катализатором, отделяются паром от конца корпуса реактора. Использованный катализатор перемещается в отдельную емкость, где кокс сжигается для восстановления катализатора. Полученный катализатор «переносится» в конец передающей линии

реактора для введения дополнительного количества необходимого тепла.

В настоящем исследовании предлагается рассмотреть различные объемы исходного сырья, поступающего в установку FCC, и выходящих потоков бензина и СНГ. Количество входящего сырья изменяется в определенном масштабе. По данным табл. 1 можно рассчитать сумму дохода (долларов в год).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Технический анализ. Факторы, влияющие на крекинг, риформинг и эффективность сочетания продуктов, включают: температуру в реакторе, отношение сырья реактора к свежему сырью, скорость циркуляции, время пребывания катализатора в потоке, давление в реакторе и качество катализатора. Кроме того, они рассматриваются как независимые операционные переменные. Наиболее важные зависимые переменные включают количество катализатора в циркуляции, температуру регенерации и конверсию. Другие факторы, такие как ограничение производительности установки, основной разделительной башни и газового компрессора, имеют дело с рабочим давлением. Однако давление, выходящее за установленные пределы, в наименьшей степени влияет на конверсию и

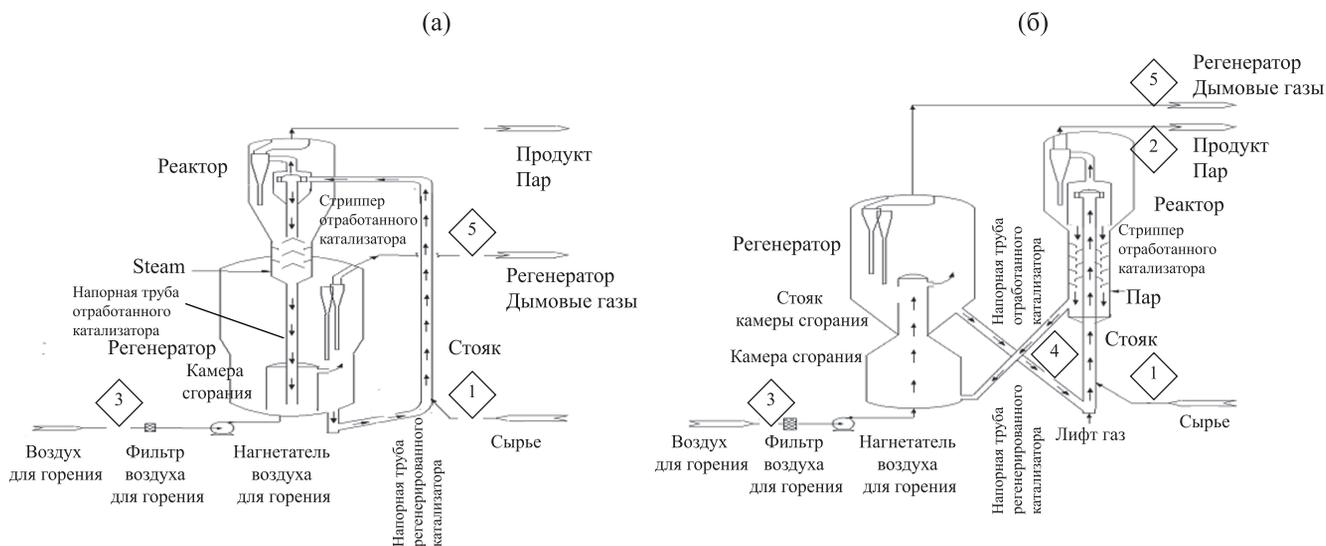


Рис. 2. Схемы крупномасштабной (а) и маломасштабной (б) установок FCC.

эффективность продуктов. Условия эксплуатации установки FCC различны. Фактически, это зависит от сырья, предполагаемых продуктов и механических ограничений.

Блок FCC изучали в двух масштабах производства – большом и малом. Было показано, что использовать установку FCC при низкой мощности входящего потока неэкономично. На следующем этапе была достигнута оптимальная производительность между низкой и высокой производительностью по сырью. Блок FCC используется главным образом при больших количествах подаваемого сырья, входящего потока, а при небольших его количествах он нерентабелен. Благодаря настоящему исследованию возможно рассчитать оптимальную мощность установки FCC по входящему потоку, которая будет обсуждаться в разделе экономического анализа. Эксплуатационные расходы и капитальные затраты рассчитаны с помощью программного обеспечения ICARUS. Точка безубыточности рассчитывается на основе графика. На рис. 2 представлены схемы крупномасштабной и маломасштабной

установок FCC. В табл. 2 представлено сравнение стоимости установок FCC в большом и малом масштабах.

Как показано в этой таблице, было установлено, что инвестиции в маломасштабную установку FCC могут составить 8 200 долларов за баррель для мощности 2,500 баррелей в день. А инвестиции в крупномасштабную установку (62 000 баррелей в день) могут быть снижены до 3 000 долларов за баррель. Хотя предложение нефти и спрос на продукцию ограничены, они стабильны. В целом, нефтяные компании ставят задачу технологическому подразделению крупного НПЗ оптимизировать его рентабельность, которая будет представлена в разделе экономического анализа.

В установках FCC остаток в колоннах сначала нагревается, а затем вводится в реактор. Одновременно вводится катализатор при высокой температуре. Крекинг происходит в восходящем реакторе и все продукты присутствуют в верхней части реактора в виде газа. Катализатор возвращается в регенератор, где восстанавливает свою активность.

Таблица 2. Сравнение установок FCC в крупно- и маломасштабном производствах

Параметр	Ед. изм.	FCC (крупномасштабное производство)	FCC (маломасштабное производство)
Расход сырья	BPSD	62 000	2 500
Реактор	SMM	102.6	11
Всего инвестиций	SMM	161.6	20.5
Инвестиции на баррель	S/bbl	3 000	8 200

Таблица 3. Прямые затраты (USD) для установки FCC мощностью 23 400 баррелей в сутки

Объект учета	Общее количество	Ед. изм.	Блок чел./час	Чел./ч	Ставка зар. платы	Трудо-затраты	Блок Материалы	Материалы	Всего
(2) Оборудование	26.0	шт.	1.576.81	40 997	32.76	1 342 869	2 206 215.19	57 361 595	58 704 464
(3) Труба AG	2.946.6	м	119.62	352 461	32.61	11 494 227	3 672 91	10 822 657	22 316 885
(4) Бетон	1.935.2	м ³	10.68	20 676	25.64	530 178	281 95	545 633	1 075 811
(4) Цементный раствор	11.5	м ³	127.29	1 469	24.59	36 12	3 935 53	45 416	81 536
(5) Сталь	41.1	тонн	44.93	1 848	30.01	55 463	8 127 10	334 308	389 771
(6) Приборы	517.0	шт.	16.01	8 279	32.51	269 113	2 614 63	1 351 763	1 620 876
(7) AG Электрика	7.394.5	м	0.75	5 510	31.50	173 557	125 71	929 559	1 103 115
(7) UG Электрика	1.005.1	м	0.90	901	28.33	25 528	16 61	16 696	42 224
(8) Изоляция оборудования	7.511.8	м ²	3.87	29 063	24.23	704 249	70 16	527 05	1 231 299
(8) Изоляция труб	3.089.1	м	3.86	11 935	24.31	290 095	176 92	546 51	836 605
(9) Краска	20.197.1	м ²	0.48	9 649	24.00	231 583	5 73	115 721	347 305
Итого:				482 789		15 116 862		71 523 348	87 749 891

Осевший на нем кокс сжигается. Тепло газов сгорания, в основном CO и CO₂, используют для производства пара. Регенерированный катализатор снова вводят в процесс. Это непрерывный цикл, при котором катализатор последовательно вводится в процесс и используется.

Экономический анализ был выполнен по программе ICARUS для различных мощностей установки FCC, результаты обобщены в табл. 3. Прямые и косвенные затраты представлены для мощности потребления 23 400 баррелей в сутки. Ставка заработной платы – базовое вознаграждение за время выполнения какой-либо нормы труда. Человек/час (чел./ч) – объем работы, который может быть выполнен одним человеком в течение проектного периода. Трудозатраты – сумма всей заработной платы, выплачиваемой работникам. Указанные в отчете капитальные затраты включают затраты на поставку, изготовление и строительные работы для оборудования, гражданского строительства, трубопроводов, стальных конструкций, инструментов, электричества, изоляции и окраски. Для вышеупомянутых пунктов были рассчитаны человеко-часы (чел./час), ставка заработной платы, стоимость рабочей силы и стоимость материалов, которые включают прямые затраты. Наконец, озвучена общая сумма прямых затрат. В табл. 4 указаны косвенные затраты, которые включают прямые и

косвенные затраты, такие как налоги, инженерные работы, накладные расходы, надзор, услуги по закупкам, непредвиденные расходы и другие расходы по проекту.

На рис. 3а–в показаны затраты, связанные с общими, материальными и трудовыми издержками по различным позициям для установки FCC мощностью 23 400 баррелей в сутки.

Эти цифры помогают оценить стоимость различных позиций проекта с точки зрения материалов и трудозатрат, таких как штат сотрудников, оборудование, трубопроводы, штат, стальные конструкции, инструменты, электрические компоненты, изоляция, окраска и пр.

На рис. 4 показана стоимость оборудования различного типа и класса с учетом стоимости его покупки и наладки на установке FCC мощностью 24 300 баррелей в сутки. Видно, что самыми дорогостоящими являются дебутанизатор и основной реактор, а самым дешевым – главный теплообменник.

В табл. 5 представлены результаты операционных, капитальных и общих годовых затрат с выручкой различных мощностей для установки FCC. Кроме того, в ней представлены результаты, полученные при моделировании установки FCC, которые включают чистую прибыль (разницу между ценой на продукцию и сырье). Как показано в этой

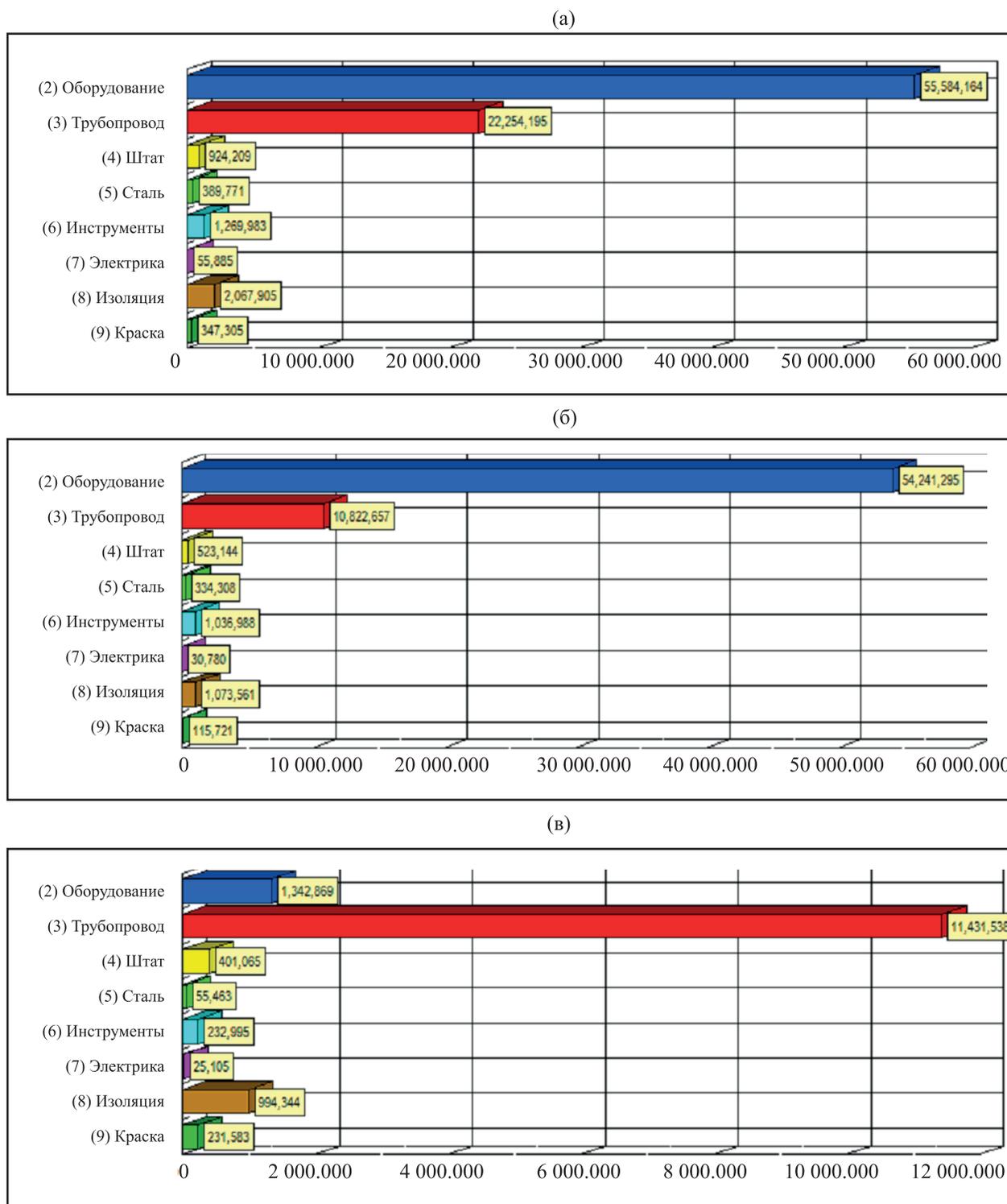


Рис. 3. Затраты (USD) по различным позициям на установке FCC мощностью 28 000 баррелей в сутки: всего (а), материалов (б) и рабочей силы (в).

Таблица 4. Косвенные затраты (USD) для установки FCC мощностью 23 400 баррелей в сутки

Вид расходов	Код косвенных расходов	Наименование косвенных расходов	Всего
(1) Пост. оборудование и косвенное	11	Доп. преимущества	3 182 101
(1) Пост. оборудование и косвенное	12	Нагрузка	3 636 701
(1) Пост. оборудование и косвенное	13	Расходные материалы, мелкий инструмент	454 6
(1) Пост. оборудование и косвенное	14	Разное (страхование и т.д.)	1 144 100
(1) Пост. оборудование и косвенное	15	Строительные леса	454 6
(1) Пост. оборудование и косвенное	16	Аренда оборудования	1 970 300
(1) Пост. оборудование и косвенное	18	Полевые службы	1 027 700
(1) Пост. оборудование и косвенное	19	Пост. температура, утилиты	224 1
(2) Пост. менеджмент, персонал, руководство	85	Пост. полевое руководство	5 793 001
(2) Пост. менеджмент, персонал, руководство	86	Запуск, ввод в эксплуатацию	905
(5) Инжиниринг	71	Базовое проектирование	1 490 500
(5) Инжиниринг	72	Детальное проектирование	2 393 401
(5) Инжиниринг	73	Материальные закупки	787 5
(6) Прочие расходы по проекту	81	Пост. поддержка головного офиса	1 264 000
(6) Прочие расходы по проекту	90	G и A накладные расходы	3 196 263
(6) Прочие расходы по проекту	91	Контрактные сборы	3 866 338
(7) Непредвиденные расходы	99	Непредвиденные обстоятельства	17 432 462
Итого:			46 397 772

Таблица 5. Результаты операционных, капитальных и общих годовых затрат с выручкой для различных мощностей

Мощность, барр./день	Эксплуатационные расходы, \$/год	Общая капитальная стоимость, \$	Капитальные затраты×ККЗ (\$/г)	Общая годовая стоимость, \$/г	Прибыль (\$/г)× 1000
13 500	21 347 667	105 283 150	27 773 430	49 121 097	37 941 750
18 800	25 133 048	118 507 047	31 261 860	56 394 908	52 837 400
23 400	31 282 623	134 147 663	35 387 816	66 670 439	65 765 700
28 000	37 432 199	156 618 948	41 315 684	78 747 883	78 694 000
33 000	44 116 520	175 708 770	46 351 531	90 468 051	92 746 500
37 000	49 463 977	200 259 863	52 828 047	102 292 024	103 988 500
42 000	56 148 299	208 021 481	54 875 543	111 023 842	118 041 000
47 000	62 832 620	225 062 004	59 370 790	122 203 410	132 093 500
52 000	69 516 942	254 129 480	67 038 717	136 555 659	146 146 000
57 000	76 201 263	268 510 070	70 832 280	147 033 543	160 198 500

таблице, с увеличением мощностей общая годовая стоимость увеличивается, и можно обнаружить, что выручка проекта может быть оптимизирована за счет специальной мощности. Кроме того, можно утверждать, что при максимальной мощности (выше 55 000 баррелей в сутки) годовая стоимость может быть значительно увеличена. Следовательно, минимальные мощности должны определяться

на основе операционных, капитальных и общих годовых затрат с доходом для различных мощностей. Стоимость и выручка для установки FCC зависят от скорости и качества подачи сырья, постановки целей процесса, размера оборудования (например, компрессора, фракционирования, воздухоудвки, реактора, регенератора и т.д.). ДляСС суммирования капитальных и эксплуатационных затрат и

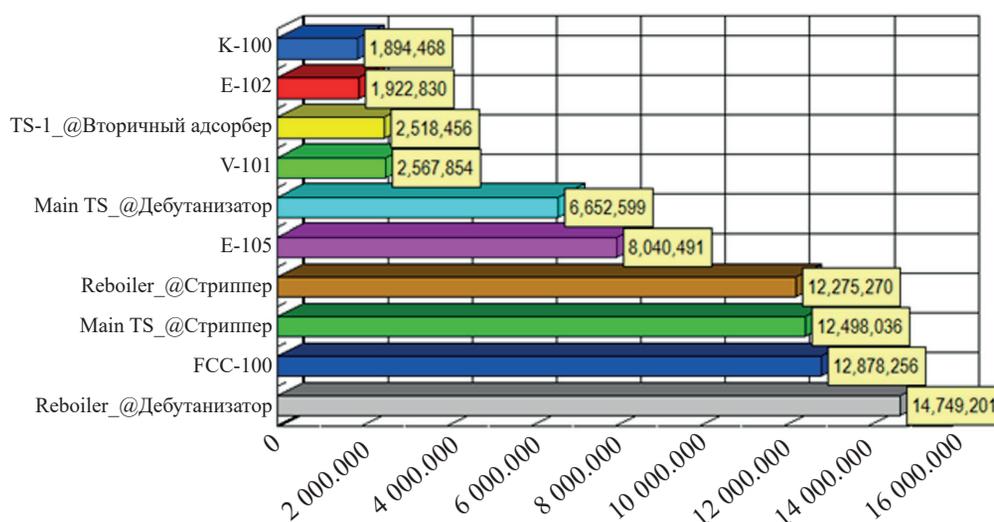


Рис. 4. График стоимости (USD) оборудования в установке FCC мощностью 24 300 баррелей в сутки в зависимости от его класса и типа.

для того, чтобы сделать все блоки идентичными (\$/год), все капитальные затраты следует умножить на коэффициент капитальных затрат (ККЗ, 1/год). ККЗ рассчитывается по следующему уравнению:

$$\{i(1+i)^n / [(1+i)^n - 1]\} = \text{Фактор годичности.}$$

Окончательный анализ. На рис. 5 показаны затраты, чистые суммы продаж и соответствующая точка безубыточности. Как видно из графика, определены операционные, капитальные и общие затраты, а также чистые суммы продаж. Интерфейс двух графиков помогает найти точку безубыточности общих затрат и чистой прибыли для установки FCC. На данный момент при мощности 30 000 баррелей в день общая стоимость и чистая прибыль равны. По мере увеличения производительности размеры колонн, теплообменников, компрессоров, насосов и резервуаров, а также затраты на электроэнергию, коммунальные услуги и эксплуатационные расходы увеличиваются до такой степени, что стоимость конструкции превышает это равенство. Таким образом, мощность 30 000 баррелей в сутки – это минимальный размер, при котором установка становится экономически оправданной.

Таким образом, для определения оптимальной мощности установки FCC было проведено всестороннее сравнение. В этой работе для технико-экономического анализа были рассмотрены различные мощности установки FCC. Полученный результат показывает, что установка нерентабельна при

низких мощностях. При увеличении мощности по сырью увеличивается общая стоимость из-за большего размера оборудования и помещений. Общие затраты и чистые суммы продаж пересекаются в точке, в которой затраты равны прибыли проекта. В этом исследовании точка безубыточности для установки FCC находится при объеме входящего сырья 30 000 баррелей в день. Эта мощность по сырью является оптимальной для установки FCC, т.е. нефтеперерабатывающий завод прибылен при мощности выше этой. В диапазоне от 28 000 до 32 000 баррелей в день размер убытков и рентабельность НПЗ невысокие. Кроме того, при увели-

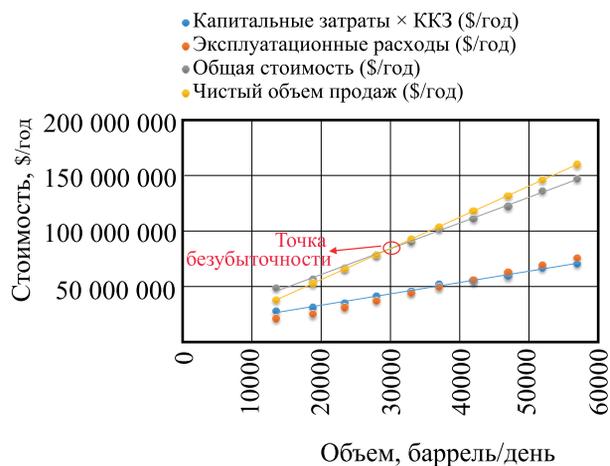


Рис. 5. Точка безубыточности с учетом чистых сумм продаж и операционных, капитальных и общих затрат на установке FCC различной мощности.

чении мощности до 58 000 баррелей в сутки капитальные затраты этого блока резко увеличатся до 268 510 070 долларов США.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Atiku Abubakar Farooq, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5840-3783>

Vahid Pirouzfard, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2862-008X>

Chia-Hung Su, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4203-5143>

Fu-Ming Wang, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4407-3554>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Daminev R.R., Chanyshv R.R., Latypova F.N., Vil'danov F.Sh., Karimov O.Kh.* Specific features of microwave-assisted catalytic oligomerization of refinery and natural gas components // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. P. 683–685. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080034>
2. *Chernysheva E.A., Piskunov I.V., Kapustin V.M.* Enhancing the efficiency of refinery crude oil distillation process by optimized preliminary feedstock blending (Review) // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010053>
3. *Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Matsukevich R.P., Terenina M.V., Putilin F.N., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Ethylene hydroformylation in the presence of rhodium catalysts in hydrocarbon-rich media: The stage of combined conversion of refinery gases to oxygenates // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. P. 1009–1016. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090056>
4. *Khadzhev S.N., Gerzeliev I.M., Kapustin V.M., Kadiev Kh.M., Dement'ev K.I., Pakhmanova O.A.* Catalytic cracking in today's deep-conversion refinery // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. № 1. P. 32–38. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010087>
5. *Dehaghani A.H.S., Pirouzfard V.* Investigation on the effect of microalgae *Chlorella* sp. and *Spirulina* on biodiesel production // *Petrol. Chemistry.* 2018. V. 58. № 8. P. 702–708. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080042>
6. *Saleh S., Pirouzfard V., Alihosseini A.* Performance analysis and development of a refrigeration cycle through various environmentally friendly refrigerants // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 136. № 4. P. 1817–1830. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7809-3>
7. *Kianfar E., Salimi M., Pirouzfard V., Koohestani B.* Synthesis and modification of zeolite ZSM-5 catalyst with solutions of calcium carbonate (CaCO₃) and sodium carbonate (Na₂CO₃) for methanol to gasoline conversion // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2018. V. 16. № 7. P. 20170229. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0229>
8. *Kianfar E., Salimi M., Pirouzfard V., Koohestani B.* Synthesis of modified catalyst and stabilization of CuO/NH₄-ZSM-5 for conversion of methanol to gasoline // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2018. V. 15. P. 734–741. <https://doi.org/10.1111/ijac.12830>
9. *Pirouzfard V., Omidkhah M.* Mathematical modeling and optimization of gas transport through carbon molecular sieve membrane and determining the model parameters using genetic algorithm // *Iran. Polym. J.* 2016. V. 25. № 3. P. 203–212. <https://doi.org/10.1007/s13726-016-0414-z>
10. *Kianfar E., Pirouzfard V., Sakhaeinia H.* An experimental study on absorption/stripping CO₂ using mono-ethanol amine hollow fiber membrane contactor // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 80. P. 954–962. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.017>
11. *Salimi M., Pirouzfard V., Kianfar E.* Novel nanocomposite membranes prepared with PVC/ABS and silica nanoparticles for C₂H₆/CH₄ separation // *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. V. 59. № 4. P. 566–574. <https://doi.org/10.1134/S0965545X17040071>
12. *Soleymanipour S.F., Dehaghani A.H.S., Pirouzfard V., Alihosseini A.* The morphology and gas-separation performance of membranes comprising multiwalled carbon nanotubes/polysulfone–Kapton // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. № 34. Online Computer File. <https://doi.org/10.1002/app.43839>
13. *Heydari S., Pirouzfard V.* The influence of synthesis parameters on the gas selectivity and permeability of carbon membranes: empirical modeling and process optimization using surface methodology // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 17. P. 14149–14163. <https://doi.org/10.1039/C5RA27772H>
14. *Pirouzfard V., Moghaddam A.Z., Mirza B.* Physico-chemical properties and combustion performance of gas oil–fuel additives // *J. Energy Resour. Technol.* 2012. V. 134. № 4. P. 041101/1–041101/6. <https://doi.org/10.1115/1.4007483>
15. *Zamankhan F., Pirouzfard V., Ommi F., Valihsari M.* Investigating the effect of MgO and CeO₂ metal nanoparticle on the gasoline fuel properties: empirical modeling and process optimization by surface methodology // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 22889–22902. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2066-3>
16. *Valihsari M., Pirouzfard V., Ommi F., Zamankhan F.* Investigating the effect of Fe₂O₃ and TiO₂ nanoparticle and engine variables on the gasoline engine performance through statistical analysis // *Fuel.* 2019. V. 254. P. 115618. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115618>
17. *Hashemzahi M., Pirouzfard V., Nayebezhadeh H., Alihosseini A.* Effect of synthesizing conditions on the activity of zinc-copper aluminate nanocatalyst prepared by microwave combustion method used in the esterification reaction // *Fuel.* 2020. V. 263. P. 116422. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116422>
18. *Hashemzahi M., Pirouzfard V., Nayebezhadeh H., Alihosseini A.* Application of response surface methodology to optimize high active Cu-Zn-Al mixed metal oxide fabricated via

- microwave-assisted solution combustion method // *Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. № 4. P. 1470–1479. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.01.010>
19. *Dehaghani A.H.S., Pirouzfard V.* Preparation of high-performance membranes derived from poly(4-methyl-1-pentene)/zinc oxide particles // *Chem. Eng. Technol.* 2017. V. 40. P. 1693–1701. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600693>
 20. *Luckenbach E.C., Worley A.C., Reichle A.D., Gladrow E.M.* *Petroleum Processing Handbook*. J.J. McKetta (Ed.). New York: Marcel Dekker Inc., 1992. P. 349.
 21. *Sadeghbeigi R.* Fluid catalytic cracking: design, operation, and troubleshooting of FCC Facilities. Houston, Gulf Publishing Company: TX, 1995.
 22. *O'Connor P.* Improve resid processing // *Hydrocarbon Processing*. Int. Ed. 1991. V. 70. № 11. P. 76–84. CODEN: IHPRBS
 23. *Gary J.H., Handwerk G.E.* *Petroleum refining technology and economics* (4th ed.). New York, Basel: Marcel Dekker, Inc. 2001.
 24. *Nelson W.L.* *Petroleum refinery engineering* (4th ed.). New York, McGraw: Hill Book Co, 1958. P. 759–810.
 25. *Bradley S.A., Gattuso M.J., Bertolacini R.J.* Characterization and catalyst development. Symposium Series, № 411. Am. Chemical Society. Washington: DC, 1989.
 26. *Al-Khattaf S., de Lasa H.I.* Catalytic cracking of cumene in a riser simulator: A catalyst activity decay model // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 5398–5404. <https://doi.org/10.1021/ie001141c>
 27. *Germain J.E.* Catalytic conversion of hydrocarbons, University of Lyon, France. New York: Academic Press, Inc., 1969.
 28. *Jones D.S.J., Pujado P.P.* *Handbook of Petroleum Processing* (First ed.). Netherlands: Springer, 2006.
 29. U.S. Downstream Processing of Fresh Feed Input by Catalytic Cracking Units. Energy Information Administration. U.S.:Dept. of Energy, 2012.
 30. *Choudary N.V., Newalkar B.L.* Use of zeolites in petroleum refining and petrochemical processes: recent advances // *J. Porous Mater.* 2011. V. 18. P. 685–692. <https://doi.org/10.1007/s10934-010-9427-8>
 31. *Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M.* Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity // *Appl. Catal. A-Gen.* 2000. V. 204. P. 203–213. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00531-7)
 32. *Blazek J.J., Davidson C.* Gas jets in fluidized beds // *Hydrocarbon Processing*. 1981. V. 63. P. 2–10.
 33. *Gupta A., Subba R., Rao D.* Effect of feed atomization on FCC performance: Simulation of entire unit // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. P. 4567–4579. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00341-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00341-5)
 34. *Cerqueira H.S., Caieiro G., Costac L., Ramôa Ribeiro F.* Deactivation of FCC catalysts // *J. Mol. Catal. A.* Chem. 2008. V. 292. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>
 35. *Magee J.S., Mitchell M.M.* Fluid catalytic cracking: Science and technology, 1st ed. Elsevier, 1993. V. 76.
 36. *Al-Khattaf S., de Lasa H.I.* Activity and selectivity of fluidized catalytic cracking catalysts in a riser simulator: The role of Y-zeolite crystal size // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1350–1356. <https://doi.org/10.1021/ie980433z>
 37. *Al-Khattaf S., de Lasa H.I.* Diffusion and reactivity of gas oil in FCC catalysts // *Can. J. Chem.* 2001. V. 79. P. 341–348. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450790306>
 38. *Al-Khattaf S.* The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking // *Appl. Catal. A-Gen.* 2002. V. 231. P. 293–306. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00071-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00071-6)
 39. *Ali H., Rohani S., Corriou J.P.* Modeling and control of a riser-type fluid catalytic cracking (FCC) unit // *Chem. Eng. Res. Des.* 1997. V. 75. P. 401–412. <https://doi.org/10.1205/026387697523868>
 40. *Gillis D., Wees M.V., Zimmerman P.* Upgrading residues to maximize distillate yields. UOP LLC, A Honeywell Company. Des Plaines, Illinois, USA, 2007.
 41. *Pradhan K.* Simulation of fluid catalytic cracker, department of chemical engineering, national institute of technology, B.Tech thesis. 2012.
 42. *Sahu J., Mahalik K., Nam H.K., Ling T.Y., Woon T.S., Rahman M.S.B.A., Mohanty Y., Jayakumar N., Jamuar S.* Feasibility study for catalytic cracking of waste plastic to produce fuel oil with reference to Malaysia and simulation using ASPEN Plus // *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 2014. V. 33. P. 298–307. <https://doi.org/10.1002/ep.11748>
 43. *Popa C.* Four-lump kinetic model vs. three-lump kinetic model for the fluid catalytic cracking riser reactor // *Procedia Eng.* 2015. V. 100. P. 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.410>
 44. *Popa C.* Application of plantwide control strategy to the catalytic cracking process // *Procedia Eng.* 2014. V. 89. P. 1469–1474. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.03.143>
 45. *Gupta R.K., Kumar V., Srivastava V.K.* A new generic approach for the modeling of fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor // *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62. P. 4510–4528. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.05.009>
 46. *Speight J.G.* Upgrading heavy feedstocks // *Ann. Rev. Energy.* 1986. V. 11. P. 253–274. <https://doi.org/10.1146/annurev.eg.11.110186.001345>
 47. *Gatte R.R., Harding R.H., Albro T.G., Chin D.S., Wormsbecher R.F.* Influence of catalyst on sulfur distribution in FCC gasoline // *ACS Preprints.* 1992. V. 137. № 1. P. 33–40.

ГИДРОКОНВЕРСИЯ *n*-ГЕКСАДЕКАНА НА СУЛЬФИДНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА В СЫРЬЕ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ

© 2021 г. Н. А. Виноградов¹, М. И. Рубцова², А. П. Глозов², Н. В. Точилин¹,
В. А. Винокуров², А. А. Пимерзин^{1,2,*}

¹ Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

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

*E-mail: al.pimerzin@gmail.com

Поступила в редакцию 10 февраля 2021 г.

После доработки 7 апреля 2021 г.

Принята к публикации 1 июня 2021 г.

Синтезированы бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, определены их физико-химические характеристики и исследованы каталитические свойства в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана. В качестве кислотных компонентов катализаторов исследованы цеолиты ZSM-5, Beta и NH₄NaY. Установлено, что наибольшей селективностью в реакции изомеризации обладает сульфидный катализатор, содержащий цеолит NH₄NaY. С целью управления селективностью протекания реакций крекинга и изомеризации исследовано влияние присутствия азотистых оснований в сырье процесса.

Ключевые слова: бифункциональные катализаторы, сульфидные катализаторы, композитные носители, линейные алканы, гидроконверсия, цеолиты

DOI: 10.31857/S0028242121040055

Реакции гидропревращения линейных алканов заложены в основу важнейших процессов нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности. Так, например, процесс гидроизомеризации *n*-алканов легких бензиновых фракций в соответствующие разветвленные формы способствует повышению октанового числа прямогонных бензинов, а также позволяет улучшать низкотемпературные свойства дизельных топлив и углеводородных основ смазочных материалов [1–3].

В последние годы наблюдается постоянное увеличение потребления дизельного топлива, особенно в условиях холодного климата [4]. Производство топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами основано на нескольких технологических приемах и каталитических процессах. Одним из наиболее распространенных приемов является облегчение фракционного состава. Это позволя-

ет не вовлекать в товарные топлива высокомолекулярные углеводороды, но сокращает сырьевую базу производства. Применение каталитических процессов, с этой точки зрения, является более эффективным. Селективный гидрокрекинг приводит к образованию двух молекул меньшего размера из длинноцепочечного *n*-алкана, что обеспечивает снижение температур помутнения и застывания [5]. Улучшение низкотемпературных свойства перерабатываемого сырья в процессе гидроизомеризации осуществляется за счет изменения конфигурации углеродного скелета длинноцепочечных линейных алканов с образованием разветвленных изомеров [6]. И в том и в другом случае, в процессе каталитической гидроконверсии снижается содержание парафиновых углеводородов в сырье [7, 8]. При этом путь гидроизомеризации позволяет сохранить больший выход дизельного топлива с

улучшенными низкотемпературными свойствами и минимизировать выход углеводородных газов.

В промышленных катализаторах гидродепарафинизации и гидроизомеризации, как правило, в качестве гидрирующих компонентов используются дорогостоящие металлы платиновой группы, а в качестве кислотных – силикоалюмофосфаты [9–11]. Однако, катализаторы на основе благородных металлов обладают крайне низкой устойчивостью к каталитическим ядам, в частности, к серо-содержащим соединениям [12]. По этой причине активно развивается направление катализаторов без благородных металлов, более устойчивых к ядам. Так, например, сульфиды переходных металлов широко используются в катализаторах гидроочистки и способны обеспечивать достаточную каталитическую активность в реакциях гидрирования/дегидрирования при значительно меньшей, нежели у благородных металлов, стоимости [13–15].

Различные типы цеолитов, оксидов циркония, природных глин и мезопористых алюмосиликатов применяются в качестве кислотных компонентов бифункциональных катализаторов [16–18]. Лучше всего в реакциях гидроизомеризации проявляют себя силикоалюмофосфаты типа SAPO-11 [19]. Однако, в некоторых случаях, помимо изомеризирующей функции полезна и крекирующая функция катализатора, например для корректировки фракционного состава получаемого гидрогенизата с одновременным повышением выхода бензина при переработке утяжеленного сырья [20, 21]. С целью управления селективностью процесса гидроконверсии изучены различные подходы, например изменение количества гидрирующих активных центров [22], типа гидрирующего компонента [23], изменение кислотного компонента, количества и типа используемого цеолита [24–27]. Использование цеолитсодержащих катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, как правило, приводит к преимущественному протеканию реакций крекинга [28, 29].

В работах [12, 30, 31] показано преимущественное снижение крекирующей активности бифункциональных катализаторов на основе благородных металлов в присутствии азотсодержащих молекул в сырье. Соответственно переработка азотсодержащего сырья или применение азотсодержащих добавок к подготовленному сырью может позволить управлять селективностью процесса гидро-

конверсии. Такой подход ещё недостаточно изучен применительно к бифункциональным катализаторам на основе сульфидов переходных металлов и представляет, как научный, так и промышленный интерес.

Цель данной работы – синтез и изучение катализаторов на основе сравнительно более дешевых сульфидов и цеолитов типа ZSM-5, Beta и Y в реакции гидроконверсии *n*-гексадекана с целью определения возможности управления селективностью процесса путем добавления азотсодержащих соединений в сырье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кислотных добавок были выбраны широко используемые коммерческие образцы цеолитов NH₄NaY (Si/Al = 2.5), Beta (Si/Al = 30), ZSM-5 (Si/Al = 30). Композитные носители для катализаторов в виде гранул диаметром 1 мм и длиной 2 мм были приготовлены в экструдере с использованием в качестве связующего псевдобемита компании Sasol и азотной кислоты как пептизирующего агента. Экструдаты сушили при 80–120°C в течение 6 ч, а затем прокачивали при 550°C в течение 4 ч. После прокачивания композитный носитель содержал 40 мас. % NH₄NaY, Beta или ZSM-5 и 60 мас. % γ-Al₂O₃.

CoMo-катализаторы готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости раствором предшественников активных компонентов: фосфорномолибденовой кислотой (H₃PMo₁₂O₄₀·18H₂O), кобальтом углекислым основным водным (CoCO₃·*m*Co(OH)₂·*n*H₂O) и лимонной кислотой квалификации «х. ч». Метод синтеза описан в [32]. После пропитки образцы сушили при температурах 60, 80°C по 2 ч и 110°C 6 ч. Расчетное содержание оксида молибдена(VI) в катализаторах составляло 15 мас. %, кобальта(II) – 3.5 мас. %. Содержание активных металлов было выбрано на основе опубликованных литературных данных и результатов собственных исследований [14, 33, 34]. Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали, используя рентгенофлуоресцентный анализатор EDX800HS Shimadzu.

Текстурные характеристики композитных носителей были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome

Autosorb-1. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.05-0.3$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы адсорбции с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Характеристики микропор оценивались с помощью метода t -plot.

Кислотные свойства материалов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака. Исследование состояло из трех этапов. На первом этапе (подготовка) проводили удаление адсорбированной воды из пор при температуре 120°C в токе гелия в течение 5 ч (скорость нагрева $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$). На второй стадии проводили адсорбцию аммиака из смеси 10 об. % NH_3 в гелии (скорость потока газа $30\text{ см}_3\cdot\text{мин}^{-1}$) при температуре 60°C (скорость подъема температуры $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) в течение 30 мин, затем проводили удаление химически не связанного NH_3 при температуре 60°C в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии проводили десорбцию NH_3 в токе гелия с подъемом температуры до 750°C (скорость подъема температуры $8^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) и выдержкой в течение 45 мин.

Каталитические свойства бифункциональных катализаторов изучали на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В изотермическую область реактора загружали 1.5 см^3 частиц катализатора размером $0.25-0.50\text{ мм}$. СоМо-катализаторы сульфидировали газозаводно при 400°C и 1 МПа в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90 об. %) в течение 4 ч. В качестве модельного сырья для оценки характеристик гидроизомеризации использовали смесь n -гексадекана (3 мас. %) в n -гептане. В условиях некаталитической обработки, выбранные субстраты химическим превращением не подвергались. Каталитическую активность исследовали при следующих условиях: температурный интервал $280-360^\circ\text{C}$, 1.5 МПа H_2 , объемная скорость подачи сырья (ОСПС) $1-3\text{ ч}^{-1}$ и объемное отношение H_2 к сырью 150 нл/л.

Состав жидких продуктов в образцах, отобранных каждые 1 ч, определяли с помощью газового хроматографа Кристалл-5000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и $30\text{ м} \times 0.5\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$ неполярной колонкой OV-101 (неподвижная фаза – диметилполисилоксан). Условия анализа: температура детектора 250°C , температура

испарителя 250°C ; температурная программа: изотерма 2 мин при 110°C , затем нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 250°C . Расход газа-носителя (гелия) 3 мл/мин, линейная скорость – 30 см/с. Для получения конверсии в стационарном режиме процесс гидроконверсии проводили не менее 8 ч при постоянных условиях.

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

Конверсию и селективность изомеризации рассчитывали с использованием следующих уравнений:

$$X_{\text{iso}} = \frac{\text{изо-гексадеканы}}{\text{начальное содержание } n\text{-гексадекана}},$$

$$Sel_{\text{iso}} = \frac{\text{изо-гексадеканы}}{\text{превращенный } n\text{-гексадекан}}.$$

Константу скорости реакции гидроизомеризации определяли по уравнению:

$$k_{\text{iso}} = -\frac{F}{m} \ln(1 - X_{\text{iso}}),$$

где k_{iso} – константа реакции псевдопервого порядка для гидроизомеризации n -гексадекана ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$); X_{iso} – представляет собой конверсию (%) n -гексадекана в изомеры C_{16} ; F – поток реагента (n -гексадекана) ($\text{моль}/\text{ч}$), m – навеска катализатора (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 1. Катализаторы, содержащие в качестве кислотных добавок цеолиты Beta и ZSM-5, показывают высокую крекирующую активность при практически полном отсутствии продуктов изомеризации. Во всем диапазоне исследованных температур от 280 до 320°C глубина крекинга гек-

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана^a

Катализатор	Конверсия	280°C	300°C	320°C
CoMo/Al ₂ O ₃ -Beta(40%)	x_{iso}	<3	<3	<3
	x_{cr}	>95	>95	>95
CoMo/Al ₂ O ₃ -ZSM-5(40%)	x_{iso}	3	3	3
	x_{cr}	>95	>95	>95
CoMo/Al ₂ O ₃ -ZSM-5(5%)	x_{iso}	<3	3	3
	x_{cr}	30	66	>95
CoMo/Al ₂ O ₃ -NH ₄ NaY(40%)	x_{iso}	<3	5	9
	x_{cr}	10	19	27

^a При 1.5 МПа H₂, ОСПС 1 ч⁻¹ и объемном отношении H₂ к сырью 150 нл/л.

