

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 62, номер 4, 2022

---

Высокопористые материалы как потенциальные компоненты систем хранения природного газа. Часть 1 (обзор) <i>Е. И. Кнерельман, Ю. А. Карозина, И. Г. Шунина, И. В. Седов</i>	431
Водородная энергетика: значение, источники, проблемы, перспективы (обзор) <i>В. С. Арутюнов</i>	459
ZSM-5/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> и ZSM-5/волокнистая целлюлоза – высокоэффективные адсорбенты многоазотистого использования для удаления асфальтенов из нефти <i>Farhad Bohlooli Shaafi, Alireza Motavalizadehkakhy, Rahele Zhiani, Seyed Mohammad Mahdi Nouri, Malihesadat Hosseiny</i>	471
Каталитические эффекты нанокмозитов на основе Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GLC в пиролизе тяжелой нефти <i>Yitang Zhong, Xiaodong Tang, Jingjing Li, Ting Zhang</i>	489
Исследование влияния состава носителя ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при реакционном адсорбционном обессеривании олефинсодержащего сырья на сорбенте Ni/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>А. А. Ботин, А. В. Можяев, Ю.А. Хамзин, Р. Э. Болдушевский, П. А. Никульшин</i>	501
Металлокомплексные катализаторы для окисления сероводорода и меркаптанов в нефтепродуктах, не проявляющие коррозионную активность <i>И. В. Плетнева, Ю. А. Гаврилов, Н. И. Мусеева, А. Е. Гехман</i>	510
Высокоэффективный гетерогенный катализатор с брэнстедовскими кислотными центрами для процесса окислительного обессеривания <i>А. В. Акопян, А.О. Шлёнова, П. Д. Поликарпова, А. В. Вутолкина</i>	519
Перспективы мембранной деоксигенации алканолминовых абсорбентов CO <sub>2</sub> для предотвращения их деградации (миниобзор) <i>С. Д. Баженов</i>	527
Прямое каталитическое окисление пропана: влияние ингибиторов <i>Е. Г. Чепайкин, Г. Н. Менчикова, С. И. Помогайло</i>	540
Влияние состава и способа приготовления пористых керамических конвертеров, содержащих рений и вольфрам, на особенности протекания процесса дегидрирования кумола в α-метилстирол <i>А. С. Федотов, Р. А. Багдатов, Д. Ю. Грачев, В. И. Уваров, Р. Д. Капустин, М. И. Алымов, С. Польш, М. В. Цодиков</i>	548
Трибологическая активность метиловых эфиров диалкилдитиокарбаминовых кислот в составе композиций смазочных материалов <i>Э. Ю. Оганесова, Е. Г. Бордубанова, А. С. Лядов, О. П. Паренаго</i>	561

---



# ВЫСОКОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА. ЧАСТЬ 1 (ОБЗОР)

© 2022 г. Е. И. Кнерельман<sup>1,\*</sup>, Ю. А. Карозина<sup>1</sup>, И. Г. Шунина<sup>1</sup>, И. В. Седов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 7 октября 2021 г.

После доработки 14 февраля 2022 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

Настоящий обзор посвящен анализу результатов современных исследований по созданию адсорбентов, которые могут стать основой при разработке эффективных адсорбционных систем хранения природного газа. В первой части обзора рассмотрены требования, предъявляемые к потенциальным адсорбентам метана. Показано, что углеродные материалы обладают целым рядом свойств, позволяющих использовать их в системах аккумулирования природного газа. Рассмотрены работы по созданию и совершенствованию сорбционных свойств высокопористых углеродных материалов, включая активированные угли, углеродные волокна, нанопористые сферы, композиционные материалы на основе графена. Основное внимание уделено способам повышения адсорбционной емкости углеродных адсорбентов по отношению к метану, в том числе путем создания развитой пористой структуры, функционализации, увеличения плотности адсорбентов, создания композитов на их основе.

**Ключевые слова:** углеродные адсорбенты, хранение природного газа, адсорбция метана, углеродные композиты

**DOI:** 10.31857/S0028242122040013, **EDN:** IFTJNK

## Список используемых сокращений

СТД – стандартные температура и давление;  
КПГ – компримированный (сжатый) природный газ;  
СПГ – сжиженный природный газ;  
АПГ – адсорбированный природный газ;  
МОК (или MOF) – металлоорганические каркасные материалы;  
ZIF – цеолитные имидазолатные каркасные материалы;  
COF – ковалентные органические каркасные материалы;  
POP – пористые органические полимерные сетки;  
ARPA-E (Advanced Research Projects Agency – Energy) – Агентство перспективных исследований

в области энергетики Департамента энергетики США;

DOE (U.S. Department of Energy) – Департамент энергетики США;

MOVE (Methane Opportunities for Vehicular Energy) – программа «Возможности использования метана для автомобильной энергетики» Агентства перспективных исследований в области энергетики Департамента энергетики США;

$S_{БЭТ}$  – удельная площадь поверхности, вычисленная по теории Брунауэра–Эммета–Теллера;

GCMC – метод моделирования Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля;

DFT – теория функционала плотности;

AU – активированный уголь;

GO – оксид графена;

rGO – восстановленный оксид графена;

frGO – функционализированный восстановленный оксид графена;

trGO – термовосстановленный оксид графена;

MGN – многослойные графеновые наноструктуры;

OMC – упорядоченный мезопористый углерод;

УНТ – углеродные нанотрубки;

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки;

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;

a-GDC – высокопористый активированный углерод на основе графена;

aOMC – активированный упорядоченный мезопористый углерод.

В настоящее время по причине роста доли трудноизвлекаемых и трудноперерабатываемых запасов нефти актуальной является задача использования альтернативных видов углеводородного сырья в энергетике и транспортной сфере. В связи с этим возрастает потенциал использования природного газа, который является дешевым и доступным источником углеводородов. По оценкам экспертов, рост объемов потребления природного газа будет максимальным среди ископаемых видов топлив в глобальном масштабе (прогнозируемый рост потребления 1.4–2.2% в год) [1]. Основной компонент природного газа – метан, обладает высокой теплотой сгорания (50 МДж/кг) и самым высоким среди углеводородов молярным соотношением H : C, что обеспечивает наименьший выброс CO и CO<sub>2</sub> на единицу производимой энергии при его использовании. Кроме того, природный газ содержит гораздо меньше серы и азота, чем нефтяное сырье, что делает его экологически более чистым топливом, чем бензин. Перевод бензиновых автомобилей на природный газ приводит к уменьшению содержания CO, CO<sub>2</sub> и оксидов азота в выхлопных газах, соответственно, на 86, 26 и 77% [2].

Тем не менее, практическое применение природного газа в качестве топлива, в частности для автотранспорта, ограничено из-за отсутствия безопасных систем хранения высокой емкости. В настоящее время наиболее распространенными являются системы хранения природного газа в сжатом (при 288–300 К и 180–200 бар) и сжиженном (при 110 К и 2–6 бар) состоянии. При этом объемная плотность, приведенная к стандартным темпера-

туре и давлению (273.15 К и 1 бар, далее – STD), сжатого (сжиженного) газа (КПГ) составляет от 220 до 260 м<sup>3</sup> (STD)/м<sup>3</sup> сосуда), а сжиженного газа (СПГ) – от 470 до 570 м<sup>3</sup> (STD)/м<sup>3</sup> [3]. Несмотря на ряд достоинств – относительную простоту заполнения и выгрузки емкостей, высокую объемную плотность сжиженного газа, оба способа имеют существенные недостатки. В первую очередь, это – необходимость в повышенных мерах безопасности и специальном дорогостоящем оборудовании, а также высокие энергетические затраты. При температуре выше –80°C (в зависимости от точного состава) природный газ переходит в сверхкритическое состояние, в котором его нельзя сжижать за счет увеличения давления [4]. Одна из проблем использования природного газа в автомобилестроении – низкая объемная плотность энергии: 9.2 МДж/л для КПГ при 250 бар против 34.2 МДж/л для бензина [5]. Поэтому на сегодняшний день существует острая необходимость в создании альтернативных систем хранения и транспортировки природного газа.

В качестве одного из вариантов решения проблемы в ряде работ рассматривается возможность хранения природного газа в виде гидратов (например, [6, 7]. В газовых гидратах молекулы газа заключены внутри каркасов из молекул воды. Один кубометр гидрата метана содержит до 180 м<sup>3</sup> газообразного метана (в пересчете на STD) [8]. Однако такой способ трудно реализуем на практике, так как газовые гидраты устойчивы в узком интервале температур (из-за образования льда при низких температурах и интенсивного испарения при температуре выше 30°C). Еще более существенной проблемой является очень медленная кинетика образования гидратов – процесс может длиться несколько дней и даже недель [5].

Сегодня в качестве наиболее перспективных рассматриваются адсорбционные системы хранения природного газа (АПГ), в которых компоненты природного газа аккумулируются сорбирующими материалами. Объемная плотность хранения газа в адсорбционных системах должна быть не меньше плотности сжатого газа. При этом рабочее давление, при котором происходит сорбционное аккумулирование газа, может быть существенно ниже, чем при использовании КПГ [4, 9]. Например, при давлении 20 бар и комнатной

температуре за счет адсорбции можно аккумулировать почти в 10 раз больше метана по сравнению с объемом, полученным компримированием при том же давлении [10]. Предполагается, что системы АПГ должны работать при комнатной (или немного пониженной) температуре и при более низких по сравнению с системами КПГ давлениях (30–100 бар) [11]. Это приводит к существенному повышению безопасности и снижению затрат по сравнению с технологиями хранения сжиженного (СПГ) и компримированного (КПГ) природного газа. Адсорбционные системы могут использоваться как в стационарных, так и в мобильных устройствах хранения. Особое внимание уделяется решению проблемы создания удобных и компактных топливных баков для автомобилей, работающих на природном газе [12]. На основании оценки дальности пробега гипотетического автомобиля с использованием АПГ было показано, что системы на основе адсорбирующих материалов способны значительно превосходить по удельной емкости традиционные системы хранения сжатого газа при давлении 50 бар [13]. Поэтому придомовая заправка автомобилей может стать привлекательным вариантом, заменяющим общественные станции природного газа. Подобный вывод содержится и во многих других работах, например, в [5, 14].

Вместе с тем, существует ряд технологических и инженерных проблем, требующих решения при создании АПГ. Системы КПГ доставляют топливо из резервуара к топливной рампе в ламинарном режиме, в то время как, в зависимости от структуры пор и упаковки материала, доставка топлива в системе АПГ происходит в турбулентном режиме и с меньшей скоростью из-за сопротивления слоя адсорбента. Для практических целей также важна определенная кинетика сорбции – желательна быстрая заправка резервуара и медленный процесс выгрузки [15–18].

Негативное влияние на количество запасаемого газа, а значит на эффективность сорбции, оказывает разогрев слоя адсорбента при поглощении газа, поскольку процесс адсорбции является экзотермическим. Процесс десорбции, наоборот, эндотермический. Тепловые колебания в процессе функционирования системы АПГ неблагоприятно влияют на производительность адсорбента. Минимизация изменений температуры слоя адсорбента в циклах

заправки-выгрузки может быть достигнута при низких значениях теплоты адсорбции и высокой теплоемкости адсорбента [19–23].

Подавляющее большинство работ по созданию систем АПГ связано с исследованием сорбции метана – основного компонента природного газа, содержание которого в природном газе достигает 95% [17]. Однако в случае использования природного газа его более тяжелые компоненты, такие как этан, пропан и бутан, будут оказывать негативное влияние на адсорбцию метана и приводить к снижению емкости. Это связано с большими, по сравнению с метаном, размерами молекул и более высокой поляризуемостью высокомолекулярных компонентов, что является причиной больших значений энергий связи их с адсорбентом [24]. Кроме того, снижать сорбционную емкость будут присутствующие в природном газе оксиды азота, серы, а также  $\text{CO}_2$  и пары воды. По-видимому, проблему следует решать путем предварительного отделения метана от других компонентов природного газа.

Таким образом, перед исследователями и разработчиками систем АПГ стоит ряд задач – как научных, так и технологических:

- поиск, создание и изучение эффективных сорбентов природного газа;
- исследование процессов тепло- и массообмена в резервуаре;
- решение инженерно-технических задач при разработке эффективных, компактных и экономически выгодных устройств для хранения и транспортировки природного газа.

В целом, система должна выдерживать большое количество циклов адсорбции и десорбции, обеспечивать достаточную скорость этих процессов, быть легкой, компактной и экономически конкурентоспособной [2, 25–27].

Эффективность создаваемой технологии АПГ, в первую очередь, зависит от выбора адсорбента [28]. В качестве сорбентов для перспективных адсорбционных систем аккумуляции метана традиционно рассматривались относительно недорогие микропористые материалы – активированные угли, углеродные волокна, синтетические силикагели, цеолиты и т.п. (например, [20, 29–31]). В настоящее время в качестве перспективных рассматриваются материалы (в том числе цеолиты)

с долей свободного объема поровой системы сорбента ниже 0.53 [32]. Появляются новые перспективные материалы, привлекающие пристальное внимание исследователей. К ним относятся металлоорганические каркасные материалы (МОК, или MOF) (например, [33–35]), цеолитные имидазолатные каркасы (обозначаемые как ZIF) [36–38], ковалентные органические каркасные материалы (COF) [39, 40], пористые органические полимерные сетки (POP) [41] и разнообразные композиционные материалы [42, 43], которые обладают развитой поверхностью, очень высокой пористостью и регулируемой пористой структурой.

Состояние исследований в области создания АПГ было подробно изложено в ряде монографий и обзорных работ (например, [25, 43–49]). Тем не менее, на сегодняшний день количество публикаций, посвященных этой теме, продолжает интенсивно расти.

Цель настоящей работы – обзор и анализ результатов современных исследований по созданию адсорбентов, которые могут стать основой при разработке эффективных адсорбционных систем аккумуляции основного компонента природного газа – метана.

В данной, 1-й части обзора рассмотрены работы по созданию и совершенствованию сорбционных свойств одних из наиболее изученных типов пористых материалов – высокопористых углеродных материалов, в том числе активированных углей, углеродных волокон, нанопористых сфер, композиционных материалов на основе графена. Значительное внимание уделено возможности совершенствования углеродных адсорбентов, способам их модифицирования, разработке композиционных материалов с целью повышения их сорбционной емкости.

Во 2-й части обзора будет рассмотрено состояние исследований последних лет, связанных с созданием и изучением свойств новых адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических (МОК) и ковалентных каркасных органических (COF) материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур.

## ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

Для обеспечения максимальной эффективности адсорбционных систем аккумуляции метана используемые сорбенты должны удовлетворять следующим основным критериям [15, 50]:

- иметь высокую сорбционную емкость;
- обеспечивать компактность хранения;
- обеспечивать эффективную десорбцию (выгрузку) газа при понижении давления;
- обеспечивать достаточно высокую скорость адсорбции и десорбции в условиях эксплуатации;
- обеспечивать хороший тепло- и массообмен;
- иметь достаточную химическую, термическую и механическую стабильность и прочность к истиранию, обеспечивающие длительный срок службы, а также возможность регенерации;
- процесс приготовления адсорбентов должен быть простым, технологичным и дешевым.

При измерениях адсорбционной способности определяется гравиметрическая емкость, то есть количество адсорбированного газа, выражаемое в единицах массы ( $\text{г CH}_4/\text{г сорбента}$ ), количества вещества (моль  $\text{CH}_4/\text{г сорбента}$ ) или объема ( $\text{см}^3 \text{CH}_4 \text{ (STD)}/\text{г сорбента}$ ) и отнесенное к массе сорбента. Чем выше значение гравиметрической емкости, тем меньшее количество адсорбента требуется для запаса единицы газа, а следовательно, тем легче будет система АПГ. Не менее важной величиной является объемная емкость, то есть количество/объем адсорбированного газа на единицу объема сорбента ( $\text{см}^3 \text{CH}_4 \text{ (STD)}/\text{см}^3 \text{ сорбента}$ ). Эта величина, в конечном итоге, определяет количество природного газа, которое можно хранить в единичном резервуаре, и характеризует компактность системы хранения. Отсюда следует, что сорбенты, используемые для хранения метана, должны обладать высокими показателями как гравиметрической, так объемной емкости, а значит – большой удельной поверхностью, высокоразвитой пористой структурой и наряду с этим достаточно высокой плотностью.