Таблица 2. Текстульные характеристики носителей катализаторов и использованных цеолитных добавок

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	D , нм	$S_{микро}$, м ² /г	$V_{микро}$, см ³ /г
Al ₂ O ₃ -NH ₄ NaY(40%)	293	0.489	12	143	0.073
Al ₂ O ₃ -Beta(40%)	282	0.525	12	109	0.057
Al ₂ O ₃ -ZSM-5(40%)	276	0.542	12	92	0.046
Al ₂ O ₃ -ZSM-5(5%)	195	0.728	12	–	–
NH ₄ NaY	703	0.357	–	690	0.360
Beta	483	0.315	–	380	0.198
ZSM-5	253	0.156	–	236	0.122

садекана составляла более 95%. Данные катализаторы, могут найти свое применение в переработке тяжелого сырья с целью получения дополнительных количеств легких компонентов товарной продукции.

С целью снижения скорости протекания реакций крекинга и повышения селективности процесса изомеризации был приготовлен катализатор с меньшим содержанием кислотной добавки (ZSM-5) 5 мас. %: CoMo/Al₂O₃-ZSM-5(5%), т.к. за реакции крекинга отвечают кислотные центры катализатора. Однако, добиться заметного повышения селективности изомеризации с помощью снижения содержания ZSM-5 в катализаторе не удалось. Маршрут крекинга преобладает в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана на CoMo/Al₂O₃-ZSM-5(5%) катализаторе. Достичь достаточно высокой селективности изомеризации при умеренной крекирующей активности удалось лишь при использовании катализатора на основе цеолита NH₄NaY. Проявляя меньшую интегральную активность, при 320°C катализатор обеспечил глубину изомеризации порядка 10%, в то время как крекинг не превышал 30%. Различия в каталитических свойствах катализаторов напрямую связаны с их физико-химическими свойствами.

На рис. 1 показаны изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для полученных композитных носителей. Построенные кривые соответствуют изотермам IV типа, характерным для мезопористых материалов. Петли гистерезиса типа H3 указывают на щелевидные поры характерные для мезопористого оксида алюминия [35]. Текстульные характеристики полученных образцов представлены в табл. 2. Все полученные образцы обладают одинаковым размером мезопор – около 12 нм, характерным для оксида алюминия, полученного из псевдобемита, что указывает на воспроизводимость условий приготовления. Образцы, содержащие по 40 мас. % цеолитной добавки, имеют площади и объемы микропор, соответствующие текстурным характеристикам исходных цеолитов, также представленных в табл. 2. Наибольшей площадью удельной поверхности и объемом микропор обладает образец, содержащий цеолит NH₄NaY. Образец содержащий 5 мас. % цеолита ZSM-5 по текстурным характеристикам наиболее близок к обычному мезопористому γ -Al₂O₃, что связано с малым содержанием добавки и ограничениями метода t-plot [36]. В целом, существенных различий в текстурных свойствах полученных носителей нет.

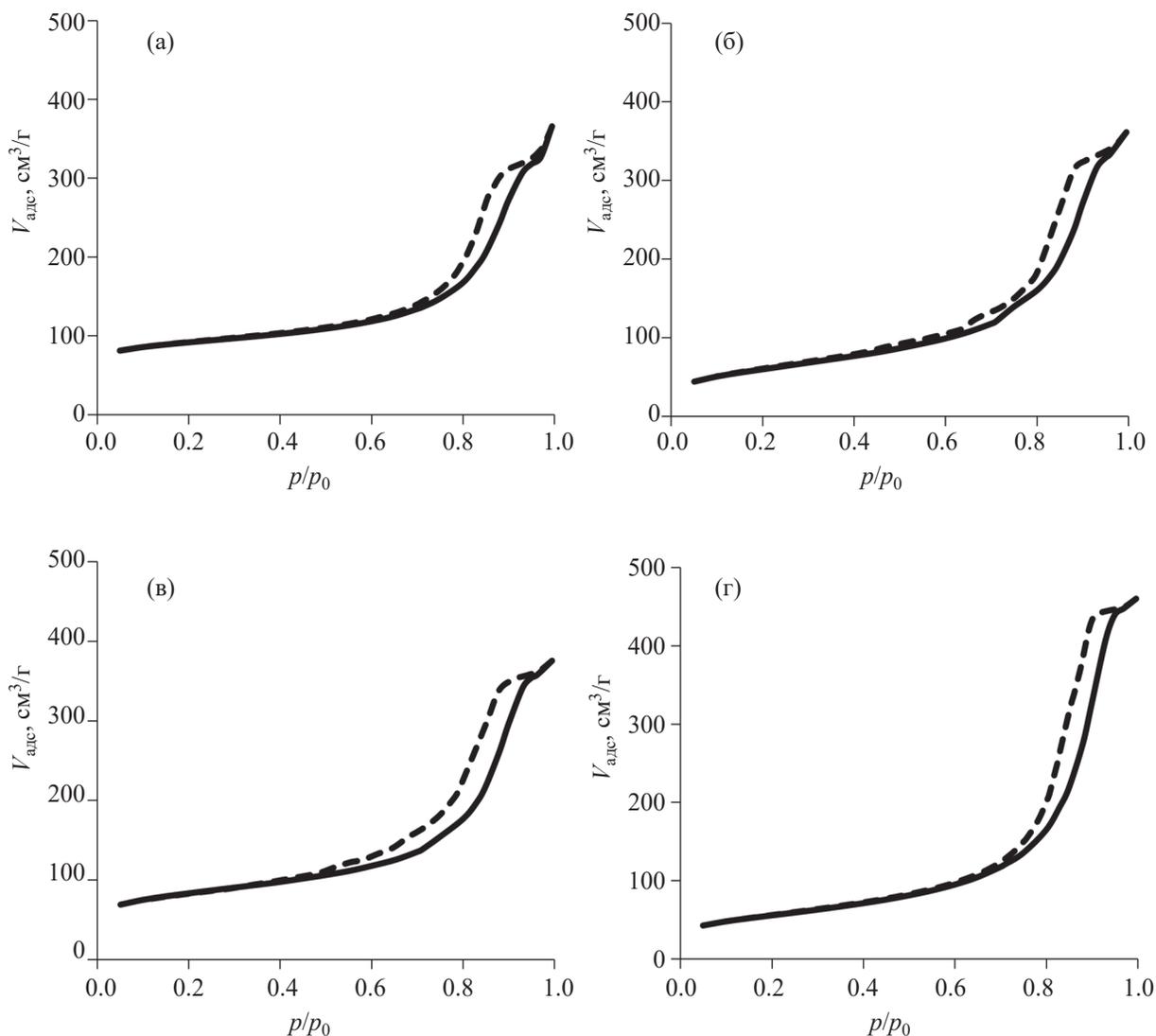


Рис. 1. Кривые адсорбции–десорбции азота при 77 К для носителей: (а) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{NaY}(40\%)$, (б) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Beta}(40\%)$, (в) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}(40\%)$, (г) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}(5\%)$. Сплошная кривая – адсорбция, пунктир – десорбция.

На рис. 2 показаны кривые ТПД NH_3 полученных носителей. На всех кривых можно выделить три области с максимумами около 220, 450 и 700°C, соответствующие кислотным центрам разной силы. Количественная оценка кислотных свойств, полученных образцов представлена в табл. 3. Все образцы носителей имеют близкие значения суммарной общей кислотности, кроме, ожидаемо, образца, содержащего меньшее количество цеолитной добавки. Образцы, содержащие цеолит ZSM-5, при этом, характеризуются большим числом среднетемпературных кислотных центров.

Высокая крекирующая активность катализаторов, содержащих цеолиты Beta и ZSM-5, может быть объяснена высокой кислотностью используемых цеолитов и малыми размерами микропор, вызывающими, диффузионные ограничения внутри цеолитного кристалла, обеспечивая большее время контакта молекул субстрата с кислотными центрами крекинга [10, 37, 38]. Снижение количества цеолитной добавки не приводит к значительному увеличению селективности по отношению к реакции изомеризации, поскольку число среднетемпературных центров, способствующих протеканию

реакций крекинга снижается незначительно. При этом суммарная кислотность носителя с меньшим количеством цеолита снижается не пропорционально количеству вводимой добавки. Это может быть связано с более эффективным распределением малого количества цеолитной добавки с образованием дополнительных кислотных центров при взаимодействии цеолита и связующего [39, 40].

Относительно высокая селективность реакции изомеризации при умеренной крекирующей активности в присутствии катализатора на основе цеолита NH_4NaY (табл. 4) может быть связана с его умеренной кислотностью, представленной в равной степени кислотными центрами Льюиса и Бренстеда, что способствует протеканию реакции гидроизомеризации [41, 42]. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с линейным уравнением реакции первого порядка (рис. 3). Наблюдаемая константа скорости реакции изомеризации для катализатора на основе цеолита NH_4NaY составила 4.74×10^5 моль/(г·ч) при 360°C при селективности 30%.

С целью повышения селективности гидроизомеризации *n*-гексадекана в присутствии синтезированного катализатора на основе NH_4NaY были проведены исследования влияния присутствия

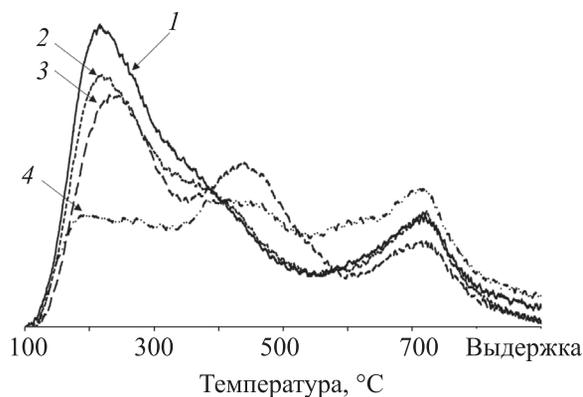


Рис. 2. Кривые ТПД аммиака для носителей: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{NaY}$ (40%), 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Beta}$ (40%), 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (40%), 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (5%).

азотосодержащих соединений в сырье процесса. В качестве источника азота использовали хинолин из расчета концентрации азота в сырье 50 и 150 ppm. Также стоит отметить, что хинолин в гидрогенизатах отсутствовал. Присутствие азота в сырье в количестве 50 ppm приводит к снижению почти на порядок скорости протекания реакций крекинга с 1.12×10^4 моль/(г·ч) до 1.57×10^5 моль/(г·ч) при 360°C (рис. 4). Это связано с тем, что хинолин в условиях эксперимента адсорбируется преимуще-

Таблица 3. Кислотные характеристики синтезированных носителей^a

Образец	Кислотность по данным ТПД NH_3 , мкмоль·г ⁻¹			
	НТ	СТ	ВТ	сумма
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{NaY}$ (40%)	589	370	353	1312
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Beta}$ (40%)	544	360	372	1276
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (40%)	490	495	250	1235
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ (5%)	254	361	440	1055

^a НТ – низкотемпературные кислотные центры (100–300°C), СТ – среднетемпературные (300–600°C), ВТ – высокотемпературные (600–750°C).

Таблица 4. Результаты испытаний катализатора на основе цеолита NH_4NaY в гидроконверсии сырья в присутствии азотосодержащих соединений^a

Температура, °C	320	340	360	340	360	360
Азота в сырье, ppm	–	–	–	50	50	150
Степень превращения, (%) в реакциях:						
– изомеризации	9	13	18	8	11	5
– крекинга	27	37	44	4	9	5
SeI_{iso} , %	19	26	29	67	55	50

^a При 1.5 МПа H_2 , ОСПС 1 ч⁻¹ и объемном отношении H_2 к сырью 150 нл/л.

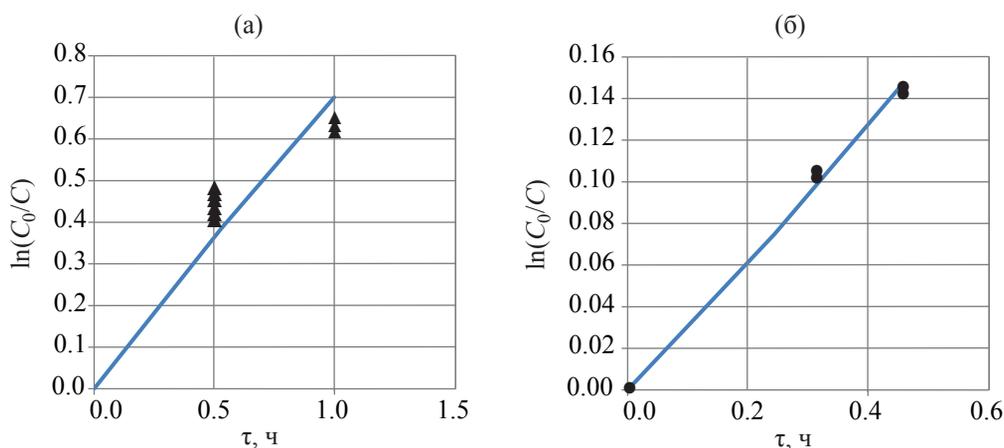


Рис. 3. Линейная зависимость между концентрацией *n*-гексадекана и условным временем контакта для реакции гидрокрекинга (а) и гидроизомеризации (б).

ственно на сильных кислотных центрах, способствующих реакции крекинга [43]. При этом скорость реакции гидроизомеризации снижается, что приводит к увеличению селективности изомеризации почти в три раза (с 23 до 61%). Положительный эффект ингибирования может быть связан с тем, что при подавлении части кислотных центров достигается оптимальное для протекания реакции гидроизомеризации соотношение кислотных центров и центров гидрирования [44]. при увеличении количества азота в сырье до 150 ppm наблюдается значительное подавление и реакции изомеризации, в результате адсорбции азотистых оснований и на более слабых кислотных центрах.

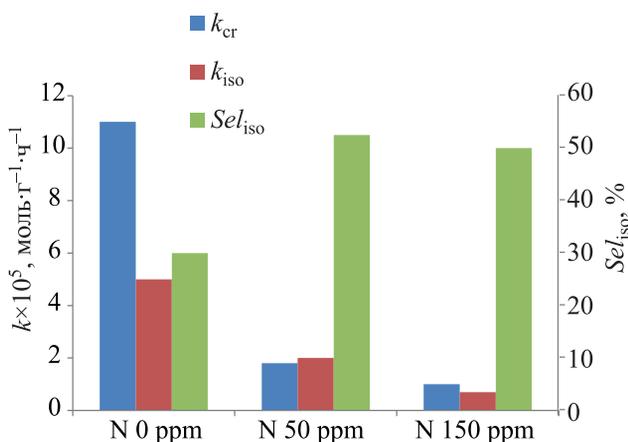


Рис. 4. Зависимость селективности реакции гидроизомеризации, скорости гидрокрекинга и гидроизомеризации от количества введенного в сырье хинолина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы на основе сульфидов переходных металлов с различным кислотным цеолитным компонентом и его содержанием. Синтезированные материалы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и ТПД аммиака. Каталитическая активность синтезированных образцов была исследована в реакциях гидроконверсии *n*-гексадекана.

В процессе гидроконверсии гексадекана на сульфидных катализаторах, содержащих цеолиты Beta и ZSM-5 наблюдается преобладание реакций крекинга в виду высокой крекирующей активности, вызванной большим количеством сильных кислотных центров и малым размером микропор, используемых цеолитов. Снижение доли цеолитного компонента до 5 мас. % не оказывает существенного влияния на селективность химических превращений *n*-гексадекана в исследованном диапазоне температур. Бифункциональные каталитические композиции на основе цеолитов типа Beta и ZSM-5 могут быть рекомендованы для решения задач переработки утяжеленного сырья с целью получения дополнительного количества легких компонентов.

Относительно высокой (до 30%) селективности реакции гидроизомеризации, при умеренной крекирующей активности удалось добиться при использовании катализатора на основе цеолита

NH_4NaY , что связано с большим размером микропор и умеренной кислотностью используемой добавки. Бифункциональная каталитическая композиция на основе цеолитов типа NH_4NaY и сульфидов переходных металлов, после дополнительной оптимизации, может быть рекомендована в качестве катализатора гидроизомеризации и легкого гидрокрекинга среднедистиллятных фракций с целью улучшения низкотемпературных свойств.

Контролируемое введение азотистых оснований в сырье позволяет, в некоторой степени, управлять селективностью в реакциях гидроизомеризации/гидрокрекинга за счет ингибирования кислотных центров катализатора. В работе показана эффективность такого подхода при использовании сульфидных бифункциональных катализаторов. Введение небольших количеств (50 ppm) азота в виде хинолина позволило увеличить селективность реакции гидроизомеризации с 30 до 60%, при незначительном снижении наблюдаемой скорости реакции.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Рубцова Мария Игоревна, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3048-8495>

Глотов Александр Павлович, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

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

Винокуров Владимир Арнольдович, г.н.с., д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность компании Sasol (Германия) за предоставленный образец порошка псевдобемита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00293).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H.* Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High *n*-Alkanes // *Catal. Rev.* 2007. V. 49. № 1. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
2. *Weyda H., Köhler E.* Modern refining concepts: An update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture // *Catal. Today.* 2003. V. 81. № 1. P. 51–55. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00101-9)
3. *Konnov S.V., Monakhova Y.V., Knyazeva E.E., Yushchenko V.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I.* Hydroisomerization of *n*-octane on platinum-containing micro-mesoporous molecular sieves // *Petrol. Chemistry.* 2009. V. 49. № 1. P. 79–85. <https://doi.org/10.1134/S0965544109010149>
4. *Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А. Мисько О.М.* Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками // *Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний.* 2013. V. 12. P. 3–7.
5. *Onishchenko M.I., Maksimov A.L.* Activity of supported and in situ synthesized beta zeolite catalysts in the hydrocracking of vacuum gas oil // *Petrol. Chemistry.* 2018. V. 58. № 8. P. 651–658. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080194>
6. *Lysenko S.V., Kryukov I.O., Sarkisov O.A., Abikenova A.B., Baranova S. V., Ostroumova V.A., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Karakhanov E.A.* Mesoporous aluminosilicates as components of gas oil cracking and higher-alkane hydroisomerization catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. № 3. P. 151–156. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030091>
7. *Rezgui Y., Guemini M.* Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for *n*-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel-tungsten supported on silica-alumina catalysts // *Appl. Catal.* 2005. V. 282. № 1–2. P. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.044>
8. *Chavarría J.C., Ramírez J., González H., Baltanas M.A.* Modelling of *n*-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking reactions on a Mo/H β -alumina Bifunctional catalyst, using the single event concept // *Catalysis Today.* 2004. V. 98. № 1–2 Spec. iss. P. 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.03>

9. *Guisnet M.* "Ideal" bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites // *Catal. Today*. 2013. V. 218–219. P. 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.028>
10. *Weitkamp J., Jacobs P.A., Martens J.A.* Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 *n*-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite // *Appl. Catal.* 1983. V. 8. № 1. P. 123–141. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80058-X](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80058-X)
11. *Martens G.G., Marin G.B., Martens J.A., Jacobs P.A., Baron G.V.* A fundamental kinetic model for hydrocracking of C8 to C12 alkanes on Pt/US-Y zeolites // *J. Catal.* 2000. V. 195. № 2. P. 253–267. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2993>
12. *Galperin L.B.* Hydroisomerization of *n*-decane in the presence of sulfur and nitrogen compounds // *Appl. Catal.* 2001. V. 209. № 1–2. P. 257–268. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00759-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00759-6)
13. *Pimerzin A.A., Nikul'Shin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A.* Effect of surface modification of the support of hydrotreating catalysts with transition metal oxides (sulfides) on their catalytic properties // *Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 4. P. 245–254. <https://doi.org/10.1134/S0965544113030067>
14. *Pimerzin A.A., Roganov A.A., Verevkin S.P., Konnova M.E., Pilshchikov V.A., Pimerzin A.A.* Bifunctional catalysts with noble metals on composite Al₂O₃–SAPO-11 carrier and their comparison with CoMoS one in *n*-hexadecane hydroisomerization // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.034>
15. *Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A.* Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catal. Today*. 2020. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.010>
16. *Glotov A., Stytsenko V., Artemova M., Kotelev M., Ivanov E., Gushchin P., Vinokurov V.* Hydroconversion of aromatic hydrocarbons over bimetallic catalysts // *catalysts*. MDPI. 2019. V. 9. № 4. P. 384–396. <https://doi.org/10.3390/catal9040384>
17. *Zhu S., Liu S., Zhang H., Lü E., Ren J.* Investigation of synthesis and hydroisomerization performance of SAPO-11/Beta composite molecular sieve // *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. Science Press*. 2014. V. 35. № 10. P. 1676–1686. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60133-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60133-9)
18. *Smolnikov M.D., Dzhikiya O.V., Zatolokina E.V., Kir'Yanov D.I., Belyi A.S.* Isomerization of *n*-hexane over bifunctional Pt/SO₄/ZrO₂ catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2009. V. 49. № 6. P. 473–480. <https://doi.org/10.1134/S096554410906005X>
19. *Yadav R., Sakthivel A.* Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 481. P. 143–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.010>
20. *Lian Z., Yang C., Shi L., Meng X., Liu N., Yang Y., Wang X.* Non-hydrocracking of diesel over hierarchical HZSM-5 zeolite to produce gasoline // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. № 12. P. 4587–4598. <https://doi.org/10.1002/aoc.4587>
21. *Meng X., Lian Z., Wang X., Shi L., Liu N.* Effect of dealumination of HZSM-5 by acid treatment on catalytic properties in non-hydrocracking of diesel // *Fuel*. 2020. V. 270. P. 117426–117435. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117426>
22. *Regali F., Liotta L.F., Venezia A.M., Montes V., Boutonnet M., Järås S.* Effect of metal loading on activity, selectivity and deactivation behavior of Pd/silica-alumina catalysts in the hydroconversion of *n*-hexadecane // *Catal. Today*. 2014. V. 223. P. 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.028>
23. *Kinger G., Vinek H.* *n*-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 218. № 1–2. P. 139–149. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00629-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00629-9)
24. *Maesen T.L.M., Schenk M., Vlucht T.J.H., De Jonge J.P., Smit B.* The shape selectivity of paraffin hydroconversion on TON-, MTT-, and AEL-type sieves // *J. Catal.* 1999. V. 188. № 2. P. 403–412. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2673>
25. *Corma A., Martinez A., Pergher S., Peratello S., Perego C., Bellusi G.* Hydrocracking-hydroisomerization of *n*-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter // *Appl. Catal. A*. 1997. V. 152. № 1. P. 107–125. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00338-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00338-9)
26. *Zhang W., Smirniotis P.G.* Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for *n*-octane hydroisomerization and hydrocracking // *J. Catal.* 1999. V. 182. № 2. P. 400–416. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2337>
27. *Calemma V., Peratello S., Perego C.* Hydroisomerization and hydrocracking of long chain *n*-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal.* 2000. V. 190. № 1–2. P. 207–218. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00292-6)
28. *Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V., Pereyma V.Y., Paukshtis E.A., Golubev I.S., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S.* Influence of USY zeolite recrystallization on physicochemical properties and catalytic performance of NiMo/USY-Al₂O₃ hydrocracking catalysts // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.003>
29. *Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O. V., Pereyma V.Y., Gerasimov E.Y., Do-*

- bryakova I. V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/Y–Al₂O₃: Effect of mesoporosity introduced by zeolite Y recrystallization // *Catal. Today*. 2018. V. 305. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.048>
30. Lee S.W., Ihm S.K. Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel fuel // *Fuel*. 2014. V. 134. P. 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.068>
31. Galperin L.B. Hydroisomerization of *n*-decane in the presence of sulfur and nitrogen // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 130 A. P. 257–262. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80966-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80966-0)
32. Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A. Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo 10-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // *J. Catal.* 2014. V. 312. P. 152–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.014>
33. Pimerzin A.A., Savinov A.A., Ishutenko D.I., Verevkin S.P., Pimerzin A.A. Isomerization of Linear Paraffin Hydrocarbons in the Presence of Sulfide CoMo and NiW Catalysts on Al₂O₃–SAPO-11 Support // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 12. P. 1772–1779. <https://doi.org/10.1134/S1070427219120198>
34. Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Glotov A., Vinokurov V., Pimerzin A. Transition metal sulfides- and noble metal-based catalysts for *n*-hexadecane hydroisomerization: A Study of Poisons Tolerance // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 6. P. 594. <https://doi.org/10.3390/catal10060594>
35. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. 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. № 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
36. Lippens B.C., de Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts. V. The t-method // *J. Catal.* 1965. V. 4. № 3. P. 319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
37. Dik P.P., Danilova I.G., Golubev I.S., Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Y., Klimov O.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Bok T.O., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al₂O₃: Influence of zeolite properties // *Fuel*. 2019. V. 237. P. 178–190. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.012>
38. Vu X.H., Armbruster U., Martin A. Catalysts micro/mesoporous zeolitic composites: recent developments in synthesis and catalytic applications // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 12. P. 183–206. <https://doi.org/10.3390/catal6120183>
39. Whiting G.T., Meirer F., Mertens M.M., Bons A.-J., Weiss B.M., Stevens P.A., de Smit E., Weckhuysen B.M. Binder effects in SiO₂- and Al₂O₃-bound zeolite ZSM-5-based extrudates as studied by microspectroscopy // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. № 8. P. 1312–1321. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402897>
40. Michels N.L., Mitchell S., Pérez-Ramírez J. Effects of binders on the performance of shaped hierarchical MFI zeolites in methanol-to-hydrocarbons // *ACS Catal.* 2014. V. 4. № 8. P. 2409–2417. <https://doi.org/10.1021/cs500353b>
41. Abramova A.V., Slivinskii E.V., Goldfarb Y.Y., Panin A.A., Kulikova E.A., Kliger G.A. Development of efficient zeolite-containing catalysts for petroleum refining and petrochemistry // *Kinetics and Catalysis*. 2005. V. 46. № 5. P. 758–769. <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0133-5>
42. Liao J., Zhang Y., Fan L., Chang L., Bao W. Insight into the acid sites over modified NaY zeolite and their adsorption mechanisms for thiophene and benzene // *Ind. Eng. Chem. Res. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 58. № 11. P. 4572–4580. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05046>
43. Barzetti T., Selli E., Moscotti D., Forni L. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts // *J. Chem. Soc.* 1996. V. 92, № 8. P. 1401–1407. <https://doi.org/10.1039/ft9969201401>
44. Alvarez F., Ribeiro F.R., Perot G., Thomazeau C., Guisnet M. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of *n*-decane on PtHY catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 162. № 2. P. 179–189. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0275>

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ И АКТИВНОСТЬ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ

© 2021 г. С. А. Николаев^{1,*}, А. В. Чистяков², П. А. Чистякова², Д. И. Эжжеленко¹,
Е. Ю. Либерман³, Т. В. Конькова³, М. В. Цодиков²

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

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

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

*E-mail: serge2000@rambler.ru

Проступила в редакцию 24 февраля 2021 г.

После доработки 26 марта 2021 г.

Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

С помощью физико-химических методов (ПЭМ, СЭМ, ЭДА, РФЭС, ТПД–NH₃ и адсорбции N₂) изучена структура ряда носителей (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, C) и образцов катализатора Au/носитель (Au = 0.5%). Содержание в Au-катализаторах высокоактивных частиц золота размером 2–4 нм определяется текстурой используемого носителя и изменяется в ряду: Au/TiO₂ < Au/ZrO₂ < Au/C < Au/SiO₂ << Au/Al₂O₃. Кислотность Au-катализаторов определяется природой носителя и изменяется в ряду: Al₂O₃ > TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂ >> Au/C. Показано, что при 275°C углеродный носитель неактивен в конверсии этанола в бутанол. На оксидных носителях целевая реакция протекает по механизму “бимолекулярной конденсации” и с относительно низкой скоростью. На Au/Al₂O₃, Au/SiO₂, Au/TiO₂ и Au/ZrO₂ реакция осуществляется по механизму “альдольной конденсации” и с более высокой скоростью. При конверсии этанола 14–18% селективность по бутанолу изменяется в ряду: Au/C(0) << Au/SiO₂ (0.4%) < Au/ZrO₂ (1.5%) < Au/TiO₂ (2 %) << Au/Al₂O₃ (78%). Высокая эффективность Au/Al₂O₃ обусловлена сочетанием высокой плотности центров Alⁿ⁺–O²⁻, расположенных на поверхности носителя, и координационно-ненасыщенных атомов Au⁰(КН), находящихся на поверхности частиц золота размером 2–4 нм.

Ключевые слова: носитель, Au, наночастицы, этанол, бутанол

DOI: 10.31857/S0028242121040067

Разработка каталитической конверсии биоэтанола для получения синтетических углеводов является актуальной задачей, решение которой позволит снизить зависимость химической промышленности от использования нефти и перейти к более энергоэффективным технологиям [1, 2]. Одним из перспективных процессов конверсии этанола в ценные продукты является реакция, приводящая к образованию бутанола, который широко используются в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерии [3, 4].

В настоящее время приняты два механизма превращения этанола в бутанол (рис. 1). Механизм (I) реализуется при 350–450°C в присутствии

кислотно-основных катализаторов, таких как Rb/NaX, K/Al₂O₃, MgO–Al₂O₃, CaO/Al₂O₃, MgO [3–5, 6]. Включает в себя разрыв связи C–OH первой молекулы этанола на кислотных центрах Mⁿ⁺ и разрыв связи β–C–H второй молекулы этанола на основных центрах O²⁻, с последующей рекомбинацией фрагментов C₂H₅ и C₂H₄OH в бутанол, а OH и H в H₂O. Необходимость использования высоких температур для разрыва связей этанола приводит к высокой скорости побочных процессов. В результате кислотно-основные катализаторы проявляют невысокую эффективность: при конверсии этанола 20–30% селективность по бутанолу составляет 18–37% [7, 8]. Так же есть сообщения о низкой

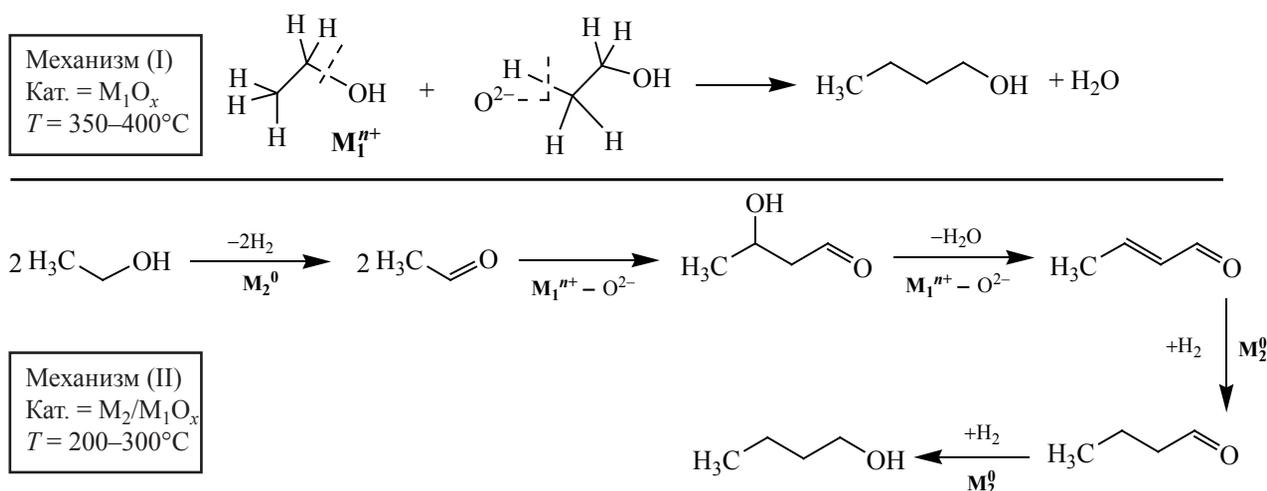


Рис. 1. Механизмы конверсии этанола в присутствии кислотно-основных оксидов M_1O_x ($M_1 = \text{Al, Mg, Ca, Al-Si}$) и нанесенных катализаторов M_2/M_1O_x ($M_1 = \text{Al, Mg, Ca, Al-Si}$; $M_2 = \text{Pd, Ni, Pt, Rh}$). По данным [3–7].

стабильности работы оксидных систем, причина которой заключается в модификации кислотно-основных центров катализаторов побочными продуктами и водой [3, 5, 7–9].

Механизм (II) реализуется при $200-300^\circ\text{C}$ на бифункциональных системах $M^0/\text{носитель}$ ($M = \text{Pd, Pt, Ni}$, и др.; носитель = $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, и др.). Механизм (II) представляет собой последовательность стадий: дегидрирование этанола в этаналь на центрах M^0 ; конденсация этанала в 2-бут-2-еналь на кислотно-основных центрах носителя; гидрирования 2-бут-2-енала в бутанол на металлических центрах [3, 4, 10]. Наиболее активными катализаторами конверсии этанола по механизму (II) являются композиты $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11, 12]. При 270°C , конверсия этанола на $0.1\%\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 24%; селективность по бутанолу равна 70% [13]. При 250°C , конверсия этанола на $20\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 25%; селективность по бутанолу равна 70% [11]. Несмотря на высокую начальную эффективность, и Pd- и Ni-катализаторы обладают низкой стабильностью работы, которая выражается в снижении скорости образования бутанола на 80–95% спустя 12–20 ч эксплуатации [11, 13]. Причиной дезактивации $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ является побочный процесс декарбонилирования ацетальдегида с последующей хемосорбцией продукта (CO) на активных центрах Pd. Ni-катализатор провоцирует разрыв связей $-\text{C}-\text{C}-$ интермедиатов и отравляется за счет коксования.

Анализ приведенных выше данных позволяет сделать вывод о том, что конверсия этанола в бутанол по механизму (II) протекает в более мягких условиях и с более высокой начальной селективностью. В то же время, для эффективного синтеза бутанола из этанола требуется разработка новых нанесенных катализаторов, устойчиво работающих в присутствии CO и RH, образующихся в ходе побочных процессов. В этом отношении могут оказаться перспективными Au-содержащие системы. Известно, что в отличие от традиционных катализаторов-металлов, таких как палладий и никель, золото в меньшей степени хемосорбирует CO и RH [14], но при этом наночастицы золота проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования RH [15, 16], которые являются ключевыми стадиями механизма (II) (см. рис. 1).

В настоящее время изучено влияние размера частиц Au [11, 17, 18], фазового состава частиц [19, 20], температуры реакции [20] и агрегатного состояния этанола [19–21] на скорость образования бутанола из этанола. Показано, что иммобилизованные на оксиде алюминия частицы золота формируют активные центры $\text{Au}^0-\text{Al}_2\text{O}_3$, которые в оптимальных условиях (275°C , сверхкритическое состояние этанола) позволяют проводить конверсию этанола с 70%-ной селективностью по целевому продукту; при этом катализатор не проявляет признаков дезактивации в течение 100 ч непрерывной работы [20]. Таким образом, есть основания

полагать, что системы Au/оксид являются перспективными для разработки новых технологий конверсии этанола в бутанол.

Известно, что носитель играет значительную роль в формировании активных центров золотых катализаторов дегидрирования, гидрирования и окисления [14, 15]. При этом, влияние носителя на активность Au-катализаторов конверсии этанола в бутанол изучено слабо. В ходе литературного поиска была найдена всего одна работа 2018 г., связанная с анализом активности Au/TiO₂ и Au/ZnO [17]. В [17] показано, что использование глобул TiO₂ размером 20 нм позволяет получать высокодисперсные частицы Au в системе Au/TiO₂. В результате Au/TiO₂ проявляет высокую начальную активность, но быстро дезактивируется вследствие отложений кокса на кислых центрах TiO₂. Напротив, глобулы ZnO размером 8–40 нм позволяют получать менее дисперсные частицы Au, но при этом активные центры ZnO в меньшей степени дезактивируются в ходе реакции. В итоге Au/ZnO проявляет умеренную, но стабильную активность. Стоит также отметить, что для синтеза систем Au/носитель авторы [17] использовали не гранулы носителей, а нанопыль, что затрудняет оценку эффективности Au-катализаторов при использовании в промышленных реакторах, спроектированных, как правило, в расчете на гранулированные или прессованные катализаторы.

Цель настоящей работы – установление закономерностей формирования активных центров конверсии этанола в системах Au/носитель (Au = 0.5 мас. %; носитель = Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, C) с последующей оценкой начальной активности композитов в конверсии этанола в бутанол при 275°C. Стоит подчеркнуть, что для синтеза катализаторов были использованы гранулы промышленных носителей и золото наносилось с использованием пропитки. Такой подход при выборе носителя и метода синтеза позволяет получать информацию, представляющую интерес как для фундаментального катализа, так и для химиков-технологов. Для более точной оценки активности золотосодержащих катализаторов были также изучены закономерности превращения этанола на гранулах чистых носителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители и катализаторы

В работе были использованы сертифицированные носители: Al₂O₃ (“АОК-63-11 (В)”, Ангарский завод катализаторов и органического синтеза, 1.0 мм гранулы; фазовый состав – γ -Al₂O₃ [13]); TiO₂ (“Aerolyst®7710”, Evonik, 1 мм экструды, структура TiO₂ – анатаз); ZrO₂ (“Aerolyst®6100”, Evonik, 2 мм экструды, структура ZrO₂ – моноклинная); углеродный носитель С (“Сибунит”, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1 мм гранулы, рентгеноаморфная модификация [22]); SiO₂ (№ 288616, Aldrich, 0.4 мм гранулы, рентгеноаморфная модификация).

Образцы Au/носитель (Au = 0.5 мас. %) готовили пропиткой по влагоемкости. В качестве прекурсора использовали водный раствор H₂AuCl₄ (Sigma-Aldrich). В типовом синтезе 5 г носителя прокачивали при 350°C в течение 3 ч и определяли сорбционную емкость носителя по воде. Прокаленный при 350°C носитель пропитывали раствором H₂AuCl₄ с известной концентрацией золота, сушили при 25°C и прокачивали при 350°C в течение 3 ч. Фактическое содержание металла в образцах определяли с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Thermo iCE 3000 [23]. Фактическое содержание Au в катализаторах составило 0.5 ± 0.03 мас. %.

Низкотемпературная адсорбция N₂

Измерения проводили на приборе NOVA 2000 (Quantachrome Instruments, США). Перед исследованием образцы дегазировали при 300°C в течение 2 ч, помещали в прибор и записывали изотермы адсорбции и десорбции азота.

Расчет удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) проводили из изотерм адсорбции в интервале $P/P_0 = 0.05–0.3$ с помощью уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Относительная погрешность определения $S_{\text{ВЕТ}}$ составляла 7–10%. Суммарный объем пор (V_s) определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_s = 0.99$. Объем микропор (V_m) определяли t-методом. Относительная погрешность определения величин V_m и V_s составляла 5–10%. Для построения дифференциальных кривых распределения диаметра пор по объему (ДКР) использовали изотерму десорбции азота и уравнение Баррета–Джойнера–Халенды.

При расчетах использовали программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора. Основной диаметр пор (D) определяли из ДКР. Относительная погрешность определения D составляла 10–14%.

Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии поверхности образцов получали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6000 с ускоряющим напряжением электронов 5–15 кэВ и максимальной кратностью увеличения $\times 10^3$ раз. Перед анализом гранулы образцов прокачивали при 350°C в течение 3 ч, остужали до комнатной температуры и фиксировали на обзорном столе с помощью проводящего скотча. Съемку проводили в режиме детектирования вторичных электронов.

Исследование просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводили на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с ускоряющим напряжением электронов 200 кэВ и максимальной кратностью увеличения $\times 10^6$ раз. Стандартная подготовка образца для анализа ПЭМ приведена в [20]. Идентификацию золотых частиц проводили с помощью локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED – 2300, входящего в комплектацию электронного микроскопа. Диаметр частиц Au определяли как максимальный линейный размер частицы. Погрешность определения размера частиц составляла $\pm 3\%$. Средний размер (D_{AV}) и долю активных частиц Au размером 2–4 нм [Au*] определяли из гистограмм распределения частиц по размерам, для чего проводили статистическую обработку выборки по 300 частицам [20].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) золота регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlK_{α} излучения (1486.6 эВ). Перед исследованием гранулы образцов прокачивали при 350°C в течение 3 ч, остужали до комнатной температуры и фиксировали в приборе с помощью проводящего скотча. Съемку производили с использованием электронной пушки для компенсации заряда на гранулах. 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 $4f_{7/2} = (83.96 \pm 0.03)$ эВ] и внутренний стандарт (пик адсорбированного углерода C $1s = 285.0 \pm 0.05$ эВ) [24]. Погрешность определения экспериментальных величин энергии связывания Au $4f$ в образцах Au/носитель составила ± 0.05 эВ.

Температурно-программированная десорбция NH₃

Кислотность образцов измеряли с помощью температурно-программированной десорбции NH₃ (ТПД–NH₃) на анализаторе хемосорбции УСТА-101 [13]. Для этого 0.2 г образца помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе He (скорость подачи – 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Реактор охлаждали до 25°C и насыщали образец парами аммиака в течение 30 мин. Адсорбированный физически аммиак удаляли прокачиванием в токе He при 100°C в течение 1 ч. Затем проводили линейный нагрев образца со скоростью 8°C/мин до 750°C в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности. Расчет кислотности образца [AS] проводили отнесением количества выделившегося аммиака к массе навески образца. Погрешность определения [AS] составила $\pm 7\%$.