Необходимо различать понятия истинной и насыпной плотности. Истинная (или скелетная) плотность определяется без учета пустот. Для МОК за истинную плотность часто принимают кристалло-

графическую плотность, определяемую рентгено-структурными методами. Насыпная (кажущаяся) плотность, или плотность упаковки, учитывает долю пустот между частицами вещества и рассчитывается как отношение массы вещества ко всему занимаемому им объему. Следует также учесть, что возрастание пористости приводит к увеличению количества адсорбированного газа, но, в то же время, уменьшает плотность сорбента. Поэтому возникает необходимость в подборе адсорбентов с оптимальными параметрами, которые обеспечивали бы как высокие гравиметрические, так и объемные показатели запаса метана. При этом повышение объемной емкости оказывает гораздо большее влияние на эффективность хранения и увеличение дальности пробега автомобиля на метановом топливе, чем улучшение гравиметрической емкости [2, 5].

В 2012 г. Агентство перспективных исследований в области энергетики ARPA-E Департамента энергетики (DOE) США в специальной программе MOVE (Methane Opportunities for Vehicular Energy) – Возможности использования метана для автомобильной энергетики – установило целевые показатели хранения  $\text{CH}_4$ , которые соответствуют плотности энергии КПГ при 250 бар и 298 К (9.2 МДж/л) [51]. Эти показатели при 35 бар и 298 К составляют:

- гравиметрический: 0.5 г/г сорбента (или 50%; 31.25 ммоль/г; 700  $\text{см}^3$  (СТД)/г);
- объемный: 11.75 ммоль/ $\text{см}^3$  (0.188 г/ $\text{см}^3$ ; 263  $\text{см}^3$  (СТД)/ $\text{см}^3$ ).

Значение целевого показателя объемной емкости последовательно увеличивалось и в настоящее время достигло 263  $\text{см}^3$  (СТД)/ $\text{см}^3$ , или – с учетом 25% потерь при упаковке порошкового адсорбента – 350  $\text{см}^3$  (СТД)/ $\text{см}^3$ .

В практических целях производительность системы определяет показатель рабочей емкости, которая соответствует разности между количеством метана, адсорбированным при давлении хранения, и количеством метана, остающимся после стадии десорбции (в пересчете на СТД). Для увеличения рабочей емкости адсорбент должен сильнее поглощать метан при высоких давлениях и легче десорбировать газ при давлениях близких к

атмосферному, что усложняет задачу поиска адсорбентов [51].

Чтобы в перспективе обеспечить возможность организации безопасных придомовых заправок автомобильных баллонов с АПГ, в качестве стандартного давления хранения были выбраны значения 35 или 65 бар – максимально достижимое давление недорогих одноступенчатых и двухступенчатых компрессоров, соответственно. Давление нагнетания, при котором десорбированный газ должен подаваться в двигатель, должно быть не менее 5.8 бар (иногда используют 5 бар). В соответствии с целевыми показателями DOE и с учетом 25% потерь – пустот при упаковке адсорбента, рабочая емкость эквивалентна 315  $\text{см}^3$  (СТД)/ $\text{см}^3$  в диапазоне давлений от 35 (65) бар (хранение) до 5.8 бар (остаточное давление нагнетания) при комнатной температуре [51]. Кроме того, программа DOE определяет, что стоимость сорбентов не должна превышать 10 \$/кг.

Следует отметить, что значения, установленные DOE, относятся к емкости хранения, т.е. к абсолютному адсорбированному количеству метана, включающему, помимо метана, адсорбированного в микро- и мезопорах, газ в макропорах (которые не оцениваются по низкотемпературной адсорбции азота) и газ в межчастичном пространстве, имеющий меньшую плотность. В то же время, в эксперименте обычно измеряют величину избыточной адсорбции. Эти величины связаны следующим уравнением (1) [28, 52]:

$$n''_{\text{stg}} = n''_{\text{exc}} + \rho_{\text{gas}}(1 - \rho_{\text{pack}}/\rho_{\text{He}}), \quad (1)$$

где  $n''_{\text{stg}}$  – объемная емкость, определяемая как количество адсорбата внутри заполненного адсорбентом резервуара на единицу объема адсорбента;  $n''_{\text{exc}}$  – количество избыточно адсорбированного газа на единицу объема адсорбента;  $\rho_{\text{gas}}$  – плотность неадсорбированного газа;  $\rho_{\text{He}}$  – плотность каркаса (скелетная плотность);  $\rho_{\text{pack}}$  – плотность упаковки, или кажущаяся плотность, которая зависит от того, как частицы упакованы в резервуаре.

Целевые показатели DOE настолько велики, что в последние годы значение 263  $\text{см}^3$  (СТД)/ $\text{см}^3$  было принято многими исследователями как ориентир для объемной емкости адсорбции, а не рабочей емкости [52]. Кроме того, объемную емкость обычно

рассчитывают на единицу объема адсорбента, а не газового баллона, что формально повышает значения достигнутых показателей. Это завышение еще больше увеличивается, если используется не насыпная, а скелетная плотность кристаллических адсорбентов или – в случае металлоорганических и ковалентных органических каркасных материалов – идеальная плотность одиночного кристалла [2]. К 2012 г. был достигнут уровень рабочей емкости  $150\text{--}180\text{ см}^3$  (СТД)/ $\text{см}^3$  при  $35\text{--}5$  бар и  $160\text{--}190\text{ см}^3$  (СТД)/ $\text{см}^3$  при  $65\text{--}5$  бар и  $298\text{ К}$ , но лишь для отдельных экспериментальных, а не промышленных образцов МОК [53]. Позднее превзошли эти значения только несколько образцов углеродных и металлоорганических каркасных материалов (например, [3, 28, 54, 55]).

В работе [56] представлены результаты исследования, целью которого было определение характеристик адсорбентов, являющихся первоочередными при выборе материала в качестве сорбента, способного эффективно работать при температуре  $298\text{ К}$  и давлении до  $70$  бар. Для этого была экспериментально измерена адсорбция метана на 52 образцах, среди которых присутствовали материалы с металлоорганической каркасной структурой (46 образцов), активированный уголь и пористые полимеры. Авторы делают вывод, что для достижения высоких показателей сорбции метана необходимо, чтобы адсорбент, независимо от химического состава и функциональности, имел узкое распределение микропор по размеру с оптимальным средним значением и сильные центры адсорбции метана. Желательно достижение оптимальной энтальпии адсорбции для более полной десорбции метана при низком давлении и, тем самым, для увеличения рабочей емкости.

Наиболее подходящими для эффективного накопления метана являются микропористые адсорбенты. Сорбционная способность материала определяется величиной его удельной поверхности и объемом микропор (текстурными свойствами), а также энергией взаимодействия адсорбент–адсорбат и адсорбат–адсорбат. На основании результатов многочисленных исследований, на сегодняшний день считается общепризнанным [10, 15], что значения удельной площади поверхности для высококачественных адсорбентов метана должны быть  $2000\text{--}3000\text{ м}^2/\text{г}$  и более. Объем микропор должен

составлять не менее  $85\%$  от общего объема пор, а размеры пор должны находиться в пределах от  $1.0$  до  $2.0$  нм. Такие характеристики считаются оптимальными для адсорбции при комнатной температуре и давлении до  $30\text{--}40$  бар.

Следует отметить, что здесь и далее в настоящей работе приводятся значения удельной площади поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  вычисленные по теории Брунауэра–Эммета–Теллера [57]. Однако, согласно теории Дубинина, адсорбция в микропористых адсорбентах происходит не по механизму образования адсорбционных слоев на поверхности микропор, а путем их объемного заполнения, то есть для микропористых адсорбентов понятие поверхности теряет физический смысл [58]. Тем не менее, практически во всех работах по характеристике микропористых адсорбентов значения удельной площади поверхности приводятся в виде  $S_{\text{БЭТ}}$ , которую можно рассматривать как некий характеристический параметр, позволяющий проводить сравнение различных адсорбентов. Согласно выводам авторов [59], для адсорбентов, содержащих микропоры, концепция «монослоя по БЭТ» может быть заменена концепцией «сильной удерживающей способности по БЭТ». При этом учитывается адсорбат, присутствующий в микропорах, наряду с содержанием статистического монослоя на немикропористой части поверхности. Для корректного вычисления величины  $S_{\text{БЭТ}}$  был сформулирован ряд критериев, которыми в настоящее время должны руководствоваться исследователи [60].

Поглощение метана происходит на поверхности и в порах адсорбента по механизму физической адсорбции [61]. Поскольку молекула метана неполярна, его адсорбция происходит, в основном, в микропорах адсорбента за счет дисперсионного взаимодействия, в соответствии с теорией Дубинина–Радушкевича [58]. Для сорбентов, содержащих только микропоры, изотермы избыточной адсорбции метана в сверхкритической области проходят через максимум при умеренных давлениях (обычно  $60\text{--}80$  бар). Это связано с увеличением плотности метана в объемной фазе при повышении давления, тогда как плотность адсорбированной фазы остается, в основном, неизменной. В то же время, на изотермах адсорбентов, содержащих поры большего размера (микропоры и мелкие мезопоры), наблюдается непрерывный рост [28].

При нахождении в микропорах под действием сил Ван-дер-Ваальса адсорбат меняет свое состояние, и его свойства могут существенно отличаться от свойств вещества в равновесной объемной фазе. В свою очередь, адсорбат может оказывать влияние на структуру адсорбента, приводя к ее деформации. В создании и исследовании потенциальных адсорбентов важную роль играет расчет термодинамических показателей, позволяющий оценить потенциалы взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат, наличие энергетических центров, гетерогенность поверхности и описать процесс заполнения пор адсорбатом при изменении давления и температуры [62, 63]. Анализ адсорбционного равновесия природного газа на адсорбентах может быть выполнен с помощью макротермодинамического подхода или с помощью методов статистической механики, а также сочетанием различных методов [64].

Расчетные методы, основанные на термодинамических моделях адсорбции, отличаются высокой точностью, но основаны на полуэмпирических зависимостях. Характеристики адсорбента должны коррелировать с состоянием адсорбата, находящегося в порах, и могут быть описаны с учетом значительной энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат [65]. Для расчета адсорбционных равновесий в широком интервале давлений и температур можно воспользоваться свойством линейности изостер адсорбции метана на микропористых адсорбентах [62, 63].

В свою очередь, информацию о состоянии адсорбата можно получить с помощью методов молекулярной динамики с использованием метода моделирования Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля (GCMC) и расчетов по теории функционала плотности (DFT). Вычислительный процесс сложен и требует много времени, точность результатов зависит от предварительного представления о структуре пор адсорбентов и распределении пор по размерам. Тем не менее, моделирование позволяет оценить сотни тысяч гипотетических материалов с точки зрения их структурных и энергетических характеристик. Результаты моделирования позволяют подобрать оптимальный дизайн синтезируемых материалов и прогнозировать новые структуры, обладающие высоким потенциалом для адсорбции [66, 67].

Авторы работ [32, 68] задались целью определить, являются ли цели DOE принципиально достижимыми с точки зрения термодинамики. Методом GCMC они исследовали, как геометрические и химические свойства адсорбента влияют на выделяемый при десорбции объем газа. Был проведен расчет для 122 835 гипотетических металлоорганических каркасов и 39 идеализированных моделей пористых материалов на основе углерода по пяти сценариям адсорбции с разным пространственным распределением и энергетикой центров адсорбции. В результате был сделан вывод об отсутствии очевидного термодинамического предела, препятствующего достижению цели DOE в  $315 \text{ см}^3 \text{ (СТД)/см}^3$  при давлении от 65 до 5.8 бар и 298 К. Однако, по мнению авторов, достижение такой цели – чрезвычайно сложная задача, в первую очередь из-за трудностей при создании подходящих адсорбентов.

## УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ

### Активированные угли

Углеродные материалы обладают хорошей стабильностью, невысокой стоимостью и доступностью, нетоксичны; их можно производить в промышленном масштабе и подвергать вторичной переработке, поэтому они рассматриваются в числе потенциальных кандидатов для хранения газа.

Наиболее распространенными из углеродных адсорбентов традиционно являются активированные угли (АУ). Источником АУ может служить природное сырье: каменный, бурый и древесный уголь, торф, продукты переработки древесины, кокосовой скорлупы, биомасса и пр. Кроме того, АУ получают из полимеров, резорцин-формальдегидных смол и большого числа других исходных материалов [3, 69–72]. Их структурные и энергетические характеристики сильно различаются – в зависимости от исходного сырья, способов получения и условий активирования. Тем не менее, АУ обычно обладают развитой удельной поверхностью и значительным объемом пор – в основном микропор, хорошей теплопроводностью, высокой термической и химической стабильностью, гидрофобны, могут производиться в промышленном масштабе по отработанным технологиям и имеют относительно невысокую стоимость. Этим обусловлено

большое количество исследований, связанных с применением АУ и углеродных материалов в качестве сорбентов для хранения метана (например, [27, 38, 73–75]).

Гравиметрическая емкость по метану возрастает с увеличением удельной поверхности адсорбента и объема его микропор. Посредством расчетных и экспериментальных исследований было показано, что наибольшую объемную емкость по метану способны обеспечить АУ с порами щелевидной формы шириной 0.8–1.5 нм (например, [76–78]). Важную роль в способности углеродсодержащих материалов эффективно десорбировать метан, помимо микропор, играют мезо- и макропоры. Более крупные поры способствуют диффузии метана через поры системы и тем самым увеличивают скорость адсорбции/десорбции, а также общую сорбционную емкость по метану [79].

Результаты сравнения различных АУ по эффективности сорбции метана приводятся в ряде обзорных работ [15, 28, 74].

Однако, несмотря на обширную и разнообразную литературу об АУ, информацию часто трудно сравнивать, так как она включает в себя очень большой разброс методов, используемых для характеристики углей (из-за вариативности методик измерения и присущих им ошибок). Поэтому в обзорной работе [55] авторы собрали и упорядочили разрозненные и представленные различным образом (различные размерности, условия эксперимента) данные как по коммерческим, так и по лабораторным образцам для наиболее перспективных адсорбентов, включая АУ. Показано, что для АУ наблюдается линейная зависимость между удельной поверхностью и объемом микропор. Кроме того, количество метана, которое способен хранить АУ, можно спрогнозировать, используя линейную комбинацию удельной поверхности и кажущейся плотности материала. Полученные зависимости позволяют предсказывать параметры структуры, необходимые для достижения высоких показателей адсорбции.

Повышения адсорбционной способности можно достичь, увеличивая удельную поверхность и объем микропор АУ. Микропористость в углеродном материале обычно возникает при обработке угля кислотой или щелочью в процессе активации. Активация приводит также к значительному увели-

чению площади поверхности. Однако АУ с очень большой площадью поверхности и пористости часто имеют низкую плотность, что снижает значения объемной емкости. Поэтому основные усилия исследователей направлены на поиск компромисса, с одной стороны – между увеличением удельной площади поверхности углей и их пористости, с величинами которых напрямую связана их гравиметрическая емкость, и с другой стороны – повышением плотности, влияющей на объемные показатели. Следует различать скелетную плотность и плотность упаковки углеродного материала. Первая величина зависит от материала-предшественника, а также от достигнутой степени активации. Максимально достижимое значение скелетной плотности углеродного материала – это плотность графита, т.е. 2.26 г/см<sup>3</sup>. В свою очередь, плотность упаковки является критическим фактором эффективности материала, поскольку определяет величину объема, в котором газ не адсорбируется. Высокая плотность упаковки подразумевает минимизацию объема межчастичного пространства адсорбента, что позволяет увеличить его количество в резервуаре; увеличение плотности упаковки на 0.1 г/см<sup>3</sup> увеличивает количество запасаемого метана приблизительно на 6.5% [28].

Среди АУ особо следует отметить промышленный уголь марки Maxsorb III, получаемый щелочной (КОН) активацией нефтяного кокса, величина удельной поверхности которого достигает ~3300 м<sup>2</sup>/г, объем микропор – 1.8 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор – 1.8–2.2 нм [27, 65, 67]. Гравиметрическая емкость Maxsorb III (0.408 г/г при 35 бар и 298 К [55]) является одной из самых высоких для коммерческих АУ, поэтому он часто используется в качестве эталона для сравнения свойств вновь синтезированных АУ с большой площадью поверхности и пористостью, для получения композитных материалов [80, 81], а также для построения термодинамических и статистических моделей процесса сорбции метана [27, 38, 82, 83]. Однако из-за небольшой плотности (0.156 г/см<sup>3</sup>) его объемная емкость невысока.

Наряду с Maxsorb III, выдающимися характеристиками обладает коммерческий уголь Nuchar SA древесного происхождения, удельная площадь поверхности (1600 м<sup>2</sup>/г) и гравиметрическая емкость (0.262 г/г при 35 бар и 298 К) которого не столь

высоки, но благодаря более высокой плотности ( $0.34 \text{ г/см}^3$ ) он в полтора раза превосходит Maxsorb III по величине сорбции на единицу объема резервуара [55]. Однако ни эти, ни другие АУ пока не достигли целей DOE по показателям объемного поглощения.

Текстурные свойства АУ можно регулировать, подбирая условия активации и материалы-предшественники. Так, в работе [84] была исследована адсорбция метана на нескольких сериях образцов АУ, полученных из различных прекурсоров (скорлупа кокосового ореха, торф, полимеры, карбид кремния и минеральный уголь) и активированных различными физическими и термохимическими методами. Было показано, что адсорбционные характеристики АУ на основе полимеров и скорлупы кокосового ореха зависят исключительно от объема пор/микропор и их размеров. В то же время, адсорбционные свойства АУ, полученных из торфа и минерального угля, определяются не только текстурными характеристиками (удельной поверхностью, пористостью), но и химией поверхности, унаследованной от прекурсора и активирующего агента. Показано, что, в зависимости от текстурных свойств, для АУ существуют оптимальные значения давления и температуры, при которых наблюдается наибольшая адсорбция метана.

Отношение О/С в исходном сырье для приготовления АУ может использоваться в качестве универсального предиктора значения пористости и плотности упаковки АУ и для направленного получения желаемой структуры [85]. Был проведен синтез из биомассы ряда АУ с заданной пористостью и плотностью упаковки, которые подходят для хранения метана. Активированный уголь, приготовленный из семян фиников, получали путем быстрой карбонизации на воздухе с последующей активацией КОН. Образец, имеющий очень низкое мольное соотношение О/С (0.186), обладает высокой адсорбционной емкостью по метану – как гравиметрической ( $10.8 \text{ ммоль/г}$ ), так и объемной ( $196 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$ ) при 35 бар и 298 К. Это один из самых высоких показателей для пористого углерода на сегодняшний день. Рабочая емкость при снижении давления от 35 до 5 бар составила  $135 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$ .

В работе [86] сообщается о получении образцов АУ со сверхвысокой микропористостью из поли-

винилиденхлорида карбонизацией и последующей активацией КОН. Удельная поверхность одного из полученных образцов составила  $2158 \text{ м}^2/\text{г}$ , гравиметрическая емкость по  $\text{CH}_4$  –  $10.25 \text{ ммоль/г}$ , объемная емкость –  $147 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$  при 20 бар и 298 К. Этот образец АУ продемонстрировал хорошее поглощение и других газов –  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ . По мнению авторов, простота приготовления и высокая сорбционная емкость делают этот вид угля перспективным в качестве адсорбента для хранения газов.

Авторы [87] исследовали возможность изготовления из углей эффективных сорбентов для хранения метана, одновременно с этим решая проблему утилизации отходов угольных шахт в Южно-Африканской Республике. Описан метод приготовления АУ из образцов трех типов угольных отходов (угольный отсев с размером частиц менее 6 мм, отвальные «хвосты» и флотационный шлам), различающихся содержанием углерода, кислорода, влаги и зольностью, путем активации их КОН. Значения удельных площадей поверхности этих АУ по БЭТ составляли, соответственно, 1925, 1826 и  $1485 \text{ м}^2/\text{г}$ . Количество адсорбированного метана при давлении 37 бар и комнатной температуре составило 162.71, 157.58 и  $106.69 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно.

Высокие значения объемной емкости показывают АУ, полученные из пеков (нефтяных остатков). М.Е. Casco и F. Rodriguez-Reinoso с сотрудниками [52] получили серию АУ из мезофазных пеков пиролиза нефтяных остатков с различным содержанием ароматических углеводородов, с использованием КОН в качестве активирующего агента. В зависимости от исходного сырья (с низким или высоким содержанием мезофазы) и условий получения/активации образовывались АУ с различными размерами и формой пор и разной плотностью ( $0.54\text{--}0.70 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Удельная поверхность углей составила от 2225 до  $3005 \text{ м}^2/\text{г}$ . При 35 бар и 298 К уголь, сочетающий большой объем микропор ( $0.93 \text{ см}^3/\text{г}$ ) с высокой плотностью упаковки ( $0.62 \text{ г/см}^3$ ), продемонстрировал высокую гравиметрическую емкость по метану –  $255 \text{ см}^3 \text{ (STD)/г}$  ( $0.182 \text{ г/г}$ ). Объемная емкость при этих условиях достигла  $160 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$ .

В продолжение этих работ был исследован ряд высокопористых материалов, включая два порошковых АУ из нефтяного пека с разным со-

отношением С : КОН в процессе активации (образцы LMA738 и LMA726) [28]. Полученные образцы имели большие значения удельной площади поверхности (3290 и 3425 м<sup>2</sup>/г) и объема пор (2.25 и 2.44 см<sup>3</sup>/г), в том числе микропор (1.10 и 1.11 см<sup>3</sup>/г), что обусловило высокую сорбционную способность этих материалов. Количество адсорбированного метана достигало 0.191 и 0.184 г/г (35 бар и 298 К). Объемная емкость, исходя из реальной плотности упаковки этих образцов, составила 142 и 137 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> (общая емкость хранения – 165 и 156 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup>) при 35 бар и 298 К. При 100 бар и 298 К объемная емкость достигла, соответственно, 256 и 246 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup>, что является одними из самых высоких значений для АУ. Образец LMA738 обладал высокой рабочей емкостью – 174 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> при 65–5 бар и 298 К.

Описан способ получения АУ двух серий – из графитизируемого (нефтяной пек) и неграфитизируемого (полианилин) предшественников путем последовательных стадий пиролиза, активации КОН и термообработки при различных температурах, от 1000 до 1500°С [88]. Такие условия необходимы для изменения пористости и плотности образцов. В процессе активации разрушается преграфитовая структура с развитием микропористости. Однако во время последующей термической обработки графитовый порядок может быть частично восстановлен, особенно в случае графитизируемого материала, что сопровождается уменьшением объема микропор и повышением плотности. Объемная емкость по метану отдельных образцов достигала 180 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> (35 бар и 298 К).

Была получена серия АУ, имеющих пеноподобную иерархическую структуру пор, из недорогого и доступного каменноугольного пека [89]. Перед проведением активации уголь был подвергнут двухэтапной обработке (подкисление и карбонизация) для удаления летучих компонентов и повышения содержания углерода. Уголь, карбонизированный при 500°С, обладал самой высокой из серии величиной удельной площади поверхности – 2870 м<sup>2</sup>/г и самой высокой гравиметрической емкостью по метану – 13.6 ммоль/г (40 бар и 298 К), хотя из-за небольшой плотности его объемная емкость была относительно невысока (165 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup>). Более высокий показатель – 184 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> продемонстрировал образец, карбонизированный при

600°С, который имел оптимальное сочетание величины удельной площади поверхности (2261 м<sup>2</sup>/г), микропористости (0.74 см<sup>3</sup>/г) и насыпной плотности (0.7 г/см<sup>3</sup>). Однако величина рабочей емкости для этого адсорбента была невысокой – 110 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> (при снижении давления от 35 до 5 бар и 298 К) из-за неполной десорбции при низком давлении. На данном образце АУ было проведено несколько циклических операций, которые показали хорошую производительность (рабочую емкость) адсорбента в динамическом циклическом испытании от 40 до 1 бар, снизившуюся после 10 циклов всего на 4.1%.

Перспективными сорбентами являются нанопористые АУ на основе карбидов. Их получают путем высокотемпературной обработки различных карбидов (например, SiC, ZrC, Ti<sub>2</sub>AlC) в присутствии газообразных галогенов (обычно Cl<sub>2</sub>) или галогенированных соединений, что приводит к селективному удалению атомов металлов или полуметаллов и образованию пористой углеродной структуры с алмазоподобной кристаллической решеткой повышенной плотности [3]. Так, в работе [90] сообщается о получении углеродных монолитов DUT-38 на основе карбида кремния. Активация проводилась с использованием диоксида углерода в качестве окислителя в диапазоне температур от 850 до 975°С в течение 2–6 ч. Полученные материалы имели высокую удельную поверхность (до 3100 м<sup>2</sup>/г) и общий объем пор более 1.9 см<sup>3</sup>/г, что обусловило высокое поглощение метана (на 20% выше, чем у неактивированного эталонного материала) – 0.214 г/г при 85 бар и 298 К. Следует отметить, что при активации полностью сохраняются полезные структурные свойства, такие как монолитная форма, гидрофобная поверхность и характерная иерархическая система макропор.

Еще одним способом повысить сорбционную емкость является функционализация поверхности сорбента. Наличие на поверхности угля гетероатомов, таких как кислород или азот, определяющих ее заряд и гидрофобность, влияет на поверхностные характеристики углеродных материалов [15]. Однако это влияние не всегда положительно: часто гетероатомы снижают способность адсорбента поглощать метан, связываясь с атомами углерода и уменьшая доступный для СН<sub>4</sub> объем пор. Так, функционализация углеродных сфер путем обра-

ботки их мочевиной, водным раствором аммиака и газообразным  $\text{NH}_3$ , соответственно, привела к снижению адсорбционной способности по сравнению с исходным углеродным образцом [91].

Авторы [92] предположили, что, что включение гетероатомов (N, O, S, F) в микропористый углеродный каркас может повлиять на взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом и повысить эффективность хранения газа. С этой целью они разработали достаточно простой и экономичный метод синтеза АУ на основе антрацита, модифицированных кислородом и азотсодержащими группами. Функционализированные угли имели большую площадь поверхности 1617–1924  $\text{m}^2/\text{г}$  и объем пор 0.85–0.92  $\text{cm}^3/\text{г}$ . Было показано, что кислородные группы, по-видимому, вследствие электроотрицательности, снижают адсорбционную емкость по метану. В то же время, азотсодержащие группы на поверхности углей положительно влияют на адсорбцию  $\text{CH}_4$  и способствуют увеличению емкости хранения. Образцы, приготовленные путем предварительного окисления с последующим аминированием, обладали высокой адсорбционной емкостью по метану – от 13.8 до 14.2 ммоль/г при 40 бар и 298 К. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с расчетами, выполненными с использованием теории DFT и методом GCMC.

В работе [93] АУ Норит (Norit RX 1.5 Extra, производства Cabot Corporation, США) был обработан аммиаком, а затем на его поверхности были дополнительно закреплены наночастицы платины методом пропитки в условиях ультразвуковой обработки. Обработка аммиаком привела к возрастанию удельной поверхности (с 1513 до 1649  $\text{m}^2/\text{г}$ ), незначительному росту микропористости образца и, в свою очередь, к очень небольшому увеличению сорбции метана (с 12.3 до 12.6 мас. % при 35 бар и 298 К). Платина оказывает противоположное влияние на сорбцию  $\text{CH}_4$ , что может быть связано с невозможностью адсорбции метана на ее поверхности, а также с закупоркой пор угля атомами металла.

Высокой гравиметрической емкостью обладали АУ, полученные термоллизом бензимидазол-связанных полимеров в атмосфере аргона и последующей химической активацией [94]. Образец, полученный при температуре 700°C, имел площадь поверхности около 3240  $\text{m}^2/\text{г}$  и объем пор 1.51  $\text{cm}^3/\text{г}$ . Избы-

точная адсорбция  $\text{CH}_4$  на этом образце достигла величины 10.1 ммоль/г при 35 бар и 13 ммоль/г при 65 бар и 298 К. Следует отметить, что при использовании бензимидазол-связанных полимеров в качестве предшественников углерода можно получить азотсодержащий АУ без дополнительной стадии допирования.

### Уплотнение активированных углей как путь к увеличению объемной емкости материалов

Несмотря на высокую пористость и удельную поверхность, объемные показатели поглощения метана для порошковых АУ ограничиваются их низкой насыпной плотностью. Порошкообразные угли имеют ограничение плотности упаковки 1  $\text{г}/\text{cm}^3$  для насыпного образца с идеальной упаковкой частиц и приблизительно 0.3  $\text{г}/\text{cm}^3$  для реальных образцов. На практике ключевым способом увеличения плотности упаковки является уплотнение порошкообразных АУ, в частности получение из них монолитов. В отличие от металлоорганических каркасов, уплотнение образцов АУ даже при высоких приложенных давлениях обычно не вызывает значительного разрушения их пористой структуры или падения адсорбционной активности [28]. Как правило, монолитные углеродные материалы изготавливаются путем прессования смеси порошкообразных АУ с добавлением различных связующих. В целом, образование монолитов приводит к увеличению плотности за счет уменьшения объема лишних пустот, при этом они компактны и удобны в обращении. В отличие от гранулирования, образование монолитов АУ слабо влияет на сорбционную емкость. Использование углеродных монолитов для хранения метана может уменьшить или даже почти полностью нивелировать потери в адсорбционной емкости, связанные с отклонением от идеальной упаковки адсорбента [95].

Были проанализированы сорбционные свойства по отношению к метану (а также к  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ) большого количества углеродных материалов, полученных из различного сырья разными способами при варьировании условий активации (активирующие агенты, соотношение активирующий агент/прекурсор и т. д.). В том числе исследовали коммерчески доступные образцы Maxsorb 3000

(компании Kansai Coke & Chemical Co.) и углеродный монолит (компании АГМІ Со.), а также образцы, приготовленные самими авторами [10]. Углеродные материалы имели различную морфологию (порошкообразные образцы, волокна и монолиты), обладали объемом пор в диапазоне от 0.2 до 1.5 см<sup>3</sup>/г, объемом микропор от 0.3 до 0.9 см<sup>3</sup>/г и плотностью от 0.25 до 1.2 г/см<sup>3</sup>. В результате исследований была подтверждена прямая зависимость гравиметрической величины поглощения метана от объема микропор для всех материалов, независимо от морфологии. Самый плотный из используемых углеродных материалов – углеродный монолит – был выбран для изучения масштабируемой системы хранения газов (СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub> и Н<sub>2</sub>) с цилиндрическим резервуаром объемом 2.5 л, содержащим 2.64 кг адсорбента. Результаты масштабирования согласуются с результатами лабораторного исследования и подчеркивают важность увеличения плотности адсорбента для достижения высоких объемных характеристик хранения, которые составили для метана 104 г/л (20 бар и 298 К). Кроме того показано, что при аналогичных условиях адсорбционное хранение СН<sub>4</sub> многократно превосходит по эффективности его хранение в сжатом виде.

В работе [96] углеродные монолиты были изготовлены из АУ на основе монгольского антрацита с использованием в качестве связующего натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Изучалось влияние содержания связующего и давления формования на сорбционные свойства полученных углеродных монолитов. Плотность упаковки изменяется симбатно с давлением формования (характер зависимости близок к линейному) и содержанием связующего. С другой стороны, с увеличением содержания связующего общий объем микропор и мезопор уменьшается. Этот результат, по-видимому, связан с проникновением связующего во внутренние поры углеродных монолитов при сжатии. Максимальное объемное поглощение метана составило 162 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> при 35 бар и 298 К на образце, который имеет относительно низкую удельную поверхность (1460 м<sup>2</sup>/г), но высокую по сравнению с другими монолитами плотность упаковки (0.62 г/см<sup>3</sup>).

Наряду с увеличением плотности, процедура уплотнения углей должна приводить к улучшению

механических свойств – прочности, устойчивости к истиранию. Было проведено экспериментальное исследование долговечности монолитного АУ, полученного из коммерческого порошкообразного угля, и влияния циклических операций на адсорбционную и десорбционную способность метана на этом адсорбенте [97]. В качестве исходного сырья были использованы коммерческие порошковые АУ с высокой удельной площадью поверхности. Однако из-за использования фенольной смолы в качестве связующего, рабочая емкость монолитного адсорбента по метану была невелика (около 0.1 г/г при 55 бар и 298 К). После 10 циклов изменения давления от 55 до 0.07 бар (1 psia) в системе с монолитным АУ эффективность адсорбции и десорбции снизилась на 4.4% и 6.2%, соответственно.

Использование связующего, с одной стороны, улучшает прочность и теплопроводность адсорбента, но часто является причиной снижения микропористости и газопроницаемости адсорбента, что приводит к сильному разогреву емкости для хранения при эксплуатации [98, 99]. Углеродные монолиты или угольные гранулы, изготовленные без связующего, показали более высокую сорбционную емкость по метану, но эти образцы были уплотнены под высоким давлением без принятия мер для улучшения тепло- и массообменных характеристик адсорбентов [100]. В связи с этим, важен выбор связующего с хорошей теплопроводностью, образующего структуры с высокой газопроницаемостью. Поэтому в продолжение этой работы авторы [101] провели исследование характеристик адсорбента в цилиндрическом резервуаре на протяжении нескольких циклов адсорбции-десорбции. Были использованы добавки, которые являются и термосвязующим, и механическим связующим одновременно. При использовании в качестве добавки расширенного графита АУ показал уменьшение удельной поверхности (от 1916 до 742 м<sup>2</sup>/г) и объема микропор (от 0.79 до 0.37 см<sup>3</sup>/г). Вместе с тем, добавка расширенного графита привела к существенному улучшению теплопроводности (от 0.075 до 0.386 Вт/(м·К)) и более полному использованию пространства резервуара. Количество адсорбированного метана составило 5.6 ммоль/г при 35 бар и 298 К.