Каталитическая конверсия этанола

Каталитические тесты проводили на установке автоклавного типа Parq 5000 Series при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [13, 21]. В стандартном опыте в реактор помещали 30 мл этанола и 5 г катализатора. Реактор продували Ar, нагревали до 275°C и проводили перемешивание смеси при 1200 об/мин. Спустя 5 ч отключали перемешивание и нагрев, вскрывали реактор и проводили отбор проб газовой смеси и жидкой фракции продуктов.

Продукты анализировали методом газовой хроматографии: газообразные углеводороды C₁–C₄ – на хроматографе Кристалл-4000М (“Мета-хром”, Россия, ПИД, колонка HP-PLOT); CO, CO₂ и H₂ – на хроматографе Кристалл-4000 (“Мета-хром”, Россия), детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли на приборах MSD 6973 (“Agilent Technologies”, США, ПИД, колонка HP-

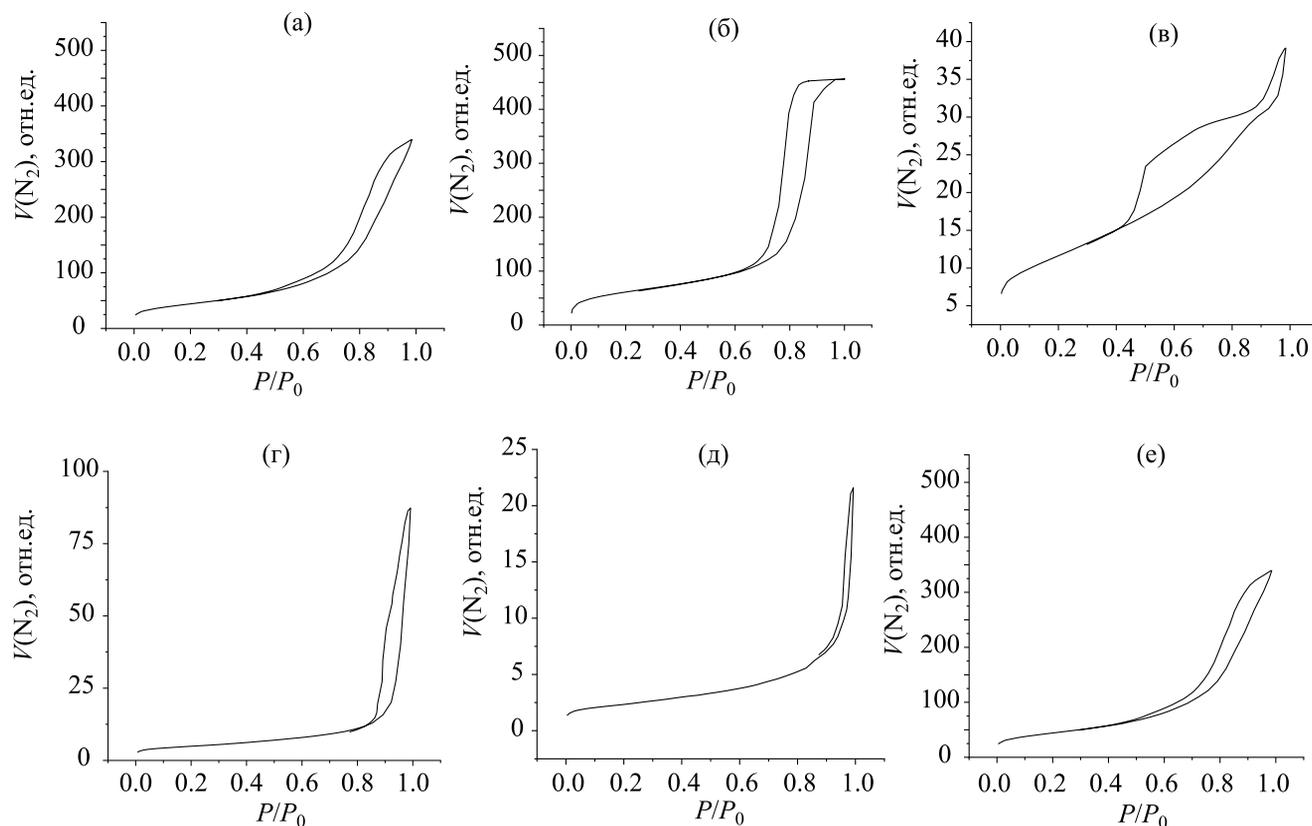


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции N_2 на: (а) Al_2O_3 ; (б) SiO_2 ; (в) С; (г) ZrO_2 ; (д) TiO_2 ; (е) Au/Al_2O_3 .

5MS) и Automass-150 (“Delsi Nermag”, Франция, ПИД, колонка CPSil-5) с $EI = 70$ эВ. Количественное содержание жидких органических веществ определяли на приборе Varian 3600 (“Varian”, США, ПИД, колонка Хроматэк SE-30, внутренний стандарт – *n*-октан).

Конверсию этанола (α) определяли по формуле: $\alpha = (C_2H_5OH)_{кон} \cdot (C_2H_5OH)_{исх}^{-1} \times 100\%$, где $(C_2H_5OH)_{кон}$ – количество этанола в продуктах реакции, моль; $(C_2H_5OH)_{исх}$ – количество исходного этанола, моль. Селективность образования i -го компонента (S_i) определяли по формуле: $S_i = 0.5 \cdot n_i \cdot [(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон}]^{-1}$, где I – число атомов С в молекуле i -го компонента, шт.; n_i – количество i -го компонента, моль; $[(C_2H_5OH)_{исх} - (C_2H_5OH)_{кон}]$ – количество вступившего в реакцию спирта, моль. Активность катализаторов рассчитывали по формуле: $A = \nu(C_4H_9OH) \times \tau^{-1} \cdot m^{-1}$, где $\nu(C_4H_9OH)$ – количество бутанола образованного в ходе реакции, моль; τ – время реакции, ч; m – масса навески катализатора, грамм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстуальные характеристики носителей

Из паспорта спецификации носителей следует, что TiO_2 имеет кристаллическую структуру анатаза; ZrO_2 представлен стабильной моноклинной модификацией; SiO_2 является рентгеноаморфным материалом. Фазовый состав Al_2O_3 и С в паспортных данных не указан, но рентгенофазовый анализ этих носителей был проведен ранее в работах [13, 22]. Из данных [13, 22] следует, что С является рентгеноаморфным материалом, а Al_2O_3 представлен гамма модификацией (карточка JCPDS № 29-0063).

Изотермы адсорбции и десорбции N_2 на исходных носителях приведены на рис. 2а–д). Согласно IUPAC [25] полученные изотермы относятся к изотермам IV типа.

Видно, что все изотермы содержат петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у исследуемых материалов пористой структуры. Полученные результаты согласуются с известными данными по текстуре оксидных и угле-

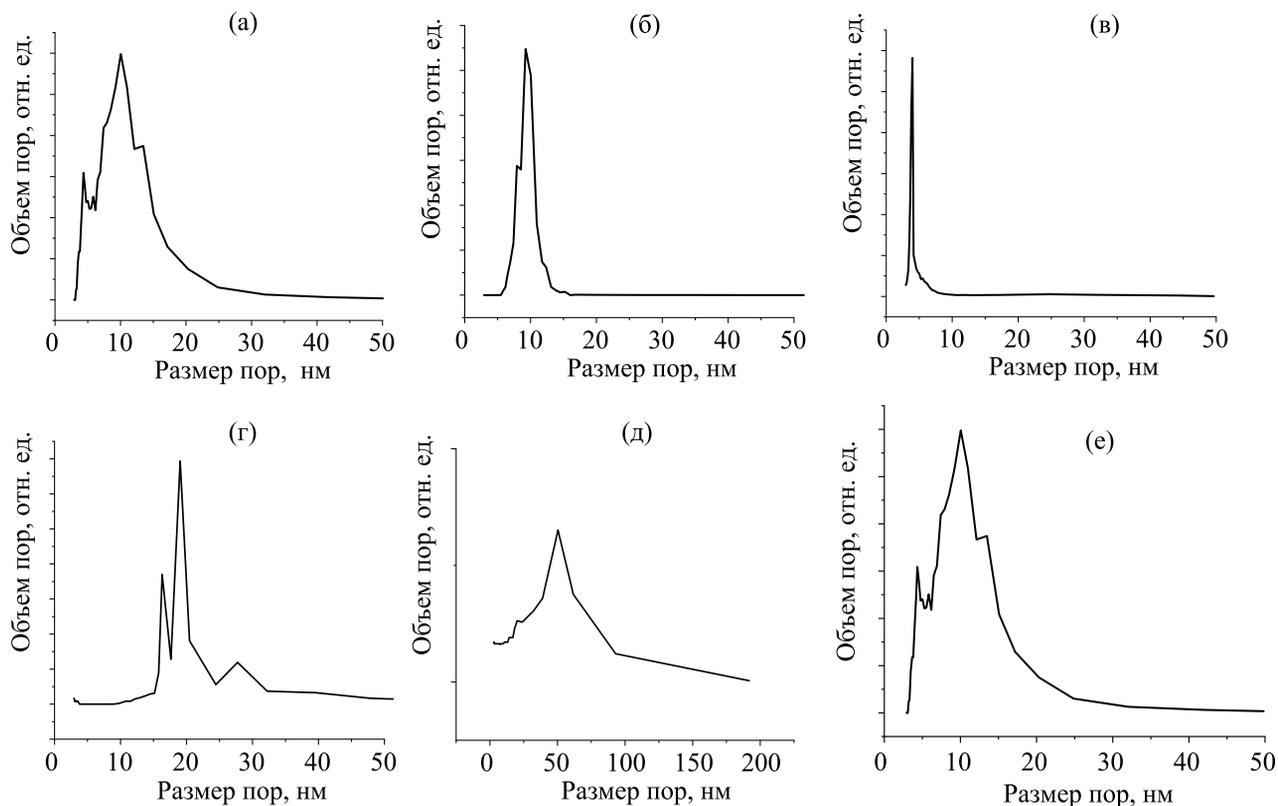


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам в образцах: (а) Al_2O_3 ; (б) SiO_2 ; (в) С; (г) ZrO_2 ; (д) TiO_2 ; (е) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

родных сорбентов [25]. По классификации Де Бура [26], форма петли гистерезиса для Al_2O_3 , SiO_2 и С близка к типу А, который характерен для материалов с цилиндрическими порами. Для TiO_2 и ZrO_2 форму петли гистерезиса можно отнести к типу В, который характерен для материалов с щелевидными порами.

Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам (ДКР) приведены на рис. 3а–д. Видно, что SiO_2 и С обладают узким и мономодальным ДКР. Диаметр большей части пор SiO_2 и С равен 9 и 4 нм, соответственно (табл. 1).

Al_2O_3 обладает узким и бимодальным ДКР, при этом большая часть пор имеет диаметр от 3 до 10 нм. ZrO_2 характеризуется широким и полимодальным ДКР с максимумами в области 16, 19 и 27 нм. TiO_2 характеризуется широким ДКР с максимумом в области 50 нм. Рассчитанные из экспериментальных данных величины общего объема пор (V_s) и объема микропор (V_m) носителей также приведены в табл. 1. Видно, что микропоры в образцах практически отсутствуют, следовательно, их вкладом в пористую структуру можно пренебречь. Анализ диаметра пор носителей позволяет сделать

Таблица 1. Структурные параметры носителей^а

Образец	D , нм	V_s , см ³ /г	V_m , см ³ /г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	[AS], мкмоль/г
Al_2O_3	3, 10	0.525	0.001	156	230
SiO_2	9	0.706	0.018	212	20
С	4	0.061	0	41	0
ZrO_2	16, 19, 27	0.135	0.001	18	65
TiO_2	50	0.033	0	8	178

^а D – основной размер пор, V_s – суммарный объем пор по азоту, V_m – объем микропор (t-метод), $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ, [AS] – относительная кислотность по NH_3

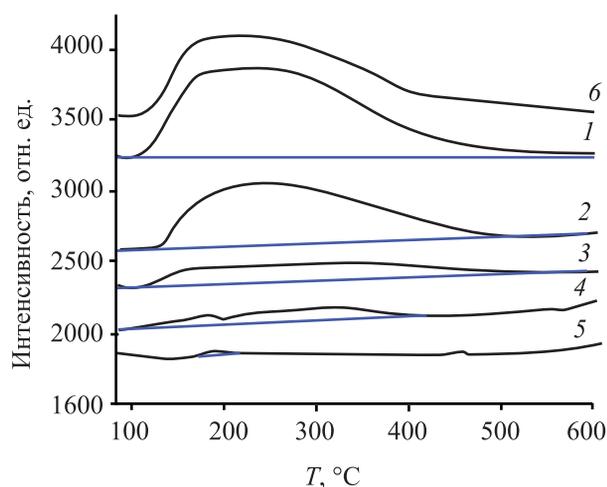


Рис. 4. Профили ТПД- NH_3 : (1) Al_2O_3 ; (2) TiO_2 ; (3) ZrO_2 ; (4) SiO_2 ; (5) C ; (6) – $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

вывод о том, что носители содержат в основном мезопоры размером от 2 до 50 нм. Размер основной фракции пор увеличивается слева-направо в ряду: C , $\text{SiO}_2 \approx \text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2 (см. табл. 1).

Из рассчитанных по изотермам адсорбции удельных поверхностей носителей $S_{\text{ВЕТ}}$ (табл. 1) видно, что величина $S_{\text{ВЕТ}}$ составляет 8–212 $\text{м}^2/\text{г}$ и увеличивается слева-направо в ряду: TiO_2 , ZrO_2 , C , Al_2O_3 , SiO_2 . Полученная зависимость согласуется с известными данными по текстуре оксидных и углеродных носителей [27, 28].

Профили ТПД- NH_3 для носителей приведены на рис. 4а–д. Видно, что C не проявляет активности в сорбции/десорбции аммиака, что обусловлено отсутствием на его поверхности кислотных центров. Профили оксидных носителей содержат широкий пик в области 100–450°C, который появляется за счет десорбции аммиака со слабых и средних кислотных центров Бренстеда и Льюиса,

входящих в поверхностные структуры $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$ [3–5, 12, 29]. Рассчитанные из профилей ТПД- NH_3 значения кислотности [AS] см. в табл. 1. Видно, что параметр [AS] составляет от 20 до 230 $\text{мкмоль}/\text{г}$ и увеличивается слева-направо в ряду: SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 . Полученная зависимость согласуется с известными данными по кислотности оксидных носителей различной природы [30, 31].

Структура образцов $\text{Au}/\text{носитель}$

Пропитка носителей водным раствором прекурсора золота с последующим прокаливанием приводит к формированию образцов $\text{Au}/\text{носитель}$. В виду низкой концентрации модификатора ($\text{Au} = 0.5$ мас. %) пористая структура и кислотность носителя в составе образцов $\text{Au}/\text{носитель}$ не претерпевают существенных изменений (табл. 1–2, рис. 2–4). Ряды изменения величин $S_{\text{ВЕТ}}$ и [AS] образцов $\text{Au}/\text{носитель}$ соответствуют таковым для носителей.

Изображение внешней поверхности гранул образцов $\text{Au}/\text{носитель}$ приведено на микрофотографиях СЭМ (рис. 5а–д). Видно, что поверхность $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не содержит визуально различимых фаз золота. Отсутствие крупных частиц золота в $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить высокой удельной поверхностью Al_2O_3 в сочетании с относительно малым размером пор (табл. 1). Эти особенности текстуры препятствуют агрегации частиц на стадии их формирования. Возможно и другое объяснение. Препятствовать агрегации частиц металлов, может частичное растворение оксида алюминия в ходе пропитки солянокислым раствором прекурсора ($\text{HAuCl}_4^*\text{aq}$) с образованием аморфного Al_2O_3 в порах после прокаливании предшественника катализатора. Предполагается, что в этом случае аморфный оксид алюминия сильно взаимодействует с

Таблица 2. Структурные параметры $\text{Au}/\text{носитель}$ ^а

Образец	[Au], мас. %	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	[AS], $\text{мкмоль}/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм	[Au*], %	$\text{Au } 4f_{7/2}$, эВ
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	154	238	5	25	84.0
Au/SiO_2	0.5	215	18	10	3	83.9
Au/C	0.5	37	0	30	1	83.9
Au/ZrO_2	0.5	16	64	100	0.6	83.9
Au/TiO_2	0.5	8	183	120	0.5	83.9

^а [Au] – содержание золота, $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ, [AS] – относительная кислотность по NH_3 ; $D_{\text{ср}}$ – средний размер частиц Au; [Au*] – относительное содержание активных частиц размером 2–4 нм; $\text{Au } 4f_{7/2}$ – энергия связывания электронов Au $4f_{7/2}$.

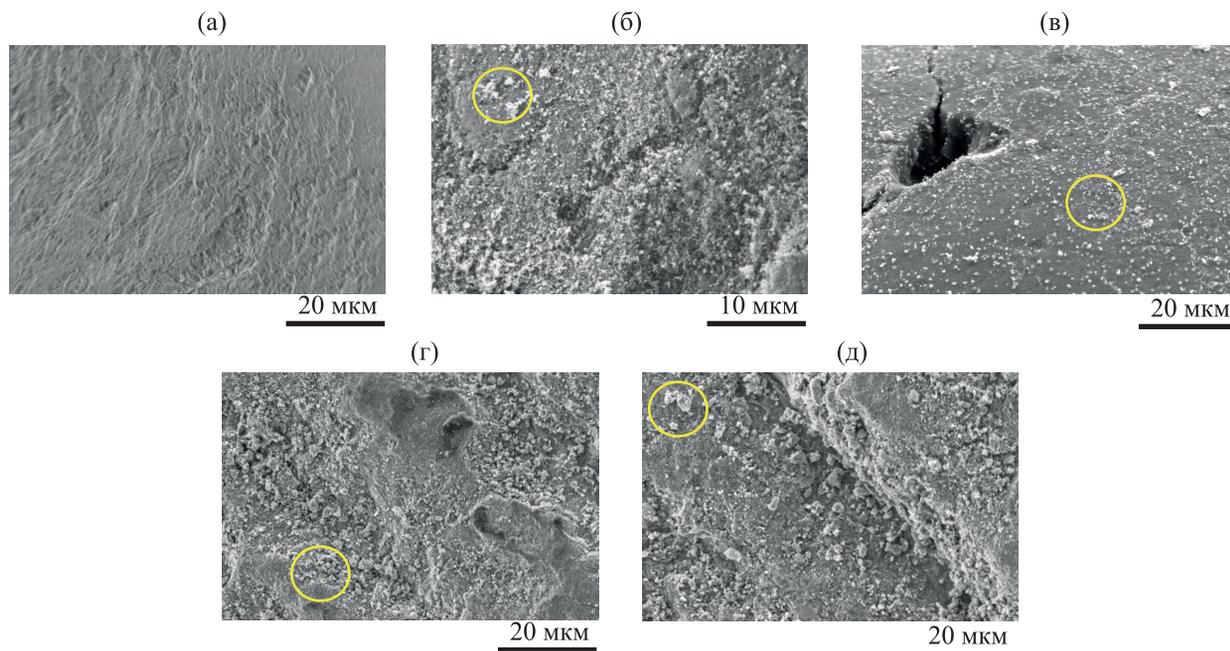


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ образцов Au/носитель: (а) Au/Al₂O₃; (б) Au/SiO₂; (в) Au/C; (г) Au/ZrO₂; (д) Au/TiO₂. Скопления ультрадисперсных частиц золота отмечены кругами.

нанесенными частицами металлов и препятствует их спеканию [32].

Внешняя поверхность гранул образцов Au/ZrO₂, Au/TiO₂ и Au/C содержит ультрадисперсные частицы Au. Наличие крупных частиц Au в составе катализаторов на основе ZrO₂ и TiO₂ можно объяснить относительно низкой удельной поверхностью носителей (табл. 1), которая, в сочетании с большим размером пор, приводит к быстрому спеканию малых кластеров золота, образующихся на стадии прокаливания предшественника Au/носитель. Наличие крупных частиц в образце Au/C явление известное. В работе [14] сообщалось, что в отличие от оксидных носителей, углеродные сорбенты не содержат катионов переходных металлов, которые могли бы взаимодействовать с нанесенной фазой прекурсора, и таким образом препятствовать спеканию малых кластеров Au на стадии прокаливания предшественника катализатора. Интересно отметить, что Au/SiO₂, полученный пропиткой силикагеля с относительно высокой поверхностью, содержит крупные частицы золота, в то время как пропитка его ближайшего аналога (Al₂O₃) не приводит к формированию крупных частиц золота (рис. 5а, б). Этот результат согласуется с данными

работы [14] и объясняется слабым взаимодействием частиц золота с поверхностью SiO₂.

В отличие от метода СЭМ, по методу ПЭМ исследования осуществляются при большей кратности увеличения, что позволяет проводить анализ размера нанесенных частиц как в нано-, так и ультрадисперсном диапазоне. Типичные микрофотографии ПЭМ образцов Au/носитель приведены на рис. 6а–д. Видно, что поверхность образцов содержит темные частицы Au, контрастирующие с серым фоном носителя. Гистограммы распределения частиц Au по размерам приведены на рис. 7а–д. Рассчитанный из серии микрофотографий ПЭМ средний размер частиц Au приведен в табл. 2. Видно, что средний размер изменяется в ряду: Au/TiO₂ (120 нм) > Au/ZrO₂ (100 нм) > Au/C (30 нм) > Au/SiO₂ (10 нм) Au/Al₂O₃ (5 нм). В целом данные ПЭМ настоящего исследования хорошо согласуются с обсужденными ранее данными СЭМ.

Известно, что высокая активность Au-содержащих композитов во многом определяется наличием в составе образцов атомов золота с низким координационным числом – Au⁰(КН) [14, 33]. Наиболее активные атомы Au⁰(КН) расположены на углах и ребрах частиц золота и доля таких атомов на

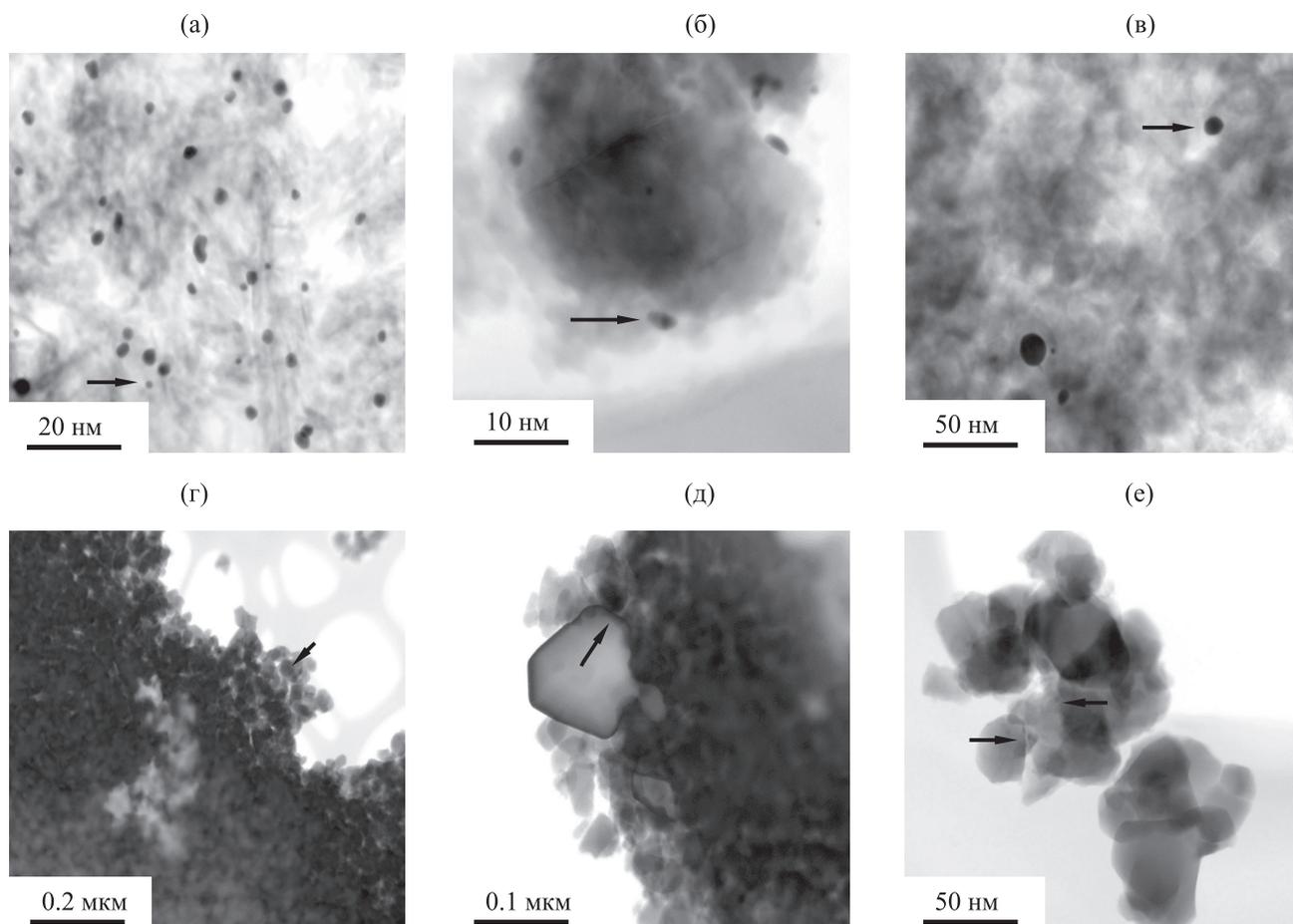


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ образцов Au/носитель: (а) Au/Al₂O₃; (б) Au/SiO₂; (в) Au/C; (г) Au/ZrO₂; (д) и (е) Au/TiO₂. Индивидуальные частицы Au отмечены стрелками.

поверхности частиц зависит от размера. Так, при 15 нм относительное содержание Au⁰(КН) в частицах золота составляет 4%, а при размерах 2–4 нм содержание Au⁰(КН) возрастает до 40–60% [33]. Из приведенных выше данных следует, что основной вклад в активность нанесенных фаз Au должна вносить фракция частиц Au размером 2–4 нм. Стоит отметить, что частицы размером 2–4 нм содержат не только высокую плотность атомов с низким координационным числом. Их электронная структура занимает промежуточное положение между структурой массивного металла и дискретными уровнями отдельных атомов. Такая специфика электронного строения приводится в качестве объяснений высокой активности 2–4 нм частиц в различных размерно-чувствительных реакциях [14].

Содержание фракции частиц размером 2–4 нм [Au*] было рассчитано из гистограмм распределе-

ния частиц по размерам (рис. 7). Значения [Au*] для систем Au/носитель приведены в табл. 2. Видно, что параметр [Au*] изменяется антибатно среднему размеру частиц в ряду: Au/TiO₂ (0.5%) < Au/ZrO₂ (0.6%) < Au/C (1%) < Au/SiO₂ (3%) < Au/Al₂O₃ (25%).

Химическое состояние нанесенных частиц золота было изучено методом РФЭС. Спектры Au 4f золото-содержащих образцов приведены на рис. 8. Спектры содержат дублет пиков Au 4f_{7/2} и Au 4f_{5/2} с энергиями связывания электронов равными 83.9±0.1 и 88.7±0.1 эВ (табл. 2). Полученные значения энергий связывания фотоэлектронов Au 4f являются типичными для металлического золота [14, 17–20]. Таким образом, в отличие от размера фаз Au, основное химическое состояние Au в катализаторах не зависит от типа используемого носителя и определяется свойствами прекурсора

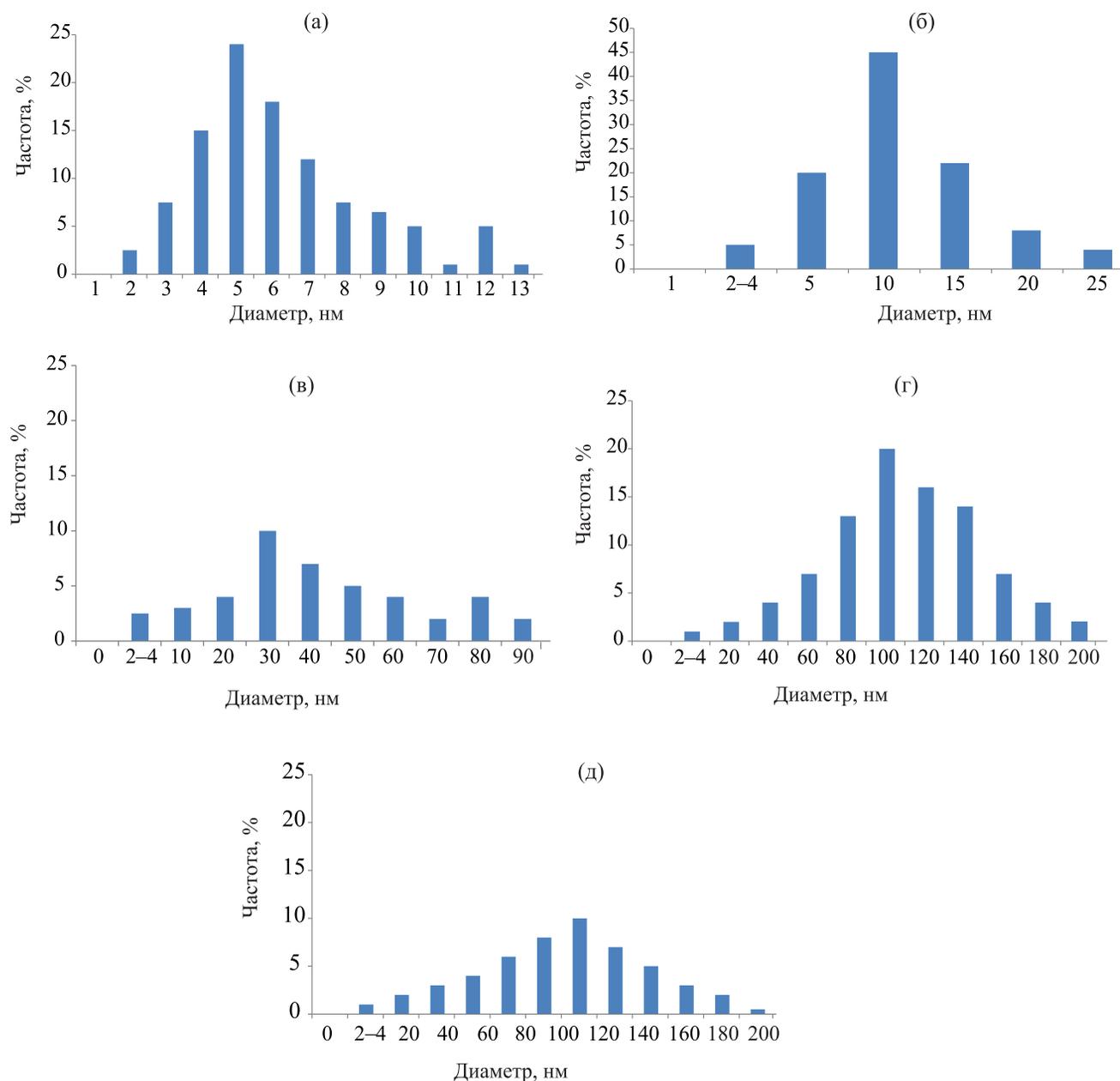


Рис. 7. Гистограммы распределения частиц золота по размерам в образцах Au/носитель: (а) Au/Al₂O₃; (б) Au/SiO₂; (в) Au/C; (г) Au/ZrO₂; (д) Au/TiO₂.

(HAuCl₄), который при прокаливании предшественника катализатора до 350°C полностью разлагается по формуле: $2\text{HAuCl}_4 \rightarrow 2\text{Au}^0 + 2\text{HCl} \uparrow + 3\text{Cl}_2 \uparrow$.

Эффективность носителей в конверсии этанола в бутанол

Известно, что оксиды могут проявлять активность в конверсии этанола [3–10], поэтому перед тестированием Au/Al₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂ и

Au/SiO₂ было необходимо изучить специфику превращения этанола в присутствии чистых носителей. В работах [13, 21] было установлено, что оптимальная температура для конверсии этанола в бутанол в присутствии различных оксидных и нанесенных катализаторов равна 275°C, поэтому анализ активности носителей проводили при той же температуре.

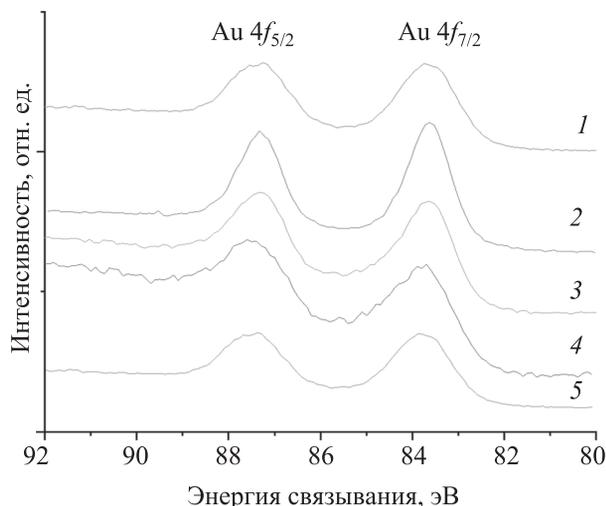


Рис. 8. РФЭ-спектры Au 4f в образцах Au/носитель: (1) Au/Al₂O₃; (2) Au/SiO₂; (3) Au/C; (4) Au/ZrO₂; (5) Au/TiO₂.

В стандартном тесте (275°C, 5 ч) конверсия этанола на оксидах Al, Ti, Zr и Si составляет 0.1–5.3%, а селективность по бутанолу равна 0.04–0.5% (табл. 3). Основным продуктом реакции является этоксиэтан. Это вещество образуется в ходе дегидратации спирта на кислых центрах оксидов [34]. Селективность по этоксиэтану составляет 94–98%. Помимо этоксиэтана и бутанола в смеси присутствуют следовые количества бутанола, этоксибутана и этилена, а так же углеводородов C₄₊ различного строения. Интермедиатов конверсии этанола в бутанол по механизму (II) таких, как этаналь, бу-

Таблица 3. Каталитическая эффективность образцов в стандартном тесте (275°C, 5 ч)^a

Образец	α_{EtOH} , %	S_{BuOH} , %	$A_{\text{BuOH}} \times 10^4$, моль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹
Al ₂ O ₃	5.3	0.5	0.046
TiO ₂	2	0.2	0.007
ZrO ₂	0.6	0.1	0.001
SiO ₂	0.1	0.04	< 0.001
C	0	0	0
Au/Al ₂ O ₃	18	78	24.36
Au/TiO ₂	16	2	0.56
Au/ZrO ₂	14	1.5	0.36
Au/SiO ₂	16	0.4	0.11
Au/C	0.7 ^b	0	0

^a α_{EtOH} – конверсия этанола, S_{BuOH} – селективность по бутанолу,

A_{BuOH} – активность образца в синтезе бутанола.

^b Основной продукт – этаналь.

таналь и 2-бутен-1-ол не обнаружено. Полученный результат согласуется с данными работ Gabriëls и др [3], Yang и др [6], Ndou и др [7]. Авторы работ сообщали, что для высокой активности оксидных катализаторов необходимы температуры 420–450°C. При этом катализ конверсии этанола в бутанол на оксидах протекает по механизму (I).

Активность носителей в целевом процессе (A) также приведена в табл. 3. Видно, что значение A составляет $(0.001–0.046) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹ и изменяется в ряду: Al₂O₃ >> TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂. Углеродный носитель в превращениях этанола неактивен. Наблюдаемый ряд активностей хорошо согласуется с тем, что вероятный механизм конверсии этанола на чистых носителях – это механизм (I). Поясним. При прочих равных условиях (температура, количество этанола, масса навески катализатора), скорость образования бутанола по механизму (I) должна быть пропорциональна числу центров Mⁿ⁺–O²⁻ (рис. 1). Так как концентрация центров Mⁿ⁺ пропорциональна параметру кислотности [AS], то при реализации механизма (I) должна наблюдаться прямая зависимость активности носителя от параметра [AS]. Такая зависимость наблюдается: чем больше [AS], тем выше скорость образования бутанола (табл. 1 и 3); а если параметр [AS] равен 0 (углеродный носитель), то бутанол не образуется.

Особенности катализа конверсии этанола в бутанол на носителях можно обобщить следующим образом: (1) вероятный механизм конверсии этанола в бутанол – это механизм (I); (2) углеродный носитель неактивен в конверсии этанола; (3) активность образования бутанола на оксидах равна $(0.001–0.046) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹ и изменяется в ряду Al₂O₃ >> TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂.

Эффективность образцов Au/носитель в конверсии этанола в бутанол

В стандартном тесте (275°C, 5 ч) конверсия этанола на образцах Au/Al₂O₃, Au/TiO₂, Au/ZrO₂ и Au/SiO₂ составляет 16–18%; селективность по бутанолу зависит от природы оксида-носителя и варьируется от 0.4 до 78% (табл. 3). Активность образцов Au/оксид в целевом процессе составляет $(0.11–24.3) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹ (табл. 3). Сравнение активностей чистых и модифицированных золотом носителей позволяет сделать вывод о том, что добавки высокодисперсных фаз золота приводят

к резкому росту скорости целевого процесса. Полученный результат согласуется с данными [18]. Quesada и др [18] сообщили, что TiO_2 (P-25) проявляет низкую активность в конверсии этанола в бутанол, а Au/TiO_2 (P-25) проявляет более высокую активность.

Ранее в настоящей работе была отмечена корреляция между активностью оксидного носителя в конверсии этанола по механизму (I) и его кислотностью. Поэтому рост скорости образования бутанола после модификации носителя золотом можно было бы связать с ростом кислотности систем Au/оксид. Однако это не так. Из табл. 1 и 2 видно, что модификация носителя золотом не приводит к увеличению параметра [AS], а значит, скорость образования бутанола по механизму (I) должна быть одинаковой как для носителя, так и для Au-катализатора, сформированного на его основе. В чем же тогда причина роста активности систем Au/оксид по сравнению с оксидными носителями?

В работах [11–13] сообщалось, что на образцах $\text{M}^0/\text{M}_1\text{O}_x$ становится возможной конверсия этанола по механизму (II), отличительной особенностью которого является высокая скорость образования бутанола при 200–300°C. Так при 270°C, конверсия этанола на 0.1%Pd/Al₂O₃ составляет 24%; селективность по бутанолу равна 70% [13]. При 250°C, конверсия этанола на 20%Ni/Al₂O₃ составляет 25%; селективность по бутанолу равна 70% [11]. Следовательно, наблюдаемый рост активности образования бутанола после модификации носителя золотом можно было бы связать с изменением механизма реакции. Для проверки этой гипотезы был проведен хромато-масс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ. Состав жидких органических продуктов, полученных в ходе стандартного теста на Au/Al₂O₃, приведен в табл. 4. Видно, что в продуктах присутствуют интермедиаты механизма (II) такие как этаналь, бутаналь и 2-бутен-1-ол. Таким образом, есть основания полагать, что механизм реакции при катализе на системах Au/оксид – это механизм (II) и именно смена механизма приводит к росту скорости конверсии этанола в бутанол.

Активность образцов Au/носитель в целевом процессе изменяется в ряду: Au/Al₂O₃ >> Au/TiO₂ > Au/ZrO₂ > Au/SiO₂ >> Au/C (табл. 3). Полученные результаты можно объяснить особенностями структуры катализаторов и механизмом (II).

Таблица 4. Состав органической смеси в стандартном тесте (275°C, 5 ч, Au/Al₂O₃)

Вещество	%
Этаналь	0.02
Бутаналь	0.10
2-Бутен-1-ол	0.02
Этанол	81.49
Бутанол	11.58
Этоксигетан	1.33
Этен	0.10
Бутан	0.46
1-Бутен	0.40
Бутан-2-он	0.16
Этилацетат	0.22
Гексан-1-ол	1.50
Гексан	0.30
Этоксигетан	0.12
2-Этилбутан-1-ол	0.45
Этоксигексан	0.50
2-Этилгексан-1-ол	0.07
Прочие углеводороды	1.18

Из рис. 1 видно, что механизм (II) состоит из цепочки реакций: дегидрирование; конденсация; дегидратация и гидрирование. Для катализа стадий конденсации этанола и дегидратации альдоля необходимы кислотно-основные центры $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ [3, 4]. В системе Au/C такие центры отсутствуют, поэтому на качественном уровне можно сделать предположение, что целевой процесс на образце Au/C идти не должен. Действительно, Au/C ускоряет только первую стадию дегидрирования этанола в этаналь (табл. 3). В отличие от Au/C, системы Au/оксид обладают центрами $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ и, следовательно, могут принимать участие как в катализе конденсации этанола, так и дегидратации альдоля. Следовательно, на этих стадиях нет препятствий для конверсии этанола в бутанол. Поэтому наблюдаемая активность Au/оксид больше нуля (табл. 3).

Если рассматривать скорости конденсации этанола и дегидратации альдоля, то они определяются концентрацией центров $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$. Так как концентрация центров M^{n+} пропорциональна [AS], то должна наблюдаться корреляция активность образца Au/оксид – величина [AS]. И действительно такая корреляция наблюдается. Для наиболее кислого образца (Au/Al₂O₃) активность образования бутанола высокая, для образцов со средней кислотностью (Au/TiO₂ и Au/ZrO₂) активность уже

меньше, а для наименее кислого образца (Au/SiO₂) активность самая маленькая (табл. 2 и 3).