В исследовании [102] для приготовления углеродных монолитов с иерархической структурой

пор использовалось вспенивание нефтяного пека с добавлением порошкового угля в присутствии КОН. Добавление угольных частиц в обработанный пек оказалось эффективным методом стабилизации пены без необходимости обработки ее под высоким давлением, а также способом увеличения плотности адсорбционных центров в пене. Углеродные пены имели открытую канальную структуру с большими объемами микро-, мезо- и макропор. Плотность этой структуры составила  $0.42 \text{ г/см}^3$ . Однако гравиметрическая емкость монолита при 35 бар и 298 К была не очень высокой и составила около 5 ммоль/г, а использование гидроксида калия в высокой концентрации снижало механическую прочность полученных образцов.

В целом, АУ демонстрируют высокие гравиметрические показатели адсорбции метана, однако объемная емкость остается не столь значительной из-за их невысокой плотности. Рабочая емкость остается низкой вследствие высокой энтальпии адсорбции при низких давлениях и, следовательно, неполной десорбции метана в этих условиях.

### Высокопористые углеродные материалы

Перспективным путем создания эффективных адсорбентов метана является разработка новых и совершенствование уже существующих углеродных материалов различной природы. К ним относятся углеродные нановолокна, наносферы, упорядоченный мезопористый углерод, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, графен и другие материалы, отличающиеся многообещающими физическими и химическими свойствами [103]. Этим адсорбентам посвящено большое количество оригинальных статей и подробных обзоров [74, 84, 104–107], а также монографий, например, [108].

Одними из перспективных углеродных нанопористых материалов являются волокна из активированного углерода. Они имеют ряд преимуществ перед другими углеродными материалами, таких как характерная геометрическая форма, четко выраженной пористой структура и относительно высокие скорости адсорбции. Волокна можно дополнительно функционализировать, модифицируя их поверхность атомами азота, фтора и др.

Так, ранее сообщалось о получении электроспряденных углеродных волокон из пиролизован-

ного полиакрилонитрила в растворе N,N-диметилформамида [109]. Активацию волокон обработкой проводили  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  для получения развитой микропористой структуры (более 85% от общего объема пор). Удельная поверхность по БЭТ составила  $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер пор находился в диапазоне 0.7–1.6 нм. Один из образцов продемонстрировал высокую емкость по метану – как в гравиметрическом, так и в объемном выражении (15.9 мас. % и  $168.1 \text{ см}^3 \text{ (СТД)/см}^3$  при 35 бар и 298 К, соответственно). Дальнейшее модифицирование поверхности волокон путем фторирования практически не привело к изменению структуры пор, но, по-видимому, из-за поляризации молекул метана электроотрицательными атомами фтора, увеличило адсорбционную емкость – до 18.1 мас. % и  $191.3 \text{ см}^3 \text{ (СТД)/см}^3$ .

Работа [110] посвящена модифицированию электроспряденных углеродных волокон из полиакрилонитрила добавлением оксидов – MgO и  $\text{MnO}_2$ . Результаты исследования показали, что  $\text{MnO}_2$  практически не изменяет текстурные свойства исходных волокон, в то время как для композита с MgO существенно увеличились удельная поверхность (с 473 до  $1893 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и объем микропор (с 0.16 до  $0.62 \text{ см}^3/\text{г}$ ). По-видимому, в этом случае на поверхности углерода образуются наночастицы оксида магния (MgO) меньшего размера, чем в случае  $\text{MnO}_2$ , что приводит к значительному увеличению удельной поверхности образца. Добавление MgO привело также к возрастанию количества адсорбированного метана приблизительно в 1.7 раза – до 2.39 ммоль/г (в ходе исследования кинетики адсорбции  $\text{CH}_4$  при изменении давления от 0.5 до 3.5 бар и 298 К). Результаты кинетического теста показали, что адсорбция  $\text{CH}_4$  для исследуемых углеродных волокон лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка, что соответствует физической адсорбции на углеродной поверхности, которая начинается как монослойная адсорбция, а затем переходит в многослойную и продолжается до полного заполнения пор молекулами  $\text{CH}_4$ .

Влияние оксида магния MgO на адсорбционные свойства пористого углерода, поверхность которого модифицирована азотом, изучалось также в работе [111]. Было показано, что 10%-ная добавка MgO улучшает сорбционную способность модифицированного углерода, приводя к возрастанию

величины гравиметрической емкости по метану с 9 до 12 ммоль/г при 30 бар и 298 К – по-видимому, за счет создания дополнительных центров адсорбции. Однако дальнейшее увеличение содержания MgO до 20% приводило к уменьшению сорбции из-за блокирования пор частицами оксида магния.

Описан способ приготовления углеродных нановолокон с высоким содержанием азота в процессе утилизации биомассы (панцирей крабов с регулярной трубчатой структурой хитинового экзоскелета) [112]. В результате карбонизации и дальнейшей активации были получены микропористые углеродные нановолокна с размером пор менее 1 нм и удельной поверхностью до 2400 м<sup>2</sup>/г, обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к метану: до 1.74 и 2.50 ммоль/г при 298 и 273 К и 1 бар, соответственно.

Несмотря на многочисленные преимущества, углеродные волокна имеют недостаток, связанный с необходимостью проведения дополнительного этапа преобразования исходного материала в волокнистую форму и, таким образом, с более высокими затратами на их получение по сравнению с простыми АУ. Активированные углеродные волокна из коммерческого кевлара (поли-*n*-фенилен терефталамид) были приготовлены с помощью инновационного метода пиролиза [113]. Метод заключается в проведении карбонизации кевлара в инертной атмосфере (N<sub>2</sub>) и последующей активации в атмосфере CO<sub>2</sub> с использованием уникальной установки, разработанной авторами. Метод оказался технологически более легким и менее затратным по сравнению с известными методами получения углеродных волокон, так как обе стадии (карбонизация и активация) проводятся в одном и том же реакторе, причем в ходе процесса можно контролировать и изменять его параметры (скорость потока газа, температуру, время). Углеродные волокна содержали большое количество микропор – до 94% от общего объема пор – и обладали высокой гравиметрической емкостью хранения метана, с максимальным поглощением 7.8–10 мас. % при 40 бар и температурах 280, 298, 314 К. При этом скелетная плотность волокон превосходила 2.0 г/см<sup>3</sup>, что выше значений, типичных для АУ (1.8–2.0 г/см<sup>3</sup>).

Сообщается о разработке гибкой ткани из нанопористого АУ [114]. Наночастицы полипиррола

были получены дисперсионной полимеризацией на поверхности волокон коммерческой вискозной ткани, что приводило к получению композита вискоза-полипиррол. Далее материал был карбонизирован и активирован физическим способом (нагреванием в токе CO<sub>2</sub> при 900°C и последующим медленным охлаждением в токе азота). Некоторые образцы подверглись дополнительной химической активации в различных условиях. Так, в результате активации 60% раствором КОН был получен гибкий углеродный текстиль с высокой площадью поверхности и объемом пор (до 2000 м<sup>2</sup>/г и 0.85 см<sup>3</sup>/г, соответственно) и высоким содержанием азота. Сочетание физического и химического способов активации привело к появлению большого количества микропор (объем микропор ~0.6 см<sup>3</sup>/г). Поглощение CH<sub>4</sub> составило 7.5 ммоль/г, что для 20 бар и 298 К является довольно высокой величиной. По сравнению с порошковым и гранулированным углем, такая гибкая ткань из нанопористого АУ технологична, с ней гораздо проще обращаться. Кроме того, большая площадь поверхности ткани из АУ обеспечивает более быструю кинетику адсорбции и массоперенос по сравнению с порошковыми и гранулированными АУ.

L. Lu с соавторами [115] изучали поведение ряда углеродных пористых материалов (мезопористый углерод, углеродные нанотрубки, пены, нанопористый углерод, модифицированный карбоксильными группами) методом GCMC. Был сделан вывод, что самой высокой адсорбционной способностью из исследованных материалов должны обладать пеноподобные структуры благодаря своей особой архитектуре.

Так, были исследованы углеродные пеноподобные структуры, полученные из обработанной фурфуролом и 2-аминофенолом суспензии банановой кожуры. Поверхность пор была модифицирована ионами цинка, координированными с карбоксильными и гидроксильными группами [116]. Карбонизация и последующая активация в атмосфере CO<sub>2</sub> таких химически модифицированных пен привела к образованию углеродных структур с большим объемом микропор – до 0.6 см<sup>3</sup>/г и площадью поверхности до 1426 м<sup>2</sup>/г. Адсорбционная емкость по CH<sub>4</sub> одного из полученных образцов составила 3.50 ммоль/г при 298 К и 10 бар.

Перспективным направлением в разработке

углеродных сорбентов является получение сферических пористых углей. Углеродные пористые сферы привлекают внимание из-за высокого отношения поверхности к объему, хорошей структурной стабильности, низкой энергии регенерации и наличия пустот для инкапсуляции большого количества гостевых молекул. Ранее отмечалось, что использование углеродных сфер является удовлетворительной стратегией для хранения газа, в результате которой увеличивается сорбционная емкость, снижается давление хранения и температура по сравнению с обычным процессом адсорбции [91].

В работе [117] описаны углеродные сферы, приготовленные активацией угля, полученного из крахмала (авторы подчеркивают, что, в отличие от многих прекурсоров для приготовления АУ, крахмал является экологически чистым продуктом). Величина поглощения  $\text{CH}_4$  полученным образцом сферического сорбента достигает 10.7 ммоль/г при 20 бар и 298 К. Такое высокое значение адсорбции объясняется большой площадью поверхности (3350  $\text{m}^2/\text{г}$ ) и значительным объемом микропор (1.67  $\text{cm}^3/\text{г}$ ), которые имеют узкое распределение по размерам в области 2–4 нм. Следует также отметить, что помимо высокого поглощения  $\text{CH}_4$ , образец сорбента демонстрирует хорошую обратимость изотерм адсорбции-десорбции, что имеет значение для увеличения рабочей емкости. Авторы утверждают, что полученный материал является перспективным адсорбентом для хранения  $\text{CH}_4$ . Однако в статье не указывается плотность адсорбента и, соответственно, объемные показатели поглощения.

И.Е. Меньшиков, А.А. Фомкин с соавторами [118] сообщают о приготовлении сферических гранул на основе микропористого углеродного адсорбента ФАС-ВА. Этот материал имеет бимодальное распределение по размеру пор, что может приводить к увеличению адсорбции метана при повышенных давлениях (от 50 до 120 бар), по-видимому, из-за образования ассоциатов метана в более крупных порах. Однако при 20 бар адсорбция была невелика и составила 1.5 ммоль/г.

Были синтезированы нанопористые углеродные сферы из крахмала, карбонизированного при 800°C и активированного обработкой щелочью при разных соотношениях углерод : КОН (1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4) [119]. С ростом соотношения увеличивалась величина удельной поверхности и объем пор (до

2222  $\text{m}^2/\text{г}$  и 1.72  $\text{cm}^3/\text{г}$  для образца с соотношением С : КОН = 1 : 4). Этот образец демонстрировал высокую гравиметрическую емкость по метану – 12.81 ммоль/г при 35 бар и 298 К. Его сорбционная емкость существенно возросла при понижении температуры: при 288 и 273 К и 35 бар она достигала, соответственно, 18.27 и 27.29 ммоль/г. Следует отметить, что, в отличие от других образцов, полученных при меньшей концентрации щелочи, средний размер пор которых составлял 1.81–1.83 нм, данный образец имел поры в диапазоне 1–5 нм. Такое распределение пор может способствовать высокой адсорбции при низких и высоких давлениях.

Получены и исследованы цеолитоподобные углеродные материалы [120]. Коммерческий цеолит-бета (на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  с катионами  $\text{NH}_4^+$ ) послужил матрицей (темплатом) для нанесения углерода, полученного разложением ацетиленового прекурсора. Показано, что морфология поверхности с точки зрения ее доступности и структура пор играли ключевую роль при адсорбции метана на этих образцах. Наибольшее поглощение  $\text{CH}_4$  наблюдалось для образца с величиной удельной поверхности 1130  $\text{m}^2/\text{г}$ , общим объемом пор 0.75  $\text{cm}^3$  и средним размером микропор 0.9 нм. При 35 бар и 298 К поглощение метана составило 8.0 мас. % (5.0 ммоль/г). Однако, с учетом значения скелетной плотности (1.5  $\text{г}/\text{cm}^3$ ), величина объемной емкости не превышала 68  $\text{cm}^3$  (СТД)/ $\text{cm}^3$ .

Перспективными структурами являются углеродные аэрогели (ксерогели). Аэрогель представляет собой синтетический пористый сверхлегкий материал, полученный из геля, в котором жидкий компонент заменен газом. В результате получается твердое вещество, обладающее развитой пористой/микропористой структурой с чрезвычайно низкой плотностью [121]. Благодаря своим уникальным свойствам, углеродные (в частности, графеновые) аэрогели могут использоваться в большом количестве приложений – как индивидуальные материалы, так и в составе композитов [122, 123].

Авторы [124] синтезировали ряд ксерогелей на основе пирогаллол-формальдегидных смол комбинированным золь-гель методом. Дальнейший отжиг в инертной атмосфере привел к образованию углеродных ксерогелей с высокоразвитой микропористой структурой. С повышением температуры карбонизации образцов от 600 до 1000°C умень-

шалась агломерация углеродных микрочастиц, что приводило к возрастанию значений их удельной поверхности от 560 до 920 м<sup>2</sup>/г и объема микропор – от 0.27 до 0.46 см<sup>3</sup>/г. Наибольшей адсорбционной емкостью по метану – 5.50 ммоль/г при 25 бар и 298 К – обладал образец с самым большим объемом микропор.

### Материалы на основе графена и углеродных нанотрубок

Особое внимание исследователей привлекают материалы на основе графена (например, [105, 107, 125]). Графен представляет собой плоскую структуру – углеродный слой толщиной в один атом (0.345 нм), в котором атомы углерода в состоянии *sp*<sup>2</sup> гибридизации расположены в узлах гексагональной решетки [126]. Уникальная структура графена приводит к проявлению ряда полезных для использования в различных приложениях свойств, таких как большая механическая прочность, чрезвычайно высокая жесткость, повышенная теплопроводность (5000 Вт/(м·К)), высокая удельная поверхность (теоретически до 2630 м<sup>2</sup>/г). Трехмерный пористый графеновый материал может иметь еще большую удельную поверхность, что делает его потенциальным сорбентом для высокоэффективного хранения газа [127].

Существуют разнообразные способы получения графена и графеновых материалов. Так, различные трехмерные иерархические пористые структуры графена были разработаны с помощью методов самосборки, золь-гель синтеза и перекрестной сшивки [128]. На основе графена получают широкий спектр наноматериалов: графеновые пленки, мембраны, бумага, волокна, наноленты и наносетчатый графен (наноструктура графена, имеющая периодические отверстия нанометрового размера) и др. Количество новых материалов, получаемых на основе графена, постоянно растет. Хотя эти материалы состоят из одних и тех же строительных блоков, они проявляют различные свойства и поведение – в зависимости от взаимного расположения углеродных атомов и от того, как графеновые листы функционализируются для формирования более крупных структур в нано- и микромасштабе [107].

Из-за трудностей с получением графена в

большом количестве он обычно не используется в чистом виде. Широкое применение получили производные графена – оксид графена (GO), восстановленный оксид графена (rGO) и функционализированный восстановленный оксид графена (frGO), которые проявляют свойства, аналогичные свойствам графена [104, 129]. Немодифицированный графен (и его оксиды) имеет довольно низкую сорбционную способность. Для улучшения адсорбционных характеристик графена используют различные физические и химические методы активации или их комбинацию [123].

Так, в обзоре [104] проводится подробный анализ исследований по допированию, созданию молекулярных опор и трехмерных взаимосвязанных сетей для улучшения структуры графеновых соединений и тем самым оптимизации характеристик, имеющих значение для сорбции и хранения метана. Авторы отмечают высокий потенциал графена и композиционных материалов на его основе для сорбции и хранения газа. Однако на практике все еще существуют проблемы, в том числе эффективной «настройки» участков связывания, оптимизации пористости и функциональности, а также достижения баланса между функциональными свойствами материалов и их структурной целостностью.