Из рис. 1 видно, что помимо стадий конденсации и дегидратации в механизме (II) присутствуют стадии дегидрирования и гидрирования. Для высокой скорости дегидрирования и гидрирования необходимы активные центры металлов, например атомы на поверхности Pd, Ni, Pt [3, 4]. В случае золотых катализаторов центрами гидрирования-дегидрирования являются координационно-ненасыщенные атомы Au⁰(КН), расположенные на поверхности фаз золота [14]. Так, Fang и др. сообщали, что атомы Au⁰(КН) активны в дегидрировании фенолметанола при 100°C [16, 35], и этанола при 200°C [36]. Следовательно, есть основания полагать, что атомы Au⁰(КН) в образцах настоящей работы могут обеспечить высокую скорость дегидрирования этанола при температуре стандартного теста (275°C). Так же в работах [15, 33, 37] показано, что атомы Au⁰(КН) проявляют высокую активность в гидрировании α,β-ненасыщенных альдегидов, алкенов и алкинов при 100–300°C. Следовательно, есть основания полагать, что атомы Au⁰(КН), в свою очередь в образцах настоящей работы могут обеспечить высокую скорость гидрирования интермедиатов целевого процесса при температуре стандартного теста (275°C).

Скорости дегидрирования этанола и гидрирования интермедиатов целевого процесса определяются концентрацией центров Au⁰(КН) в катализаторе. Так как концентрация Au⁰(КН) определяется содержанием в катализаторе фракции частиц размером 2–4 нм [Au*], то должна наблюдаться корреляция активность образца – величина параметра [Au*]. Такая корреляция наблюдается (табл. 2 и 3). Для наиболее активного образца Au/Al₂O₃ параметр [Au*] равен 25% и активность Au/Al₂O₃ в образовании бутанола равна 24.36×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹. Для остальных образцов Au/оксид параметр [Au*] составляет 0.5–3% и поэтому их активность в образовании бутанола на порядок ниже (0.56×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование промышленных носителей (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO и С) позволяет получать Au-катализаторы с фазой дисперсного металличе-

ского золота. Средний размер частиц золота определяется текстурой носителя и изменяется в ряду: Au/TiO₂ (120 нм) > Au/ZrO₂ (100 нм) > Au/С (30 нм) > Au/SiO₂ (10 нм) > Au/Al₂O₃ (5 нм). Содержание в Au-катализаторах высокоактивных частиц золота размером 2–4 нм определяется типом используемого носителя и изменяется в ряду: Au/TiO₂ < Au/ZrO₂ < Au/С < Au/SiO₂ << Au/Al₂O₃. Кислотность Au-катализаторов определяется природой носителя и изменяется в ряду: Al₂O₃ > TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂ >> Au/С.

Углеродный носитель не проявляет активности в конверсии этанола, что объясняется отсутствием в образце необходимых для катализа активных центров. Оксидные носители содержат центры Mⁿ⁺–O²⁻, что делает возможным протекание целевой реакции по механизму “бимолекулярной конденсации”. При 275°C, активность оксидных носителей низкая: $(0.001–0.046) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹.

Модификация оксидных носителей золотом приводит к формированию новых центров Au⁰(КН)–Mⁿ⁺–O²⁻. В результате становится возможным протекание целевой реакции по механизму “альдольной конденсации” и с более высокой, чем на чистых носителях скоростью. При 275°C, активность систем Au/оксид составляет $(0.11–24.3) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹. Модификация углеродного носителя золотом не приводит к формированию центров Au⁰(КН)–Mⁿ⁺–O²⁻. В результате образец Au/С не проявляет активности в целевом процессе.

Среди Au-катализаторов, наибольшую эффективность в конверсии этанола в бутанол продемонстрировал образец Au/Al₂O₃ (активность образования бутанола 24.3×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹; селективность по бутанолу 78%). Высокая эффективность Au/Al₂O₃ обусловлена наличием высокой плотности необходимых для катализа бифункциональных центров Au⁰(КН)–Alⁿ⁺–O²⁻, сформированных на границе раздела фаз Au размером 2–4 нм и оксидного носителя. На основании проведенной работы, можно сделать вывод о том, что оптимальный носитель для формирования золотых катализаторов конверсии этанола в бутанол – оксид алюминия.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Николаев С.А. – концептуализация, проведение исследования методом ПЭМ, РФЭС, обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Чистяков А.В. – проведение каталитических тестов, анализ состава продуктов методом ГЖХ, ГХ-МС, обсуждение результатов.

Чистякова П.А. – проведение исследования ТПД-NH₃, обсуждение результатов.

Цодиков М.В. – обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Либерман Е.Ю. – обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Конькова Т.В. – проведение исследования методом низкотемпературной сорбции N₂.

Эжжеленко Д.И. – проведение исследования методом СЭМ, ЭДА, обсуждение результатов, подготовка иллюстративного материала статьи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Николаев Сергей Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Чистяков Андрей Валерьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Чистякова Полина Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3251-7181>

Цодиков Марк Вениаминович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Эжжеленко Дарья Игоревна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2218-8254>

Конькова Татьяна Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7151-6317>

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по развитию технологии превращения этанола в бутанол выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и частично при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 21-53-12006).

Структурные исследования и корреляции (структура–активность нанесенных образцов) выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90011.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра Коллективного Пользования МГУ

“Нанохимия и наноматериалы” К.И. Маслакову, С.В. Максимова и С.В. Дворяку за помощь в изучении образцов с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdulrazzaq H.T., Schwartz T.J.* Catalytic conversion of ethanol to commodity and specialty chemicals // *Ethanol, Science and Engineering*. 2019. P. 3–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811458-2.00001-8>
2. *Wu X., Fang G., Tong Y., Jiang D., Liang Z., Leng W., Liu L., Tu P., Wang H., Ni J., Liet X.* Catalytic upgrading of ethanol to *n*-butanol: Progress in catalyst development // *ChemSusChem*. 2018. V. 11. P. 71–85. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701590>
3. *Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Voort P.V.D., Verberckmoes A.* Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization // *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. P. 3876–3902. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>
4. *Kozłowski J.T., Davis R.J.* Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols // *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. № 7. P. 1588–1600. <https://doi.org/10.1021/cs400292f>
5. *Dai J., Zhang H.* Recent advances in selective C–C bond coupling for ethanol upgrading over balanced Lewis acid-base catalysts // *Science China Materials*. 2019. V. 62. P. 1642–1654. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9454-x>
6. *Yang C., Meng Z.Y.* Bimolecular condensation of ethanol to 1-butanol catalyzed by alkali cation zeolites // *J. of Catalysis*. 1993. V. 142. P. 37–44. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1187>
7. *Ndou A.S., Plint N., Coville N.J.* Dimerization of ethanol to butanol over solid-base catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 251. № 2. P. 337–345. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00363-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00363-6)
8. *Carvalho D.L., de Aveliz R.R., Rodrigues M.T., Borges L.E.P., Appel L.G.* Mg and Al mixed oxides and the synthesis of *n*-butanol from ethanol // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 415–416. P. 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.009>
9. *Cosimo J.I. Di, Díez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R.* Structure and Surface and Catalytic Properties

- of Mg–Al Basic Oxides // *J. of Catalysis*. 1998. V. 178. № 2. P. 499–510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
10. Sun Z., Vasconcelos A.C., Bottari G., Stuart M.C.A., Bonura G., Cannilla C., Frusteri F., Barta K. Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. V. 5. № 2. P. 1738–1746. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02494>
 11. Riittonen T., Toukoniitty E., Madnani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P. One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide — the effect of the active metal on the selectivity // *Catalysts*. 2012. V. 2. P. 68–84. <https://doi.org/10.3390/catal2010068>
 12. Marcu I.-C., Tanchoux N., Fajula F., Tichit D. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M–Mg–Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors // *Catalysis Letters*. 2013. V. 143. P. 23–30. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0935-9>
 13. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α -alcohols // *Catalysis Today*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
 14. Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J., Ishida T., Haruta M. Heterogeneous Catalysis by Gold // *Advances in Catalysis*. 2012. V. 55. P. 1–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6>
 15. McEwan L., Julius M., Roberts S., Fletcher J.C.Q. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions // *Gold Bulletin*. 2010. V. 43. P. 298–306. <https://doi.org/10.1007/BF03214999>
 16. Fang W., Chen J., Zhang Q., Deng W., Wang Y. Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: studies on support and gold size effects // *Chemistry A European J.* 2011. V. 17. P. 1247–1256. <https://doi.org/10.1002/chem.201002469>
 17. Morales M.V., Asedegbega-Nieto E., Castillejos-López E., Bachiller-Baezab B., Guerrero-Ruiz A. Difference in the deactivation of Au catalysts during ethanol transformation when supported on ZnO and on TiO₂ // *RSC Advances*. 2018. V. 8. P. 7473–7485. <https://doi.org/10.1039/C8RA00314A>
 18. Quesada J., Arreola-Sánchez R., Faba L., Díaz E., Rentería-Tapia V. M., Ordóñez S. Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 551. P. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.004>
 19. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V. Direct Au–Ni/Al₂O₃ catalysed cross-condensation of ethanol with isopropanol into pentanol-2 // *Catalysis Today*. 2017. V. 279. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.016>
 20. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzgelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *J. of Catalysis*. 2019. V. 369. P. 501–517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
 21. Chistyakov A.V., Nikolaev S.A., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Manenti F. Linear α -alcohols production from supercritical ethanol over Cu/Al₂O₃ catalyst // *Energy*. 2019. V. 166. P. 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.071>
 22. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayushev A.B., Besson M., Parmon V.N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solutions. III: Wet air oxidation of phenol over oxidized carbon and Rr/C catalysts // *Catalysis in Industry*. 2013. V. 5. P. 164–174. <https://doi.org/10.1134/S2070050413020104>
 23. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au–Cu and Au–Ce metal oxide catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 168–169. P. 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.030>
 24. Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А. Фотоэлектронные спектры и строение композитов, полученных иммобилизацией наночастиц Au, Ni и Au+Ni из коллоидных растворов в триэтиламине на SiO₂ // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. № 4. С. 445–49 [Naumkin A.V., Vasil'kov A.Yu., Volkov I.O., Smirnov V.V., Nikolaev S.A. X-ray photoelectron spectra and structure of composites prepared via deposition of Au, Ni, and Au+Ni nanoparticles on SiO₂ from colloidal solutions in trimethylamine // *Inorganic Materials*. 2007. V. 43. № 4. P. 381–385]. <https://doi.org/10.1134/S0020168507040103>
 25. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
 26. De Boer J.H. The structure and properties of porous materials / Eds. Everett D.H., Stone F.S. London: Butterworths, 1958. 68 p.

27. *Kanda Y., Nakata K., Temma C., Sugioka M., Uemichi Y.* Effects of support on formation of active sites and hydrodesulfurization activity of rhodium phosphide catalyst // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2012. V. 55. P. 108–119. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.108>
28. *Liu D., Zhu H., Zhao J., Pan L., Dai P., Gu X., Li L., Liu Y., Zhao X.* Synthesis of mesoporous γ -Al₂O₃ with spongy structure: in-situ conversion of metal-organic frameworks and improved performance as catalyst support in hydrodesulfurization // *Materials*. 2018. V. 11. Article № 1067. <https://doi.org/10.3390/ma11071067>
29. *Hu Z., Li W.-Z., Sun K.-Q., Xu B.-Q.* Effects of support pre-calcination on the NO_x storage and reduction performance of Pt–BaO/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Science and Technology*. 2013. V. 3. P. 2062–2071. <https://doi.org/10.1039/C3CY00228D>
30. *Shamanaev I.V., Deliy I.V., Gerasimov E.Yu., Pakharukova V.P., Kodenev E.G., Aleksandrov P.V., Bukhtiyarova G.A.* Synergetic effect of Ni₂P/SiO₂ and γ -Al₂O₃ physical mixture in hydrodeoxygenation of methyl palmitate // *Catalysts*. 2017. V. 7. Article № 329. <https://doi.org/10.3390/catal7110329>
31. *Qin B., Shen Y., Xu B., Zhu S., Li P., Liu Y.* Mesoporous TiO₂–SiO₂ adsorbent for ultra-deep desulfurization of organic-S at room temperature and atmospheric pressure // *RSC Advances*. 2018. V. 8. P. 7579–7587. <https://doi.org/10.1039/C8RA00112J>
32. *Слентерев А.А., Иост К.Н., Темедев В.Л., Талзи В.П., Леонтьева Н.Н., Цырульников П.Г.* Модифицирование дефектной структуры алюмооксидного носителя кислотной обработкой // *Омский научный вестник*. 2013. Т. 117. С. 55–58.
33. *Nikolaev S.A., Smirnov V.V.* Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // *Catalysis Today*. 2009. V. 147S. P. S336–S341. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.032>
34. *Lee J., Szanyi J., Kwak J.H.* Ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: Effects of partial pressure and temperature // *Molecular Catalysis*. 2017. V. 434. P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.013>
35. *Fang W., Zhang Q., Chen J., Deng W., Wang Y.* Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols // *Chemical Communications*. 2010. V. 46. P. 1547–1549. <https://doi.org/10.1039/B923047E>
36. *Wang C., Garbarino G., Allard L.F., Wilson F., Busca G., Flytzani-Stephanopoulos M.* Low-temperature dehydrogenation of ethanol on atomically dispersed gold supported on ZnZrO_x // *ACS Catalysis*. 2016. V. 6. P. 210–218. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01593>
37. *Bus E., Prins R., van Bokhoven J.A.* Origin of the cluster-size effect in the hydrogenation of cinnamaldehyde over supported Au catalysts // *Catalysis Communications*. 2007. V. 8. P. 1397–1402. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.11.040>

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₁–C₄© 2021 г. В. И. Савченко¹, Я. С. Зимин^{1,2,*}, А. В. Никитин^{1,2}, И. В. Седов¹, В. С. Арутюнов^{1,2}¹ ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия² ФГБУН Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: iaroslaw.zimin@gmail.com

Поступила в редакцию 11 марта 2021 г.

После доработки 2 апреля 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Представлены результаты кинетического и термодинамического анализа некаталитической паровой конверсии (НПК) метана и углеводородов C₂–C₄ при температурах 1400–1800 К. Определена последовательность конверсии углеводородов в синтез-газ и временные интервалы, соответствующие основным стадиям этого процесса. Показано, что начальной стадией является пиролиз углеводородов с образованием ацетилен и H₂, в котором H₂O практически не принимает участия. Заметная конверсия H₂O начинается существенно позже термической конверсии углеводородов уже под воздействием образовавшихся при пиролизе радикалов и приводит к появлению радикалов OH•, в результате взаимодействия которых с ацетиленом образуются СО и H₂. Установлено, что ключевой стадией некаталитической паровой конверсии углеводородов C₁–C₄, также как и их высокотемпературного взаимодействия с СО₂ (углекислотной конверсии), является конверсия ацетилен, образующегося при пиролизе углеводородов. Полученные результаты важны для оптимизации высокотемпературных процессов получения синтез-газа парциальным окислением углеводородов.

Ключевые слова: паровая конверсия, некаталитическая паровая конверсия, метан, углеводороды, ацетилен, синтез-газ

DOI: 10.31857/S0028242121040079

Паровая конверсия метана (ПКМ) – крупномасштабный промышленный процесс превращения природного газа в синтез-газ и водород – основа современной газохимии, на базе которой помимо водорода ежегодно производится более 250 млн т таких крупнотоннажных продуктов, как аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды и др. Основные закономерности каталитического варианта ПКМ исследованы достаточно подробно. Процесс обычно проводят при температуре около 1200 К и давлении до 4 МПа с использованием никелевых катализаторов, имеющих, для снижения диффузионных ограничений, форму колец Рашига или Паля [1–4].

Для предотвращения образования углерода и связанного с этим закоксовывания катализатора, процесс проводят в избытке водяного пара, поддерживая соотношение пар : углерод на уровне 3 : 1. Примеси углеводородов C₂₊, которые могут

содержаться в природном газе, приводят к быстрой дезактивации никелевых катализаторов [5–7], поэтому основной стадии паровой конверсии предшествует предриформинг. Предриформинг углеводородов C₂₊ также проводят паровой конверсией с использованием никелевых катализаторов, но при более низкой температуре (ок. 700 К), чем основной процесс ПКМ, и при более низком соотношении пар : газ (< 0.6). В этих условиях углеводороды C₂₊ превращаются в СН₄, СО, СО₂ и водород, т.е. газ очищается от гомологов метана, что обеспечивает условия для его последующей паровой конверсии без осмоления и закоксовывания катализаторов основной стадии получения синтез-газа [8–11].

Каталитическая паровая конверсия углеводородов реализуется при температурах ниже 1200–1300 К. Но как показано в [12, 13], при паровой конверсии при 1000–1200 К даже в отсутствие катализатора углеводороды C₂₊ подвергаются кре-

кингу с образованием метана и непредельных углеводородов; при этом практически не образуются оксиды углерода, а пары воды не расходуются. В отсутствие катализаторов паровая конверсия углеводородов становится заметной только при температурах выше 1300 К. Поскольку закономерности некаталитического парциального окисления углеводородов при температурах 1400–1800 К пока мало изучены, необходимо более детальное исследование этого процесса в связи с появлением новых газохимических процессов получения синтез-газа парциальным окислением углеводородов в матричных конверторах [14], в реакторах с пористой насадкой [15, 16], в сверхадиабатических реакторах в режиме фронтального горения [17], при совместном получении ацетилена и синтез-газа [18] и в ряде других.

Получение синтез-газа в матричных конверторах открывает возможность использования мало-ресурсных и низконапорных источников углеводородных газов, попутного нефтяного газа, биогаза, метана угольных пластов, а также жидких углеводородов без необходимости их транспортировки на значительные расстояния. Это серьезное преимущество по сравнению с современными технологиями конверсии природного газа в водород и синтез-газ [19] даже с учетом возможности их модификации [20], которые слишком сложны и дороги для малотоннажного применения.

При матричной конверсии в результате окисления богатых углеводород-кислородных смесей в зоне пламени при температурах до 1800 К помимо H₂, CO, CO₂ и H₂O образуется смесь предельных и непредельных углеводородов C₁–C₃, которые при высокой температуре постпламенной зоны активно взаимодействуют с образовавшимися H₂O и CO₂. Ранее нами было исследовано влияние добавок H₂O при матричной конверсии богатых метан-кислородных смесей и показана большая роль в этом процессе гомогенной паровой конверсии ацетилена, образующегося как промежуточный продукт пиролиза метана и других углеводородов [21, 22].

Роль ацетилена как важнейшего промежуточного продукта конверсии углеводородов показана в [23] при исследовании высокотемпературного взаимодействия CO₂ с углеводородами C₁–C₄. Установлено, что первой стадией сухого (углекислотного) риформинга углеводородов является их

пиролиз с образованием ацетилена и атомов Н[•], протекающий без заметного участия CO₂. Последующее взаимодействие атомов Н[•] с CO₂ приводит к образованию радикалов OH[•] и конверсии ацетилена в реакции с ними, приводящей к образованию конечных продуктов.

В работе на основе термодинамического анализа и кинетического моделирования исследованы равновесное распределение продуктов, кинетика и механизм некаталитической паровой конверсии углеводородов C₁–C₄ в диапазоне температур 1400–1800 К. Понимание закономерностей высокотемпературной паровой конверсии углеводородов C₁–C₄ имеет большое значение для создания новых высокоэффективных газохимических процессов парциального окисления углеводородов, увеличения в них выхода водорода и синтез-газа, снижения сажеобразования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

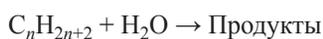
Используемые модели и программы

Термодинамический анализ распределения продуктов проводили с использованием программы «Терра» [24]. Для кинетических расчетов использовали механизм окисления легких углеводородов [25, 26], основанный на экспериментальных данных по окислению легких углеводородов в ударных трубах и машинах быстрого сжатия при $T = 770\text{--}1580\text{ К}$, $P = 101\text{--}5050\text{ кПа}$, отношении кислород/алкан = 1.0–4.0, близких к условиям данного исследования. Надежность механизма подтверждена моделированием производства ацетилена парциальным окислением метана [27] в условиях, аналогичных условиям данной работы, а также наших экспериментов по селективному окислению попутных нефтяных газов [28]. В обоих случаях было продемонстрировано хорошее согласие между экспериментальными результатами и моделированием.

Моделирование проводили в программной среде Chemical Workbench для модели проточного реактора [29] в изотермических условиях. Хотя в реальных условиях паровой риформинг не является изотермическим процессом, моделирование было выполнено для такого режима, чтобы упростить анализ. Неизотермический характер процесса не оказывает существенного влияния на общую физико-химическую картину процесса, в значи-

тельной степени изменяя только его временные характеристики, как это видно из приводимых ниже данных моделирования процесса при различных температурах. Помимо существенного упрощения, моделирование в изотермических условиях было целесообразно и по той причине, что по данным предварительных исследований максимальная конверсия образующегося C_2H_2 и максимальный выход синтез-газа достигаются при максимальной температуре в послепламенной зоне. Следовательно, для обеспечения максимального выхода синтез-газа желателно сохранять высокую температуру, поддерживая ее возможно более близкой к начальной.

Детальное кинетическое моделирование позволяет проследить кинетику изменения концентрации реагентов и продуктов в ходе процесса некаталитической паровой конверсии (НПК) и последовательностью изменений, происходящих в системе:



на ее пути к термодинамическому равновесию.

Также как и в нашей предыдущей работе [22], для верификации результатов, полученных с использованием механизма приведенного в [25], в ряде случаев проводили кинетическое моделирование с использованием механизмов San-Diego [30] и Konnov [31]; при этом установлена независимость основных выводов о последовательности превращения продуктов при паровой конверсии метана от выбора конкретной кинетической модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ

НПК углеводородных газов представляет собой сложный радикальный процесс, в ходе которого распределение продуктов определяется кинетическими закономерностями составляющих его реакций. Термодинамический анализ позволяет оценить предельные концентрации продуктов, соответствующие достижению равновесия в заданных условиях проведения процесса, и таким образом показать степень удаленности реагирующей системы от равновесного состояния.

В основополагающей работе Wagman [32] и в последующей работе [33] был проведен всесторонний термодинамический анализ НПК. Имеются программы, позволяющие получать необходи-

мую информацию о равновесном распределении продуктов, а выполненные к настоящему времени исследования охватывают широкий диапазон условий проведения процесса. Так, в работе [34] термодинамический анализ парового риформинга метана для получения водорода или синтез-газа был выполнен методом минимизации свободной энергии Гиббса системы в диапазонах соотношений пара и метана от 0.5 до 3, давления реакции от 0.1 до 5 МПа и рабочей температуры от 600 до 1200 К. Однако во многих работах не учитывается изменение равновесного распределения продуктов, связанное с появлением в системе твердого углерода ($C_{\text{ТВ}}$), хотя его образование является важным фактором, с которым связаны серьезные технологические проблемы. Но для температур выше 1100 К при соотношении пар : метан выше единицы при термодинамическом равновесии твердый углерод отсутствует [35].

В литературе мало работ, посвященных термодинамическому анализу НПК углеводородов C_2 – C_4 , особенно при температурах выше 1400 К. Можно отметить работу [36], в которой представлен термодинамический анализ парового риформинга пропана и бутана в диапазоне температур $T = 550$ – 1300 К и отношений пар : углерод = 0.5 – 5 . В работе [37] представлены расчеты равновесного выхода продуктов паровой и окислительной конверсии смесей метана с углеводородами C_2 – C_3 в интервале температур 700 – 1400 К при давлениях 0.1 и 4 МПа и установлены величины минимальных отношений O_2 и H_2O к метану, при которых образование $C_{\text{ТВ}}$ становится термодинамически невозможным. Таким образом, большинство исследований не выходит за рамки термодинамического анализа области температур менее 1400 К.

Ниже рассмотрены некоторые закономерности распределения равновесного выхода продуктов при ПК углеводородов (в расчете на 1 моль С) при температурах 1200 – 1800 К для следующих реакций:

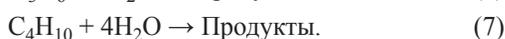
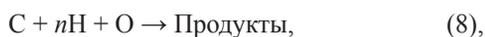


Таблица 1. Равновесный выход продуктов реакции C + nH + O → Продукты в расчете на 1 моль C при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа

Выход, моль/моль С	n = 3.0					n = 4.5					n = 6.0				
	T, К	1200	1300	1400	1600	1800	1200	1300	1400	1600	1800	1200	1300	1400	1600
CO	0.9717	0.9904	0.9961	0.9988	0.9995	0.9706	0.9881	0.9946	0.9984	0.9994	0.9658	0.9861	0.9936	0.9983	0.9992
H ₂	1.4579	1.4803	1.4905	1.4972	1.4986	2.1850	2.2224	2.2369	2.2460	2.2480	2.9197	2.9658	2.9837	2.9952	2.9975
CO ₂	0.0070	0.0021	0.0005	0.0002	0.0001	0.0058	0.0020	0.0008	0.0002	0.0001	0.0055	0.0019	0.0008	0.0001	0.0001
H ₂ O	0.0143	0.0055	0.0028	0.0008	0.0004	0.0178	0.0079	0.0039	0.0012	0.0005	0.0231	0.0101	0.0049	0.0016	0.0007
CH ₄	0.0139	0.0071	0.0033	0.0009	0.0003	0.0236	0.0099	0.0046	0.0013	0.0005	0.0286	0.0120	0.0057	0.0016	0.0006
C _{тв}	0.0073	0.0004	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
H ₂ /CO	1.500	1.495	1.496	1.499	1.499	2.251	2.249	2.249	2.249	2.249	3.023	3.008	3.003	3.000	3.000

Термодинамические расчеты и выявление общих закономерностей реакций (1)–(7) в расчете на 1 моль C проводили, как и ранее при рассмотрении термодинамики УК углеводородов C₁–C₄ [23], путем анализа равновесия в системе:



где n изменяется в пределах от 3 до 6. В качестве начального состояния выбран синтез компонентов непосредственно из элементов. Например, для реакции (1) это начальное состояние будет в расчете на один атом C: C + 6H + O; для реакции (2): C + 5H + O; для реакции (3): C + 4H + O; для реакции (4): C + 3H + O; для реакции (5): C + 4.67H + O и т.д. Таким образом, вместо того, чтобы рассматривать равновесие для каждой из реакций (1)–(7), можно рассмотреть общие закономерности установления равновесия в реакции (8), где n изменяется в пределах от 3 до 6.

Данные по изменению равновесного выхода продуктов в расчете на 1 моль C при $n = 3.0, 4.5$ и 6.0 при температурах 1200–1800 К приведены в табл. 1. В табл. 1 представлено также расчетное значение важного технологического параметра – соотношения CO/H₂. Как видно из таблицы, при 1400–1800 К равновесный выход CO и H₂ практически соответствует стехиометрии реакции взаимодействия соответствующего углеводорода и H₂O. Такие компоненты, как H₂O, CO₂, CH₄ присутствуют в следовых количествах. При температурах ниже 1600 К в составе продуктов появляется C_{тв} (в расчетах – графит), выход которого тем выше, чем меньше n .

Для рассматриваемого интервала температур уже незначительное превышение количества углеводорода над H₂O по сравнению со стехиометрией даже при значениях $n = 6$ из-за пиролиза избытка углеводорода приводит к появлению C_{тв}. Наоборот, даже небольшой избыток H₂O предотвращает образование C_{тв}, что особенно заметно на примере реакции (4), для которой характерно наибольшее значение C_{тв}. При избытке H₂O по сравнению со стехиометрическим равновесное распределение концентраций (выхода) CO, H₂, CO₂ и H₂O соответствует равновесию реакции водяного газа:



Кинетическое моделирование реакции НПК углеводородов C₁–C₄ при температурах 1400–1800 К

Некаталитическая паровая конверсия метана. На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов конверсии реагентов и выхода основных продуктов в ходе паровой конверсии метана при 1600 К в изотермическом режиме при различных соотношениях [CH₄]:[H₂O].

Анализ результатов, представленных на рис. 1 показывает, что скорость конверсии метана практически не зависит от начального соотношения [CH₄]: [H₂O]. При этом в начальный период времени в интервале $\sim 10^{-4}$ – 2×10^{-2} с конверсия метана происходит, в основном, за счет его пиролиза с образованием C₂-углеводородов – сначала этилена, затем ацетилена, а H₂O практически не расходует-

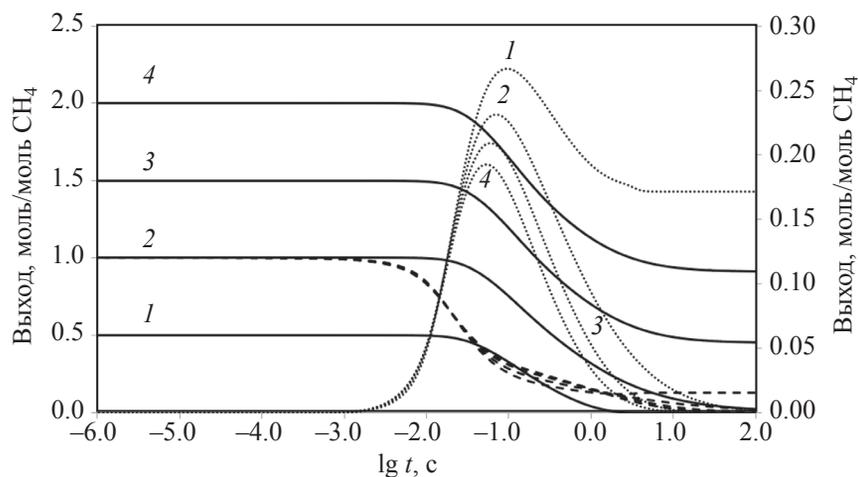


Рис. 1. Конверсия реагентов и выход ацетилена при различных соотношениях $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}]$ при 1600 К в изотермическом режиме. Сплошные линии – H_2O , пунктирные линии – CH_4 , точки – C_2H_2 . 1 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 0.5$; 2 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1$; 3 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1.5$; 4 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$.

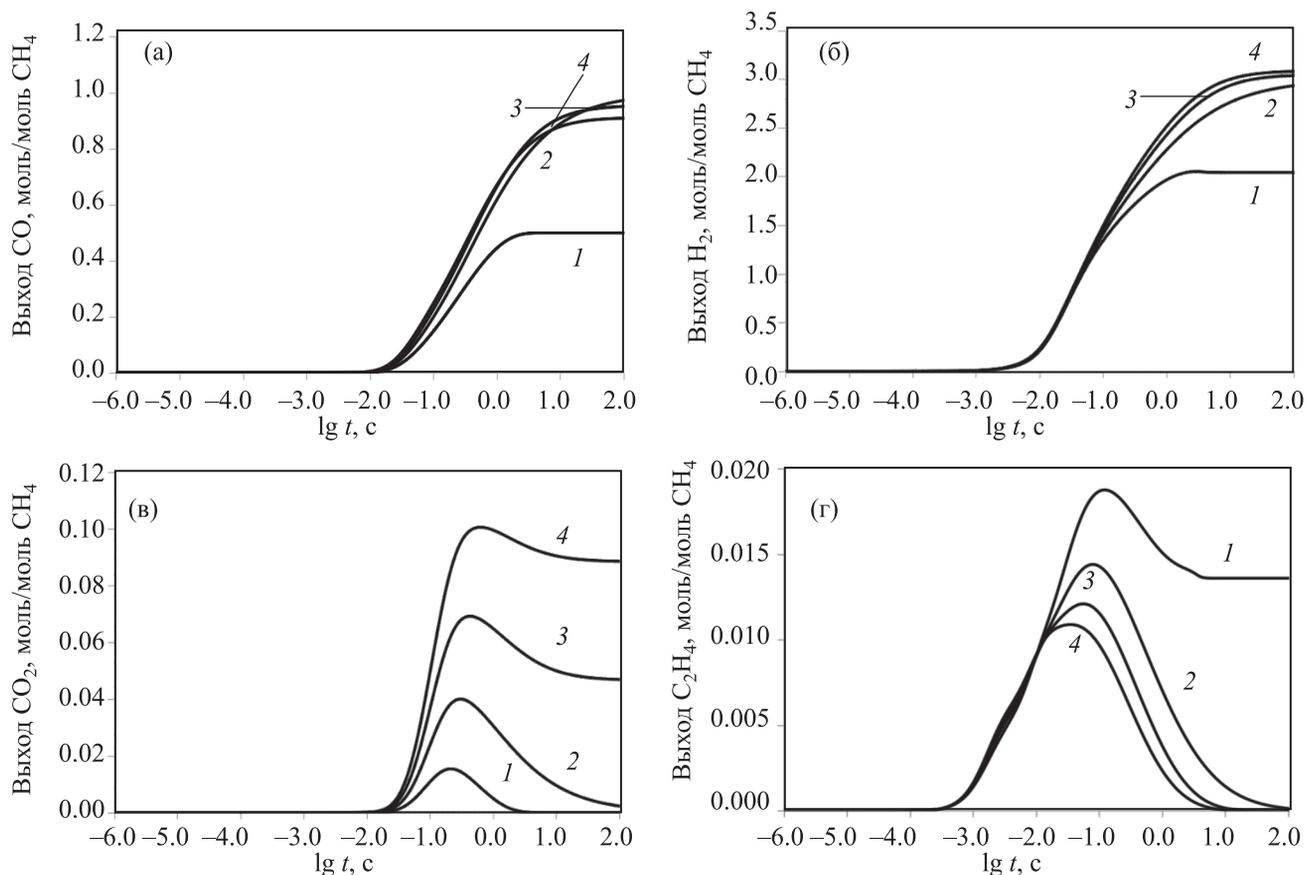


Рис. 2. Изменение выхода CO (а), H_2 (б), CO_2 (в) и C_2H_4 (г) в ходе паровой конверсии метана при различных соотношениях $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}]$ при 1600 К в изотермическом режиме. 1 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 0.5$; 2 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1$; 3 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1.5$; 4 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$.

ся. Скорости образования этилена и ацетилена не зависят от начального соотношения $[CH_4] : [H_2O]$. При всех приведенных на рис. 1 соотношениях $[CH_4] : [H_2O]$ заметная конверсия H_2O начинается при времени реакции $>10^{-2}$ с, т.е. уже после заметной конверсии метана и появления в системе ацетилена. После достижения максимума, при времени реакции около 10^{-1} с и конверсии $\sim 70\%$ метана, концентрация ацетилена снижается. При этом, чем выше начальная концентрация H_2O , тем быстрее расходуется ацетилен и ниже пик его концентрации. При соотношении $[CH_4] : [H_2O] = 1 : 0.5$ H_2O расходуется за ~ 10 с, после чего реакция прекращается, и остается непрореагировавший C_2H_2 . Представленные результаты, а также расчеты баланса компонентов указывают, что при паровой конверсии практически весь метан расходуется в процессе пиролиза на образование C_2 -углеводородов, а конверсия H_2O становится заметной только после их образования, и преимущественно связана с паровой конверсией образовавшегося ацетилена.

Представленные на рис. 2 результаты расчета выхода H_2 , CO и CO_2 в ходе процесса показывают его слабую зависимость от соотношения $[CH_4] : [H_2O]$ при $[CH_4] : [H_2O] \leq 1$.

Расчеты с использованием других известных кинетических механизмов окислительной конверсии углеводородов, в частности механизмов San-Diego и Konnov [30, 31], показали независимость сделанных выводов о последовательности превращения продуктов при паровой конверсии метана от выбора конкретной кинетической модели.

Отметим, что представленные на рис. 1 данные практически совпадают с полученными ранее данными для системы $CH_4 : CO_2$ [23], что свидетельствует о близости механизмов высокотемпературной некаталитической паровой и уголекислотной конверсий метана.

Таким образом, H_2O преимущественно расходуется в процессе паровой конверсии ацетилена, а не метана, хотя, возможно, небольшая доля метана x в итоге также подвергается паровой конверсии. Но эта доля x существенно меньше доли метана $(1-x)$, уходящей на пиролиз, а паровая конверсия ацетилена завершается быстрее, чем паровая конверсия метана (рис. 1, интервал $\lg t > 1$).

Некаталитическая паровая конверсия C_2 -углеводородов. Так как наряду с ацетиленом в качестве

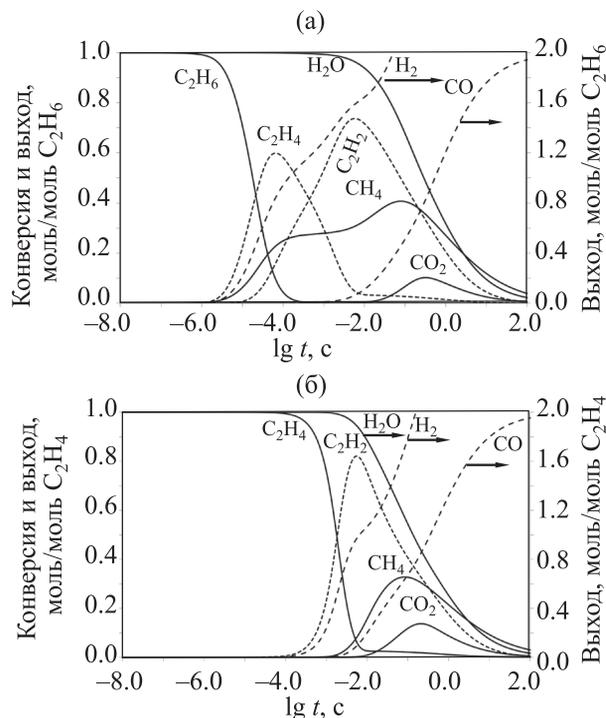


Рис. 3. Конверсия реагентов и выход продуктов паровой конверсии этана (а) и этилена (б) в изотермических условиях при объемном соотношении H_2O/C_2H_6 и $H_2O/C_2H_4 = 2:1$ и $T = 1600$ К.

основных промежуточных продуктов конверсии метана образуются этилен и в незначительных количествах этан, было проведено моделирование кинетики паровой конверсии в данных условиях и этих соединений (рис. 3). Этан в интервале от $10^{-7} < t < 10^{-4}$ с практически нацело и без участия H_2O конвертируется первоначально в этилен и метан (рис. 2а). Образовавшийся этилен в интервале $3.16 \times 10^{-5} < t < 3.16 \times 10^{-3}$ с практически полностью и тоже без участия H_2O в результате термического распада превращается в ацетилен. Превращение и расход H_2O при временах $t > 3.16 \times 10^{-4}$ с, как и при паровой конверсии метана, связаны с паровой конверсией образовавшегося ацетилена. При паровой конверсии этилена (рис. 3б) он первоначально превращается в ацетилен, а расход H_2O , начинающийся при времени $t > 3.16 \times 10^{-4}$ с, также связан с паровой конверсией образовавшегося ацетилена. Помимо CO и H_2 в продуктах конверсии появляются CH_4 , концентрация которого достигает максимума при времени реакции $t \sim 10^{-1}$ с и далее снижается, а затем и CO_2 . Далее при времени реакции

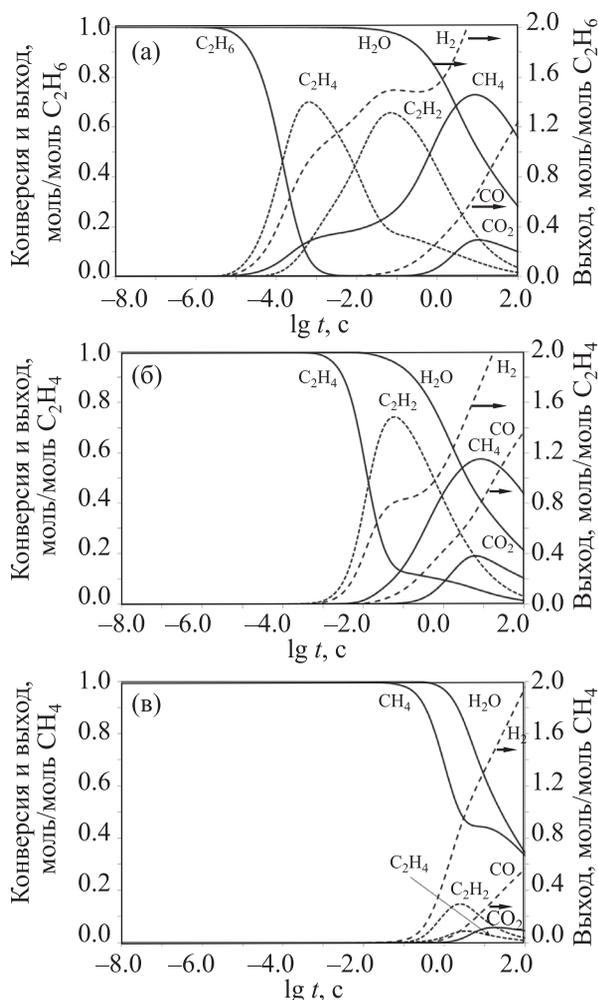


Рис. 4. Конверсия реагентов и выход продуктов паровой конверсии этана (а), этилена (б) и метана (в) в изотермическом режиме при температуре 1400 К и объемных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 2:1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1:1$.

$t > 10$ с происходит конверсия остаточных углеводородов и система приближается к равновесию.

Аналогичные результаты кинетического моделирования паровой конверсии CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 дает и при температурах 1400 и 1800 К (рис. 4 и 5). Также как и при 1600 К, но при других временных интервалах, одинакова общая физико-химическая картина процесса, стадиям с участием H_2O предшествует пиролиз углеводородов с образованием ацетилена без участия H_2O . Последующий расход H_2O связан с паровой конверсией образовавшегося ацетилена.