Авторы обзора [105] перечисляют методы «настройки» параметров пористой структуры и увеличения удельной поверхности графена для улучшения их адсорбционных свойств. К ним относится активация, создание «подпорок», легирование гетероатомами (например, B, N, S) и декорирование полимерами и наночастицами (например, Fe, Pd, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Кроме того, двумерные графеновые наноленты можно использовать для проектирования и изготовления трехмерных структур с большой площадью поверхности и хорошо развитой пористостью. В случае некоторых графеновых материалов, декорированных металлами или оксидами металлов, может происходить усиленная хемосорбция и/или специфическая адсорбция газа в дополнение к физадсорбции, что приводит к повышенному поглощению метана.

Так, было показано, что термовосстановление оксида графена (trGO) при определенных условиях может приводить к увеличению его сорбционной емкости [130]. Такой эффект связан со структурными изменениями, вызванными термообработкой.

После обработки при 300°C (в атмосфере аргона) сорбционная способность графена значительно увеличивалась для всех исследуемых газов за счет возрастания структурной неупорядоченности и открытия пор при удалении интеркалированной воды. При более жестких условиях термообработки (500–700°C) размер и количество пустот, доступных для молекул адсорбата, уменьшался за счет удаления большей части карбонильных и гидроксильных групп, и величина адсорбции снижалась. Однако при 900°C наблюдалось образование новых дефектов на поверхности trGO, обеспечивающих дополнительный доступ к пространству между складками и листами структуры графена, что опять привело к возрастанию адсорбции.

В качестве активирующих агентов при химической активации обычно применяются NaOH, KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [131, 132]. Активация графена приводит к созданию трехмерной структуры, состоящей из взаимосвязанных и сильно дефектных графеновых листов с большой площадью поверхности. Так, активированный углерод на основе графена с удельной площадью поверхности 3240 м<sup>2</sup>/г и общим объемом пор 2.23 см<sup>3</sup>/г демонстрировал высокую гравиметрическую емкость по метану – 11.3 ммоль/г CH<sub>4</sub> при 35 бар и 298 К [132].

Были проведены сравнительные исследования адсорбции метана в диапазоне температур от 253 до 293 К и давлений от 0 до 80 бар на листах графена из расширенного восстановленного оксида графена, а также образцах АУ и технического углерода [66]. Их удельная поверхность составляла 300, 1118 и 76 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Однако количество метана, адсорбированного на данных материалах (1.25, 6.0 и 0.6 ммоль/г, соответственно, при 20 бар и 273 К), изменялось не пропорционально удельной поверхности адсорбента. Такой же вывод был сделан относительно удельного (на единицу площади поверхности) объема пор. Было показано, что взаимодействие между метаном и АУ аналогично взаимодействию между метаном и листами графена из-за сравнимой изостерической теплоты адсорбции. При этом энергия взаимодействия между молекулами метана в адсорбированном слое на графеновых листах была меньше, чем в АУ и техническом углероде.

Допирование органическими лигандами или ионами металлов, размещенными на дефектах поверхности, позволяет направленно регулировать площадь поверхности и пористость графеновых материалов [104].

Для определения оптимальных параметров структуры используют расчетные методы. Так, путем расчета на основе теории функционала плотности было определено, что равновесное расстояние между молекулой метана и поверхностью графена составляет 0.31 нм, при этом энергия адсорбции составляет около 11.5 кДж/моль, что свидетельствует о взаимодействии по механизму физической адсорбции [133]. В случае Pt-декорированного листа графена, при расположении молекулы CH<sub>4</sub> над атомом Pt на листе графена, расстояние между ними составило 0.266 нм, а энергия взаимодействия (46.8 кДж/моль) свидетельствовала о механизме хемосорбции.

Метод молекулярного моделирования GCMC был использован при изучении адсорбции CH<sub>4</sub> на многослойных графеновых наноструктурах с легированием Li и без него (MGN и Li-MGN) [134]. Результаты расчетов показывают, что сорбционная емкость графеновых наноструктур может быть увеличена за счет оптимизации пространства между слоями. При межслойном расстоянии 0.34–0.51 нм молекулы метана практически не адсорбируются в слишком узком промежутке между слоями из-за стерического эффекта. По-видимому, расстояние между слоями должно быть в интервале 0.68–2.04 нм, чтобы молекулы CH<sub>4</sub> могли адсорбироваться. Согласно расчетам, максимальная объемная емкость при давлении 35 бар и 298 К может составить 310 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> при энергии адсорбции 27.2 кДж/моль, что близко к целям DOE.

В работе [135] исследовалась адсорбция молекул метана на листах графена, легированного бором, азотом и литием, с использованием теории функционала плотности. Атомы бора и азота были расположены в графеновой сетке в графитовой, пиридиновой и дефектной формах замещения, в то время как атомы лития были размещены вне графенового слоя. Результаты расчетов показали, что молекулы метана могут адсорбироваться на всех поверхностях легированного графена за счет физического адсорбционного взаимодействия. Лист графена, легированный литием, был более ак-

тивным, чем две другие структуры, с точки зрения его более высокой энергии адсорбции и среднего расстояния между молекулой метана и листом графена. По сравнению со структурами, легированными азотом и бором, лист графена, легированный литием, может быть более подходящим материалом для увеличения емкости хранения метана.

Стратегии функционализации графеновых материалов обсуждаются в обзоре [123]. Внимание уделено получению и модификации графена и материалов на его основе методами жидкофазного синтеза («мягкой химии»), которые являются относительно простыми и доступными и обладают преимуществами при организации крупносерийного производства. Подробно рассмотрены методы получения графена, его оксида, а также восстановленного оксида и их модифицирования. Обсуждается применение графеновых материалов в качестве адсорбентов метана. Сделано заключение, что показатели сорбции метана могут быть улучшены за счет создания композитов, в частности, включения металлоорганических структур (МОК) в графеновые каркасы.

К такому же выводу приходят авторы [105]. По их мнению, хотя графеновые материалы обладают многообещающими характеристиками в качестве сорбентов для улавливания и хранения газа, необходимо проведение дальнейших исследований по совершенствованию этих материалов для применения в коммерческих целях. По-видимому, наиболее перспективным направлением является создание композиционных материалов на основе графена, в частности графеновых материалов в сочетании с металлоорганическими каркасными материалами [127, 136].

Однако не всегда добавка оксида графена к материалу приводит к улучшению его сорбционных свойств. Так, путем синтеза с мягкой матрицей с последующей активацией КОН были получены наноструктуры упорядоченного мезопористого углерода с оксидом графена (GO/ОМС) с узким однородным распределением мезопор по размерам [137]. Микропористость и мезопористость этих композитных наноструктур можно было дополнительно контролировать путем регулирования количества GO и КОН после синтеза. Мезопористый углерод показал довольно высокую гравиметрическую емкость (2.1 ммоль/г при 293 К и 1 бар). Од-

нако добавление к нему GO не привело к увеличению адсорбции метана.

Для увеличения объемной емкости, так же как и в случае активированного углерода, применяются различные способы уплотнения графеновых материалов. Ранее сообщалось [100], что пористые монолиты, приготовленные из наносетчатого графена, проявляют высокую сорбционную способность по отношению к метану. Способ укладки листов прессованием наносетчатого графена оказался ключевым фактором, влияющим на взаимодействие между листами графена и формирование монолитов. Сцепление между листами наносетчатого графена было довольно прочным из-за складчатой поверхности и хорошей гибкости, что помогло формировать монолит без связующего. В результате, объемная емкость по адсорбции метана монолита, полученного прессованием при 40 бар, составила  $236 \text{ см}^3 \text{ (СТД)/см}^3$  при 90 бар и 274 К, что является одним из самых высоких значений, достигнутых на сегодняшний день для углеродных материалов.

Одной из основных задач успешного производства нанокompозитов на основе графена является однородное диспергирование наполнителей. Взаимодействие между наполнителем и матрицей можно улучшить функционализацией графена. Многообещающим подходом также может быть использование гибридных наполнителей в матрице, то есть комбинации графена и неорганического наполнителя, такого как углеродные нанотрубки (УНТ),  $\text{MoS}_2$  и другие материалы [127].

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) проявляют небольшую сорбционную способность по отношению к метану при комнатной температуре. В работе [138] на основе ОУНТ были синтезированы бамбукоподобные нанотрубки. Измельчение их на шаровой мельнице привело к возрастанию удельной поверхности (от 21 до  $245 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Нанотрубки насыщали метаном при давлении около 1 бар (1–1.4 атм) и температуре 473 К в течение 5 дней. Затем был исследован процесс десорбции поглощенного  $\text{CH}_4$  при вакуумировании в широком диапазоне температур (от 100 до 1000 К). Наибольшее количество метана десорбировалось из измельченных бамбукоподобных углеродных нанотрубок ( $\sim 0.11$  ммоль/г). Кроме того, в отличие от других образцов, эти УНТ были способны десорбировать метан не только при температу-

рах ниже 250 К, но и при 250–450 К. Был сделан вывод, что измельченные бамбукоподобные УНТ в перспективе могут применяться для хранения метана при комнатной температуре.

Авторы [139], исследуя изотермы адсорбции метана на образце многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), пришли к выводу, что МУНТ вряд ли будут использоваться в качестве сорбента из-за их ограниченной площади поверхности и объема пор, хотя во влажном образце наблюдалось в пять раз более высокое поглощение газа, по-видимому, из-за образования гидратов метана.

Поскольку прямое использование открытых УНТ как аккумуляторов газа неэффективно, так как адсорбция на них крайне мала из-за малого объема микропор, был предложен способ модифицирования УНТ (одностенных и многостенных) путем упорядочивания их в массивы, сформированные в виде пучков [140]. В таких пучках нанотрубки могут располагаться на определенных расстояниях друг от друга таким образом, что адсорбция в большей мере будет протекать в пустотах между нанотрубками, то есть во вторичной пористости. Сначала производят насыщение объема УНТ молекулами-координаторами (углеводородами нормального, ароматического, нафтенового, ацетиленового или олефинового ряда). Избыток молекул-координаторов извлекают из системы вакуумированием или термовакuumированием. В результате нанотрубки будут располагаться друг относительно друга на расстоянии, определяемом структурными свойствами молекулы-координатора. Авторы приводят параметры УНТ, определенные в численном эксперименте, и заключают, что такие супрамолекулярные структуры могут быть крайне эффективны для аккумуляции газов, в частности метана и водорода.

Невысокая сорбционная способность МУНТ и rGO также была подтверждена в работе [73]. Было проведено сравнение сорбционных свойств этих наноматериалов, имеющих упорядоченную структуру, и структурно неоднородных природных углей, а также кинетики сорбции на них  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  при давлении 0–2.0 МПа. Наибольшей сорбционной емкостью по  $\text{CH}_4$  обладал низкосортный уголь. Вместе с тем, наноматериалы достигали сорбционного равновесия намного быстрее, чем уголь.

Кинетика накопления  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в МУНТ и rGO прогрессировала практически мгновенно, а скорость адсорбции была во много раз выше, чем при сорбции на каменных углях.

Поэтому ряд авторов считает, что углеродные нанотрубки могут служить эффективной добавкой в композитах, приводящей к улучшению кинетики сорбции метана [37, 115].

В итоговой таблице (табл. 1) представлен перечень углеродных материалов, обладающих высокими значениями избыточной гравиметрической и объемной емкости (в порядке упоминания в настоящей работе).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящее время не удалось создать углеродный материал, который обладал бы гравиметрической и объемной емкостью, удовлетворяющей требованиям программы MOVE Департамента энергетики США (DOE) при комнатной температуре и давлении 35 или 65 бар. Тем не менее, авторы [28] на основании исследования углеродных материалов пришли к выводу, что при условии правильного дизайна они могут считаться подходящими материалами для достижения значений, установленных DOE. Однако, по-видимому, для достижения требований DOE потребуется более высокое давление – не менее 100 бар. Углеродные материалы могут выдерживать высокие давления без какого-либо повреждения или потери пористости и, следовательно, без какого-либо отрицательного воздействия на характеристики адсорбции. Эти преимущества делают углеродные материалы очень привлекательными в качестве компонента резервуаров для хранения газов высокого давления. По сравнению с системами сжатого природного газа, использование таких материалов может дать по меньшей мере двукратный выигрыш в объеме адсорбируемого газа.

Состоянию исследований по созданию и совершенствованию адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических и ковалентных органических каркасных материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур будет посвящена 2-я часть обзора.

**Таблица 1.** Результаты исследования сорбции метана образцами углеродных материалов

№	Адсорбент	Гравиметрическая емкость, г/г	Объемная емкость, см <sup>3</sup> (СТД)/см <sup>3</sup>	P, бар/Т, К	Ссылка
1	АУ ACDS4700 с низким отношением О : С (0.186) из семян фиников	0.173	196 <sup>a</sup>	35/298	[85]
2	АУ AC4-PC из поливинилиденхлорида	0.164	147	20/298	[86]
3	АУ DO100-3:1_700 из мезофазного нефтяного пека с высоким содержанием мезофазы	0.182	160	35/298	[52]
4	АУ LMA-738 из мезофазного нефтяного пека	0.191	142 <sup>b</sup>	35/298	[28]
5	АУ DO 1500 из нефтяного пека, дополнительная термообработка после стадии активации	0.182	180	35/298	[88]
6	АУ PA1500 из полианилина, дополнительная термообработка после стадии активации	0.200	–	35/298	[88]
7	АУ AC600СТР из каменноугольного пека (подкисление и карбонизация при 600°C)	0.192	184	40/298	[89]
8	Углеродный монолит PMAС1/2-3-65 из АУ из монгольского антрацита с карбометилцеллюлозой	0.187	162	35/298	[96]
9	АУ AC-OX-U1 (4.0% азота) – из антрацита (окисление и последующее аминирование)	0.218	183	40/298	[92]
10	АУ CPC-700 (4.22% азота) из бензимидазол-связанного полимера	0.162	–	35/298	[94]
11	Электроспряденные волокна EsACF-5 из полиакрилонитрила	0.159	168.1	35/298	[109]
12	Фторированные электроспряденные волокна F-EsACF-5 из полиакрилонитрила	0.181	191.3	35/298	[109]
13	Мезопористый углерод MgO/NMC-10 из глюкозы, допированный азотом (4.9%) и 10% MgO	0.192	–	30/298	[111]
14	Углеродные нановолокна CSCN_9_C60 из крабовых панцирей (до 8.1% азота)	0.0278 (0.040)	–	1/298 (273)	[112]
15	Углеродные сферы PC(M1273-150) из крахмала (активация CO <sub>2</sub> )	0.171	–	20/298	[117]
16	Углеродные сферы HS-KOH1:4 из крахмала (С : КОН = 1 : 4)	0.205 (0.437)	–	35/298 (273)	[119]
17	Пористый углерод a-GDC-2 из термовосстановленного оксида графена, активированного КОН	0.181	–	35/298	[132]
18	Упорядоченный мезопористый углерод aOMC из резорцин-формальдегидной смолы	0.032	–	1/298	[137]
19	Композит GO5/aOMC упорядоченного мезопористого углерода из резорцин-формальдегидной смолы с 5% GO	0.0336	–	1/298	[137]

<sup>a</sup> Абсолютная объемная емкость этого образца составляет 222 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> при 35 бар и 298 К; рабочая емкость – 135 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> при 35–5 бар и 298 К.