При температурах ниже 1200 К расход H_2O на паровую конверсию углеводородов при временах

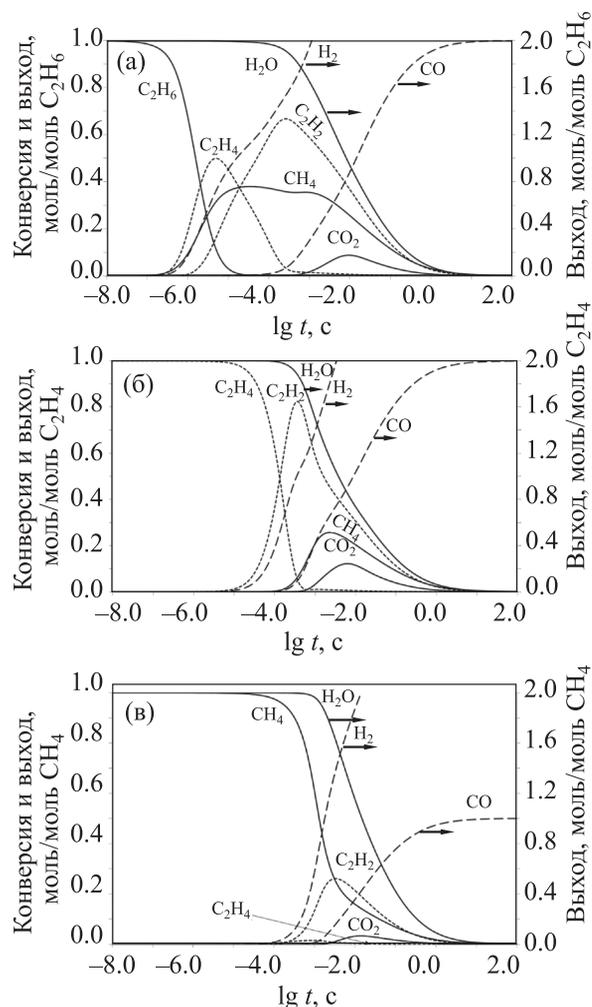


Рис. 5. Конверсия реагентов и выход продуктов паровой конверсии этана (а), этилена (б) и метана (в) в изотермическом режиме при температуре 1800 К и объемных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 2:1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1:1$.

реакции $< 10^2$ с падает практически до нуля и происходит только пиролиз этана и этилена, что и отмечено ранее в [12].

Некаталитическая паровая конверсия пропана и пропилена. Проведено моделирование кинетики паровой конверсии пропана и пропилена в изотермическом режиме при температуре 1600 К и объемных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6 = 3:1$ (рис. 6).

При паровой конверсии пропана (рис. 6а) в интервале от $10^{-7} < t < 10^{-4}$ с наблюдается практически полный его пиролиз с образованием C_3H_6 , C_3H_4 , C_2H_4 и CH_4 . Полученные C_2 – C_3 -углеводороды при времени от $10^{-5} < t < 10^{-3}$ с пиролизуются до

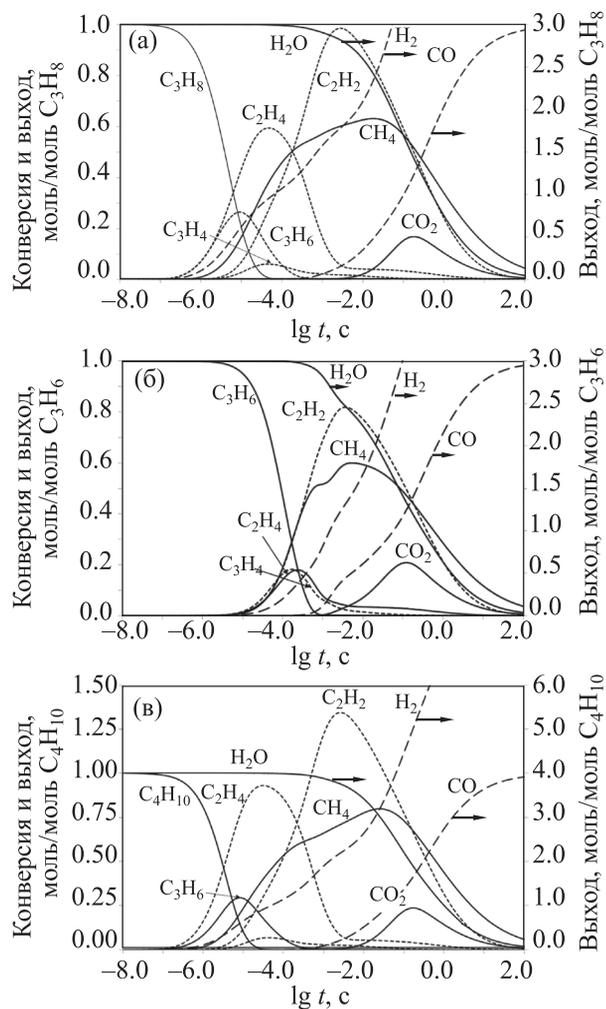


Рис. 6. Кинетика конверсии реагентов и выхода продуктов паровой конверсии пропана (а), пропилена (б) и бутана (в) в изотермическом режиме при температуре 1600 К и объемных соотношениях $H_2O/C_3H_8 = 3:1$, $H_2O/C_3H_6 = 3:1$, $H_2O/C_4H_{10} = 4:1$.

ацетилена. Указанные превращения осуществляются без участия H_2O . Расход H_2O и образование CO начинаются при времени $t < 3.16 \times 10^{-4}$ с, когда в системе появляется заметное количество ацетилена. Дальнейшие превращения в системе аналогичны описанным выше превращениям при ПК этана и этилена при времени $t < 3.16 \times 10^{-4}$ с.

Картина ПК пропилена (рис. 6б) после времени реакции $t > 5 \times 10^{-3}$ с аналогична описанным выше превращениям при ПК пропана (рис. 6а), несколько отличаясь величинами выхода продуктов (меньше H_2) и более поздним временем начала расхода H_2O .

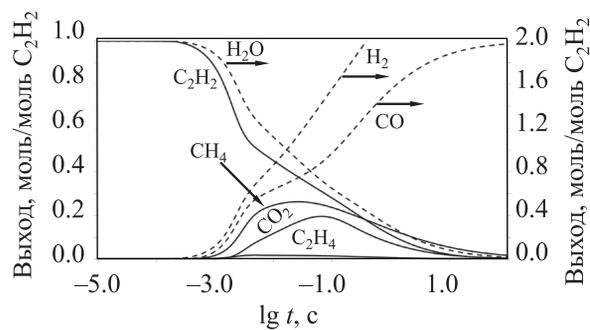


Рис. 7. Кинетика конверсии реагентов и выхода продуктов паровой конверсии ацетилена в изотермических условиях при объемном соотношении $H_2O/C_2H_2 = 2:1$ и $T = 1600$ К.

Близкая картина распределения продуктов характерна и для ПК бутана (рис. 6в). Быстрые реакции термической конверсии бутана и образующихся пропилена, метилацетилена, аллена и частично этилена протекают при времени реакции $t < 10^{-3}$ с. Далее протекает ПК ацетилена, а после образования CO_2 наблюдается и углекислотная конверсия ацетилена и метана.

Приведенные результаты показывают, что для углеводородов C_2 – C_4 временные интервалы характерных областей НПК при $T = 1600$ К практически совпадают, демонстрируя лишь небольшое различие во времени начала конверсии этих углеводородов в этилен, пропилен, C_3H_4 и примеси других непредельных углеводородов C_3 – C_4 .

Некаталитическая паровая конверсия ацетилена.

Представленные выше результаты указывают на ключевую роль при паровой конверсии углеводородов паровой конверсии ацетилена – наиболее стабильного в этих условиях углеводорода. Относительная стабильность ацетилена при высоких температурах обусловлена его уникальными свойствами, в частности тем, что его свободная энергия уменьшается с повышением температуры, в то время как свободная энергия всех других углеводородов с температурой растет [38]. Таким образом, в исследуемом диапазоне температур ацетилен становится наиболее стабильным углеводородом. В связи с этим необходимо исследование кинетики паровой конверсии самого ацетилена.

На рис. 7 представлена кинетика конверсии реагентов и выхода продуктов паровой конверсии

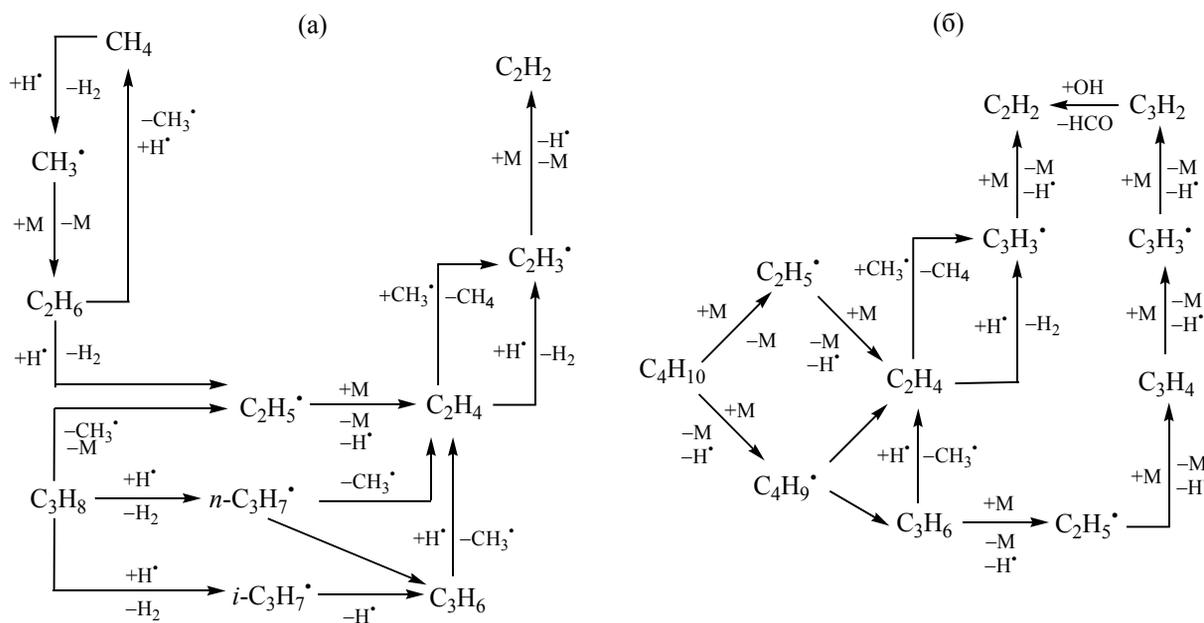


Рис. 8. Маршруты термических превращений: (а) метана, этана и пропана; (б) *n*-бутана.

индивидуального ацетилена в изотермических условиях при объемном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2 = 2:1$ и $T = 1600$ К.

Важной отличительной особенностью ПК ацетилена от ПК других углеводородов является то, что конверсия C_2H_2 и H_2O начинается практически одновременно при $t \sim 2 \times 10^{-4}$ с, причем на начальном этапе реакции кроме H_2 и CO наблюдается образование CH_4 и CO_2 , которые по мере расходования C_2H_2 также конвертируются в H_2 и CO .

Таким образом при ПК углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ можно выделить определенные характерные этапы процесса и на основе анализа чувствительности параметров кинетической модели представить основные маршруты протекающих реакций:

а) в диапазоне $10^{-3} < t < 3.16 \times 10^{-2}$ с термический пиролиз метана и этана приводит к росту концентрации ацетилена, который, согласно результатам анализа чувствительности, образуется преимущественно из этилена по маршруту представленному на рис. 8;

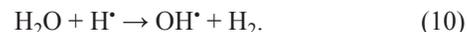
б) пиролиз углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_4$, протекает с образованием помимо этилена еще и пропилена, с последующей его конверсией в C_2H_4 , CH_4 и небольшие примеси других непредельных углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_4$ в интервале $(10^{-7}\text{--}10^{-6}) < t < 3.16 \times 10^{-5}$ с последующим превращением образующихся

этилена и частично метана в ацетилен при временах $-3.16 \times 10^{-5} < t < 3.16 \times 10^{-3}$ с (рис. 8). Так, например, в случае *n*-бутана происходит накопление в системе пропилена, максимальная концентрация, которого составляла более 10 об. %.

Высокое содержание пропилена приводит к появлению дополнительного маршрута образования ацетилена и CO через C_3H_2 (рис. 8б):

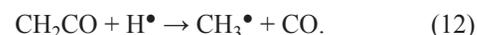
1. При небольшой конверсии углеводородов скорость взаимодействия этилена с метильным радикалом выше, чем с атомом водорода, но по мере увеличения конверсии метана увеличивается вклад реакции взаимодействия этилена с атомом водорода.

2. При временах $t > 3.16 \times 10^{-5}$ с начинается конверсия H_2O (для метана при $t > 10^{-2}$ с):



3. При $3.16 \times 10^{-3} < t < 3.16 \times 10^{-1}$ с – область ПК: высокая конверсия H_2O , снижение содержания C_3H_6 и ацетилена после прохождения максимума их концентрации; начало образования и достижение максимального выхода CO_2 .

Важнейшими на этом этапе процесса являются реакции с участием C_3H_2 и C_2H_2 и радикалов OH^\bullet :

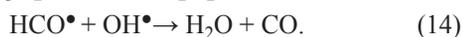
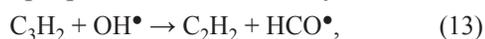


При этом, как уже отмечалось ранее, в случае конверсии C_{3+} -углеводородов появляется «пропи-

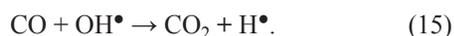
леновый» маршрут образования ацетилен и СО. Происходит постепенное дегидрирование пропилена до C₃H₂:



Последний взаимодействует с ОН-радикалами, которые получились по реакции (12) с образованием ацетилен и НСО, который, в свою очередь, в дальнейшем превращается в СО и воду.



Увеличение в системе концентрации СО приводит к тому, что начинает играть роль его взаимодействие с радикалами ОН[•], приводящее к образованию СО₂:



На заключительном этапе реакции при $t > 3.16 \times 10^{-1}$ с протекают ПК и УК остатков ацетилен и метана, и система приближается к равновесию.

Приведенные значения интервалов различных стадий процесса, характерные для углеводородов C₂–C₄, несколько отличаются для ПК метана, для которого область пиролиза и роста выхода ацетилен лежит в интервале $-3.16 \times 10^{-3} < t < 3.16 \times 10^{-2}$ с, а область взаимодействия C₂H₂ с радикалами ОН[•] лежит в интервале $3.16 \times 10^{-2} < t < 10^{-1}$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты кинетического моделирования некаталитической паровой конверсии углеводородов, а также ранее полученные данные по их некаталитической углекислотной конверсии указывают на аналогию этих процессов. Стадиям с участием H₂O и СО₂ предшествует стадия пиролиза углеводородов без участия H₂O или СО₂, в качестве промежуточных продуктов которой образуются пропилен и этилен. Эти соединения далее превращаются в ацетилен, а также метан и радикалы Н[•]. Последующее взаимодействие Н[•] с H₂O и СО₂ приводит к образованию радикалов ОН[•], которые при взаимодействии с C₂H₂ образуют СН₂СО. Дальнейшие превращения последнего приводят к образованию СО. На заключительном этапе ПК и УК остатков ацетилен и метана протекают одновременно, и система приближается к равновесию.

Таким образом, при некаталитической паровой и углекислотной конверсии углеводородов клю-

чевую роль играет конверсия ацетилен, обладающего в этих условиях наименьшей свободной энергией. Ацетилен является естественным промежуточным продуктом термической конверсии углеводородов и в то же время предшественником образования сажи. Полученные результаты важны для оптимизации методов получения синтез-газа в высокотемпературных процессах парциального окисления в матричных конверторах, в реакторах с пористой насадкой, в сверхадиабатических реакторах в режиме фронтального горения, в процессах совместного получения ацетилен и синтез-газа и ряде других.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9823-6844>

Зимин Ярослав Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3645-9361>

Никитин Алексей Витальевич, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальные исследования выполнены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Темы № 0089-2019-0018 (ИПХФ РАН) (Номер гос.регистрации АААА-А19-119022690098-3) и № 0082-2019-0014 (ФИЦ ХФ РАН) (Номер гос.регистрации АААА-А20-120020590084-9) с использованием оборудования ЦКП «Новые нефтехимические продукты, полимерные композиты и адгезивы» (№ 77601).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов Игорь Владимирович является действующим заместителем главного редактора журнала «Нефтехимия».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson J.R., Boudart M.* / Catalysis: Science and Technology. New York: Springer-Verlag, 1984. P. 1 – 117.
2. *Liu K., Song C., Subramani V.* / Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Blackwell, Oxford: Wiley, 2010. 533 p.
3. *LeValley T.L., Richard A.R., Fan M.* The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies. A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 16983–17000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>
4. *Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.-H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Christensen P.S., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R.* Technologies for large-scale gas conversion // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 221. P. 379–387. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00811-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00811-0)
5. *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 redox property of doping CeO₂ // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.06.013>
6. *Uskov S.I., Potemkin D.I., Enikeeva L.V., Snytnikov P.V., Gubaydullin I.M., Sobyenin V.A.* Propane pre-reforming into methane-rich gas over ni catalyst: experiment and kinetics elucidation via genetic algorithm // *Energies*. 2020. V. 13. № 13. I. 3393. <https://doi.org/10.3390/en13133393>
7. *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. 104–109. <https://doi.org/10.1134/S2070050417020118>
8. *Christensen T.S.* Adiabatic prereforming of hydrocarbons – an important step in syngas production // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 138. № 2. P. 285–309. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00302-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00302-9)
9. *Aasberg-Petersen K., Christensen T.S., Stub Nielsen C., Dybkjaer I.* Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications // *Fuel Process Technol.* 2003. V. 83. № 1–3. P. 253–261. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00073-0)
10. *Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Amosov Yu.I., Belyaev V.D., Kireenkov V.V., Kuzin N.A., Vernikovskaya M.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A.* Upgrading of associated petroleum gas into methane-rich gas for power plant feeding applications. Technological and economic benefits // *Fuel*. 2013. V. 108. P. 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.047>
11. *Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A.* Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.189>
12. *Kokka A., Katsoni A., Yentekakis I. V., Panagiotopoulou P.* Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 14849–14866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.194>
13. *Schadel B.T., Duisberg M., Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catal. Today*. 2009. V. 142. P. 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.008>
14. *Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V.* Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 176–177. P. 291–294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.084>
15. *Wang Y., Zeng H., Banerjee A., Shi Y., Deutschmann O., Cai N.* Elementary reaction modeling and experimental characterization on methane partial oxidation within catalyst enhanced porous media combustor // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 7778–7785. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01624>
16. *Nourbakhsh H., Shahrouzi J.R., Ebrahimi H., Zamaniyan A., Nasr M.R.J.* Experimental and numerical study of syngas production during premixed and ultra-rich partial oxidation of methane in a porous reactor // *Int. J. Hydrog Energy*. 2019. V. 44. P. 31757–31771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.084>
17. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 292. P. 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
18. *Liu Y., Zhang Q., Wang T.* Detailed Chemistry Modeling of Partial Combustion of Natural Gas for Coproducing Acetylene and Syngas // *Combust. Sci. Technol.* 2017. V. 189. № 5. P. 908–922. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1256879>
19. *Dybkjaer I., Aasberg-Petersen K.* Synthesis gas technology large-scale applications // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. P. 607–612. <https://doi.org/10.1002/cjce.22453>
20. *Amiri T.Y., Ghasemzageh K., Lulianelli A.* Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: a review // *Chem. Eng. Process.* 2020. I. 108148. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108148>
21. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Ozersky A.V., Zimin Y.S., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* Effect of hydrogen, carbon monoxide, synthesis gas and steam additives on the

- characteristics of matrix conversion of rich methane-oxygen mixtures // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 818–826. <http://doi.org/10.1134/S0965544120070130>
22. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.V., Arutyunov V.S.* The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 207. P. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012>
 23. *Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* Utilization of CO₂ in non-catalytic dry reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 47. № 5. I. 101490
 24. *Trusov B.G.* Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // *Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics*. 2002. P. 483–484/
 25. *Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J.* Oxidation of C₁–C₅ alkane quinary natural gas mixtures at high pressures // *Energy Fuel*. 2010. V. 24. № 3. P. 1521–1528. <https://doi.org/10.1021/ef9011005>
 26. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/> (дата обращения 21 декабря 2020)
 27. *Zhang Q., Wang J.F., Wang T.F.* Effect of ethane and propane addition on acetylene production in the partial oxidation process of methane // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 5174–5184. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00406>
 28. *Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L.* Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 381. I. 122706. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.122706>
 29. Chemical WorkBench 4.1. Kintech Lab Ltd., <http://www.kintechlab.com>. (Дата обращения 21 декабря 2020)
 30. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications (<https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>). (Дата обращения 21 декабря 2020).
 31. *Konnov A.A.* Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons // 28-th Symposium (Int.) on Combustion. 2000. P. 317–319. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/me.htm>
 32. *Wagman D.D., Kilpatrick J.E., Taylor W.J., Pizer K.S., Rossini F.D.* Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄ // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1945. V. 34. P. 143–161.
 33. *Indarto A., Palguandi J.* Syngas: Production, Applications and Environmental / Nova Science Publishers. 2013. P. 99–120.
 34. *Tabrizi F. F., Hossein S. A., Mousavi S., Atashi H.* Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches // *Energ. Convers. Manage.* 2015. V. 103. P. 1065–1077. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
 35. *Pashchenko D.* Thermodynamic equilibrium analysis of steam methane reforming based on a conjugate solution of material balance and law action mass equations with the detailed energy balance // *Int. J. Energ. Res.* 2020. V. 44. № 1. P. 438–447. <https://doi.org/10.1002/er.4943>
 36. *Cui X., Kær S.K.* Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 29. P. 13009–13021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.083>
 37. *Савченко В.И., Диденко Л.П., Шеверденкин Е.В., Рудаков В.М., Арутюнов В.С.* Равновесный выход продуктов при паровой и окислительной конверсии смесей метана с углеводородами C₂–C₃ // *Химическая физика*. 2005. Т. 24. № 9. С. 76–83.
 38. *Duff R.E., Bauer S.H.* Equilibrium composition of the C/H system at elevated temperatures // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 1754. <https://doi.org/10.1063/1.1701262>

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК И ЦЕОЛИТА ZSM-5 ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

© 2021 г. Е. М. Смирнова^{1,*}, Д. П. Мельников¹, Н. Р. Демихова¹, М. И. Рубцова¹, С. С. Боев¹, Е. Е. Бриндукова², А. П. Глотов¹, В. А. Винокуров¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Курская государственная сельскохозяйственная академия им. И.И. Иванова, Курск, 305021 Россия

*E-mail: smirnova.em94@gmail.com

Поступила в редакцию 22 декабря 2020 г.

После доработки 21 апреля 2021 г.

Принята к публикации 4 июня 2021 г.

Синтезирован катализатор конверсии метанола на основе природных алюмосиликатных нанотрубок и цеолита H-ZSM-5. Исследованы его текстурные, структурные и кислотные свойства методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термопрограммируемой десорбции аммиака. Изучено влияние температуры реакции (380–460°C), давления (0.1–0.5 МПа) и объемной скорости подачи сырья (0.5–1 ч⁻¹) на конверсию метанола и распределение продуктов. Катализатор на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита проявил высокую селективность в образовании как низших олефинов, так и ароматических углеводородов.

Ключевые слова: галлуазит, метанол, алюмосиликатные нанотрубки, низшие олефины, H-ZSM-5

DOI: 10.31857/S0028242121040080

Метанол является сырьем для получения многих востребованных нефтехимических продуктов: низших олефинов, продуктов бензина и ароматических соединений. Низшие олефины – этилен, пропилен, бутилены – основные мономеры в современной нефтехимической промышленности, которые используются, главным образом, для получения полимеров, а также эпоксидов, алкилароматики, спиртов и др. [1]. Традиционный способ получения олефинов C₂–C₄ – термический пиролиз углеводородного сырья, однако в связи с ограниченным количеством нефтяных запасов актуальным является поиск альтернативного сырья. Один из наиболее перспективных вариантов – использовать в качестве сырья метанол, который можно получить из метана, угля или биомассы.

Высокую селективность в превращении метанола в олефины проявляют катализаторы на основе микропористого силикоалюмофосфата SAPO-34 (размер пор 4 Å), обладающий высокой термической и гидротермальной стабильностью [1]. Основ-

ным недостатком катализаторов на основе SAPO-34 является их быстрая дезактивация вследствие коксования [2].

Процесс превращения метанола в олефины изучен на различных типах цеолитсодержащих катализаторов на основе ZSM-11 [3], ZSM-22 [4] и ZSM-5 [5]. В частности, ZSM-5 является катализатором для получения низших олефинов и жидких углеводородов благодаря своей трехмерной структуре и сильным кислотным центрам. ZSM-5 имеет структуру MFI, состоящую из прямого (5.6×5.3 Å) и синусоидального каналов (5.5×5.1 Å) [6]. Важное преимущество ZSM-5 по сравнению с SAPO-34 – его более низкая скорость дезактивации, обусловленная размером пор, в связи с чем катализаторы на основе ZSM-5 могут сохранять активность гораздо дольше; однако они имеют более низкую селективность по отношению к низшим олефинам [1].

Один из основных параметров, влияющих на селективность катализатора – его кислотность [7]. Кислотные центры Бренстеда обеспечивают проте-

кание реакции в сторону образования низших олефинов, в то время как кислотные центры Льюиса способствуют протеканию побочных реакций [7]. Снижения концентрации кислотных центров Льюиса добиваются путем модификации катализатора неметаллами и металлами. Различные элементы, такие как Fe [8], P [9], Mn [10] и Ga [11] были применены для модификации катализаторов конверсии метанола на основе ZSM-5. Их взаимодействие с алюминием цеолита приводит к снижению количества кислотных центров [1, 12].

Малый размер входных окон цеолита типа ZSM-5 приводит к достаточно быстрой дезактивации катализатора вследствие накопления кокса в узких порах. Решением данной проблемы может стать использование микро-мезопористых катализаторов. В качестве мезопористого компонента можно использовать галлуазит. Последний представляет собой природный алюмосиликат, состоящий из свернутых в нанотрубки пластин каолина длиной 0.5–1.2 мкм наружным диаметром 40–60 нм и внутренним диаметром 10–30 нм [14–16].

Ранее нами был синтезирован катализатор H-ZSM-5–галлуазит [13], который проявил высокую селективность не только по пропилену, но и по углеводородам C₅–C₈ в превращении ДМЭ (соответственно 11% и 32% при конверсии ДМЭ 80%), что может быть связано с формированием микро-мезопористой структуры за счет введения галлуазита.

Предполагается, что введение алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в цеолит ZSM-5 позволит повысить его стабильность, исключить диффузионные ограничения, а более «мягкая» по сравнению с цеолитом кислотность галлуазита, приведет к уменьшению дезактивации катализатора вследствие коксообразования [14]. В настоящей работе данный катализатор был исследован в превращении метанола.

Цель данной работы – апробирование катализатора на основе мезопористых алюмосиликатных нанотрубок галлуазита и микропористого цеолита H-ZSM-5 в превращении метанола в углеводороды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор H-ZSM-5–галлуазит готовили по описанной ранее методике [13]. Для его

приготовления использовали цеолит H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 37) (Zeolyst, Великобритания) и минерал галлуазит (Sigma-Aldrich, США). Пептизатор – 1 М водный раствор азотной кислоты ЭКОС-1, содержащий 2,5 мас. % полиэтиленгликоля (Fluka Analytical, США). Расчетное содержание галлуазита на сухую массу образца составило 33 мас. %. После смешения компонентов массу экструдировали через фильеру диаметром 1 мм, высушили при комнатной температуре в течение суток, затем при 60, 80, 110 и 140 °С в течение 2 ч и прокаливали при 550 °С в течение 3 ч.

В качестве катализатора сравнения был взят чистый цеолит H-ZSM-5, который формовали при давлении не более 2.5 МПа (для предотвращения разрушения структуры) в пресс-форме, затем измельчали и отбирали фракцию 0.2–0.5 мм.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Rigaku SmartLab в диапазоне сканирования 2θ, равном 5°–55°, с шагом 0.05°.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены на микроскопе JEOL JEM-2100 с кратностью увеличения 50–1 500 000 раз и разрешением изображения 0.19 нм при 200 кВ.

Низкотемпературную адсорбцию–десорбцию азота изучали на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics, США). Удельную площадь поверхности определяли по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), объем микропор и площадь внешней поверхности рассчитывали по методу t-plot.

Кислотность определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃). Измерения осуществляли на хемосорбционном анализаторе AutoChem 2950 HP (Micromeritics, США) с регистрацией сигнала детектором по теплопроводности. Количество слабых и средних кислотных центров (КЦ) определяли по количеству аммиака, десорбированного при 100–300 °С, количество сильных – при 300–550 °С.

Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (3 мл) в температурном диапазоне 380–460 °С, под давлением азота (0.1–0.5 МПа) и с объемной скоростью подачи сырья (ОСПС) 0.5–1 ч⁻¹. В качестве сырья при проведении эксперимента использовали метанол (х.ч., Химмед), ко-

торый добавляли в поток азота (30 мл/мин). Установку выводили на режим и отбирали два анализа продукта с интервалом в 0.5 ч. В качестве итогового результата принимали среднее значение двух анализов.

Анализ газообразных продуктов осуществляли на лабораторном хроматографическом комплексе для природного газа (Хромос-РГУ) с капиллярной колонкой Valco PLOT VP-Alumina Na₂SO₄ (50 м × 0.53 мм × 10.0 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Анализ жидких продуктов проводили на газо-жидкостном лабораторном хроматографическом комплексе для анализа нефтепродуктов (Хромос-РГУ) с капиллярной колонкой MEGA-WAX Spirit (0.32 мм × 60 м × 0.25 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

Конверсию метанола, X_M , рассчитывали по формуле:

$$X_M = \frac{m_{II}^M - m_{II}^M}{m_{II}^M} \times 100\%,$$

где m_{II}^M – масса метанола в исходном сырье, г; m_{II}^M – масса метанола в продукте, г.

Селективность по углеводородам X , S_X , определяли как:

$$S_X = \frac{\omega_X}{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n} \times 100\%,$$

где ω_X – мольная концентрация компонента X , ω_1 , ω_2 , ω_n – мольные концентрации всех компонентов в смеси продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура синтезированного материала Н-ZSM-5–галлуазит была подтверждена методом рентгено-фазового анализа (РФА) (табл. 1), величины межплоскостных расстояний d определены по уравнению Вульфа–Брэгга. Рефлексы при $2\theta = 7.9^\circ$, 8.8° , 23.1° соответствуют цеолиту типа ZSM-5 [17–18]. Рефлексы при $2\theta = 8.9^\circ$, 24.7° , 25.7° соотносятся с характерными пиками галлуазита [19].

На микрофотографиях ПЭМ катализатора Н-ZSM-5–галлуазит отчетливо видны фазы цеолита ZSM-5 и алюмосиликатные нанотрубки (рис. 1а–г)

Результаты исследования образцов методами низкотемпературной адсорбции–десорбции N₂ и ТПД-NH₃ представлены в табл. 2.

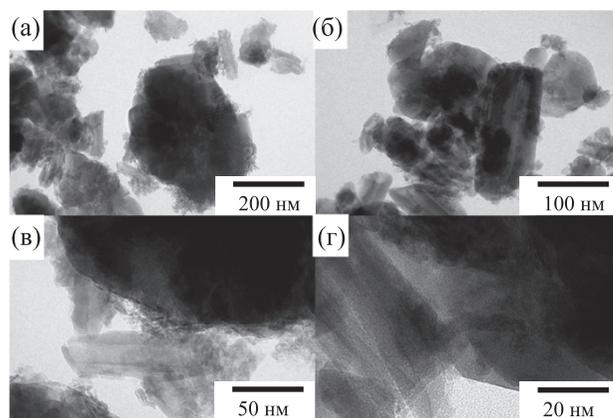


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ катализатора Н-ZSM-5–галлуазит (а–г) в диапазоне увеличений 20–200 нм.

Цеолит характеризуется большим количеством кислотных центров ($1222 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), из которых большая часть приходится на сильные. Сильные кислотные центры обычно связывают с десорбцией аммиака с кислотных центров Бренстеда [24]. В галлуазите общее количество кислотных центров в 4,5 раза меньше, чем в цеолите, а доля сильных среди них составляет 69%. В катализаторе ZSM-5–галлуазит общее количество кислотных центров также меньше ($677 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), чем в цеолите, но доля сильных среди них составляет 63%.

Объем пор и удельная поверхность Н-ZSM-5 практически полностью обеспечивается микропорами. Текстурированные характеристики галлуазита существенно отличаются – микропоры в нем практически отсутствуют, его изотерма адсорбции (рис. 2а) соответствует IV типу, характерному для мезопористых материалов [20–23]. Катализатор Н-ZSM-5–галлуазит обладает микро-мезопористой структурой. На его изотерме адсорбции азота имеется как участок резкого роста адсорбции при малых относительных давлениях, характерный для микропористых материалов, так и петля гистерезиса.

Таблица 1. Значения межплоскостных расстояний материала Н-ZSM-5–галлуазит

Фаза	2θ , град	d , Å	Фаза	2θ , град	d , Å
ZSM-5	7.9	11.2	Галлуазит	8.9	9.9
	8.8	10.0		24.7	3.6
	23.1	3.8		25.7	3.5

Таблица 2. Текстульные характеристики и кислотные свойства галлуазита, цеолита H-ZSM-5 и катализатора H-ZSM-5–галлуазит

Образец	$S_{БЭТ}, \text{М}^2/\text{Г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{Г}$	t-plot			Кислотные центры (КЦ)	
			$S_{\text{микропор}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$S_{\text{внешн. поверхность}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{см}^3/\text{Г}$	общее количество КЦ, мкмоль $\text{NH}_3/\text{Г}$	доля слабых и средних/ сильных КЦ, %
H-ZSM-5	364	0.16	244	120	0.14	1222	59/41
Галлуазит	49	0.23	5	44	–	266	31/69
H-ZSM-5–галлуазит [13]	277	0.12	128	149	0.07	677	37/63

зиса в области относительных давлений 0.4–1.0, характерная для мезопор [20]. Источником микропор выступает цеолит ZSM-5, а галлуазитные нанотрубки являются источником мезопористой структуры. Объем и площадь микропор полученного катализатора ZSM-5–галлуазит примерно в два раза меньше, чем у цеолита.

Каталитические свойства полученного катализатора, а также цеолита H-ZSM-5 исследовали при температурах 380–460 °С, давлении 0.1–0.5 МПа и ОСПС 0.5–1 ч⁻¹. Результаты представлены на рис. 3. С ростом давления от 0.1 до 0.5 МПа на обоих катализаторах конверсия метанола снижается (рис. 3), а распределение продуктов смещается в сторону увеличения их молекулярной массы, что согласуется с литературными данными [25]. На ка-

тализаторе H-ZSM-5–галлуазит во всем диапазоне режимных параметров конверсия метанола на 10–15% выше, чем на H-ZSM-5.

Селективность образования метана несколько выше на H-ZSM-5–галлуазит; при этом селективность образования алканов C₂–C₄ выше на H-ZSM-5. При давлении 0.5 МПа на катализаторе H-ZSM-5–галлуазит с повышением температуры количество метана увеличивается, селективность образования алканов C₂–C₄ при этом остается примерно постоянной. На катализаторе H-ZSM-5 селективность образования алканов C₂–C₄ практически постоянна, а селективность образования метана существенно ниже, чем на H-ZSM-5–галлуазит.

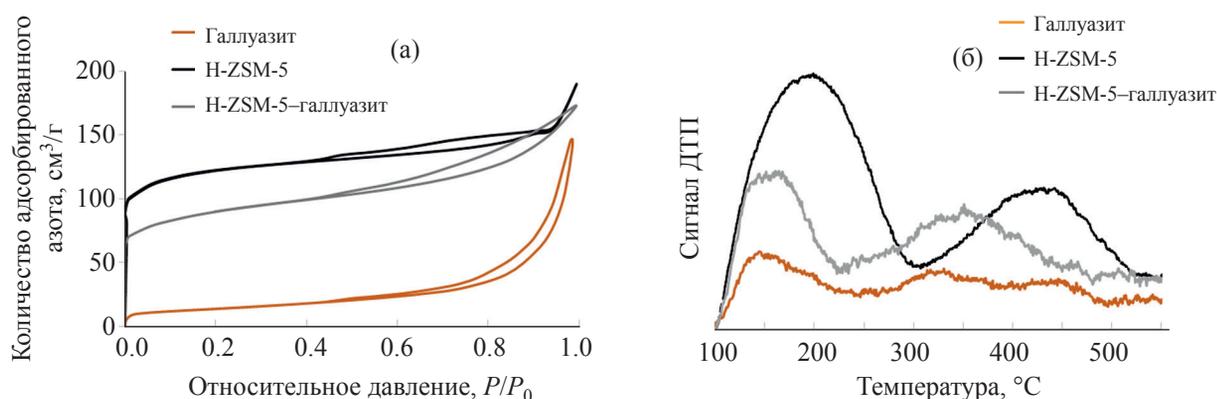


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и спектры ТПД-NH₃ (б) для галлуазита, цеолита H-ZSM-5 и катализатора H-ZSM-5–галлуазит.

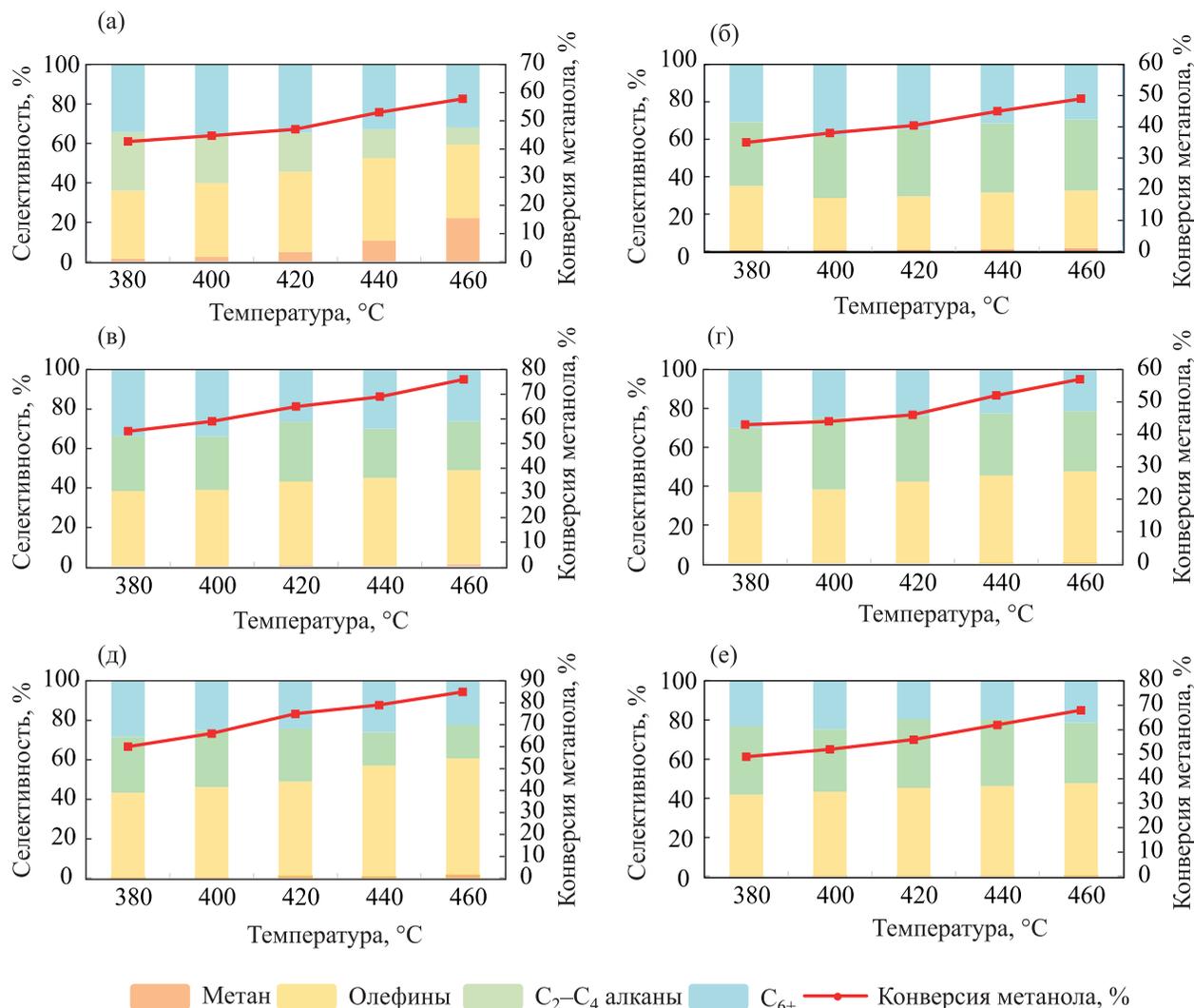


Рис. 3. Сравнение распределения продуктов на катализаторах H-ZSM-5–галлузит (а, в, д) и H-ZSM-5 (б, г, е) при температурах 380–460 °С, $P = 0.1\text{--}0.5$ МПа и ОСПС = 0.5–1 ч⁻¹. Конкретные условия: (а) H-ZSM-5–галлузит ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (б) H-ZSM-5 ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (в) H-ZSM-5–галлузит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (г) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (д) H-ZSM-5–галлузит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹); (е) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹).

При этом на модифицированном катализаторе выход углеводородов C₆₊ (главным образом ароматических) существенно выше, чем на H-ZSM-5. Это может быть связано с невозможностью образования больших молекул в микропорах H-ZSM-5. Считается, что жидкие ароматические соединения являются предшественниками образования кокса и последующей дезактивации катализаторов [26], однако коксование катализатора H-ZSM-5–галлузит не наблюдалось, что может быть связано с улучшенным массопереносом в полостях галлузита [13].

На рис. 4 представлены селективности образования низших олефинов на испытанных ката-

лизаторах в исследованном диапазоне режимных параметров. При давлении 0.5 МПа и ОСПС 1 ч⁻¹ на катализаторе H-ZSM-5/галлузит среди всех олефинов самая высокая селективность образования наблюдается по пропилену (до 20%) и несколько меньшая по этилену (до 15%). Селективность образования бутиленов не превышает 10%. На H-ZSM-5 самая высокая селективность образования бутиленов – до 19%, несколько меньше по пропилену – 6–15%. Селективность образования этилена не превышает 5%.