<sup>b</sup> Общая объемная емкость хранения этого образца составляет 265 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> при 100 бар и 298 К; рабочая емкость – 174 см<sup>3</sup> (СТД)/см<sup>3</sup> при 65–5 бар и 298 К.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прогноз развития энергетики мира и России-2016. Под ред. А.А. Макарова, Л.М. Григорьева, Т.А. Митровой // М.: ИНЭИ РАН–АЦ при Правительстве РФ. 2016. 196 с.
2. *Mason J.A., Veenstrab M., Long J.R.* Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 32–51. <https://doi.org/10.1039/c3sc52633j>
3. *Стриженов Е.М.* Разработка и исследование энергоэффективных процессов адсорбционного аккумулирования метана. Дис. ... канд. техн. наук, Московский государств. технич. университет им. Н.Э. Баумана. М. 2016. 224 с.
4. *Beckner M., Dailly A.* A pilot study of activated carbon and metal-organic frameworks for methane storage // *Appl. Energy.* 2016. V. 162. P. 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.110>
5. *Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.-M., Rodriguez-Reinoso F.* Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>
6. *Сапожников С.В., Фомкин А.А., Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Прибылов А.А., Шевченко А.О., Смирнов И.А.* Аккумуляция метана при высоких давлениях на углеродном волокнистом сорбенте // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53. № 4. С. 351–356. <https://doi.org/10.7868/S0044185617040192> [*Sapozhnikov S.V., Fomkin A.A., Tretyakova A.E., Safonov V.V., Pribylov A.A., Shevchenko A.O., Smirnov I.A.* High-pressure methane accumulation in a carbon fibrous sorbent // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2017. V. 53. P. 612–617. <https://doi.org/10.1134/S2070205117040190>].
7. *Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Lee Ju.D., Linga P.* A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // *Appl. Energy.* 2018. V. 216. P. 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
8. *Чиглинцева А.С.* Гидродинамические и теплофизические основы процессов разложения и образования газогидрата метана в технологиях добычи и хранения природного газа. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Башкирский государственный университет. Бирск. 2017. 314 с.
9. *Wegrzyn J., Gurevich M.* Adsorbent storage of natural gas // *Appl. Energy.* 1996. V. 55. № 2. P. 71–83. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(96\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(96)00015-3)
10. *Marco-Lozar, J.P., Kunowsky, M., Carruthers, J.D., Linares-Solano, A.* Gas storage scale-up at room temperature on high density carbon materials // *Carbon.* 2014. V. 76. P. 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.058>
11. *Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Khozina E.V.* Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin // *Adsorption.* 2017. V. 23. P. 327–339. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9854-1>
12. *Vasiliev L., Kanonchik L., Kuzmich M.* Thermosyphon controlled adsorptive natural gas storage system // *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 116. P. 184–209. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116184>
13. *Beckner M., Dailly A.* Adsorbed methane storage for vehicular applications // *Appl. Energy.* 2015. V. 149. P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.123>
14. *Feroldi M., Neves A.C., Borba C.E., Alves H.J.* Methane storage in activated carbon at low pressure under different temperatures and flow rates of charge // *J. of Cleaner Production.* 2018. V. 172. P. 921–926. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.247>
15. *Nie Z., Lin Y., Jin X.* Research on the theory and application of adsorbed natural gas used in new energy

- vehicles: A review // *Front. Mech. Eng.* 2016. V. 11. № 3. P. 258–274. <https://doi.org/10.1007/s11465-016-0381-2>
16. *Kanonchik L.E., Vasiliev L.L.* Charge dynamics of a low-pressure natural gas accumulator with solid adsorbent, novel thermosyphon and recirculation loop // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2019. V. 143. P. 118374–118382. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.07.024>
  17. *Prosniowski M., Rash T., Romanos J., Gillespie A., Stalla D., Knight E., Smith A., Pfeifer P.* Effect of cycling and thermal control on the storage and dynamics of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank // *Fuel.* 2019. V. 244. P. 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.022>
  18. *Bimbo N., Smith J.P., Aggarwal H., Physick A.J., Pugsley A., Barbour L.J., Ting V.P., Mays T.J.* Kinetics and enthalpies of methane adsorption in microporous materials AX-21, MIL-101 (Cr) and TE7 // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 169. P. 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.03.003>
  19. *Barbosa Mota J.P., Rodrigljes A.E., Saatdjlan E., Tondeur D.* Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon // *Carbon.* 1997. V. 35. № 9. P. 1259–1270. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00075-4)
  20. *Sóez A., Toledo M.* Thermal effect of the adsorption heat on an adsorbed natural gas storage and transportation systems // *Appl. Therm. Eng.* 2009. V. 29. P. 2617–2623. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.10.020>
  21. *Sahoo P.K., Prajwal B.P., Dasetty S.K., John M., Newalkar B.L., Choudary N.V., Ayappa K.G.* Influence of exhaust gas heating and L/D ratios on the discharge efficiencies for an activated carbon natural gas storage system // *Appl. Energy.* 2014. V. 119. P. 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.057>
  22. *Ybyraitymkul D., Choon-Ng. K., Kaltayev A.* Experimental and numerical study of effect of thermal management on storage capacity of the adsorbed natural gas vessel // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 125. P. 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.147>
  23. *Wieme J., Vandenbrande S., Lamaire A. Kapil V., Vanduyfhuys L., Van Speybroeck V.* Thermal engineering of metal-organic frameworks for adsorption applications: A molecular simulation perspective // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 42. P. 38697–38707. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12533>
  24. *Mileo P.G.M., Cavalcante Jr. C.L., Möllmer J., Lange M., Hofmann J., Sebastião M.P., Lucena S.M.P.* Molecular simulation of natural gas storage in Cu-BTC metal-organic framework // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2014. V. 462. P. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.017>
  25. *Makal T.A., Li J.-R., Lu W., Zhou H.-C.* Methane storage in advanced porous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7761–7779. <https://doi.org/10.1039/C2CS35251F>
  26. *Wu Z., Wee V., Ma X., Zhao D.* Adsorbed natural gas storage for onboard applications // *Advanced Sustainable Systems.* 2021. V. 27. № 4. P. 2000200–2000211. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000200>
  27. *Patil K.H., Sahoo S.* Charge characteristics of adsorbed natural gas storage system based on Maxsorb III // *J. of Natural Gas Science and Engineering.* 2018. V. 52. P. 267–282. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.01.008>
  28. *Casco M.E., Martinez-Escandell M., Gadea-Ramos E., Kaneko K., Silvestre-Albero J., and Rodriguez-Reinoso F.* High-pressure methane storage in porous materials: Are carbon materials in the pole position // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 959–964. <https://doi.org/10.1021/cm5042524>
  29. *Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S.* Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 1820–1826. <https://doi.org/10.1021/es9032309>
  30. *Liu J., Zhou Y., Sun Y., Su W., Zhou L.* Methane storage in wet carbon of tailored pore sizes // *Carbon.* 2011. V. 49. P. 3731–3736. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.005>
  31. *Kockrick E., Schrage C., Borchardt L., Klain N., Rose M., Senkovska I., Kaskel S.* Ordered mesoporous carbide derived carbons for high pressure gas storage // *Carbon.* 2010. V. 48. № 6. P. 1707–1717. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.004>
  32. *Gómez-Gualdrón D.A., Wilmer C.-E., Farha O.-K., Fahra O., Hupp J.T., Snurr R.Q.* Exploring the limits of methane storage and delivery in nanoporous materials // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 13. P. 6941–6951. <https://doi.org/10.1021/jp502359q>
  33. *Duren T., Sarkisov L., Yaghi O.M., Snurr R.Q.* Design of new materials for methane storage // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 7. P. 2683–2689. <https://doi.org/10.1021/la0355500>
  34. *Rowell J.L., Yaghi O.M.* Metal-organic frameworks: a new class of porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 73. № 1–2. P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
  35. *Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.* Functional porous coordination polymers // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2004. V. 43. № 18. P. 2334–2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
  36. *Wang B., Côté A.P., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs // *Nature.* 2008. V. 453. P. 207–211. <https://doi.org/10.1038/nature06900>

37. Yoo J., Lee S., Lee C.K., Kim Ch.R, Fujigaya T., Park H.J., Nakashima N., Shim J.K. Homogeneous decoration of zeoliticimidazolate framework-8 (ZIF-8) with core-shell structures on carbon nanotubes // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 449614–49619. <https://doi.org/10.1039/C4RA06792D>
38. García Blanco A.A., Vallone A.F., Korili S.A., Gill A., Sapag K. A comparative study of several microporous materials to store methane by adsorption // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 224. P. 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.002>
39. Furukawa H., Yaghi O.M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 25. P. 8875–8883. <https://doi.org/10.1021/ja9015765>
40. Hu J., Zhao J., Yan T. Methane uptakes in covalent organic frameworks with double halogen substitution // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 4. P. 2010–2014. <https://doi.org/10.1021/jp512908k>
41. Dawson R., Cooper A.I., Adams D.J. Nanoporous organic polymer networks // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 530–563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002>
42. Li F., Qian Q., Zhang Sh., Yan F., Yuan G. Porous silicon carbide/carbon composite microspherules for methane storage // J. of Natural Gas Sci. and Eng. 2007. V. 16. № 4. P. 363–370. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60005-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60005-5)
43. Ferey G. Hybrid porous solids: Past, present, future // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 191–214. <https://doi.org/10.1039/B618320B>
44. Pupier O., Goetz V., Fiscal R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage // Chem. Eng. and Proc. 2005. V. 44. P. 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2004.05.005>
45. Policicchio A., Maccallini E., Agostino R.G., Ciuchi F., Aloise A. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications // Fuel. 2013. V. 104. P. 813–821. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.035>
46. Loureiro J.M., Kartel M.T. (Eds.) Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications // Netherlands Springer. 2006. 370 p.
47. Wilson E. J., Gerard D. (Eds.) Carbon Capture and Sequestration: Integrating Technology, Monitoring and Regulation. Ames, Iowa: Willey-Blackwell Pub., 2007. 296 p.
48. Alhasan S., Carriveau R., Ting D.S.-K. A review of adsorbed natural gas storage technologies // Int. J. Environ. Studies. 2016. V. 73. № 3. P. 343–356. <https://doi.org/10.1080/00207233.2016.1165476>
49. Kaneko K., Rodríguez-Reinoso F. (eds). Nanoporous materials for gas storage. Green Energy and Technology. Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019. 402 p. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_1)
50. He Y., Chen F., Li B., Qian G., Zhou W., Chen B. Porous metal-organic frameworks for fuel storage // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 373. P. 167–198. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.002>
51. DOE MOVE program at <https://arpa-e.energy.gov/technologies/programs/move>. Methane opportunities for vehicular energy, advanced research project agency-energy. U.S. Dept. of Energy. Funding Opportunity No. DE-FOA-0000672. 2012.
52. Casco M.E., Escandell M.M., Kaneko K., Silvestre-Alberto J., Rodríguez-Reinoso F. Very high methane uptake on activated carbons prepared from mesophase pitch: A compromise between microporosity and bulk density // Carbon. 2015. V. 93. P. 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.029>
53. He Y.B., Zhou W., Qian G.D., Chen B.L. Methane storage in metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5657–5678. <https://doi.org/10.1039/C4CS00032C>
54. Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T., Farha O.K., Yildirim T. Methane storage in metal-organic frameworks: Current records, surprise findings, and challenges // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 11887–11894. <https://doi.org/10.1021/ja4045289>
55. Policicchio A., Filosa R., Abate S., Desiderio G., Colavita E. Activated carbon and metal organic framework as adsorbent for low-pressure methane storage applications: an overview // J. Porous Mater. 2017. V. 24. P. 905–922. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0330-9>
56. Shen J., Sulkowski J., Beckner M., Dailly A. Effects of textural and surface characteristics of metal-organic frameworks on the methane adsorption for natural gas vehicular // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 212. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.032>
57. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
58. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАНХ. 1972. 126 с.
59. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodríguez-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>
60. Lewelling P., Rodríguez-Reinoso F., Rouquerol J. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? // In Proc. of the 7-th Int. Symp. Characterization of porous

- solids VII, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. V. 160. P. 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
61. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Яковлев В.Ю., Хозина Е.В.* Оптимизация структурно-энергетических характеристик адсорбентов для хранения метана // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 10. С. 1814–1822. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2294-1> [*Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Yakovlev V.Yu., Khozina E.V.* Optimization of structural and energy characteristics of adsorbents for methane storage // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. P. 1814–1822. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2294-1>].
  62. *Wu K., Chen Z., Li X., Dong X.* Methane storage in nanoporous material at supercritical temperature over a wide range of pressures // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 33461–33471. <https://doi.org/10.1038/srep33461>
  63. *Фомкин А.А., Петухова Г.А.* Особенности адсорбции газов, паров и жидкостей микропористыми адсорбентами // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 3. С. 393–403. <https://doi.org/10.31857/S0044453720030097> [*Fomkin A.A., Petukhova G.A.* Features of gas, vapor, and liquid adsorption by microporous adsorbents // *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 94. № 3. P. 516–525. <https://doi.org/10.1134/S0036024420030097>].
  64. *Thornton A.W., Furman S.A., Nain K.M., Hill A.J., Hill J.M., Hill M.R.* Analytical representation of micropores for predicting gas adsorption in porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 167. P. 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.002>
  65. *Rahman K.A., Chakraborty A., Saha B.B., Ng K.C.* On thermodynamics of methane carbonaceous materials adsorption // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012. V. 55. P. 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.10.056>
  66. *Zhu Z.W., Zheng Q.R.* Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 108. P. 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.146>
  67. *Zhao J., Wang Z., Guo P.* Microscopic simulation of methane adsorption in organic matter // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 3523–3530. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05762>
  68. *Gómez-Gualdrón D.A., Simon C.M., Lassman W., Chen D., Martin R.L., Haranczyk M., Fahra O.K., Smit B., Snurr R.Q.* Impact of the strength and spatial distribution of adsorption sites on methane deliverable capacity in nanoporous materials // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 159. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.030>
  69. *Sren'scek-Nazzal J., Kamińska W., Michalkiewicz B., Koren Z.C.* Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses // *Ind. Crops Prod.* 2013. V. 47. P. 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.03.004>
  70. *Prasetyo I., Rochmadi R., Ariyanto T., Yunanto R.* Simple method to produce nanoporous carbon for various applications by pyrolysis of specially synthesized phenolic resin // *Indones. J. Chem.* 2013. V. 13. № 2. P. 95–100. <https://doi.org/10.22146/IJC.21290>
  71. *Zhang T., Walawender W.P., Fan L.T.* Grain-based activated carbons for natural gas storage // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 6. P. 1983–1991. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.058>
  72. *Jeguirim M., Limousy L.* (Eds.) *Char and Carbon Materials Derived from Biomass: Production, Characterization and Applications*. Elsevier, 2019. 506 p.
  73. *Pajdak A., Skoczylas N., Dębski A., Grzegorek J., Maziarz W., Kudasik M.* CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> sorption on carbon nanomaterials and coals. Comparative characteristics // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2019. V. 72. P. 103003–103019. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103003>
  74. *Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А.* Адсорбционные системы аккумулярования метана на основе углеродных пористых структур // *Усп. хим.* 2018. Т. 87. № 10. С. 950–983. <https://doi.org/10.1070/RCR4807> [*Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A.* Porous carbon-based adsorption systems for natural gas (methane) storage // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 10. P. 950–983. <https://doi.org/10.1070/RCR4807>].
  75. *Bläker C., Muthmann J., Pasel C., Bathen D.* Characterization of activated carbon adsorbents-state of the art and novel approaches // *ChemBioEng. Reviews*. 2019. V. 6. № 4. P. 119–138. <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
  76. *Biloé S., Goetz V., Guillot A.* Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system // *Carbon*. 2002. V. 40. № 8. P. 1295–1308. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00287-1)
  77. *MacDonald J. A. F., Quinn D. F.* Carbon adsorbents for natural gas storage // *Fuel*. 1998. V. 77. P. 61–64. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00128-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00128-2)
  78. *Sun J., Brady T.A., Rood M.J., Lehmann C.M., Rostam-Abadiand M., Lizzio A.A.* Adsorbed natural gas storage with activated carbons made from Illinois coals and scrap tires // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. P. 316–322. <https://doi.org/10.1021/ef960201h>
  79. *Celzard A., Fierro V.* Preparing a Suitable Material Designed for Methane Storage: A Comprehensive Report // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. № 2. P. 573–583. <https://doi.org/10.1021/ef040045b>