При снижении давления до 0.1 МПа на катализаторе H-ZSM-5–галлузит селективности образо-

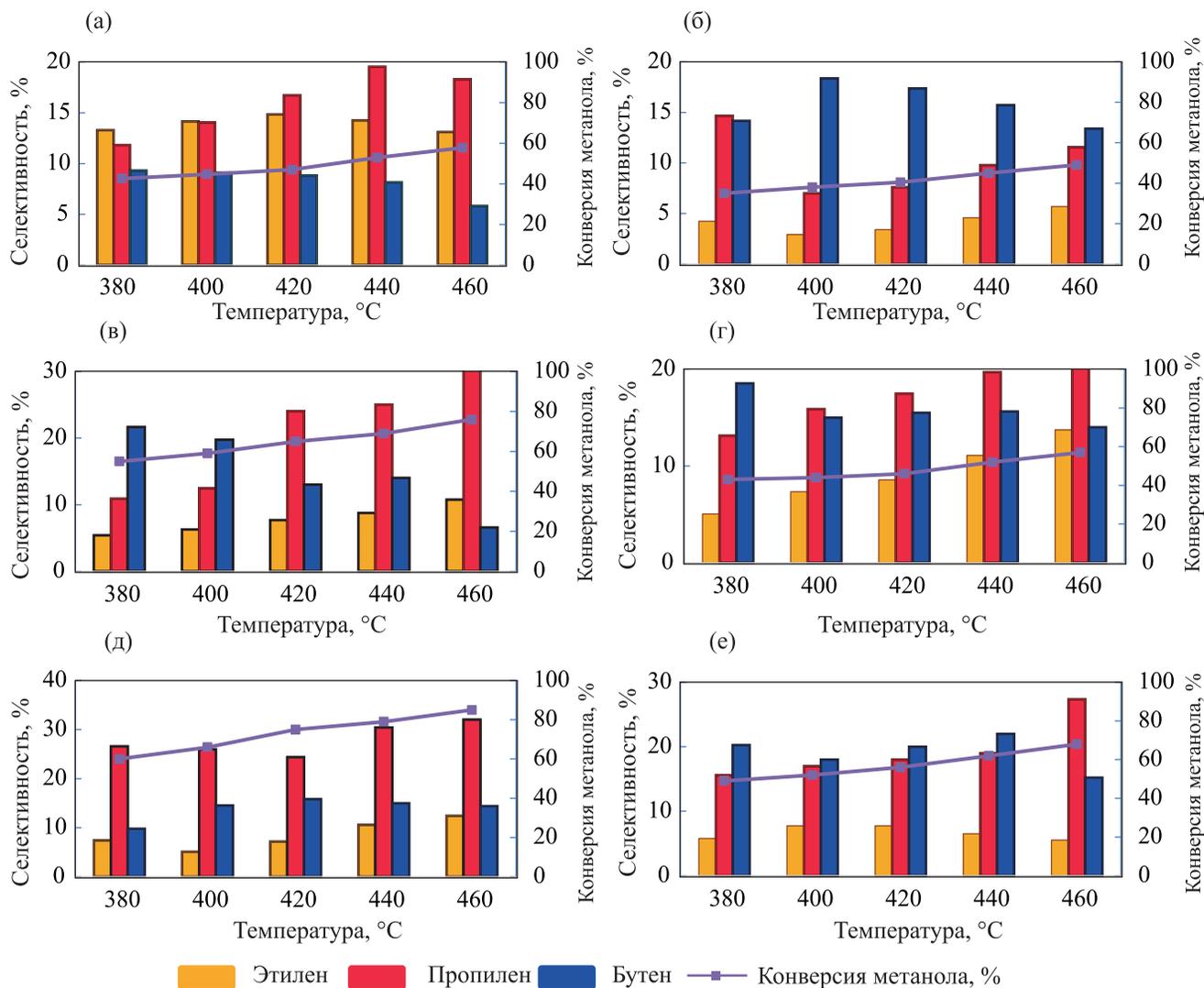


Рис. 4. Селективность образования олефинов в зависимости от температуры на катализаторах H-ZSM-5–галлуазит (а, в, д) и H-ZSM-5 (б, г, е) при температурах 380–460 °С, $P = 0.1–0.5$ МПа и ОСПС = 0.5–1 ч⁻¹. Кокретные условия: (а) H-ZSM-5–галлуазит ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (б) H-ZSM-5 ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (в) H-ZSM-5–галлуазит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (г) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (д) H-ZSM-5–галлуазит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹); (е) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹).

вания, как этилена, так и бутиленов снижаются, и пропилен становится основным продуктом, селективность по которому достигает 20% (по этилену и бутиленам 8 и 15% соответственно). На H-ZSM-5 наблюдается аналогичная тенденция, при этом селективность образования пропилена ниже, чем на H-ZSM-5/галлуазит, а селективности образования этилена и бутилена – выше. Таким образом, добавление галлуазита, обеспечивающего катализатору мезопористую структуру, приводит к увеличению конверсии метанола при заданных режимных пара-

метрах, а также росту селективности образования пропилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование конверсии метанола на катализаторе H-ZSM-5–галлуазит и на чистом цеолите H-ZSM-5. Показано, что использование галлуазита в качестве компонента катализатора приводит к увеличению селективности образования пропилена и ароматических углеводородов C₆–C₈ за счет его физико-химических

свойств, а именно своей мезопористой структуры и кислотных центров. Катализатор на основе галлуазита является перспективным для получения как низших олефинов, так и ароматических углеводородов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Смирнова Екатерина Максимовна, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5638-9105>

Мельников Дмитрий Петрович, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5947-0416>

Демихова Наталия Руслановна, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0492-4094>

Рубцова Мария Игоревна, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3048-8495>

Боев Севастьян Сергеевич, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8094-1403>

Бриндукова Екатерина Евгеньевна, к.с.-х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2294-5967>

Глотов Александр Павлович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90269. Работа в части анализа газообразных и жидких продуктов конверсии метанола выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение с ООО «Хромос Инжиниринг» № 075-11-2019-037 от 22.11.2019 «Создание высокотехнологичного производства боксов контроля качества технологических газов и жидкостей на базе он-лайн промышленных хроматографических анализаторов с применением цифровых технологий и обеспечением контроля корректности и достоверности их работы в режиме он-лайн», договор ООО «Хромос Инжиниринг» с РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина № 555-19 от 20.09.2019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valecillos J., Epelde E., Albo J., Aguayo A.T., Bilbao J., Castaño P.* Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanol-to-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications // *Catal. Today*. 2020. V. 348. P. 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.059>
2. *Wang C., Yang M., Zhang W., Su X., Xu S., Tian P., Liu Z.* Organophosphorous surfactant-assistant synthesis of SAPO-34 molecular sieve with special morphology and improved MTO performance // *RSC Advances*. 2016. V. 6(53). P. 47864–47872. <https://doi.org/10.1039/C6RA06428K>
3. *Bleken F., Skistad W., Barbera K., Kustova M., Bordiga S., Beato P.* Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 3. P. 2539–2549. <https://doi.org/10.1039/C0CP01982H>
4. *Jamil A.K., Nishitoba T., Ahmed M.H.M., Yamani Z.H., Yokoi T., Muraza O.* Stable boron-modified ZSM-22 zeolite catalyst for selective production of propylene from methanol // *Energy & Fuels*. 2019. P. 12679–12684. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03009>
5. *Yarulina I., Wispelaere De K., Bailleul S., Goetze J., Radersma M., Abou-Hamad E.* Structure-performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process // *Nature Chemistry*. 2018. V. 10. P. 804–812. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0081-0>
6. *Xia W., Wang F., Mu X., Chen K., Takahashi A., Nakamura I., Fujitani T.* Catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites for conversion of ethanol or ethylene to propylene: Effect of reaction pressure and SiO₂/Al₂O₃ ratio // *Catal. Communications*. 2017. V. 91. P. 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.12.010>
7. *Khadzhiev S. N., Kolesnichenko N. V., Ezhova N. N.* Manufacturing of Lower Olefins from Natural Gas through Methanol and Its Derivatives (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2008. V. 48. №5. С. 325–334. <https://doi.org/10.1134/S0965544108050010>
8. *Rostamizadeh M., Yaripour F.* Bifunctional and bimetallic Fe/ZSM-5 nanocatalysts for methanol to olefin reaction // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 537–546. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.019>
9. *Losch P., Laugel G., Martinez-Espin J. S., Chavan S., Olsbye U., Louis, B.* Phosphorous modified ZSM-5 zeolites: impact on methanol conversion into olefins // *Topics in Catalysis*. 2015. V. 58 (14–17). P. 826–832. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0449-y>
10. *Meng Y., Genuino H.C., Kuo C.-H., Huang H., Chen S.-Y., Zhang L., Suib S.L.* One step hydrothermal synthesis of manganese containing MFI-type zeolite Mn-ZSM-5, Characterization, and catalytic oxidation of hydrocarbons // *J. of the Am. Chem. Soc.* 2013.

- V. 135(23). P. 8594–8605. <https://doi.org/10.1021/ja4013936>
11. *Mentzel U.V., Højholt K.T., Holm M.S., Fehrmann R., Beato P.* Conversion of methanol to hydrocarbons over conventional and mesoporous H-ZSM-5 and H-Ga-MFI: Major differences in deactivation behavior // *Appl. Catal. A: General*. 2012. V. 417–418. P. 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.003>
 12. *Yang Y., Sun C., Du J., Yue Y., Hua W., Zhang C., Xu H.* The synthesis of durable B–Al–ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction // *Catal. Communications*. 2012. V. 24. P. 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.013>
 13. *Afokin M.I., Smirnova E.M., Starozhitskaya A.V., Gushchin P.A., Glotov A.P., Maksimov A.L.* Halloysite as a Zeolite Catalyst Component for Converting Dimethyl Ether Into Hydrocarbons // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2020. V. 55. P.682-688. <https://doi.org/10.1007/s10553-020-01082-1>
 14. *Glotov A.P., Roldugina E.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Egazar'yants S.V., Maksimov A.L., Vinokurov V.A.* isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. № 8, P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080141>
 15. *Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Glotov A.P., Ivanov E.V., Gushchin P.A., Lvov Yu.M., Maximov A.L., Muradov A.V., Karakhanov E.A.* Core-shell nanoarchitecture: Schiff-base assisted synthesis of ruthenium in clay nanotubes // *Pure and Applied Chemistry*. 2018. V. 90. № 5. P. 825–832. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0913>
 16. *Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Glotov A.P., Novikov A.A., Zolotukhina A.V., Kotelev M.S., Gushchin P.A., Ivanov E.V., Darrat Y., Lvov Yu.M.* Halloysite nanotube-based cobalt mesocatalysts for hydrogen production from sodium borohydride // *J. of Solid State Chemistry*. 2018. V. 268. P. 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.042>
 17. *Lai S.H., Meng D., Zhan W., Guo Y., Guo Y., Zhang Z., Lu G.* The promotional role of Ce in Cu/ZSM-5 and *in situ* surface reaction for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 90235–90244. <https://doi.org/10.1039/C5RA12505G>
 18. *Lin B., Wang J., Huang Q., Ali M., Chi Y.* Aromatic recovery from distillate oil of oily sludge through catalytic pyrolysis over Zn modified HZSM-5 zeolites // *J. of analytical and applied pyrolysis*. 2017. V. 128. P. 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.021>
 19. *Wu X., Liu C., Qi H., Zhang X., Dai J., Zhang Q., Zhang L., Wu Y., Peng X.* Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes // *Applied Clay Science*. 2016. V. 119. P. 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.029>
 20. *Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A.* Ruthenium catalysts on ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous support for hydrodeoxygenation of guaiacol in the presence of water // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. P. 1170–1178. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080172>
 21. *Glotov A.P., Roldugina E.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Vinokurov V.A.* Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2018. V. 91(8). P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080141>
 22. *Glotov A.P., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Vinokurov V.A.* Nanostructured ruthenium catalysts in hydrogenation of aromatic compounds // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 1221–1226. <https://doi.org/10.1134/S0965544118140013>
 23. *Glotov A.P., Artemova M.I., Demikhova N.R., Smirnova E.M., Ivanov E.V., Gushchin P.A., Vinokurov V.A.* A Study of platinum catalysts based on ordered Al–MCM-41 aluminosilicate and natural halloysite nanotubes in xylene isomerization // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 1226–1234. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110033>
 24. *Ni Y., Sun A., Wu X., Hai G., Hu J., Li T., Li G.* Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction // *J. of Natural Gas Chemistry*. 2011. V. 20 (3). P. 237–242. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60184-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60184-3)
 25. *Golubev K.B., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Maksimov A.L.* Synthesis of C2–C4 olefins from methanol as a product of methane partial oxidation over zeolite catalyst // *Catal. Communications*. 2019. V. 129. № 105744. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105744>
 26. *Yang Y., Sun C., Du J., Yue Y., Hua W., Zhang C., Xu H.* Ultrasound biomicroscopy imaging of atherosclerosis in the early stage of ApoE^{-/-} mice: Comparison with histopathological results // *Catalysis Communications*. 2012. V. 24. P. 44–47. <https://doi.org/10.1186/s12906-016-1449-6>

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА, СОКАТАЛИЗАТОРА И СОВОССТАНОВИТЕЛЯ

© 2021 г. Е. Г. Чепайкин^{1,*}, Г. Н. Менчикова¹, С. И. Помогайло¹

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

*E-mail: echeper@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 26 марта 2021 г.

Принята к публикации 4 июня 2021 г.

Варьирование природы компонентов каталитических систем, включающих катализатор (Pd/C, Pd(α,α -bipy)Cl₂, RhCl₃), сокатализатор (FeSO₄, CuSO₄), а также совосстановитель (H₂, CO) в определенной степени позволяет регулировать селективность процесса окисления пропана кислородом. Так, например, выход карбонильных соединений – ацетона и пропаналя достигает 90% в присутствии каталитической системы Pd/C–FeSO₄–H₂, а выход эфиров пропиловых спиртов составляет 64.5% в каталитической системе RhCl₃–CuSO₄–CO. Предполагается, что такие различия обусловлены изменением механизма процесса в зависимости от состава каталитических систем.

Ключевые слова: окисление, пропан, монооксид углерода, водород, катализ, палладий, родий

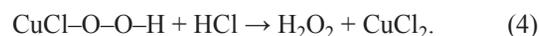
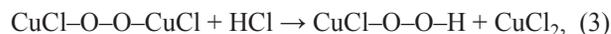
DOI: 10.31857/S0028242121040092

Ранее нами было показано, что гомогенное окисление алканов кислородом на металлокомплексных катализаторах в мягких условиях требует, как правило, введения монооксида углерода в качестве совосстановителя [1]. Позднее другими авторами для гетерогенных катализаторов в качестве совосстановителя использовался водород [2, 3].

Роль совосстановителей заключается в переводе молекулярного кислорода, относительно инертного в мягких условиях, в активные двухэлектронные окислители, например в пероксид водорода [1]. В качестве совосстановителей исследованы самые разные соединения [4]. Однако представляется, что наиболее перспективно использование водорода или монооксида углерода, продукты окисления которых не оказывают влияния на экологию (H₂O) или могут быть утилизированы (CO₂).

Вовлечение H₂ и CO в процесс окисления алканов требует присутствия катализаторов для их активации. В кислых протонных средах, наиболее пригодных для окисления алканов, активация H₂ и CO эффективнее всего осуществляется на металлах платиновой группы или на их комплексах.

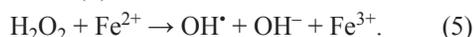
При конструировании каталитических систем для окисления алканов оказалось необходимым введение сокатализаторов. Роль сокатализаторов, соединений, склонных к легким редокс-переходам, состоит в том, что их восстановленные формы взаимодействуют с кислородом с образованием двухэлектронных окислителей. Окисленные формы сокатализаторов возвращаются в восстановленные под действием совосстановителей при катализе платиновыми металлами. Этот процесс можно проиллюстрировать на примере родий–медь–хлоридной системы (Rh–Cu–Cl) (см. реакции (1)–(4)). Реакция (1) катализируется соединениями родия. По реакциям (2)–(4) образуется пероксид водорода [5]: первой стадией этого процесса является образование пероксида меди (реакция (2)), который, предположительно, превращается в гидропероксид меди (реакция (3)); по реакции (4) выделяется H₂O₂.



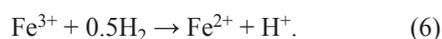
В качестве сокатализаторов исследованы также соединения иода [6, 7], железа [8] и некоторые гетерополикислоты [9].

Пероксид водорода является «зеленым» реагентом для проведения различных процессов окисления. В настоящее время промышленным методом получения H_2O_2 является так называемый двухстадийный антрахиноновый метод [10]. Первая стадия заключается в каталитическом (как правило, в присутствии Pd/C) гидрировании алкилантрахинона; на второй стадии осуществляется окисление образовавшегося дигидроалкилантрахинона кислородом или воздухом с образованием H_2O_2 . Недостаток метода – высокая энергоемкость. В связи с этим в последнее время появился интерес к прямому синтезу пероксида водорода из H_2 и O_2 в жидкой фазе в присутствии гетерогенных (как правило, Pd-содержащих) катализаторов [11–15].

Представляется важным сообщение [2] по использованию каталитической системы Pd/C– $FeSO_4$ в воде, подкисленной H_2SO_4 , для окисления метана. Основные продукты – CH_3OH , $HCOOH$ и CH_3OOH . Катализаторы Pt/C и Rh/C действуют значительно менее эффективно. Интересно, что смесь O_2 – H_2 в качестве окислителя действует значительно более эффективно, чем H_2O_2 . В определенной степени эта каталитическая система является уникальной, т.к. в качестве сокатализатора активны только соединения железа. Соединения меди, кобальта, марганца, церия, ванадия и гетерополикислоты неэффективны. В данном исследовании также показано, что роль катализатора Pd/C состоит в синтезе пероксида водорода *in situ*. Пероксид водорода расходуется на окисление метана постепенно по мере его образования. Окисление метана происходит по механизму Фентона путем генерирования OH^\bullet -радикала по реакции (5):



Fe^{2+} регенерируется восстановлением Fe^{3+} водородом, активированным на катализаторе Pd/C, по реакции (6):



Окисление метана начинается с отрыва атома водорода по реакции (7) и продолжается взаимодействием метильного радикала с кислородом (реакция (8)):



Согласно данным [2] активность каталитической системы Pd/C– $FeSO_4$ при использовании O_2 – H_2 в качестве окислителя составляет 9.7 моль продуктов $(г \cdot ат \cdot Pd)^{-1} \cdot ч^{-1}$ при 20°C. В публикации [3] в этой же реакции изучены катализаторы на основе наночастиц Pd–Au, нанесенных на активированный уголь, углеродные нанотрубки (CNT) или окисленный графен (GO). Установлено, что наиболее активен катализатор Pd–Au/CNT. Его активность составляет 1.61 моль продуктов $(г \cdot ат \cdot Pd)^{-1} \cdot ч^{-1}$ при 50°C. Немного ниже активность Pd–Au/C (1.26 моль продуктов $(г \cdot ат \cdot Pd)^{-1} \cdot ч^{-1}$). Pd–Au/GO оказался малоактивным. По мнению авторов, эффективности такого типа катализаторов способствует слабое взаимодействие каталитически активных частиц с носителем. Показано также, что метилгидропероксид является промежуточным продуктом и легко превращается в метанол. Механизм реакции окисления метана не обсуждается.

Таким образом, для конструирования каталитических систем окисления алканов пригодны как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы, способные генерировать пероксид водорода при окислении совосстановителя. В качестве сокатализаторов можно использовать ряд соединений, склонных к легким редокс-переходам.

Цель настоящей работы – исследование влияния природы катализатора и сокатализатора, а также природы совосстановителя на эффективность и особенности жидкофазного окисления пропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Катализатор Pd/C (с содержанием 0.3 мас. % Pd) приготовлен пропиткой активированного угля марки АГ-3М (фракция 0.10–0.16 мм) водным раствором K_2PdCl_4 с последующим восстановлением боргидридом натрия; K_2PdCl_4 , в свою очередь, синтезировали согласно методике [16]. Остальные реактивы брали готовыми: $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (34.5 мас % Rh, марки «ч.»); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ («х. ч.»); NaCl («х. ч.»); $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ («х. ч.»), CH_3COOH («х. ч.»), H_2SO_4 («х. ч.»), α, α -дипиридил («ч. д. а.»), H_2O (бидистиллят). Ацетон, метанол, этанол, пропанол, изопропанол и *n*-бутанол (все – марки «х. ч.») перегоняли. Пропаналь (99.5%, Sigma-Aldrich). Газы: СО

(99.9%), C₃H₈ (99.8%), O₂ (99.9%), H₂ – электролитический, гелий – марки «А».

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом холодной пропитки носителя в водном растворе компонентов каталитических систем при перемешивании на роторном испарителе с последующей отгонкой воды и высушиванием.

Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см³, футерованном фторопластом. Контактный раствор (объем жидкой фазы составлял 2.5 мл) готовили в специальном стеклянном контейнере. Компоненты каталитической системы для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах и затем загружали в реактор. Реактор присоединяли к линии подачи газов, на которой был установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов. В реактор последовательно вводили газы до парциальных давлений: C₃H₈ = 0.68 МПа, O₂ = 0.4 МПа, СО = 0.88 МПа. После подачи газов кран реактора перекрывали, реактор присоединяли к термостату, заранее нагретому до температуры опыта, и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой для быстрого охлаждения до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом ГХ и ГЖХ.

Анализ

Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой «Z-Lab» при 55°C, ДТП. Колонки: молекулярные сита 5 Å, зернение 0.2–0.3 мм, $l = 3$ м, $d = 3$ мм, He = 30 мл/мин (O₂, N₂, CH₄, СО); поропак Q, зернение 0.115–0.200 мм, $l = 2$ м, $d = 2.5$ мм, He = 20 мл/мин (СО₂, пропан).

Жидкую фазу анализировали на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с использованием программы NetChrom V2.1: капиллярная колонка CP-Sil-5CB Agilent, $l = 25$ м, $d = 0.15$ мм; программирование температуры от 40 до 150°C со скоростью 5 град/мин; He = 20 мл/мин; входное давление на колонку 0,13 МПа, деление потока 1:70, расход 0,287 мл/мин. Введению проб в испаритель хроматографа предшествовала подготовка пробы.

Пробоподготовка для ГХ-анализа

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические системы Pd/C–сокатализаторы

Выше упомянуто сообщение по исследованию каталитической системы Pd/C–FeSO₄ в реакции окисления метана кислородом в присутствии водорода в качестве совосстановителя в водной среде, подкисленной серной кислотой [2]. Мы исследовали эту систему для окисления пропана в присутствии водорода в среде CH₃COOH–H₂O. Полученные данные приведены в табл. 1. Несомненно, как и в сообщении [2], процесс идет с образованием H₂O₂ *in situ*.

Установлено, что при 20–30°C выходы продуктов окисления пропана невелики, хотя окисление водорода происходит достаточно эффективно (табл. 1. оп. 1). Основными продуктами являются ацетон и пропаналь с преобладанием ацетона. При 50–70°C окисление пропана проходило уже со значительным выходом ацетона и пропанала (табл. 1, оп. 2–4). По-видимому, температура 30°C достаточна для окисления водорода, но для активации и окисления пропана необходима более высокая температура.

При варьировании концентрации воды обнаружен оптимум при [H₂O] = 4.0–5.55 М (табл. 1, оп. 4–6). Отметим, что для окисления водорода вода не нужна, но судя по наличию оптимума вода является важным компонентом каталитической системы. При замене FeSO₄ на CuSO₄ происходит значительное снижение выхода продуктов окисления пропана (табл. 1, оп. 7). Одной из возможных причин такого различия может быть способность FeSO₄ в данной системе действовать по механизму Фентона с участием пероксида водорода. Согласно механизму Фентона FeSO₄ и H₂O₂ образуют OH•-радикал, который и окисляет алканы.

Таблица 1. Окисление пропана в присутствии каталитической системы Pd/C–сокатализатор и H₂ в качестве восстановителя (20 мг 0.3% Pd/C; [сокатализатор] = 1×10⁻² М; [H₂SO₄] = 1.5×10⁻² М; водная CH₃COOH, 2.5 мл). Начальное давление газов, МПа: C₃H₈ = 0.68; H₂ = 0.88; O₂ = 0.42

№ опыта	Сокатализатор	[H ₂ O], М	T, °C		ΔP ^a ×10, МПа	Остаточный O ₂ , %	[Продукты реакции], М×10 ³			S, селективность, %
			t, ч	[μ-PrOAc]			[μ-PrOAc]	[ацетон + пропаналь]		
1	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	30	5.3	18.5	3.3	2.0	15.4 + 10.6	83.0	
			3.5							
2	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	50	6.3	14.9	2.6	2.5	28.1 + 16.3	89.7	
			1.5							
3	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	60	6.8	10.6	3.0	2.6	28.0 + 15.3	88.5	
			1							
4	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	70	6.3	8.6	2.3	2.5	31.9 + 14.0	90.5	
			0.75							
5	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	5.55	70	9.8	4.5	11.0	7.6	53.4 + 17.4	79.2	
			1.33							
6	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	4	70	10.0	7.1	17.2	11.1	47.5 + 15.9	69.1	
			1							
7	CuSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	60	7.0	12.7	1.4	1.4	9.8 + 10.0	87.6	
			1.58							
8 ^b	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	4	70	4.4	7.1	10.4	4.6	28.4 + 8.4	71.2	
			1							

^a ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта.

^b В оп. 8 давление H₂ – 0.44 МПа, O₂ – 0.21 МПа.

Снижение давления H₂ и O₂ в два раза приводит к снижению выхода продуктов окисления пропана (табл. 1, оп. 8). Однако при расчете выхода продуктов на израсходованную газовую смесь H₂–O₂ оказалось, что при более низком давлении газовая смесь используется более эффективно. Как и ожидалось, введение СО вместо H₂ приводит к полной дезактивации катализатора. Отметим, что в обсуждаемой системе в оксигенатах из пропана наблюдается высокая селективность по карбонильным соединениям – ацетону и пропаналью с преобладанием ацетона. Принимая во внимание данные [2], можно сделать заключение, что образование ацетона и пропанала главным образом, обеспечивается реализацией радикального механизма Фентона.

Гомогенная каталитическая система Pd(α,α-bipy)Cl₂–сокатализаторы

При окислении пропана катализатор Pd(α,α-bipy)Cl₂ действует в присутствии FeSO₄ или

CuSO₄ в качестве сокатализаторов. Эффективность этой системы при введении как H₂, так и СО в качестве восстановителей, отличает ее от гетерогенных систем Pd/C–FeSO₄, Pd/C–CuSO₄ (табл. 2). Из полученных данных следует, что при увеличении температуры от 60 до 80°С в системе Pd(α,α-bipy)Cl₂ выход оксигенатов из пропана и скорость их образования увеличиваются (табл. 2, оп. 1–3). При замене FeSO₄ на CuSO₄ выход оксигенатов из пропана снижается (сравнение с оп. 2 и оп. 4, табл. 2). Замена H₂ на СО приводит к увеличению выхода оксигенатов из пропана как в присутствии FeSO₄, так и CuSO₄, но FeSO₄ действует более эффективно (табл. 2, оп. 5, 6). Кроме того, в системе Pd(α,α-bipy)Cl₂–FeSO₄ наблюдается высокая селективность по образованию ацетона и пропанала с преобладанием ацетона. Эти эффекты сближают действие гомогенной каталитической системы Pd(α,α-bipy)Cl₂–FeSO₄ и системы Pd/C–FeSO₄ и позволяют сделать

Таблица 2. Окисление пропана в присутствии каталитической системы Pd(α,α -bipy)Cl₂–сокатализатор и H₂ (или CO) в качестве совосстановителя ([Pd(α,α -bipy)Cl₂] = 5×10⁻³ М; [сокатализатор] = 5×10⁻² М; [H₂SO₄] = 5×10⁻² М; среда: водная CH₃COOH, 2.5 мл; [H₂O] = 11.7 М). Начальное давление газов, МПа: C₃H₈ = 0.68; H₂ = 0.88; O₂ = 0.42

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	T, °C	$\Delta P^a \times 10$, МПа	Остаточный O ₂ , %	[Продукты реакции], М×10 ³			S, селективность, %
			t, ч			[<i>изо</i> -PrOAc]	[<i>н</i> -PrOAc]	[ацетон + пропаналь]	
1	FeSO ₄	H ₂	60	4.6	–	5.6	3.1	8.4 + 9.5	67.3
			3						
2	FeSO ₄	H ₂	70	7.0	–	4.2	3.7	19.0 + 11.1	79.2
			1.5						
3	FeSO ₄	H ₂	80	3.5	–	5.4	4.6	23.3 + 14.9	79.3
			0.5						
4	CuSO ₄	H ₂	70	1.17	3.6	4.8	2.8	9.9 + 7.8	70.0
			1.2						
5	FeSO ₄	CO	80	2.4	16.7	11.6	5.4	47.9 + 25.3	81.2
			2						
6	CuSO ₄	CO	70	2.5	14.3	48.7	31.5	24.4 + 7.1	28.2
			1						

^a ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта; S – селективность по сумме ацетона и пропанала.

заключение, что каталитическая система Pd(α,α -bipy)Cl₂–FeSO₄ действует с большим вкладом радикального механизма Фентона. С другой стороны, каталитическая система Pd(α,α -bipy)Cl₂–CuSO₄–CO характеризуется высокой селективностью по эфирам пропиловых спиртов. По-видимому, в этой системе реализуется молекулярный механизм [1, 7]. Следует отметить, что единственным исследованным гомогенным катализатором для прямого синтеза пероксида водорода окислением водорода является комплекс родия с 2,6-бис(2-имидазол-1-метил)пиридином [17]. Катализатор действует в водном растворе при pH = 2 и при 40°C с активностью 1.3 моль H₂O₂·(моль·Rh)⁻¹·ч⁻¹.

Генерирование пероксида водорода возможно также путем взаимодействия монооксида углерода с водой и кислородом по реакции (9):



В этом случае используется гомогенный катализатор – комплекс палладия Pd(II) с 2,9-диметил-4,7-дифенилфенантролином [18]. Катализатор действует в двухфазной среде трихлорбензол – бутанол-1– вода при 70°C с активностью 433 моля H₂O₂ (моль·Pd)⁻¹·ч⁻¹.

Каталитические системы RhCl₃–сокатализаторы

Каталитические системы на основе RhCl₃ (табл. 3) значительно отличаются от систем, включающих Pd/C и Pd(α,α -bipy)Cl₂. Сокатализаторы – FeSO₄ и CuSO₄ – в присутствии H₂ действуют примерно одинаково (табл. 3, оп. 1, 2) с преобладанием в оксигенатах ацетона и пропанала. Однако, в присутствии CO в оксигенатах преобладают эфиры пропиловых спиртов (табл. 3, оп. 3, 4), а FeSO₄ оказывается совершенно неэффективным (табл. 1, оп. 5). Можно полагать, что система RhCl₃–CuSO₄–CO действует по молекулярному механизму с генерированием активных окислителей по реакциям (1)–(3).

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы

1. Распределение продуктов окисления пропана в присутствии исследованных каталитических систем зависит от природы компонентов этих систем.

2. Каталитическая система Pd/C–FeSO₄–H₂ действует по радикальному механизму Фентона. Основными продуктами окисления пропана являются пропаналь и ацетон.

Таблица 3. Окисление пропана в присутствии каталитической системы RhCl_3 –сокатализатор и H_2 (или CO) в качестве совосстановителя ($[\text{RhCl}_3] = 2.5 \times 10^{-3}$ М, [сокатализатор] = 1×10^{-2} М; среда: водная CH_3COOH , 2.5 мл, $[\text{H}_2\text{O}] = 11.7$ М). Начальное давление газов: $\text{C}_3\text{H}_8 = 0.68$ МПа, H_2 (или CO) = 0.88 МПа, $\text{O}_2 = 0.42$ МПа^а

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	$T, ^\circ\text{C}$		$\Delta P^a \times 10, \text{ МПа}$	Остаточный $\text{O}_2, \%$	[Продукты реакции], $\text{M} \times 10^3$			$S, \text{ селективность, } \%$
			$t, \text{ ч}$	[<i>изо</i> -PrOAc]			[<i>н</i> -PrOAc]	[ацетон + пропаналь]		
1	FeSO_4	H_2	70	6.4	17.5	4.0	3.0	10.4 + 6.6	29.2	
			1.67							
2	CuSO_4	H_2	70	10.5	11.4	5.4	5.0	8.8 + 9.5	36.2	
			2.0							
3	CuSO_4	CO	70	1.4	14.6	25.3	23.3	19.1 + 7.6	64.5	
			1.5							
4	CuSO_4	CO	80	2.5	15.5	31.0	28	23.5 + 12.0	62.4	
			1.5							
5	FeSO_4	CO	80	0	20.2	0	0	0		
			2.0							

^а ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта; S – селективность по эфирам пропиловых спиртов.

3. В присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2$ –сокатализатор наблюдается значительный вклад радикального механизма Фентона при введении водорода в качестве совосстановителя. Каталитическая система $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{--CuSO}_4$ в присутствии CO обеспечивает высокий выход эфиров пропиловых спиртов и действует с существенным вкладом молекулярного механизма.

4. В каталитической системе $\text{RhCl}_3\text{--CuSO}_4$ замена водорода на монооксид углерода приводит к сильному увеличению селективности по эфирам пропиловых спиртов за счет реализации молекулярного механизма.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСМАН тема 46.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Гомогенные каталитические системы для окислительной функционализации алканов: дизайн, окислители, механизмы // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1465–1477 [Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2019. V. 68. № 8. P. 1465–1477. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2581-5>].
2. Kang J., Park E.D. Aqueous-Phase Selective Oxidation of Methane with Oxygen over Iron Salts and Pd/C in the Presence of Hydrogen // ChemCatChem. 2019. V. 11. № 7. P. 4247–4251. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900919>
3. He Y., Luan C., Fang Y., Feng X., Peng X., Yang G., Tsubaki N. Low-temperature direct conversion of methane to methanol over carbon materials supported Pd–Au nanoparticles // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.043>
4. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. New York, Boston, Dordrecht, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2000. 536 p.

5. Henry P.M. Oxidation of cuprous chloride by oxygen in glacial acetic acid // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 4. P. 688–689. <https://doi.org/10.1021/ic50038a042>.
6. Sen A. catalytic functionalization of carbon–hydrogen and carbon–carbon bonds in protic media // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. № 9. P. 550–557. <https://doi.org/10.1021/ar970290x>
7. Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Boiko G.N., Kuzmenkov I.V., Grigoryan E.H., Shilov A.E. Functionalisation of methane under dioxygen and carbon monoxide catalyzed by rhodium complexes: Oxidation and oxidative carbonylation // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2001. V. 169. P. 89–98. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00046-2)
8. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н., Лецева А.А. Родий–железо–хлоридная каталитическая система для жидкофазного окисления и окислительного карбонилирования метана // *Нефтехимия.* 2003. Т. 43. № 6. С. 434–437 [Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Boiko G. N., Leshcheva A.A. The rhodium-iron-chloride catalyst system for liquid phase oxidation and oxidative carbonylation of methane // *Petrol. Chemistry.* 2003. V. 43. P. 395–398].
9. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Гомогенные металлокомплексные каталитические системы в парциальном окислении пропана кислородом // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 6. С. 802–809 [Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous Metal-Complex Catalyst Systems in the Partial Oxidation of Propane with Oxygen // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 11. P. 1260–1267. <https://doi.org/10.1134/S096554412011002X>].
10. Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L.G. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006. V. 45. № 42. P. 6962–6984. <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>
11. Han Y.-F., Lunsford J.H. Direct formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Pd/SiO₂ catalyst: the roles of the acid and the liquid phase // *J. Catal.* 2005. V. 230. № 2. P. 313–316. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.001>
12. Edwards J.K., Freakley S.J., Carley A.F., Kiely Ch.J., Hutchings G.J. Strategies for designing supported gold–palladium bimetallic catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 3. P. 845–854. <https://doi.org/10.1021/ar400177c>
13. Freakley S.J., He Q., Harrhy J.H., Lu L, Crole D.A., Morgan D.J., Ntainjua E.N., Edwards J.K., Carley A.F., Borisevich A.Y., Kiely C.J., Hutchings G.J. Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ with high selectivity // *Science.* 2016. V. 351. № 6276. P. 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.aad5705>
14. Lyu J., Wei J., Niu L., Lu C., Hu Y., Xiang Y., Zhang G., Zhang Q., Ding C., Li X. Highly efficient hydrogen peroxide direct synthesis over a hierarchical TS-1 encapsulated subnano Pd/PdO hybrid // *RSC Adv.* 2019. № 9. P. 13398–13402. <https://doi.org/10.1039/C9RA02452B>
15. Wang S., Doronkin D.E., Hähsler M., Huang X, Wang D, Grunwaldt J.-D., Behrens S. Palladium-Based Bimetallic Nanocrystal Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide // *ChemSusChem.* 2020. V. 13. № 12. P. 3243–3251. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000407>
16. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. 339 с. [Sintez kompleksnykh soyedineniy metallov platinovoy gruppy. Ed. Chernyayeva I.I. M.: Nauka, 1964. 339 p.]
17. Ogo S., Thi Minh L.T., Kikunaga T., Ando T., Matsumoto T., Yatabe T., Kato K. // *Organometallics.* 2020. V. 39. № 20. P. 3731–3741. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00565>
18. Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci. M. A novel palladium catalyst for the synthesis of hydrogenperoxide from carbon monoxide, water and oxygen // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 1999. V. 150. 87–94. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00218-6)

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 665.6.03:665.64:665.617:543.44

ПАРАМЕТРЫ МАКРОСТРУКТУРЫ НАНОАГРЕГАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО КОНВЕРСИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

© 2021 г. В. Р. Антипенко^{1,*}, О. Н. Федяева^{2,**}, А. А. Востриков²

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

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

² Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

**E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2020

После доработки 11 января 2021

Принята к публикации 12 апреля 2021

С помощью рентгенофазового анализа исследованы параметры макроструктуры асфальтенов, выделенных из природного высокосернистого асфальтита и жидких продуктов его конверсии в потоке сверхкритической воды (СКВ) при 400°C, 30 МПа без и в присутствии добавок цинка и алюминия. Из результатов анализа следует, что в асфальтенах, выделенных из продуктов СКВ-конверсии, толщина упаковки L_c и число ароматических слоев M уменьшается по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита. В то же время, почти в 3 раза увеличивается степень их ароматичности $f_{ар}$ и средний диаметр ароматических слоев L_a , возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a . В присутствии добавок металлов различия проявляются в большей степени. Это обусловлено тем, что при окислении цинка и алюминия сверхкритической водой, протекающем с выделением тепла, увеличивается локальная температура реактантов, а также генерируется активный водород, препятствующий рекомбинации радикальных фрагментов.

Ключевые слова: высокосернистый природный асфальтит, сверхкритическая вода, асфальтены, рентгенофазовый анализ, параметры макроструктуры

DOI: 10.31857/S0028242121040109

Вовлечение в ресурсную базу нефтяной отрасли нарастающих объемов тяжелых нефтей и природных битумов, характеризующихся аномально высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), вызывает необходимость учета фазового состояния и коллоидно-дисперсных свойств при их переработке. Одним из способов переработки тяжелого углеводородного сырья с повышенным содержанием САВ может стать его конверсия в потоке сверхкритической воды (СКВ) при 400°C, 30 МПа в присутствии добавок алюминиевой и цинковой стружки [1]. Предложенная схема оказалась более эффективной [2, 3] для получения жидких и летучих продуктов из высокосернистого

природного асфальтита, содержащего 81.9 мас. % САВ, чем автоклавная СКВ-конверсия [4]. Нами показано [5], что существенное снижение молекулярной массы смол и асфальтенов в продуктах его СКВ-конверсии по сравнению с компонентами исходного асфальтита обусловлено уменьшением в молекулах количества структурных блоков. Они становятся более компактными за счет снижения в них количества колец, преимущественно, нафтеновых, а также числа атомов углерода в алифатических заместителях. Кроме того, зарегистрировано увеличение доли ароматических атомов углерода и уменьшение степени замещения ароматического ядра. Перечисленные изменения могут сказывать-

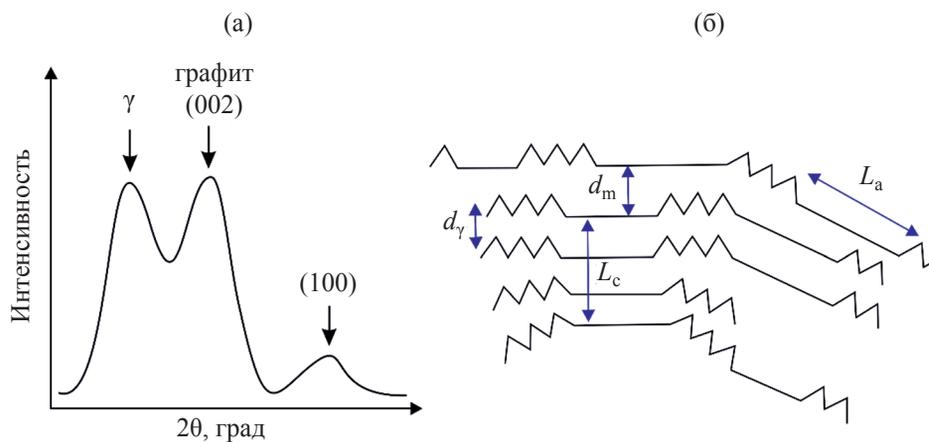


Рис. 1. Типичная дифрактограмма асфальтенов (а); модель макроструктуры агрегатов асфальтенов по данным [7, 8]: прямые линии соответствуют конденсированным ароматическим структурам, зигзаг структуры показывают алкильные цепи и нафтеновые кольца (б).