80. *Thu K., Kim Y.-D., Ismil A.B., Saha B.B., Ng K.C.* Adsorption characteristics of methane on Maxsorb III by gravimetric method // *Appl. Therm. Eng.* 2014. V. 72. P. 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.04.076>
81. *Kaya S., Chakraborty A.* Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH<sub>4</sub> storage and CO<sub>2</sub> capture // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 780–788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.080>
82. *Biase E.D., Sarkisov L.* Systematic development of predictive molecular models of high surface area activated carbons for adsorption applications // *Carbon.* 2013. V. 64. P. 262–280. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.061>
83. *Sahoo S., Ramgopal M.* Regression equations for predicting discharge performance of adsorbed natural gas storage systems // *Appl. Therm. Eng.* 2015. V. 86. P. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.04.038>
84. *Men'shchikov I., Shiryaev A., Shkolin A., Vysotskii V., Khozina E., Fomkin A.* Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption // *Korean J. Chem. Eng.* 2021. V. 38. № 2. P. 276–291. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0683-2>
85. *Altwala A., Mokaya R.* Predictable and targeted activation of biomass to carbons with high surface area density and enhanced methane storage capacity // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 2967–2978. <https://doi.org/10.1039/D0EE01340D>
86. *Cai J.J., Qi J.B., Yang C.P., Zhao X.* Poly(vinylidene chloride)-based carbon with ultrahigh microporosity and outstanding performance for CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> storage and CO<sub>2</sub> capture // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 3703–3711. <https://doi.org/10.1021/am500037b>
87. *Abdulsalam J., Mulopo J., Bada S., Oboirien B.* Natural gas storage properties of adsorbents synthesized from three different coal waste in South Africa // *Fuel.* 2020. V. 267. P. 117157–117168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117157>
88. *Navarro Quirant P., Cuadrado-Collados C., Romero-Anaya A.J., Silvestre Albero J., Escandell M.* Preparation of porous carbons from petroleum pitch and polyaniline by thermal treatment for methane storage // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. № 13. P. 5775–5785. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06501>
89. *Mirzaei S., Ahmadpour A., Shahsavand A., Rashidi H., Arami-Niya A.* Superior performance of modified pitch-based adsorbents for cyclic methane storage // *J. of Energy Storage.* 2020. V. 28. P. 101251–101261. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101251>
90. *Oschatz M., Borchardt L., Senkovska I., Klein N., Leistner M., Kaskel S.* Carbon dioxide activated carbide-derived carbon monoliths as high performance adsorbents // *Carbon.* 2013. V. 56. P. 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.084>
91. *Feng Y., Yang W., Wang N., Chu W., Liu D.* Effect of nitrogen-containing groups on methane adsorption behaviors of carbon spheres // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. V. 107. P. 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.021>
92. *Mirzaei S., Ahmadpour A., Shahsavand A., Pour A.N., Katooli L.L., Asil A.G., Pouladi B., Arami-Niyaf A.* Experimental and simulation study of the effect of surface functional groups decoration on CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> storage capacity of microporous carbons // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 533. P. 147487–147499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147487>
93. *Aboud M.F.A., AlOthman Z.A., Bagabas A.A.* Storage and separation of methane and carbon dioxide using platinum-decorated activated carbons treated with ammonia // *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8. P. 025503–025514. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abe2e0>
94. *Ashourirad B., Sekizkardes A.K., Altarawneh S., El-Kaderi H.M.* Exceptional gas adsorption properties by nitrogen-doped porous carbons derived from benzimidazole-linked polymers // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 1349–1358. <https://doi.org/10.1021/cm504435m>
95. *Prajwal B.P., Ayappa K.G.* Evaluating methane storage targets: from powder samples to onboard storage systems // *Adsorption.* 2014. V. 20. P. 769–776. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9620-1>
96. *Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H.* High density Mongolian anthracite based porous carbon monoliths for methane storage by adsorption // *Appl. Energy.* 2017. V. 190. P. 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.124>
97. *Abdollahi M., Lay E.N., Sanjari E.* Experimental analysis on effects of cycling operation of methane adsorption and desorption on monolithic activated carbon // *Energy Procedia.* 2017. V. 141. P. 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.11.113>
98. *Biloe S., Goetz V., Mauran S.* Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 1653–1662 [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00288-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00288-8)
99. *Garcia Blanco A.A., Alexandre de Oliveira J.C., Lopez R., Moreno-Pirajan J.C., Giraldo L., Zgrablich G., Sarag K.* A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen // *Colloids Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects.* 2010. V. 357. P. 74–83 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.006>

100. Ning G., Wang H., Zhang X., Xu C., Chen G., Gao J. Synthesis and methane storage of binder-free porous graphene monoliths // *Particuology*. 2013. V. 11. P. 415–420. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.10.006>
101. Zheng Q.R., Zhu Z.W., Feng Y.L., Wang X.H. Development of composite adsorbents and storage vessels for domestically used adsorbed natural gas // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 98. P. 778–785. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.12.127>
102. Arami-Niya A., Rufford T.-E., Zhu Z. Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> // *Carbon*. 2016. V. 103. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.098>
103. Alonso A., Moral-Vico J., Markeb A.A., Busquets-Fité M., Komilis D., Puentes V., Sánchez A., Font X. Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane // *Total Environ.* 2017. V. 595. P. 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.229>
104. Gadipelli S., Guo Z.X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 69. P. 1–60. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004>
105. Szcześniak B., Choma J., Jaroniec M. Gas adsorption properties of graphene-based materials // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 243. P. 46–59. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.007>
106. Choi P.-S., Jeong J.-M., Choi Y.-K., Kim M.-S., Shin G.-J., Park S.-J. *Carbon Letters*. 2016. V. 17. № 1. P. 18–28. <https://doi.org/10.5714/CL.2016.17.1.018>
107. Ma R., Zhou Y., Bi H., Yang M., Wang J., Liu Q., Huang F. Multidimensional graphene structures and beyond: Unique properties, syntheses and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 113. P. 100665–100784. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100665>
108. Rajabi M., Najafi F., Moradi O., Mirza B., Thakur V.K. Nanopolymers: Graphene and functionalization/In «Biopolymer Grafting. Synthesis and Properties». Elsevier, 2018. P. 365–407. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.010>
109. Im J.S., Jung M.J., Lee Y.-S. Effects of fluorination modification on pore size controlled electrospun activated carbon fibers for high capacity methane storage // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 339. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.013>
110. Othman F.E.Ch., Yusof N., Hasbullah H., Jaafar J., Ismail A.F., Nasri N.Sh. Physicochemical properties and methane adsorption performance of activated carbon nanofibers with different types of metal oxides // *Carbon Letters*. 2017. V. 24. P. 82–89. <https://doi.org/10.5714/CL.2017.24.082>
111. Ghosh S., Sarathi R., Ramaprabhu S. Magnesium oxide modified nitrogen-doped porous carbon composite as an efficient candidate for high pressure carbon dioxide capture and methane storage // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 539. P. 245–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.063>
112. Kim H.S., Kang M.S., Lee S., Lee Y.-W., Yoo W.Ch. N-doping and ultramicroporosity-controlled crab shell derived carbons for enhanced CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> sorption // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 272. P. 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.021>
113. Conte G., Stelitano S., Policicchio A., Minuto F.D., Lazzaroli V., Galiano F., Agostino R.G. Assessment of activated carbon fibers from commercial kevlar as nanostructured material for gas storage: Effect of activation procedure and adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2020. V. 152. P. 104974–104985. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104974>
114. Attia N. F., Jung M., Park J., Jang H., Lee K., Oh H. Flexible nanoporous activated carbon cloth for achieving high H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> storage capacities and selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 379. P. 122367–122378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122367>
115. Lu L., Wang Sh., Müller E. A., Cao W., Zhu Y., Lu X., Jackson G. Adsorption and separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures using nanoporous adsorbents by molecular simulation // *Fluid Phase Equilibria* 2014. V. 362. P. 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.013>
116. Arami-Niya A., Rufford T.E., Zhu Z. Nitrogen-doped carbon foams synthesized from banana peel and zinc complex template for adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 7298–7309. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00971>
117. Li Y., Li D., Rao Y., Zhao X., Wu M. Superior CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> uptakes over ultrahigh-surface-area carbon spheres prepared from sustainable biomass-derived char by CO<sub>2</sub> activation // *Carbon*. 2016. V. 105. P. 454–462. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.036>
118. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Стриженов Е.М., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. Энергетика адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах // *Физикохимия поверхности и защита материалов* 2017. Т. 53. № 5. С. 459–464. <https://doi.org/10.7868/>

- S0044185617050138 [Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Zaitsev D.S., Tvardovskii A.V. The energy of adsorption of methane on microporous carbon adsorbents // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. P. 780–785. <https://doi.org/10.1134/S2070205117050136>].
119. Shirazani M.T., Bakhshi H., Rashidi A., Taghizadeh M. Starch-based activated carbon micro-spheres for adsorption of methane with superior performance in ANG technology // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 103910–103917. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103910>
  120. Antoniou M.K., Diamanti E.K., Enotiadis A., Policichio A., Dimos K., Ciuchi F., Maccallini E., Gournis D., Agostino R. Methane storage in zeolite-like carbon materials // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 188. P. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.12.030>
  121. Gan G., Li X., Fan S., Wang L., Qin M., Yin Zh., Chen G. Carbon aerogels for environmental clean-up // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. I. 27 P. 3126–3141. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801512>
  122. Gorgolis G., Galiotis C. Graphene aerogels: A review // Mater. 2017. V. 4. P. 032001–032022. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa7883>
  123. Арсланов В.В., Калинина М.А., Ермакова Е.В., Райтман О.А., Горбунова Ю.Г., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Грачев В.А., Цивадзе А.Ю. Гибридные материалы на основе производных графена и порфириновых металл-органических каркасов // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 8. С. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878> [Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V., Raitman O.A., Gorbunova Y.G., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Grachev V.A., Tsivadze A.Yu. Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878>].
  124. Djeridi W., Ben Mansour N., Ouederni A., Llewellyn P.L., Mir L.El. Study of methane and carbon dioxide adsorption capacity by synthetic nanoporous carbon based on pyrogallol-formaldehyde // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 8905–8913. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.105>
  125. DeArmond D., Zhang L., Malik R., Reddy K.V.K., Alvarez N.T., Haase M.R., Hsieh Y.-Y., Kanakaraj S.N., Oslin N., Brunemann J., Daum J., Shanov V. Scalable CVD synthesis of three-dimensional graphene from cast catalyst // Mater. Sci. Eng. B. 2020. V. 254. P. 114510–114510. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114510>
  126. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
  127. Iqbal A., Sakib N., Iqbal P., Nuruzzaman D.M. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications // Materialia. 2020. V. 12. P. 100815–100837. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110048>
  128. Sharma A., Erdenedelger G., Jeong H.M., Lee B.-K. Controlled oxygen functional groups on reduced graphene using rate of temperature for advanced sorption process // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 103749–103759. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103749>
  129. Li C., Shi G. Three-dimensional graphene architectures // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 5549–5563. <https://doi.org/10.1039/C2NR31467C>
  130. Dolbin A.V., Khlistyuck M.V., Esel'son V.B., Gavrilko V.G., Vinnikov N.A., Basnukaeva R.M., Maluenda I., Maser W.K., Benito A.M. The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 361. № 15. P. 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.167>
  131. Baburin I.A., Klechikov A., Mercier G., Talyzin A., Seifert G. Hydrogen adsorption by perforated graphene // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 6594–6599. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.139>
  132. Ganesan A., Shaijumon M.M. Activated graphene-derived porous carbon with exceptional gas adsorption properties // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 220. P. 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.021>
  133. Rad A.S., Pazoki H., Mohseni S., Zareyee D. Surface study of platinum decorated graphene towards adsorption of NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 182. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.002>
  134. Chen J.J., Li W.W., Li X.L., Yu H.-Q. Improving biogas separation and methane storage with multilayer graphene nanostructure via layer spacing optimization and lithium doping: A molecular simulation investigation // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 18. P. 10341–10348. <https://doi.org/10.1021/es301774g>

135. *Hassani A., Mosavian M.T.H., Ahmadpour A., Farhadian N.* A comparative theoretical study of methane adsorption on the nitrogen, boron and lithium doped graphene sheets including density functional dispersion correction // *Comput. Theor. Chem.* 2016. V. 1084. P. 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.02.019>
136. *Domán A., Klébert S., Madarász J., Sáfrán G., Wang Y., László K.* Graphene oxide protected copper benzene-1,3,5-tricarboxylate for clean energy gas adsorption // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1182–1203. <https://doi.org/10.3390/nano10061182>
137. *Szcześniak B., Choma J., Jaroniec M.* Effect of graphene oxide on the adsorption properties of ordered mesoporous carbons toward H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 261. P. 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.054>
138. *Furuya M., Ichimura K.* Room temperature storage of methane by bamboo-like carbon nanotubes // *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 3. № 3. P. 4–6. <https://doi.org/10.4236/aces.2013.33A3002>
139. *Zhou L., Sun Y., Yang Z., Zhou Y.* Hydrogen and methane sorption in dry and water-loaded multiwall carbon nanotubes // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 289. P. 347–351. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.091>
140. *Фомкин А.А., Школин А.В.* Способ получения упорядоченного массива углеродных нанотрубок при использовании молекул-координаторов, развития в полученных супрамолекулярных структурах вторичной пористости и материал, полученный этим способом // Патент РФ № 2714350. 2017.

## ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ЗНАЧЕНИЕ, ИСТОЧНИКИ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ (ОБЗОР)

© 2022 г. В. С. Арутюнов<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

\*E-mail: v\_arutyunov@mail.ru

Поступила в редакцию 1 ноября 2021 г.

После доработки 4 марта 2022 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

Согласно приведенным в работе оценкам, ни гидроэнергетика, ни атомная энергетика, ни тем более другие возобновляемые источники энергии в принципе неспособны обеспечить промышленные объемы производства водорода, необходимые для заметного изменения глобальной эмиссии диоксида углерода. До освоения энергии термоядерного синтеза единственным реальным источником водорода для промышленной энергетики может быть только конверсия углеводородов. Поэтому самый эффективный способ снижения углеродного следа энергетики – повышение эффективности этих процессов. Необходимо также учитывать, что как энергоноситель водород имеет серьезные недостатки. Прежде всего, это низкое объемное содержание энергии. Транспортировка и хранение водорода требуют значительно более высоких капитальных и энергетических затрат, чем природного газа. Наиболее реальный путь преодоления не имеющих пока практического решения проблем транспортировки и хранения водорода – его рассредоточенное малотоннажное производство непосредственно на месте потребления. Такие отечественные технологии есть, и нужно предпринимать максимальные усилия для их реализации.

**Ключевые слова:** водородная энергетика, водород, возобновляемые источники энергии, углеводороды, конверсия, синтез-газ

**DOI:** 10.31857/S0028242122040025, **EDN:** IFUUKH

Развитие мировой энергетики в настоящее время происходит под влиянием двух глобальных трендов: растущего дефицита традиционных ископаемых углеводородов и угрозы нарушения глобального климата [1, 2]. Несмотря на отсутствие убедительной научной аргументации и наличие альтернативных точек зрения [3–5], общественное мнение развитых стран однозначно связывает эти процессы с повышением концентрации парниковых газов в атмосфере [6], вызванным антропогенными факторами. Парижское соглашение по климату [7] провозгласило ведущую роль в решении климатических проблем перехода мировой энергетики на возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Однако в связи с незначительным вкладом ВИЭ в глобальную энергетику [8] и растущим по-

ниманием принципиальной ограниченности их потенциала в последнее время акцент сместился на более широкое использование водорода в качестве альтернативного неуглеродного энергоносителя, использование которого в энергетике не приводит к эмиссии CO<sub>2</sub>.

Сама идея водородной энергетики не нова. Она широко обсуждалась в конце 60-х гг. прошлого века в связи с успехами в области термоядерной энергетик, прежде всего, созданием отечественными учеными термоядерных реакторов типа «ТОКАМАК», породившими надежду на быстрое освоение этого источника энергии. Так как термоядерный реактор, так же как и атомную электростанцию, наиболее эффективно использовать в режиме базовой нагрузки, с постоянной выработкой одного и того же

количества электроэнергии, возникает проблема ее аккумуляции и транспортировки на большие расстояния. Поскольку аккумуляция больших объемов электроэнергии остается нерешенной проблемой, а ее транспортировка на большие расстояния связана с высокими капитальными затратами и потерями в сетях, возникла идея аккумуляции и транспортировки дешевой и обильной энергии термоядерного синтеза в виде водорода. Однако даже наиболее оптимистичные прогнозы реализации термоядерной энергетики относят это к концу текущего столетия, поэтому привязка водородной энергетики к энергетике термоядерной пока неактуальна.

Тем не менее, стремительный рост интереса к водородной энергетике и предпринимаемые в этом отношении законодательные и технологические усилия делают необходимым проведение хотя бы самых общих оценок возможных путей получения необходимого объема водорода для достижения поставленной цели снижения глобальной антропогенной эмиссии  $\text{CO}_2$  за счет замещения им углеводородных энергоносителей, наличия необходимого для этого сырья и энергии, связанных с этим экономических затрат и возможных последствий реализации такого перехода для окружающей среды.

### **Объем водорода, необходимый для замещения углеводородных топлив, и его потенциальные источники**

Прежде всего, необходимо отметить, что земная кора не обладает сколько-нибудь значительными запасами водорода, поскольку гравитация Земли недостаточна для его удержания в атмосфере. Таким образом, водород является не источником энергии, а только вторичным энергоносителем, который необходимо производить, затрачивая на это энергию из других источников. Поэтому переход на использование водорода в качестве энергоносителя потребует увеличения глобального энергопотребления для компенсации неизбежных потерь при преобразовании энергии. Если мы возьмем в качестве базовой технологии его получения электролиз воды с КПД 60%, то даже без учета эффективности получения самой электроэнергии замена углеводородных топлив водородом потребует почти удвоения мирового производства энергии.