ся на эксплуатационных свойствах полученных жидких продуктов, в частности, на устойчивости к осаждению асфальтенов [6], которая, в свою очередь, обусловлена структурными особенностями смол и асфальтенов и характером их надмолекулярной организации.

Один из методов определения параметров макроструктуры наноагрегатов нефтяных асфальтенов – рентгенофазовый анализ (РФА). Широкое распространение для характеристики нефтяных компонентов, в том числе, асфальтенов этот метод получил после публикации основополагающей работы [7], в которой проведено отнесение основных полос в дифрактограмме нефтяных асфальтенов и смол к элементам макроструктуры их агрегатов (пачек, кристаллитов), предложены формулы для расчета некоторых параметров. Представления о пачечном строении нефтяных асфальтенов окончательно сформированы в работе [8]. Позднее [9] были предложены и обоснованы представления о трехуровневой структурной организации асфальтенов (молекула, наноагрегат, кластер наноагрегатов) и предпочтительных методах их анализа на каждом уровне.

Модель макроструктуры агрегатов асфальтенов, предложенная в [7, 8], и типичная дифрактограмма асфальтенов показаны на рис. 1. Как правило, на дифрактограмме имеется широкая полоса в области $2\theta = 19^\circ\text{--}20^\circ$ (γ -полоса), соответствующая наличию в них насыщенных (алифатических и на-

фтеновых) структур, полоса в области $2\theta = 25^\circ\text{--}26^\circ$ (002-полоса), соответствующая наличию графитоподобных пачечных образований (стэков, наноагрегатов), и более слабая полоса в области $40^\circ\text{--}45^\circ$ (100-полоса), характеризующая наличие конденсированных ароматических слоев. Из положения и интенсивности γ - и 002-полос рассчитывается расстояние между насыщенными структурными фрагментами ароматических слоев (d_γ) и расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке (d_m). По значению полной ширины 002- и 100-полос на полувысоте их максимума, соответственно, определяется высота пачки ароматических слоев перпендикулярно их плоскости (L_c) и диаметр ароматического слоя (L_a). Исходя из значений L_c и L_a , рассчитывается число ароматических слоев в пачке (M) и среднее число ароматических колец в слое (NO_a). Отношение площади 002-полосы и суммы площадей 002- и γ -полос характеризует степень ароматичности молекул асфальтенов ($f_{ар}$). Наконец, по значению $f_{ар}$ может быть оценена доля атомов углерода, организованных в пачки (φ_a).

Среди объектов, родственных нефти, методом РФА были изучены нефтяные битумы [10], асфальтены продуктов ожижения углей [11], асфальтены и смолы сырых нефтей, нефтяных остатков и природных битумов [12–26], продукты дробного фракционирования асфальтенов и смол экстракционными и хроматографическими методами [27, 28]. Это позволяет оценить пределы изменения перечисленных выше параметров в изученных объектах.

Особое внимание заслуживают работы, посвященные закономерностям изменения параметров макроструктуры асфальтенов в процессах термического и термокаталитического превращения нефтей [29, 30], нефтяных остатков [6, 31, 32] и асфальтенов [33–36]. В большинстве цитируемых работ запись дифрактограммы осуществлялась при комнатной температуре. В [32] остатки вакуумной дистилляции трех нефтей и асфальтены, выделенные из исходных нефтей, при РФА нагревались непосредственно в измерительной кювете от 30 до 300°C, что приводило к изменению дифрактограммы и расчетных параметров макроструктуры асфальтеновых наноагрегатов. Для всех изученных объектов параметр d_m возрастает, тогда как параметры L_c и M уменьшаются. Эффект более ярко выражен в интервале 150–300°C.

Обобщая информацию, представленную в [6, 29–36], мы пришли к выводу, что основные направления изменения характера дифрактограмм и параметров макроструктуры наноагрегатов асфальтенов нефтей, нефтяных остатков, природных битумов при их термической и термокаталитической конверсии состоят в следующем: 1) возрастает относительная интенсивность 002-полосы; 2) степень ароматичности $f_{ар}$ асфальтенов, выделенных из продуктов конверсии, всегда выше, чем у исходных асфальтенов и возрастает при более жестких условиях конверсии; 3) на фоне увеличения $f_{ар}$ диаметр ароматического слоя L_a и среднее число ароматических колец в слое NO_a , как правило, также увеличиваются; 4) толщина ароматической пачки в асфальтенах L_c и число слоев в пачке M в большинстве случаев уменьшаются. Небольшое увеличение этих параметров отмечается при термическом и термокаталитическом крекинге асфальтенов [35] только при $T \leq 380^\circ\text{C}$; 5) направление изменения параметров d_m и d_γ в различных экспериментах неоднозначны; 6) продукты глубокой карбонизации (карбено-карбоиды, «кокс») характеризуются более высоким по сравнению с исходными и остаточными асфальтенами значением $f_{ар}$, L_c и M .

В работе [4] при анализе продуктов автоклавной СКВ-конверсии (400°C, 40 МПа, 0.5–1.0 ч) высокосернистого природного асфальтита Ивановского месторождения асфальтены жидких продуктов конверсии охарактеризованы по элементному составу, а также методами Rock-Eval и РФА. Из результатов

РФА следует, что СКВ-конверсия приводит к небольшому уменьшению L_c и M . При этом параметр d_m незначительно возрастает, а d_γ уменьшается. Величины L_a и NO_a не были определены. Нерастворимые продукты конверсии (карбено-карбоиды) по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита характеризуются более высокими значениями L_c и M , но меньшими значениями d_m и d_γ .

В работе [36] методом РФА проведена сравнительная характеристика асфальтенов, выделенных из сырой тяжелой нефти, и полученных при термоллизе мальтенов в СКВ и атмосфере азота при 390°C в течение 1 и 3 ч. Установлено, что наноагрегаты асфальтенов, полученных из мальтенов в СКВ, более компактны по сравнению с асфальтенами, полученными в атмосфере азота. Параметры L_c , M и L_a в них в ≈ 2 раза меньше, чем в последних и асфальтенах, выделенных из сырой нефти. Это свидетельствует о том, что конверсия в среде, содержащей доноры водорода (СКВ), препятствует образованию крупных наноагрегатов. Аналогичный вывод можно сделать из результатов, полученных в [34]. Сверхкритическая вода препятствует рекомбинации радикальных фрагментов, в результате чего формируются молекулы с меньшей молекулярной массой.

Из анализа литературных данных следует, что информация об изменении параметров макроструктуры асфальтенов при конверсии тяжелых нефтяных фракций в СКВ весьма ограничена [4, 36], а для асфальтенов жидких продуктов, полученных при СКВ конверсии асфальтита в условиях, предложенных в [2, 3], она отсутствует.

Цель настоящей работы – выявить тенденции изменения параметров макроструктуры асфальтенов асфальтита в зависимости от условий СКВ-конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами нашего исследования были асфальтены (А0), выделенные из высокосернистого природного асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области и жидких продуктов его конверсии (А1, А2, А3). Конверсия реализована при прокачке СКВ с расходом 3 г/мин в течение 60 мин в трех вариантах: через слой асфальтита (1); через слой асфальтита, смешанного с алюминиевой

Таблица 1. Параметры макроструктуры асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита и продуктов его СКВ-конверсии, по данным рентгенофазового анализа

Образец	$d_m, \text{Å}$	$d_\gamma, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$L_a, \text{Å}$	NO_a	f_{ap}	f_o	Φ_a
A0	3.47	4.48	21.18	7.1	4.82	1.8	0.28	0.10	0.18
A1	3.48	4.64	10.38	4.0	6.95	2.6	0.62	0.10	0.51
A2	3.57	4.48	9.19	3.6	8.16	3.1	0.65	0.13	0.52
A3	3.61	4.60	8.59	3.4	10.28	3.8	0.80	0.14	0.66

стружкой (2); чрез слой асфальтита, смешанного с цинковой стружкой (3). Методики осуществления конверсии, отбора жидких продуктов и выделения из них асфальтенов подробно описаны в [3].

РФА асфальтенов проводили на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker (CuK_α излучение, $\lambda = 0.154184$ нм), оборудованном 2D детектором. Запись дифрактограммы осуществлялась в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° при комнатной температуре. Структурные параметры рассчитывали при помощи пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2. Для идентификации фаз использована база данных PDF.

В соответствии с работами [7, 8], определялись нижеследующие структурные параметры.

Расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке d_m рассчитывали по формуле Брэгга

$$d_m = \lambda / 2 \sin \theta_{002}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения и θ – угол, соответствующий максимуму 002-полосы.

Расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алифатическими цепями или нафтеновыми кольцами) в молекулах асфальтенов определяли, исходя из максимума γ -полосы по формуле

$$d_\gamma = \lambda / 2 \sin \theta_\gamma. \quad (2)$$

Средний диаметр ароматического слоя L_a рассчитывали по формуле

$$L_a = 0.92 / \text{FWHM}_{100}, \quad (3)$$

где FWHM_{100} – полная ширина 100-полосы на полувысоте ее максимума, измеренная в единицах $(\sin \theta) / \lambda$.

Среднюю высоту пачки ароматических слоев рассчитывали по формуле

$$L_c = 0.45 / \text{FWHM}_{002}, \quad (4)$$

где FWHM_{002} – полная ширина 002-полосы на полувысоте ее максимума, измеренная в единицах $(\sin \theta) / \lambda$.

Число ароматических слоев в пачке M и среднее число ароматических колец в слое NO_a рассчитывали по формулам

$$M = (L_c / d_m) + 1 \text{ и } NO_a = L_a / 2.667. \quad (5)$$

Степень ароматичности молекул асфальтенов определяли по формуле

$$f_{ap} = S_{002} / (S_{002} + S_\gamma), \quad (6)$$

где S_γ и S_{002} площади пиков γ - и 002-полос.

Долю атомов углерода в пачечных структурах рассчитывали по формуле

$$\Phi_a = f_{ap} - f_o, \quad (7)$$

где $f_o = 0.308 d_m - 0.970$ – степень перекрытия 002- и γ -полос [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита и продуктов его СКВ-конверсии.

Как видно, на дифрактограммах всех асфальтенов имеется широкая полоса в области $2\theta = 19^\circ$ (γ -полоса), соответствующая наличию в них насыщенных структур, и две полосы в области $2\theta = 26^\circ$ и 45° (002- и 100-полоса), характеризующие наличие конденсированных ароматических слоев. Интенсивность γ -полосы уменьшается для асфальтенов в следующей последовательности $A0 > A1 > A2 > A3$, для интенсивности 002-полосы наблюдается обратная тенденция; интенсивность 100-полосы слабо изменяется. Согласно данным РФА, в асфальтенах A0, A1 и A3 присутствует NaCl, наибольшее количество которого содержится в асфальтенах, выделенных из исходного асфальтита.

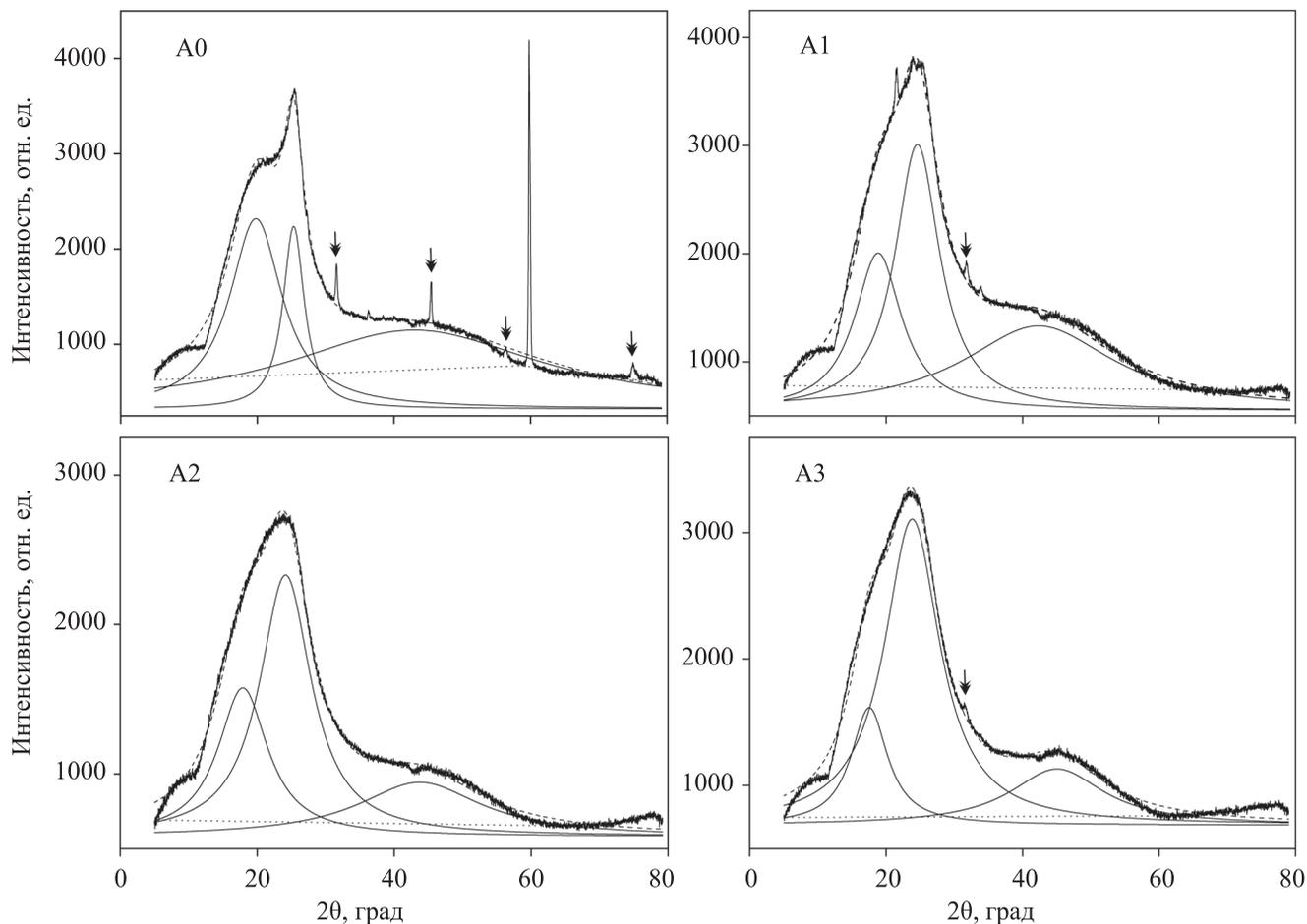


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита (A0) и продуктов его СКВ-конверсии без (A1) и с добавками алюминия (A2) и цинка (A3). Стрелками обозначены полосы, соответствующие NaCl, галит (PDF Card 01-070-2509).

Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов, рассчитанные из данных РФА по формулам (1)–(7), приведены в табл. 1.

Как и результаты расчета структурно-групповых характеристик [5], эти данные указывают на увеличение доли ароматических структурных фрагментов в асфальтенах, выделенных из продуктов СКВ-конверсии, по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита, особенно, в присутствии добавок металлов. Степень ароматичности $f_{ар}$ асфальтенов увеличивается от 0.28 до 0.80 в ряду $A0 < A1 < A2 < A3$. Следует отметить, что при расчете величин $f_{ар}$ из данных РФА учитываются ароматические атомы углерода, входящие в состав только графитоподобных структур. В том же ряду возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных

в пачках φ_a (от 0.18 до 0.66), диаметр ароматических слоев в них L_a (от 4.82 до 10.28 Å) и количество ароматических колец в слое NO_a (от 1.8 до 3.8). При этом толщина пачек L_c и, соответственно, количество слоев в пачке M , напротив, уменьшаются. Видно, что межслоевое расстояние в пачках d_m в асфальтенах, выделенных из продуктов конверсии, возрастает. Величина d_r , характеризующая расстояние между насыщенными фрагментами, также в большинстве продуктов конверсии возрастает и лишь в одном случае не отличается от d_r , характерного для асфальтенов асфальтита (4.48 Å).

Большинство выявленных тенденций изменения параметров макроструктуры асфальтенов природного асфальтита при его СКВ конверсии в различных условиях совпадает с тенденциями,

выявленными при РФА асфальтенов, выделенных из продуктов термической и термокаталитической конверсии нефтей, нефтяных остатков и асфальтенов [6, 29–36].

Увеличение степени ароматичности молекул асфальтенов обусловлено тем, что в результате термического воздействия на высокомолекулярные компоненты асфальтита, особенно при тепловыделении из-за окисления цинка и алюминия, происходит разрыв С–S-, С–O- и С–С-связей между полициклическими нафтеноароматическими структурными блоками молекул, а также в боковых алифатических заместителях структурных блоков молекулы. Разрыв С–С-связи в насыщенных циклах структурных блоках с последующим крекингом парафиновых заместителей, образовавшихся при этом, скорее всего, не играет большой роли, так как существенное увеличение диаметра ароматических слоев указывает на процессы ароматизации полициклических нафтеноароматических структурных фрагментов молекул. Это, в свою очередь, способствует уменьшению толщины пачек при последующей кристаллизации асфальтенов.

В настоящей работе методом РФА впервые изучены параметры макроструктуры асфальтенов, выделенных из природного высокосернистого асфальтита и продуктов его СКВ конверсии без и в присутствии добавки алюминия и цинка. Установлено, что в асфальтенах, выделенных из продуктов конверсии, толщина пачки L_c и число слоев в ней M уменьшается по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита. При этом расстояние между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_γ в пачке, как правило, возрастает. Почти в 3 раза увеличивается степень ароматичности асфальтенов $f_{ар}$, увеличивается средний диаметр ароматических слоев L_a , возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a . В присутствии добавок металлов различия с компонентами исходного асфальтита по перечисленным показателям проявляются более ярко.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Антипенко Владимир Родионович, д.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4864-7631>

Федяева Оксана Николаевна, д.х.н., ORCID:
<http://orcid.org/0000-0003-3088-5404>

Востриков Анатолий Алексеевич, д.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6177-4876>

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы О.Н. Федяева и А.А. Востриков (Проект Ш.18.2.1) провели эксперименты по конверсии асфальтита в сверхкритической воде, сбор и обезвоживание жидких продуктов конверсии, приняли участие в анализе результатов РФА асфальтенов и обобщении результатов расчета параметров их макроструктуры.

Автор В.Р. Антипенко (проект V.46.2.2) провел выделение асфальтенов из асфальтита и жидких продуктов его конверсии, принял участие в анализе результатов РФА асфальтенов и обобщении результатов расчета параметров их макроструктуры.

Все авторы участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (проект V.46.2.2, Рег. № НИОКТР АААА-А17-117030310199-1) и Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (Проект Ш.18.2.1, Рег. № НИОКТР АААА-А17-117030910025-7), финансируемых Министерством науки и высшего образования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Hydrogenation of bitumen in situ in supercritical water flow with and without addition of zinc and aluminum // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 72. P. 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.018>
2. Федяева О.Н., Антипенко В.Р., Шишкин А.В., Востриков А.А. Сопряженные процессы окисления алюминия и гидрирования асфальтита в потоке сверхкритической воды // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. 2014. Т. 9. №1. С. 62–79 [Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Shishkin A.V., Vostrikov A.A. Coupled processes of aluminum oxidation and asphaltite hydrogenation in supercritical water flow // Russ. J.

- Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 1069–1080]. <https://doi.org/10.1134/S1990793114080077>
3. *Fedyayeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A.* Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // *J. Supercrit. Fluids*. 2014. V. 88. P. 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.016>
 4. *Антипенко В.Р., Гончаров И.В., Рокосов Ю.В., Борисова Л.С.* Состав продуктов превращения высокосернистого природного асфальтита в сверхкритической воде // *Сверхкритические Флюиды: Теория и практика*. 2011. Т. 6. № 3. С. 15–34 [*Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Yu.V., Borisova L.S.* Products of conversion of sulfur-rich native asphaltite in supercritical water // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 5. P. 1195–1208]. <https://doi.org/10.1134/S1990793111080021>
 5. *Antipenko V.R., Fedyayeva O.N., Grin'ko A.A., Vostrikov A.A.* Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 6. P. 668–674. <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X>
 6. *Zhang N., Zhao S., Sun X., Xu Z. Xu C.* Storage stability of the visbreaking product from Venezuela heavy oil // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 3970–3976. <https://doi.org/10.1021/ef100272e>
 7. *Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S.* Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Anal. Chem.* 1961. V. 33. P. 1587–1594. <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>
 8. *Dickie J.P., Yen T.F.* Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // *Anal. Chem.* 1967. V. 39. P. 1847–1852. <https://doi.org/10.1021/ac50157a057>
 9. *Mullins O.C.* The modified Yen model // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
 10. *Годун Б.А., Бодан А.Н.* Рентгеноструктурный анализ дисперсных нефтяных систем // *Химия и технология топлив и масел*. 1974. Т. 10. № 11. P. 866–868 [*Godun B.A., Bodan A.N.* X-ray structural analysis of disperse petroleum systems // *Chem Technol. Fuels Oils*. 1974. V. 10. P. 866–868]. <https://doi.org/10.1007/BF00724020>
 11. *Schwager I., Farmanian P.A., Kwan J.T., Weinberg V.A., Yen T.F.* Characterization of the microstructure and macrostructure of coal-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectrometry and X-ray diffraction // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 42–45. <https://doi.org/10.1021/ac00252a014>
 12. *Махонин Г.М., Петров А.А.* Исследование структуры асфальтенов методом рентгеновской дифрактометрии // *Химия и технология топлив и масел*. 1975. Т. 11. № 12. С. 21–24 [*Makhonin G.M., Petrov A.A.* Investigation of asphaltene structure by X-ray diffraction // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 1975. V. 11. P. 942–946]. <https://doi.org/10.1007/BF01167678>
 13. *Королев Ю.М., Лобанова М.Ф., Юркевич И.А.* Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. М.: Изд-во МГУ, 1979. 288 с.
 14. *Sadeghi M.A., Chilingarian G.V., Yen T.F.* X-Ray diffraction of asphaltenes // *Energy Sources*. 1986. V. 8. № 2–3. P. 99–123. <https://doi.org/10.1080/00908318608946045>
 15. *Zhang Y., Liu Ch., Liang W.* Study of asphaltenes in two Chinese asphalts by X-ray diffraction // *Fuel Sci. Technol. Int.* 1989. V. 7. P. 919–929. <https://doi.org/10.1080/08843758908962274>
 16. *Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Филимонова Т.А.* Проблемы химии нефти. Новосибирск: Наука, 1992. 289 с.
 17. *Королев Ю.М., Америк Ю.Б.* Рентгенографическое исследование нефтей и нефтяных компонентов // *Нефтехимия*. 1993. Т. 33. № 4. С. 352–358 [*Korolev Y.M., Amerik Y.B.* X-ray diffraction study of crude oils and their components // *Petrol. Chemistry*. 1993. V. 33. № 4. P. 338–344].
 18. *Christopher J., Sarpal A.S., Kapur G.S., Krishna A., Tyagi B.R., Jain M.C., Jain S.K., Bhatnagar A.K.* Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry // *Fuel*. 1996. V. 75. P. 999–1008. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00023-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00023-3)
 19. *Shirokoff J.W., Siddiqui M.N., Ali M.F.* Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. P. 561–565. <https://doi.org/10.1021/ef960025c>
 20. *Siddiqui M.N., Ali M.F., Shirokoff J.* Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00116-8)
 21. *Bansal V., Patel M.B., Sarpal A.S.* Structural aspects of crude oil derived asphaltenes by NMR and XRD and spectroscopic techniques // *Petrol. Sci. Technol.* 2004. V. 22. P. 1401–1426. <https://doi.org/10.1081/LFT-200027776>
 22. *Bouhadda Y., Bormann D., Sheu E., Bendedouch D., Krallafa A., Daaou M.* Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1855–1864. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.006>
 23. *Борисова Л.С.* Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири // *Геология нефти и газа*. 2009. № 1. С. 74–78.

24. *Akinnifesi J.O., Adebisi F.M., Olafisan K.F.* Structural characterization of asphaltenes derived from Nigerian bitumen using the X-ray diffraction technique // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. P. 1667–1672. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1356849>
25. *Díaz-Sánchez H., Rojas-Trigos J. B., Leyva C., Trejo-Zárraga F.* An approach for determination of asphaltene crystallite by X-ray diffraction analysis: A case of study // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. P. 1415–1420. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1336771>
26. *Shirokoff J., Lye L.* A Review of asphalt binders characterized by X-ray diffraction // *Innovations in Corrosion and Materials Science (Formerly Recent Patents on Corrosion Science)*. 2019. V. 9. № 1. P. 28–40. <https://doi.org/10.2174/2352094909666190401205036>
27. *Камьянов В.Ф., Бодрая Н.В., Сивиролов П.П., Унгер Ф.Г., Филимонова Т.А., Чернявский В.Н.* Рентгенодифракционный анализ смолисто-асфальтеновых компонентов западносибирской нефти // *Нефтехимия*. 1989. Т. 29. № 1. С. 3–13 [*Kam'yanov V.F., Bodraya N.V., Sivirilov P.P., Unger F.G., Filimonova T.A., Chernyavskii V.N.* X-ray diffraction analysis of the resinous-asphaltene components of West Siberian crude oil // *Petrol. Chemistry*. 1989. V. 29. № 1. P. 1–13]. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(89\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0031-6458(89)90001-4)
28. *Andersen S.I., Jensen J.O., Speight J.G.* X-ray diffraction of subfraction of petroleum asphaltenes // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. P. 2371–2377. <https://doi.org/10.1021/ef050039v>
29. *Trejo F., Ancheyta J., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R.* Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 2121–2128. <https://doi.org/10.1021/ef060621z>
30. *Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G.V., Petrukhnina N.N., Vakhin A.V.* Changes of asphaltenes structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 773–783. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328>
31. *Al Humaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M.* Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oil: XRD study // *Fuel*. 2015. V. 150. P. 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
32. *Tanaka R., Sato E., Hunt J.E., Winans R.E., Sato S., Takanoashi T.* Characterisation of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering // *Energy Fuels*. 2004. V. 18. P. 1118–1125. <https://doi.org/10.1021/ef034082z>
33. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В.* Гидротермальные превращения асфальтенов // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 1. С. 7–16 [*Kayukova G.P., Kiyatova A.M., Romanov G.V.* Hydrothermal transformations of asphaltenes // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. P. 5–14]. <https://doi.org/10.1134/S0965544111060089>
34. *Sheng Q., Wang G., Jin N., Husein M.M., Gao J.* Three-level structure change of asphaltenes undergoing conversion in a hydrogen donor solvent // *Fuel*. 2019. V. 255. P. 115736. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115736>
35. *Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.-K.* Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C₅-isolated asphaltene // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 677–686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
36. *Zhu D.Q., Liu Q.K., Tan X.C., Yang J.Y., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K.* Structural characteristics of asphaltenes derived from condensation of maltenes in supercritical water // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 7807–7815. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01664>

ПО МАТЕРИАЛАМ
КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 66.092.094.25.097

НОВЫЕ НАНОПОРОШКОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ГИДРОДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНИТА

© 2021 г. Т. А. Федущак^{1,*}, М. А. Уймин², В. В. Майков², А. С. Акимов¹, С. П. Журавков³,
А. В. Восмериков¹, И. П. Просвирин⁴, Л. М. Величкина¹, А. А. Степанов¹, В. М. Коган⁵

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634021 Россия

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

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620137 Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

⁴ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

⁵ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН Москва, 119991 Россия

Поступила в редакцию 11 декабря 2020

После доработки 31 марта 2021

Принята к публикации 25 мая 2021

Получены новые массивные однокомпонентные нанесенные сульфидные катализаторы в условиях твердофазного диспергирования молибденита MoS_2 при разных временах его механообработки и количестве микродобавок полярных и неполярных жидкостей. Обнаружена химическая деградация нанокристаллических образцов на воздухе, которая сопровождается образованием поверхностных сульфат-анионов, экранирующих каталитически активные Мо-центры. Показано, что опосредованные корреляции между гидродесульфидирующей способностью MoS_2 -порошков с концентрацией сульфат-анионов на их поверхности, а также значениями рН водной фазы суспензий образцов, включая диэлектрическую проницаемость органических допантов, могут служить реперными признаками их высокой активности в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена. Выявлен наиболее активный образец, способный к его циклическому использованию, при длительном сохранении каталитических свойств на неизменном уровне. Обсуждаются маршруты конверсии дибензотиофена, состав продуктов, возможная структура активных центров в катализаторах, а также глубина обессеривания компонентов дизельной фракции.

Ключевые слова: нанопорошковые катализаторы, механоактивация, допанты, микродобавки жидкостей, каталитическая активность, гидроочистка

DOI: 10.31857/S0028242121040110

Современные тенденции в области гидроочистки нефтяных топливных фракций все в большей мере ориентированы на поиск подходов к созданию новых катализаторов нефтепереработки [1]. Эффективное решение этой проблемы может быть связано с применением высокодисперсных каталитических систем субмикронных размеров, как наиболее подходящих для реструктурирования и «развертывания» нефтяных глобул в условиях суспензионных процессов.

Особый интерес представляют прямые способы получения массивных сульфидных катализаторов на основе очищенного минерала молибденита (MoS_2), как размерного прекурсора активного компонента. Обычно механическое измельчение MoS_2 выполняют в шаровых планетарных мельницах [2] в среде органических растворителей. Известно, что деформация и разрушение крупных фрагментов твердого тела в условиях механоактивации (МА)

в значительной мере облегчается в среде жидкостей, обладающих высокой энергией смачивания, которое обусловлено силами электростатического взаимодействия диполей жидкости с ионами на поверхности кристаллов [3].

Ранее было описано измельчение молибденита в среде бутанола в шаровой планетарной мельнице в условиях интенсивных ударных воздействий на субстрат при высоких значениях ускорения $g = 300\text{--}500 \text{ м}^2/\text{с}$ [4]. Недостаток полученных нанокристаллитов состоял в потере их каталитической активности уже после первого цикла применения в модельной реакции гидродесульфирования дибензотиофена (ДБТ) и гидроочистки нефтяного сырья из-за зауглероживания. Причины авторы не комментируют.

Следует отметить, что внимание исследователей [4] традиционно фокусируется на условиях получения образцов с наибольшим уровнем дефектности. Такого рода ориентир согласуется с классическими подходами к приготовлению МА-материалов с выраженными каталитическими свойствами [5]. Обычно [4] для «высокодефектного» измельчения молибденита выбирают режим наибольшего вклада «ударных» воздействий. Между тем хорошо известно, что MoS_2 , являясь представителем дихалькогенидов *d*-переходных металлов со слоистой структурой, обладает способностью к образованию интеркаляционных соединений (соединения внедрения между слоями), а также к эксфолиации (расслаиванию на одиночные нанокристаллы).

Ранее мы сообщали о разработанном одностадийном прямом способе получения наноразмерных MoS_2 -каталитических систем в условиях «сухого» измельчения молибденита [6]. Способ реализован в вибрационной мельнице, в присутствии малых количеств метанола или воды при невысоких значениях ускорений мелющих тел ($g \leq 50 \text{ м}^2/\text{с}$). Под действием сдвиговых напряжений слои MoS_2 подвергаются преимущественно продольной фрагментации, что сопровождается их послойным смещением, смешиванием и измельчением в режиме пластических деформаций с последующим образованием наноразмерных кристаллитов MoS_2 . Было обнаружено, что температура удаления допантов (метанол, вода) из MoS_2 -образцов превышает их температуры кипения на $70\text{--}100^\circ\text{C}$, что дает воз-

можность предполагать химическую и структурную связанность последних с межслоевым пространством молибденита. На сегодня в научной литературе информации о структуре и свойствах такого рода систем недостаточно.

Цель настоящего исследования – получение порошковых катализаторов гидродесульфирования в одну стадию посредством прямого измельчения молибденита в присутствии малых количеств полярных и неполярных жидкостей, определении их физико-химических свойств, а также каталитической активности в модельной реакции конверсии дибензотиофена и в процессе гидроочистки компонентов дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили измельчением очищенного минерала молибденита (технический порошок дисульфида молибдена MoS_2 , марки «мелкодисперсный», ДМИ-7) методом механоактивации (МА) в вибромельнице в присутствии (или в отсутствие, для сравнения) микроколичеств органических жидкостей: метанола, этанола, бутанола, гексана и воды, как допантов, в количествах $25\text{--}200 \text{ мкл}$ на 3 г молибденита. Диспергирование молибденита выполнено при значениях ускорений мелющих тел ($g \leq 50 \text{ м}^2/\text{с}$; частота 16 Гц ; амплитуда 2 мм ; диаметр шаров 20 мм) в условиях преимущественного воздействия сдвиговых напряжений, для времени (τ) МА, равном $0.5; 5.0; 8.0; 12.0$ и 16.0 ч . Обозначения катализаторов по тексту: $*\text{MoS}_2+100\text{CH}_3\text{OH}(8)$, означает, что образец механически активирован (*) в присутствии 100 мкл метанола в течение 8 ч .

Площадь удельной поверхности приготовленных катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на приборе Сорбтометр-М.

Морфологию поверхности катализаторов определяли с привлечением метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах PhilipsCM-30 (Нидерланды) и JEM-2010 (JEOL Ltd., Япония).

Дифракционный рентгеновский анализ (XRD) приготовленных образцов выполнен с использованием дифрактометра D8-Discover (Bruker, Германия) в диапазоне углов $\sim 8^\circ\text{--}46^\circ$ с использованием

монокристаллического излучения CuK_α . Размеры нанокристаллитов (L , протяженность базальных граней) определяли по областям когерентного рассеяния (ОКР) образцов. Межплоскостные расстояния (D002) рассчитывали с использованием уравнения Дебая–Шеррера [7]. Вклад микродеформаций оценивали по изменению значений межплоскостных расстояний (D_{002}) и внутренних упругих микродеформаций $\Delta d/d$, уровень кристаллографической дефектности и микродеформаций – по вариациям параметров элементарной ячейки (c/a).

Исследования MoS_2 -образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнены на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием излучения AlK^* ($h^* = 1486.6$ эВ). Шкала энергии связи (E_b) была предварительно откалибрована в соответствии с положением пиков основных энергетических уровней для золота $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и меди $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образцы наносили в порошкообразном виде на биадгезивную проводящую медную ленту. Для калибровки использовали линию $\text{C}1s$ ($E_b = 284.8$ эВ) углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Для уровней $\text{S}2p$ энергии связи в MoS_2 соответствуют 162.3 и 169.2 эВ (пики сульфидной и частично окисленной серы), а для $\text{Mo}3d$ это пик при 229.2 эВ (типичное состояние Mo^{4+}). Пик уровня $\text{C}1s$ расположен при 284.8 эВ.

Для анализа изменения атомных концентраций элементов по глубине использовали методику ионного травления поверхности образцов. Травление проводили с помощью ионной пушки IQE 11/35 (SPECS) с энергией ионов аргона 1.05 кВ и плотностью тока 6.8 мкА/см². Для определения химического состояния элементов на поверхности образцов проводили регистрацию отдельных спектральных диапазонов. Были записаны линии $\text{S}2p$, $\text{S}2s + \text{Mo}3d$, $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$ [8].

ИК-спектры порошков записаны на спектрофотометре SPECORDM-80 в таблетках с KBr.

Кислотность водной фазы порошковых суспензий определяли потенциометрическим методом, с использованием микропроцессорного лабораторного pH-метра производства HANNA Instruments.

Активность MA- MoS_2 -образцов оценивали в модельной реакции конверсии дибензотиофена (ДБТ, $S_{\text{исх}} = 500$ ppm) в соответствии с уровнем зна-

чений остаточной серы ($S_{\text{ост}}$) в гидродесульфуризациях, а также констант скорости конверсии ДБТ (k , ч⁻¹) [9]. Эксперименты выполнены в реакторе закрытого типа «Autoclave Engineers Bolted Closure» (объем 100 мл) при температуре 340°C, давлении водорода 3.4 МПа, скорости перемешивания 600 об/мин в растворе гексадекана (объем 80 мл) для времени реакции 0.5–16 ч. Исходная концентрация дибензотиофена (ДБТ, 0.17 г) в пересчете на серу составляла $S_{\text{исх}} = 500$ ppm (м.д.). Масса навески катализатора 0.64 г.

Катализатор, помещенный в реактор, в течение 1 ч выдерживали в токе азота при температуре 150°C, а затем на стадии активирования в атмосфере $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (соотношение газов в реакторе 9:1) при температуре 390°C. Навеска катализатора составляла 0.64 г, объем *n*-гексадекана, содержащего ДБТ, 80 мл. После реакции жидкую фазу и порошок разделяли декантацией. Гексадекан анализировали на предмет остаточной серы ($S_{\text{ост}}$) методом рентгено-флуоресцентного анализа (Спектроскан SW-D3). Состав продуктов модельной реакции определяли методом хромато-масс-спектрометрического анализа (ХМС) (магнитный хромато-масс-спектрометр DFS фирмы Thermo Scientific, Германия).

Наиболее активный катализатор, выявленный в ходе экспериментов, был использован в процессе гидроочистки компонентов смесевой дизельной фракции (ДФ). Гидроочистку ДФ выполняли в стационарном режиме автоклавирования на смесевом сырье Рязанского НПЗ, которое содержит 90 мас. % прямогонной фракции и 10 мас. % фракции каталитического крекинга. Исходное содержание серы в ДФ составляло 2.08 мас. %, азота 184 ppm, общее содержание ароматических углеводородов 48.9 мас. %, плотность 0.8574 г/см³. Перед помещением в реактор ДФ разбавляли в *n*-гексадекане в 40.2 раз, что соответствует содержанию серы $S_{\text{исх}} = 500$ ppm, как и в модельной реакции для ДБТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а–г приведены электронные микрофотографии исходного молибденита ДМИ-7 (рис. 1а), метанолсодержащего нанокристаллического образца, полученного в ходе измельчения MoS_2 без допантов (рис. 1б), а также образца

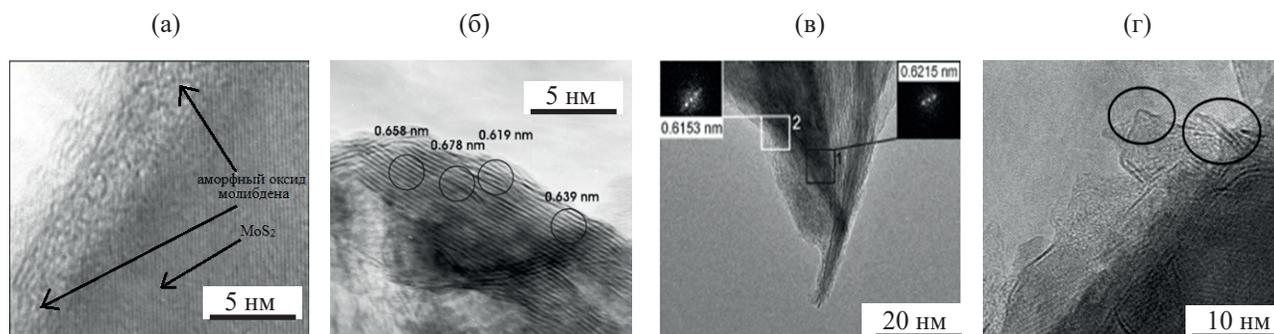


Рис. 1. Электронные микрофотографии катализаторов: (а) – исходный молибденит ДМИ-7; (б) – *MoS₂(8); (в) – *MoS₂+100CH₃OH(8) до проведения модельной реакции; (г) – *MoS₂+100CH₃OH(8) после проведения модельной реакции.

(рис. 1в и г) до и после его участия в модельной реакции соответственно.

Фурье-преобразование участков 1 и 2 в метанолсодержащем образце (рис. 1в) визуализирует типичный набор плоскостей (002) и (103) гексагональной структуры MoS₂ с межплоскостными расстояниями 0.6153 и 0.6217 нм [10]. Дисперсность катализатора *MoS₂+100CH₃OH(8) после его участия в модельной реакции повышается (рис. 1г). Слабо ориентированные моно- и мультислойные MoS₂-структуры с линейным размером $L \geq 20$ нм и числом слоев в них от 10 до 20 содержат множественные дефекты, агломераты (рис. 1б, в). В нанокристаллитных пачечных структурах после реакции наблюдаются угловые сдвиги и расщепление слоев по типу эксфолиации (рис. 1г).

На рис. 2 представлены профили дифрактограмм образцов, а в табл. 1 результаты их обработки, включающие данные о протяженности ба-

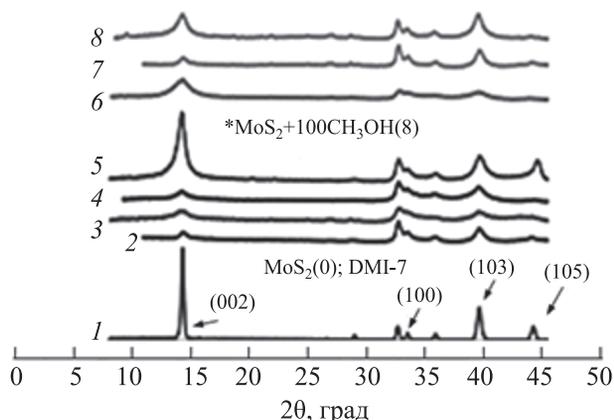


Рис. 2. Профили дифрактограмм для MoS₂-образцов.

зальных граней MoS₂-нанокристаллитов (длина, L , ОКР), межплоскостных расстояниях D_{002} , величине внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) и микродеформаций в элементарных ячейках (c/a), возникших в ходе МА.

Как следует из данных табл. 1, возрастание времени механообработки в инертной среде в отсутствие допантов в порядке 0...4...8 ч, сопровождается снижением среднего размера базальных граней образующихся MoS₂-нанокристаллитов с 50 до 20 и 12 нм (табл. 1; рис. 2). При этом значения внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d \times 10^3$) возрастают согласно последовательности 2.1...2.6...8.8, а микродеформации в элементарных ячейках (c/a) – в ряду 3.89...3.91...3.95 (табл. 1). Если измельчение молибденита выполняется в присутствии метанола (время МА = 8 ч), то в отличие от воды (табл. 1, образец № 4), метанол (образец № 5) ингибирует процесс измельчения исходного крупнокристаллического субстрата (ДМИ-7) и нивелирует уровень дефектности (c/a). Средний размер базальных граней для MoS₂-нанокристаллитов почти вдвое выше, чем для варианта с допированной водой ($L = 25$ и 13 нм, табл. 1). В то же время, повышение количества метанола от 100 до 200 мкл (№ 5 и № 6; время МА = 8 ч) практически не влияет на дисперсность образующегося порошка (25 и 24 нм). Аналогичный эффект зафиксирован и для времени измельчения субстрата 12 ч (образцы № 7 и № 8; 100 и 200 мкл метанола), когда различие в дисперсности частиц МА-молибденита незначительно ($L = 10$ нм и 14 нм; табл. 1).

В соответствии с известными литературными данными, в нанесенных катализаторах, например,

Таблица 1. Дифракционные характеристики нанокристаллитов молибдендисульфида и площадь удельной поверхности порошков (метод БЭТ)^a

№ образца	Катализатор	Длина L , нм	D_{002} , Å	$\Delta d/d \times 10^3$	c/a	$S_{уд}$, м ² /г
1	MoS ₂ (0) (ДМИ-7)	50	6.15	2.1	3.888	0.19
2	*MoS ₂ (4)	20	6.15	2.6	3.909	–
3	*MoS ₂ (8)	12	6.20	8.8	3.954	2.0
4	*MoS ₂ +100H ₂ O(8)	13	6.19	3.5	3.921	1.7
5	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	25	6.19	2.3	3.912	1.8
6	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)	24	6.15	3.0	3.906	1.5
7	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(12)	10	6.17	8.6	3.945	–
8	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(12)	14	6.17	2.4	3.916	2.2

^a Принцип обозначения МА-образцов (время МА, дозируемая жидкость, ее объем) приведен в экспериментальной части.

состава Ni(Co)–Mo(W)–S/γ-Al₂O₃, оптимальный размер MoS₂-нанокристаллитных пачек на поверхности носителя составляет 4–5 нм при среднем количестве слоев в пачечных структурах 1.5±0.4 [11]. Для массивных же катализаторов, полученных в условиях термического разложения тиомолибдата аммония с последующим измельчением образующегося MoS₂ в среде растворителей [12], средний размер упорядоченных областей когерентного рассеяния (L) составляет 20–30 нм, а количество слоев в нанокристаллитных упаковках не превышает 10–15. Число единичных слоев в пачках для приготовленного ряда катализаторов составляет 10–20. Протяженность базальных плоскостей превышает 15–20 нм. Ранее, когда измельчение молибденита выполнялось авторами [4] в жидкой среде избытка бутанола, величина площади удельной поверхности полученного порошкового катализатора составила 81 м²/г.

MoS₂-порошки, изучаемые в данной работе, были получены в одну стадию путем механического измельчения очищенного минерала молибденита. Они также представляют собой наноразмерные кристаллиты со средним размером $L < 50$ нм (табл. 1). Но в то же время, значения площади их удельной поверхности, в отличие от ранее описанных систем [4, 11, 12], соответствуют неожиданно низким значениям ($S_{уд} = 1.5–2.2$ м²/г). Причина может состоять в следующем.

В области химии нанопорошков металлов, причины различия в характеристиках, полученных по методу БЭТ (табл. 1), традиционно связывают с процессами агломерации и конгломерации наночастиц, образованием новых объемных иерархи-

ческих структур [13]. Как известно, структурная энергонасыщенность в наносистемах нивелируется посредством релаксации внутренних напряжений в кристаллитах, а также путем «схлопывания» внешних граней наночастиц между собой. В свою очередь, причина химической деградации нанообъектов обусловлена вторичной конверсией нестабильных и метастабильных поверхностных соединений при их взаимодействии с компонентами окружающей среды. Продукты могут обладать различной силой адгезии и когезии. Эти процессы происходят порой одновременно и их трудно разделить. Так что значения $S_{уд}$, приведенные в табл. 1, на самом деле являются «кажущимися», поскольку они соответствуют наноразмерным кристаллитам в агломерированном состоянии. Причины образования собственно агломератов раскрываются далее (табл. 2).

Хорошо известно, что любое химическое взаимодействие для гетерогенных систем начинается на границе раздела фаз. Так что при оценке каталитической способности образцов МА-молибденита, важно располагать информацией о химическом состоянии их поверхности. В табл. 2 приведены результаты обработки рентгеновских фотоэлектронных спектров порошковых MoS₂-образцов, до и после их участия в модельной реакции гидрогенолиза ДБТ, а также данные по изменению атомных концентраций элементов по глубине поверхностного слоя, изучаемых с помощью травления поверхности ионами Ag⁺. Образцы в табл. 2 сгруппированы по шести группам (I–VI). Допанты в группах расположены в порядке уменьшения их диэлектрической проницаемости.

Таблица 2. Результаты РФЭС-анализа каталитических образцов, полученных механическим измельчением молибдена (время МА = 8 ч)

Образец ^a	МА-катализаторы	Соотношение		Содержание SO ₄ ²⁻ , %
		S/Mo	SO ₄ ²⁻ /S ²⁻	
I-группа: исходные CH ₃ OH-допированные катализаторы до реакции, объем допанта 200–25 мкл				
S-1	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)	2.2	0.69	40.8
S-2	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	2.1	0.52	34.4
S-3	*MoS ₂ +50CH ₃ OH(8)	2.3	0.24	19.2
S-4	*MoS ₂ +25CH ₃ OH(8)	2.2	0.20	17.1
II-группа: CH ₃ OH-катализаторы до реакции, но после травления их поверхности ионами Ag ⁺ , объем допантов 200–25 мкл				
S-1-Ar	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)-Ar	1.4	0.28	21.8
S-2-Ar	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)-Ar	1.2	0.21	17.2
S-3-Ar	*MoS ₂ +50CH ₃ OH(8)-Ar	1.8	0.10	9.3
S-4-Ar	*MoS ₂ +25CH ₃ OH(8)-Ar	1.3	0.06	5.5
III-группа: катализаторы до реакции, допанты – метанол, этанол, бутанол, гексан, объем 100 мкл				
S-2	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	2.1	0.52	34.4
S-5	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)	2.2	0.31	23.7
S-6	*MoS ₂ +100C ₄ H ₉ OH(8)	2.2	0.24	19.1
S-7	*MoS ₂ +100C ₆ H ₁₄ (8)	2.1	0.25	20.0
IV-группа – образцы III-группы, но после травления их поверхности ионами Ag ⁺				
S-2-Ar	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)-Ar	1.2	0.21	17.2
S-5-Ar	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)-Ar	1.3	0.10	8.8
S-6-Ar	*MoS ₂ +100C ₄ H ₉ OH(8)-Ar	1.4	0.06	6.1
S-7-Ar	*MoS ₂ +100C ₆ H ₁₄ (8)-Ar	1.3	0.09	8.6
V-группа: катализаторы после реакции				
S-2-1	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	1.2	0.03	3.0
S-5-1	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)	1.3	0.04	5.0
VI-группа: катализаторы после реакции и после ионного травления Ag ⁺ ; 10 мин				
S-2-1-Ar	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)-Ar	1.2	0	0
S-5-1-Ar	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)-Ar	1.3	0	0

^a Жидкости-допанты в III-группе расположены в порядке уменьшения значений их диэлектрической проницаемости.

В I-группе табл. 2 приведены РФЭС-характеристики катализаторов, приготовленных путем механического диспергирования MoS₂ в присутствии 200–25 мкл CH₃OH. Отсюда следует, что уменьшение объема допанта в ряду 200...100...50...25 мкл, сопровождается снижением концентрации SO₄²⁻-анионов на поверхности MoS₂-нанопорошков от ~40 до 17%. Для сульфат-сульфидного соотношения (SO₄²⁻/S²⁻) также наблюдается синхронное уменьшение значений от 0.69 до 0.20. Обозначенные тенденции сохраняются и после ионного (Ag⁺) травления поверхности тех же образцов (табл. 2; II-я группа).

Для образцов же III-ой группы, полученных в присутствии 100 мкл спиртов и гексана, тенден-

ции в изменении контролируемых величин носят иной характер. Для порошков молибдена с *n*-бутанолом и *n*-гексаном, количественное присутствие сульфат-анионов на поверхности практически равнозначно (~ 19–20%), как и соотношение SO₄²⁻/S²⁻ (0.24–0.25). Напротив, очевидны различия между CH₃OH- и C₂H₅OH-допированными образцами (S-2 и S-5, табл. 2, III-группа) (34.4 и 23.7 соответственно).

В то же время, для гексан-содержащего образца IV-группы (S-7-Ar), сродство SO₄²⁻-анионов к поверхности оказывается выраженным в той же мере, как и для этанол-содержащего молибдендисульфида (S-5-Ar). Присутствие сульфат анионов 8.6 и 8.8% соответственно.

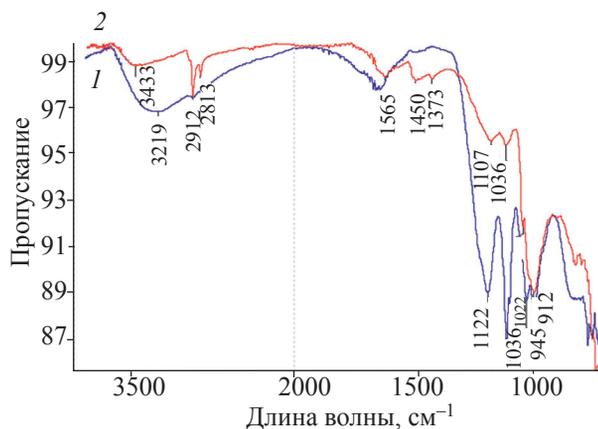


Рис. 3. ИК-спектры образцов (1) «до» и (2) «после» реакции.

В V-группе табл. 2 приведены данные по сульфид-сульфатному составу поверхности катализаторов S-2-1 и S-5-1 после их участия в модельной реакции ГДС ДБТ. Присутствие сульфат-анионов снижается в 11 и в 5 раз соответственно, причем, их связь с каталитической поверхностью после участия в модельной реакции ослабевает настолько, что после облучения ионами Ag^+ (VI-группа), поверхностные сульфат-анионы не обнаруживаются (0%).

Данные ИК-спектроскопии для катализатора $*MoS_2 + 100CH_3OH(8)$ «до» и «после» его участия в реакции (рис. 3; спектры 1 и 2 соответственно), согласуются с результатами РФЭС и дополняют их. На поверхности исходного порошка (рис. 3, 1), помимо полос, которые можно отнести к колебаниям сульфат-иона SO_4^{2-} ($1150-850\text{ см}^{-1}$), в области 1630 см^{-1} присутствуют деформационная полоса слабо адсорбированной воды. А частотные полосы в области $1016-1118$ и $1144-617\text{ см}^{-1}$, свидетельствуют в пользу валентных колебаний связей: $\nu(S-O; S=O)$ и $\nu(Mo-O-Mo$ или $Mo=O)$ и SO_4^{2-} . Спектр катализатора после реакции значительно беднее (рис. 3, 2), однако, он свидетельствует о присутствии оксидов молибдена на поверхности.

Следует отметить еще несколько моментов. В соответствии с литературными данными, сульфат-а-

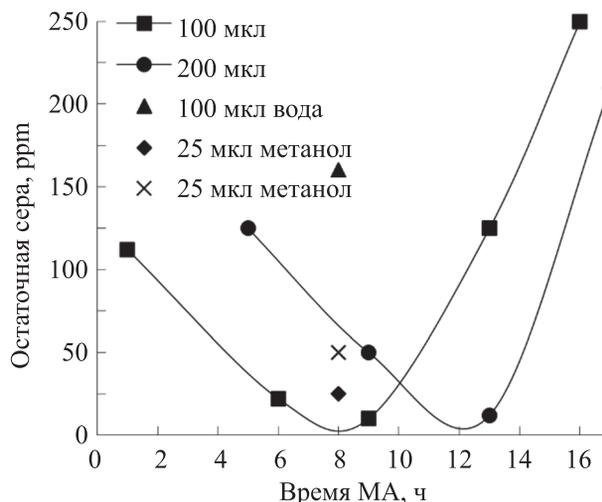


Рис. 4. Влияние времени измельчения молибденита и количества допантов на гидродесульфурующую способность порошковых образцов молибденита.

нионы или их предшественники могут находиться на поверхности порошков преимущественным образом в ковалентносвязанных состояниях [14]. При этом, вследствие взаимодействия с влагой воздуха (рис. 3, 1), следовые количества кислот могут присутствовать и на поверхности (табл. 2). Очевидно, что именно данное обстоятельство создает непосредственные предпосылки к «агломерированию» наноразмерных порошковых частиц и низким значениям $S_{уд}$, о которых упоминалось выше (табл. 1). При попадании лабильных соединений с поверхности порошков в водную среду легко образуются соответствующие кислоты. Добавление хлорида бария к водной фазе порошковых суспензий сопровождается выпадением творожистого осадка сульфата бария, что является аналитическим тестом на присутствие сульфат-анионов [15] и, собственно, серной кислоты. Предшественниками H_2SO_4 могут быть не только сульфат-анионы, но также иные, легко гидролизуемые S-O- и O=S-содержащие соединения, которые способны переходить с поверхности частиц катализаторов в водную фазу, обуславливая низкие значения pH (табл. 3) и агломерацию порошковых частиц.

На рис. 4 приведены результаты предварительного скрининга эффективности гидродесульфирования (ГДС) ДБТ ($S_{ост}$) в присутствии образцов, приготовленных во временном интервале диспер-

Таблица 3. Катализаторы, значения pH водных фаз их суспензий, гидродесульфурящая способность и состав продуктов реакции ГДС ДБТ

№	Катализатор	S _{ост} , ppm ^a	Состав продуктов реакции ^b , %				pH ^b	Константа ^f , k, ч ⁻¹
			БФ	ЦГБ	ТГДБТ	БЦГ		
1	MoS ₂ (0); (ДМИ-7)	405	–	–	–	–	2.44	0.22
1.1	*MoS ₂ (8)	105	53.8	45.6	0.61	Отс.	2.10	0.46
1.2	*MoS ₂ +100H ₂ O(8)	161	44.2	53.7	2.12	Отс.	2.11	0.25
1.3	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(12)	7	49.0	50.0	1.03	Отс.	2.80	0.35
S-1	*MoS ₂ +200CH ₃ OH(8)	50	88.2	11.1	0.70	Отс.	2.60	0.39
S-2	*MoS ₂ +100CH ₃ OH(8)	3	43.0	57.0	Отс.	Отс.	2.10	0.65
S-3	*MoS ₂ +50CH ₃ OH(8)	25	92.9	7.1	0.09	Отс.	2.30	0.38
S-4	*MoS ₂ +25CH ₃ OH(8)	47	83.6	13.2	3.21	0.13	2.56	– ^d
S-5	*MoS ₂ +100C ₂ H ₅ OH(8)	20	91.1	8.9	Отс.	Отс.	2.27	0.40
S-6	*MoS ₂ +100C ₄ H ₉ OH(8)	28	94.2	5.8	Отс.	Отс.	2.38	0,41
S-7	*MoS ₂ +100C ₆ H ₈ (8)	47	91.4	8.6	Отс.	Отс.	2.41	–
1.4	«Холостой» ^e	470	–	–	–	–	2.44	–

^a Гидродесульфурящая способность порошков относительно ДБТ;

^b Состав продуктов модельной реакции по данным ХМС, где БФ – бифенил, ЦГБ – циклогексилбензол, ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен (результаты хромато-масс-спектрометрии);

^B Значения pH водной фазы порошковых суспензий;

^f Константа скорости конверсии ДБТ, k, ч⁻¹;

^d Обозначение «–» соответствует отсутствию данных;

^e Вместо порошкового катализатора взято 0.01 мл H₂SO₄.

гирования молибденита 0.5–16.0 ч и при допировании метанола в количествах от 25 до 200 мкл. Как следует из данных рис. 4, увеличение объема метанола от 100 до 200 мкл сопровождается необходимостью (с точки зрения глубины ГДС) продления времени МА-измельчения образца с 8-ми до 12 ч. Только при этом условии (рис. 4) остаточное содержание серы снижается с 50 до S_{ост} = 7 ppm. С учетом результатов, приведенных на рис. 4, основная часть экспериментов в данной работе выполнена на образцах со временем МА = 8 ч (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, для 4-х образцов S-1–S-4, приготовленных при одинаковом времени МА = 8 ч (рис. 3, табл. 3), снижение объема допированного метанола от 200 мкл до 100, 50 и 25 мкл, сопровождается изменением значений S_{ост} в продуктах ГДС ДБТ в ряду 50...3...25...47 ppm соответственно. Причем, разница в количестве метанола лишь на 50 мкл, сопровождается 8-ми кратным уменьшением значений по остаточной сере в гидродесульфуризате (табл. 3, катализаторы S-3 и S-2, S_{ост} = 25 и 3 ppm соответственно). Это позволяет отметить «пороговый» характер возрастания

активности для образца S-2. Такого рода эффекты отражают высокую структурную чувствительность молибденита к количеству допируемого метанола в ходе МА, и, как следствие, изменению каталитической активности образцов. Возможно, это обусловлено слоистой структурой субстрата

Из данных табл. 3 следует, что образцы 1.3 и S-2 обеспечивают наибольшую глубину конверсии ДБТ (S_{ост} = 7 ppm и 3 ppm соответственно). Однако при этом наблюдаются почти двукратное различие в константах скорости реакции (0.35 и 0.65 соответственно). Оба образца получены при разных временах МА (12 и 8 ч) и при разных микроколичествах допированного метанола (200 и 100 мкл). Значения pH (табл. 3), которые отражают количественный уровень присутствия сульфат-анионов и других кислотообразующих S–O-структур на поверхности порошков, составляют 2.8 и 2.1. Последнее значение – самое низкое в исследованном ряду образцов. Состав продуктов реакции для катализатора S-2 представлен бифенилом (БФ) и циклогексилбензолом (ЦГБ) в количествах 43 и 57 % соответственно (рис. 5, маршрут реакции «1»). В

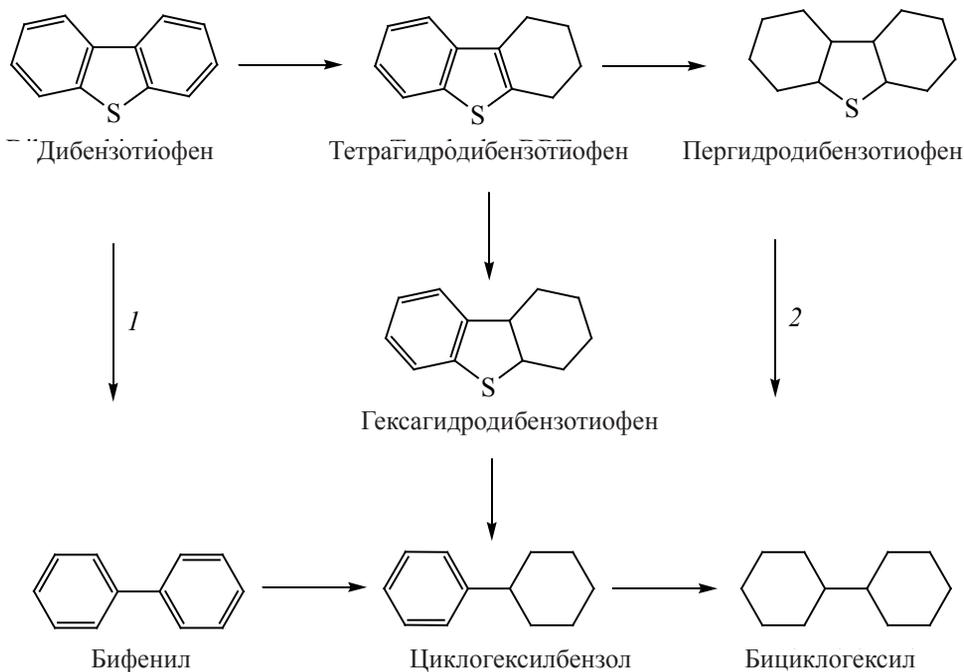


Рис. 5. Схема конверсии дибензотиофена.

составе гидродесульфуризатора, полученного в присутствии образца 1.3 (табл. 3), БФ и ЦГБ найден почти в равных количествах (49 и 50 %).

Для каталитической системы $*\text{MoS}_2 + 200\text{CH}_3\text{OH}$ (12) обнаружено появление еще и третьего продукта в количестве 1% (табл. 3, образец 1.3) – тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), который от-

сутствует в гидродесульфуризаторе для катализатора S-2.

Замена метанола на этанол, бутиловый спирт и гексан (S-5, S-6 и S-7, табл. 3) сопровождается преимущественной конверсией ДБТ в БФ в количестве 91–94%. Катализаторы размещены в табл. 3 в порядке уменьшения диэлектрической проницаемости (ϵ) их допантов. Такого рода подход находит отражение в изменении механизма реакции и увеличении вклада «крекирующего» («прямого») маршрута (рис. 5, маршрут «1»). Однако уровень конверсии ДБТ при этом остается невысоким ($S_{\text{ост}} = 20\text{--}47$). Константа скорости реакции гидродесульфурирования ДБТ наибольшая (0.65 ч^{-1}) для образца S-2.

Интересен результат эксперимента, выполненного в присутствии протонной кислоты H_2SO_4 в количествах, когда обеспечивается значение $\text{pH} = 2.1$, характерное для наиболее активного катализатора S-2. По сравнению с ним, катализ протонной кислотой обеспечивает гидродесульфурирующий эффект в модельной реакции только до $S_{\text{ост}} = 470 \text{ ppm}$ (табл. 3, образец 1.4, $S_{\text{исх}} = 500 \text{ ppm}$).

Для более явного представления характера взаимосвязи между результатами РФА и РФЭС

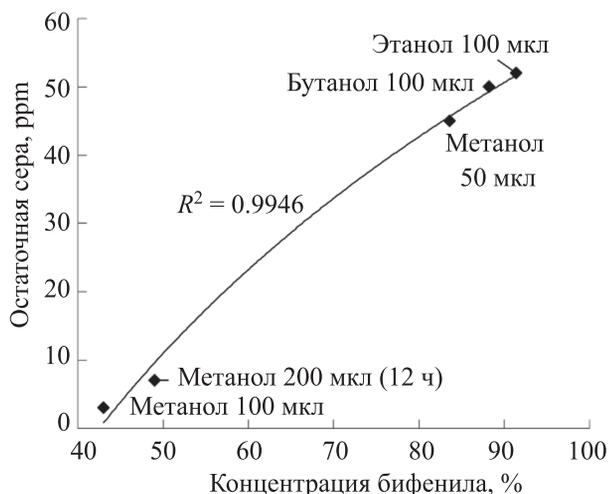


Рис. 6. Взаимосвязь глубины ГДС ДБТ ($S_{\text{ост}}$) и содержания в продуктах бифенила (время МА = 8 ч и 12 ч).

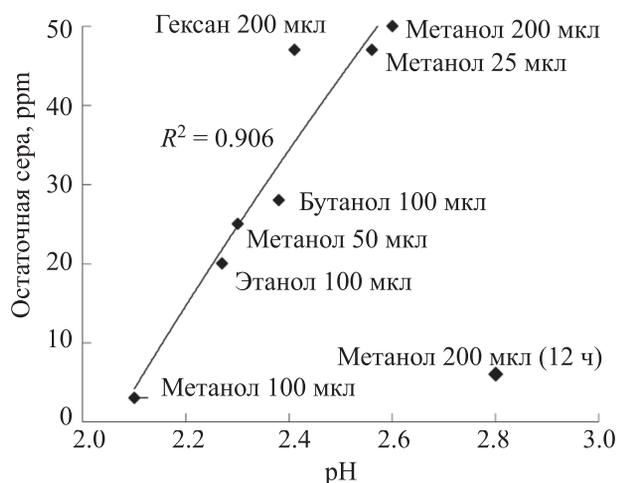


Рис. 7. Зависимость $S_{\text{ост}}$ в продуктах реакции от значений pH водных суспензий порошковых катализаторов, время МА = 8 ч.

(табл. 1–2) с каталитической активностью образцов (табл. 3) на рис. 6 приведена полиномиальная кривая, полученная для наиболее активных образцов ($S_{\text{ост}} < 30$ ppm, табл. 3), которая отражает взаимосвязь между содержанием остаточной серы и БФ в продуктах.

Из рис. 6 следует, что проявление высокого уровня гидродесульфурющей способности для массивных сульфидных катализаторов, исследованных в данной работе, сопровождается образо-

ванием бифенила в количествах менее 50%, что соответствует маршруту конверсии ДБТ по «крекирующему механизму». Иными словами, присутствие бифенила в продуктах гидродесульфурения ДБТ в количестве, не превышающем 50%, является не только маркером «прямого» маршрута реакции, но и высокой гидродесульфурющей способностью катализаторов в исследованной серии.

На рис. 7 приведена линейная корреляция для кластерной совокупности точек, которая отражает опосредованную взаимосвязь между значениями pH водных фаз суспензий (табл. 3) CH_3OH -допированных нанопорошков (для времени МА = 8 ч) и глубиной десульфурения ДБТ в их присутствии.

Достоверность линейной аппроксимации (рис. 7) составляет $R^2 = 0.9927$. В область линейной корреляции не попадают образцы со временем МА = 12 ч, допированные гексаном, водой и метанолом (рис. 7). Обращает на себя внимание тот факт, что значения pH водных фаз суспензий порошков лежат в сильноокислой области pH 2.1–2.6. При этом для диапазона $S_{\text{ост}} < 50$ ppm выраженной корреляции между количеством метанола (от 25 до 200 мкл) и гидродесульфурющей способностью образца с соответствующим значениям pH не прослеживается. Однако значения pH водной фазы порошковых суспензий могут рассматриваться в ка-

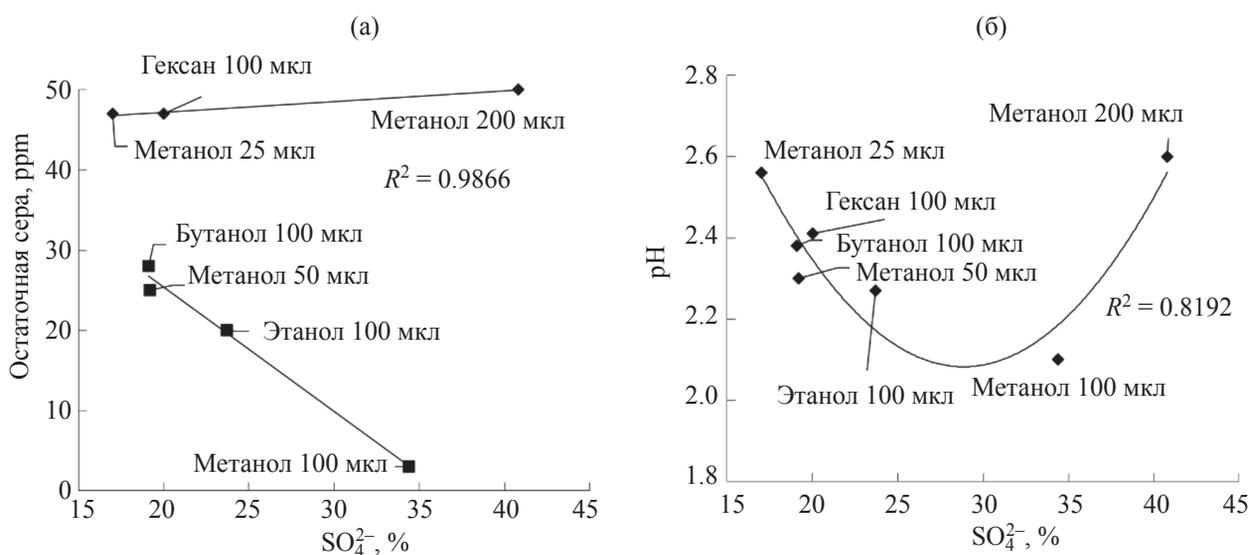


Рис. 8. Влияние поверхностной концентрации сульфат-анионов на содержание остаточной серы в продуктах гидродесульфурения и значения pH водной фазы порошковых суспензий: (а) – гидродесульфурющая способность порошков в зависимости от концентрации сульфат-анионов на их поверхности, время МА = 8 ч; (б) – взаимосвязь значений pH порошковых дисперсий с концентрацией сульфат-анионов на их поверхности.

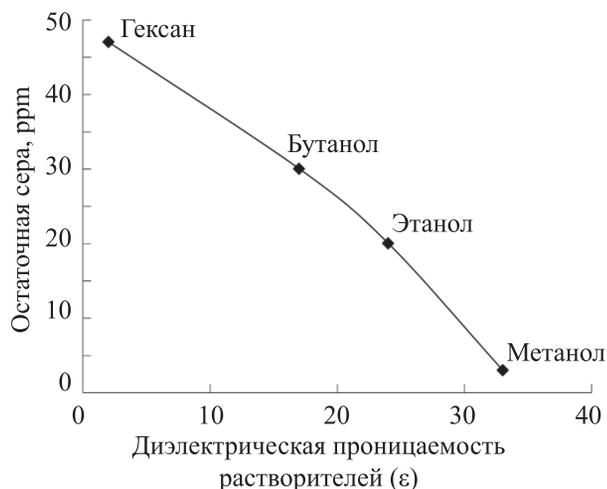


Рис. 9. Влияние величины диэлектрической проницаемости допированных органических жидкостей на каталитическую активность порошков; время МА = 8 ч, объем допантов 100 мкл.

честве прогностического признака каталитической активности порошка.

Следует закономерный вопрос – в какой же степени значения рН обусловлены присутствием именно сульфат-анионов на поверхности МА-порошков молибденита? В определенной мере ответ отражен на рис. 8а, где представлена зависимость между значениями $S_{ост}$ и поверхностной концентрацией сульфат-анионов (РФЭС). Как следует из рис. 8а (верхняя прямая), для наиболее активных образцов ($S_{ост} < 30$ ppm) наблюдается линейная зависимость между концентрацией сульфат-анионов на их поверхности (SO_4^{2-} %) и содержанием остаточной серы в продуктах реакции. В то время как три порошка, приготовленные в несколько иных условиях (рис. 8а, нижняя прямая), демонстрируют низкую гидродесульфирующую способность ($S_{ост} = 47–50$ ppm) в диапазоне концентрации $SO_4^{2-} = 8–43\%$.

На рис. 8б представлена зависимость полиномиального характера, которая подтверждает (рис. 3), что сульфат-анионы не являются единственными кислотообразующими субстратами в водной фазе порошковых суспензий (рис. 8б), которые лабильны, как и сульфат-анионы, и легко гидролизуются до соответствующих кислот.

Следует отметить, что в публикациях последних лет отмечается положительное влияние соеди-

нений, содержащих S–O-структурные фрагменты в сульфидных катализаторах, на их активность в процессах ГДС. Причина названного эффекта на сегодня не ясна. Изложенные в данной работе результаты согласуются с выводами других авторов применительно к каталитическим системам иного состава и способов получения [16].

При измельчении молибдендисульфида в дисперсионных жидких средах, происходит физическая сорбция растворителя на его поверхности [4]. Так что на конечные физико-химические свойства МА- MoS_2 существенное влияние может оказывать диэлектрическая проницаемость (ϵ) среды диспергирования [17], которая, в свою очередь, определяет кулоновскую силу взаимодействия между точечными зарядами на поверхности измельчаемого материала. Предварительные подтверждения сказанному уже были озвучены выше, при обсуждении результатов табл. 2 и табл. 3.

Специфичность MoS_2 -систем, представленных в данной работе, обусловлена не только различным типом и количеством допируемых жидкостей, но и, как следствие, неоднородным химическим составом вновь образующихся нанокристаллитных поверхностей. Это различные совокупности ионов, оксидов Mo, SO_4^{2-} -групп, S–H- и S–O-структурных фрагментов (рис. 3). Так как степень разделения индуцированных зарядов в полученных порошковых образцах (табл. 3) будет различаться из-за разницы в значениях ϵ , то ожидаемым будет и различный вклад допантов в каталитическую активность МА-образцов. В литературных источниках такого рода подход к оценке влияния микроколичеств допированных жидкостей прежде не рассматривался.

На рис. 9 приведена опосредованная взаимосвязь величины диэлектрической проницаемости органических жидкостей (интервал значений $\epsilon = 233$), использованных в данной работе в роли допантов, с каталитической активностью порошков на основе молибденита (для времени МА = 8 ч, объем добавки 100 мкл).

Как следует из рис. 9, гидродесульфирующая способность МА-образцов относительно ДБТ в модельной реакции ($S_{ост}$) изменяется от 3 до 47 ppm (табл. 3). Этот результат позволяет полагать, что в использованных условиях приготовления МА-порошков, обеспечивается свободный и равномер-

Таблица 4. Характеристики смесевой дизельной фракции (ДФ^а); катализатор гидроочистки *MoS₂+100CH₃OH(8)

Сырье	S, мас. %	N, ppm	ρ, г/см ³	Цетановый индекс (расчетный)	Ароматические соединения, мас. %			
					моно	ди-	три-	полициклические ароматические соединения
ДФ ^а	2.082	184	0.8574	49	22.92	11.15	1.84	12.99

Исходное содержание серы в дизельном сырье 2.082 мас. %
Общее содержание ароматических соединений в ДФ 48.90%
В разбавленной гексадеканом ДФ содержание S_{исх} = 500 ppm
После гидроочистки ДФ содержание S_{ост} = 62 ppm

^а Состав смесевой ДФ: прямогонная ДФ (90%) + ДФ стадии каталитического крекинга (10%) Рязанского НПЗ; температурный интервал 180–360°C.

ный доступ допантов к поверхности субстрата. Наблюдаемая на рис. 9 зависимость носит симбатный характер, когда с возрастанием значений диэлектрической проницаемости допанта возрастает и гидродесульфурящая способность МА-образца. Приведенные данные переключаются с данными табл. 2.

Наибольшей гидродесульфуряющей способностью в исследованном ряду допантов обладает CH₃OH-молибденит (*MoS₂+100CH₃OH(8)). Для данного образца (табл. 3, S-2) показано, что его каталитическая активность сохраняется на неизменном уровне при 5-ти кратном циклическом использовании, в том числе, и после хранения в течение 6 месяцев (S_{ост} ≤ 3 ppm). Важно, что такого рода способность воспроизводится без промежуточной регенерации поверхности образца, при условии хранения его под слоем растворителя.

Ниже приводятся результаты гидроочистки смесевой дизельной фракции (ДФ) с высоким содержанием серы, азота и ароматических углеводородов, ее исходный состав приведен в табл. 4 в присутствии образца *MoS₂+100CH₃OH(8).

Из литературных источников хорошо известно [18], что присутствие в исходном сырье азотистых гетероароматических соединений, а также полиароматических конденсированных структур, существенным образом осложняет процесс гидроочистки. Это связано с конкуренцией и блокированием каталитически активных центров, а также их отравлением. Очевидно, что в соответствии с данными табл. 4, приведенный групповой состав дизельного сырья является достаточно «жестким» для проведения его гидроочистки в сравнительно

мягких обозначенных условиях по температуре и давлению.

Тем не менее, в процессе гидродесульфирования компонентов ДФ на катализаторе *MoS₂+100CH₃OH(8) было достигнуто снижение по содержанию остаточной серы в 8 раз (S_{ост} = 62 ppm). В соответствии с литературными данными, избыток водорода в гидропроцессах составляет 200–600–1000–1200 раз [19]. Условия экспериментов в данной работе соответствуют четырехкратному недостатку по H₂, что свидетельствует в пользу значительно большего ресурса предложенных новых катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях твердофазной механоактивации молибденита в инертной атмосфере, содержащей малые количества полярных/неполярных жидкостей, впервые получены новые массивные нанесенные однокомпонентные сульфидные катализаторы, обладающие высоким уровнем гидродесульфуряющей способности. Показано, что микроколичества допируемых полярных и неполярных жидкостей способны оказывать существенное влияние на дисперсность порошков, химическое состояние их поверхности и каталитическую активность, причем, в соответствии с диэлектрической проницаемостью органических допантов. При этом уровень дефектности нанокристаллитов МА-молибденита не является определяющим критерием их каталитической активности. Установлено, что химическая деградация образцов на воздухе сопровождается образованием поверхностных сульфат-анионов, экранирующих активные каталитические центры,

которыми могут являться ионы Мо в различных степенях окисления. Сульфат-анионы обуславливают агломерирование наночастиц, экранируют активные центры, способствуя сохранению активности образцов нанодисперсного молибденита на исходном уровне в течение длительного времени (6–12 месяцев). Механизм реакции гидрогенолиза ДБТ в большей мере соответствует «крекирующему» маршруту реакции. Даже при недостатке водорода в реакторе, в присутствии метанол-содержащего MoS₂-интеркалата (100 мкл), содержание серы в разбавленной ДФ снижается в шесть раз.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Федушак Таисия Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2441-8148>

Уймин Михаил Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3906-8101>

Майков Владислав Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4028-4354>

Акимов Аким Семенович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7953-1477>

Журавков Сергей Петрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0127-302X>

Восмериков Александр Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7569-0902>

Просвирин Игорь Петрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0351-5128>

Величкина Людмила Михайловна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3137-3796>

Степанов Андрей Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1660-5568>

Коган Виктор Миронович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3999-1855>

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта 0295-2021-0004 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и Госзадания (тема «Магнит», Г.р. № ААА-А-А18-118020290129-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варакин А.Н., Сальников В.А., Пимерзин А.А., Никольшин П.А. Влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность гидропревращений дибензотиофена и нафталина на массивных и нанесенных Co(Ni)MoS₂ катализаторах // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 12. С. 1622–1632. <https://doi.org/10.1134/S0044461819120132>
2. Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application // Appl. Catalysis A: General. 2007. V. 322. P. 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.008>
3. Polyakov M., Indris S., Schwamborn S., Mazheika A., Poisot M., Kienle L., Bensch W., Muhler M., Grünert W. Mechanochemical activation of MoS₂—surface properties and catalytic activities in hydrogenation and isomerization of alkenes and in H₂/D₂ exchange // J. of Catalysis. 2008. V. 260. № 2. P. 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.10.005>
4. Kouzu M., Uchida K., Kuriki Y., Ikazaki F. Microcrystalline molybdenum sulfide prepared by mechanical milling as an unsupported model catalyst for the hydrodesulfurization of diesel fuel // Appl. Catalysis A: General. 2004. V. 276. № 1–2. С. 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.010>
5. Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Василевич А.В., Лихолобов В.А. Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. III. Каталитические свойства массивных сульфидных Ni-Mo-катализаторов, синтезированных методом механохимической активации // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 1. С. 135–135. <https://doi.org/10.7868/S0453881114010055>
6. Федушак Т.А., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Акимов А.С., Щеголева Н.Н., Петренко Т.В., Журавков С.П., Восмериков А.В. Использование механоактивации для получения сульфидных катализаторов гидрогенолиза // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 6. С. 683–687.
7. Feduschak T., Akimov A., Morozov M., Uymin M., Zaikovskii V., Prosvirin I., Vosmerikov A., Zhuravkov S., Vlasov V., Kogan V. Synthesis and characterization of mechanically activated bulky molybdenum sulphide catalysts // Comptes Rendus Chimie. 2016. № 19. P. 1315–1325. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.01.011>
8. Старцев А.Н., Захаров И.И. Сульфидные катализаторы гидрообессеривания: структура активного компонента и механизм каталитического действия // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 579–601. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n06ABEN000772>

9. Gao D., Si M., Li J., Zhang J., Zhang Z., Yang Z., Xue D. Ferromagnetism in freestanding MoS₂-nanosheets // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. № 1. Article number 129. P. 1–8. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-129>
10. Климов О.В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19. № 1. С. 59–66.
11. Uchida K., Kuriki Y., Tasaka Y., Kamiya K., Kawai K., Yoda S., Oshimura S., Yumura M., Ikazaki F. Ultrafine molybdenum sulfide particles prepared by mechanical milling and the catalytic activity // *J. Soc. powder Technology*. 1997. V. 34. № 9. P. 660–665. <https://doi.org/10.4164/sptj.34.660>
12. Kimura K. Catalytic activity of molybdenum sulfide prepared by mechanical milling // *Trans. MRS. Japan*. 2000. V. 25. P. 147–150.
13. Сергеев Г.Б. *Нанохимия*. М.: МГУ, 2003. 288 с.
14. Palache C., Frondel C., Dana J.D., Dana E.S., Berman H. *The System of Mineralogy*. Ed. J.D. Dana and E.S. Dana. New York: John Wiley&Sons, 1944. V. 1. P. 328–331.
15. Скуг Д.А., Уэст Д.М. *Основы аналитической химии*. М.: Мир. 1979. Т. 1. 480 с.
16. He Z., Que W. Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction // *Applied Materials Today*. 2016. V. 3. P. 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
17. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // *Нефтехимия*. 2004. Т. 44. № 4. С. 274–277 [Tomina N.N., Pimerzin A.A., Loginova A.N., Sharikhina M.A., Zhilkina E.O., Eremina Yu.V. Catalytic hydrofining of petroleum fractions on modified nickel-molybdenum-alumina catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2004. V. 44. № 4. P. 246–249].
18. Федущак Т.А., Уймин М.А., Акимов А.С., Морозов М.А., Петренко Т.В., Восмериков А.В., Журавков С.П. Твердофазный синтез массивных катализаторов гидродесульфирования на основе молибденита и малых количеств полярных жидкостей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24. № 2. С. 209–215. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160213>
19. Овсиенко О.Л., Дорохов В.С., Гусева А.И., Криворученко Д.С., Пугачева Л.В., Сидельников И.В., Никульшин П.А. Физико-химические и функциональные характеристики материалов и катализаторов защитных слоев гетерогенных процессов гидроочистки. I. Материалы активной фильтрации (МАФ) // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 16. № 4. С. 316–328. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-4-316-328>