В настоящее время ежегодная мировая добыча нефти достигла 4.5 млрд т, природного газа – 4 трлн  $\text{м}^3$ , угля – 8 млрд т [8], что в совокупности составляет ~14 млрд т нефтяного эквивалента. Около 95% этих углеводородов сжигается в качестве энергетического и транспортного топлива. Чтобы заметно повлиять на глобальные выбросы  $\text{CO}_2$ , необходимо заменить не менее 10% этих углеводородов водородом, то есть ежегодно производить ~1 млрд т  $\text{H}_2$ . Для полной замены потребуется ~10 млрд т  $\text{H}_2$ , причем получаемого из неуглеродных источников либо с полным улавливанием образующегося при этом  $\text{CO}_2$ .

В 2020 г. мировое производство водорода достигло 87 млн т, что в 10 раз ниже минимально необходимого и в 100 раз ниже фактически необходимого для замены углеводородных энергоносителей. Подавляющая часть этого водорода, более 95%, используется непосредственно на месте производства, в основном в процессах переработки нефти и производства аммиака [9]. Более 3/4 этого водорода было произведено из природного газа, на что потребовалось 205 млрд  $\text{м}^3$  газа, а остальное – из угля. Вклад электролиза воды в промышленное производство водорода значительно меньше – 1%.

В соответствии с объемом образующегося при получении водорода  $\text{CO}_2$ , то есть негативным воздействием используемого процесса на климат, принята так называемая «цветовая» градация различных источников водорода (рис. 1).

Однако богатство цветовой гаммы источников водорода и экологическая привлекательность процессов, обозначенных более светлыми оттенками, далеко не соответствуют их ресурсной, технологической и экономической привлекательности. На рис. 2 показана примерная удельная стоимость водорода, получаемого различными методами, которая однозначно определяет структуру современных методов его промышленного производства.

Широко обсуждаемые перспективы возможного снижения стоимости получения водорода более «зелеными» технологиями, а также предлагаемые альтернативные реакции и способы его производства, как правило, не учитывают необходимых для этого затрат энергии, определяемых термодинамикой этих процессов (рис. 3), которую невозможно изменить за счет каких-либо технологических новаций.

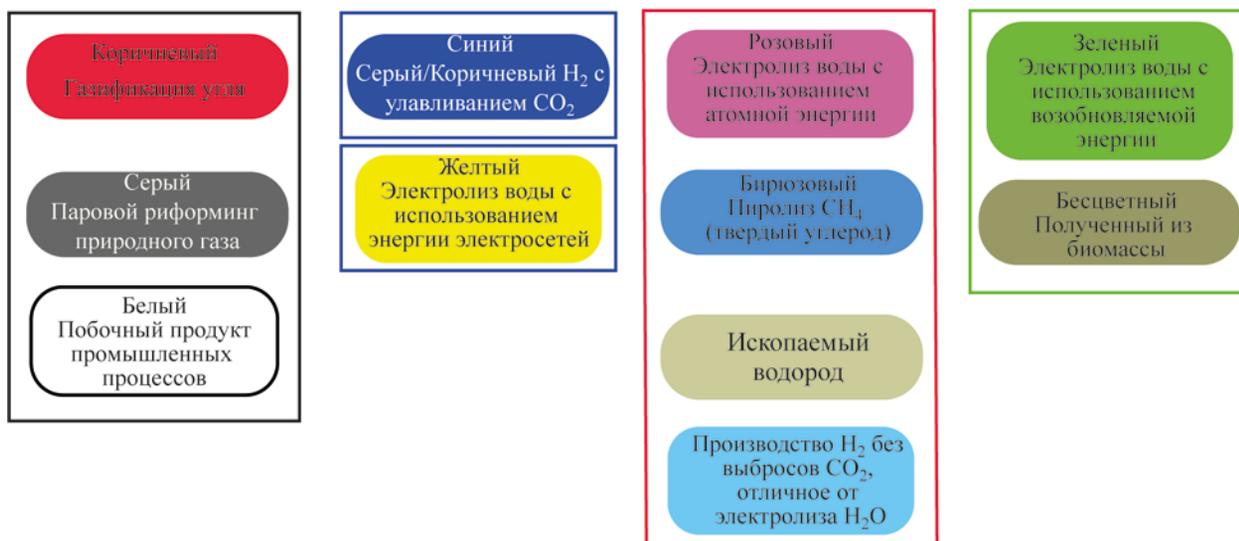


Рис. 1. Градация методов получения водорода на основе их предполагаемого воздействия на климатические процессы.

Но главная проблема всех предлагаемых «зеленых» технологий получения водорода на основе ВИЭ – их низкий глобальный потенциал. В качестве основного метода получения «зеленого» водородарассматривается электролиз с использованием возобновляемых источников энергии [10], который теоретически требует 39 кВт·ч электроэнергии для производства 1 кг H<sub>2</sub> [11]. Даже при сильно завы-

шенном КПД электролиза 80% и без учета КПД производства самой электроэнергии и неизбежных потерь на ее преобразование, реально потребуется не менее 50 кВт·ч первичной энергии. Мировое же производство энергии всеми видами возобновляемых источников в 2019 г. составило 2800 ТВтч, что позволяет получать только ~56 млн т H<sub>2</sub> ежегодно, заметно ниже его текущего производства.

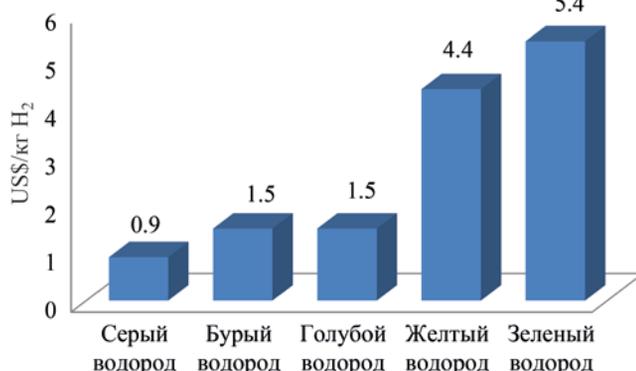


Рис. 2. Стоимость производства различных видов водорода.

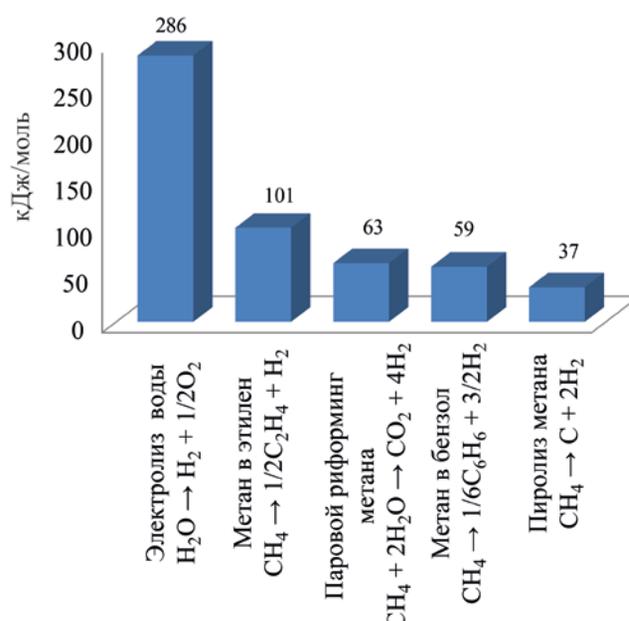


Рис. 3. Затраты энергии на образование водорода в различных реакциях.



**Рис. 4.** Демонтаж отработавших лопастей ветровых генераторов и кладбище лопастей, изготовленных из неподдающихся разложению композитных материалов [12].

Стоимость водорода, производимого с использованием возобновляемых источников энергии, в 3–5 раз (рис. 2) выше, чем традиционными технологиями [9, 10], а значительное увеличение доли возобновляемых источников в глобальном энергобалансе невозможно без нарушения природных экосистем. Это легко показать на примере солнечной энергии, которая является первичным источником всех видов ВИЭ (гидроэнергии, энергии ветра, морских приливов и волн). Поток солнечной радиации в полдень на экваторе составляет  $\sim 1$  кВт/м<sup>2</sup>. С учетом смены дня и ночи его среднее значение в три раза ниже, а в умеренных широтах оно ниже еще в два раза,  $\sim 150$  Вт/м<sup>2</sup>. При фактической эффективности солнечных панелей менее 24% для обеспечения средней мощности в 1 кВт требуется площадь в  $\sim 30$  м<sup>2</sup>.

Мировое производство энергии в 2019 г. составило 160 тыс. ТВтч [8], что требует установленной мощности  $\sim 1.8 \cdot 10^{10}$  кВт. Чтобы обеспечить производство такого объема энергии за счет солнечных панелей необходимо будет покрыть ими  $\sim 6 \cdot 10^{11}$  м<sup>2</sup>. С учетом вспомогательных площадей для оборудования, дорог, линий электропередач и т.д. необходимая площадь превысит 1 млн км<sup>2</sup>. Поскольку вся площадь земной суши составляет  $\sim 150$  млн км<sup>2</sup>, и не более половины ее пригодно для хозяйственной деятельности, изъятие такой значительной ее доли из экономического пользования и природных экосистем нанесет непоправимый ущерб и тем, и другим.

Еще более сложная проблема состоит в том, что земная кора не содержит необходимого количества

не только редких элементов, используемых при производстве солнечных панелей, но и обычных конструкционных материалов для их установки на таких огромных площадях. А производство, замена и последующая утилизация панелей и другого оборудования будут сопровождаться выбросом в окружающую среду такого количества токсичных веществ, что нынешние экологические проблемы на этом фоне покажутся тривиальными. Например, уже сейчас проблема утилизации стремительно растущего количества отработанных гигантских 90-метровых лопастей ветрогенераторов, изготовленных из неподдающихся разложению композитных материалов, представляет серьезную проблему во всех странах, развивающих этот вид энергетики (рис. 4).

Часто в качестве аргумента в пользу развития водородной энергетики, особенно в России, приводят наличие значительных свободных мощностей в отечественной гидроэнергетике и атомной энергетике. Поэтому необходимо оценить «водородный» потенциал и этих источников. Мировое производство гидроэнергии в 2019 г. составило  $\sim 38$  эксаДжоулей ( $\sim 1 \cdot 10^{13}$  кВт·ч) [8], что исходя из удельного расхода 50 кВт·ч электроэнергии на 1 кг H<sub>2</sub> позволяет производить всего 200 млн т H<sub>2</sub> в год, всего в два раза больше его текущего производства. Поэтому гидроэнергетика, глобальный потенциал которой уже реализован более чем на 20%, не в состоянии обеспечить требуемый объем производства водорода.

Мировая атомная энергетика произвела в 2019 г.  $\sim 25$  эксаДжоулей ( $0.7 \cdot 10^{13}$  кВт·ч) [8], что позволяет

производить всего 140 млн т  $H_2$  в год, то есть всего в полтора раза больше его нынешнего производства. Даже без учета неоднозначного отношения общественности многих стран к атомной энергетике, ее возможности ограничены запасами урана в земной коре, в которых уже сейчас ощущается явный дефицит. Иногда упоминаемые возможности использования реакторов-размножителей (бридеров) и вовлечения в топливный цикл тория – явно технологии не сегодняшнего дня. Таким образом, ни гидроэнергетика, ни атомная энергетика, ни тем более ВИЭ, в принципе неспособны обеспечить производство такого объема водорода, который мог бы принципиально повлиять на его антропогенную эмиссию в атмосферу [13] (рис. 5).

### Современные технологии получения водорода

Приведенный выше анализ однозначно показывает, что до промышленного освоения термоядерной энергии основным промышленно значимым источником водорода остаются ископаемые углеводороды. Наиболее эффективной современной технологией производства водорода является его выделение из синтез-газа, получаемого паровым риформингом метана (Steam Reforming of Methane – SRM) (~80% текущего производства  $H_2$ ) и угля (~20% производства  $H_2$ ). Поэтому помимо проблем хранения, транспортировки и распределения больших объемов водорода, которые все еще очень далеки от практически приемлемых решений, фундаментальной проблемой развития водородной энергетики является снижение стоимости конверсии углеводородов в водород и снижение удельных затрат энергии в этих процессах. Для конверсии природного газа – это снижение удельного расхода самого природного газа.

С учетом последующей паровой конверсии получаемого CO в реакции водяного газа из одной молекулы метана в процессе SRM можно получить четыре молекулы водорода:

Паровая конверсия метана (ПКМ, SRM):



Конверсия CO в водород (реакция водяного газа, Water Gas Shift Reaction, WGSR):



НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 4 2022

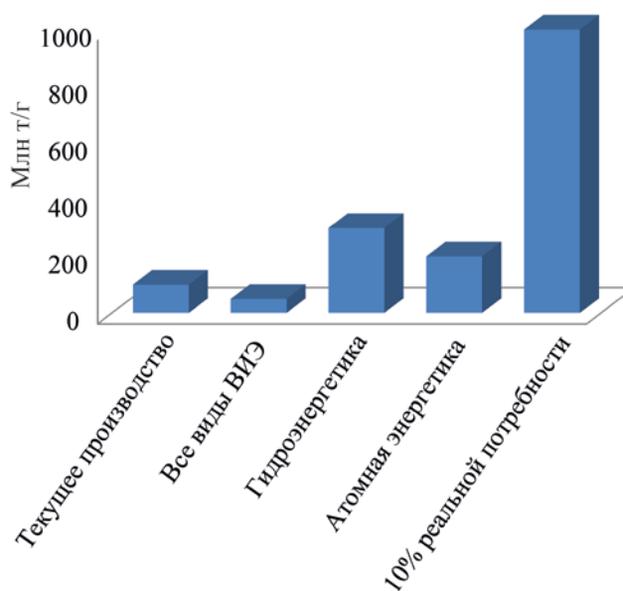


Рис. 5. Мировой объем производства водорода, глобальный потенциал его различных источников и реальная потребность для заметного снижения эмиссии  $CO_2$ .

Теплосодержание четырех молекул ( $4 \cdot 10800 \text{ кДж/м}^3$ ) примерно соответствует теплосодержанию исходной молекулы метана ( $35840 \text{ кДж/м}^3$ ). Однако, учитывая большие дополнительные энергозатраты на нагрев сырья и производство большого объема пара, реальное потребление метана в этой сложной энергоемкой технологии почти в два раза выше.

Поскольку получение водорода путем парового риформинга сопровождается образованием ~9 кг  $CO_2$ /кг  $H_2$ , такой водород в соответствии с «экологической» градацией считается «серым» (рис. 1), то есть это экологически непривлекательным, и не решает задачу сокращения выбросов  $CO_2$ . Чтобы сделать полученный водород «экологически» более чистым и подходящим для решения экологических и климатических проблем, необходимо улавливать как  $CO_2$ , содержащийся в дымовых газах, образующихся при нагревании реагентов и производстве пара, так и  $CO_2$ , образующийся при паровой конверсии CO. То есть необходимо дополнить процесс SRM улавливанием и захоронением углерода (Carbon Capture and Storage – CCS). Водород, полученный в таком комбинированном процессе, уже можно квалифицировать как «голубой». Однако для этого требуется допол-

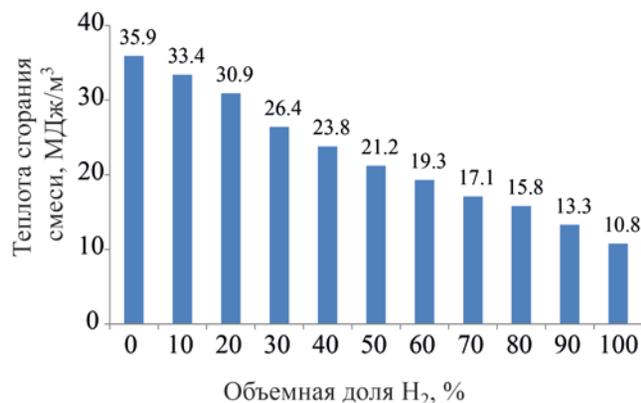
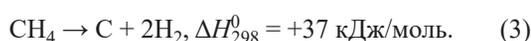


Рис. 6. Зависимости теплоты сгорания метановодородных смесей от объемной доли водорода [16].

нительная энергия и, соответственно, дополнительное потребление природного газа. То есть, наряду со значительными капитальными затратами и сложной переработкой, производство «голубого» водорода путем объединенной технологии SRM+CCS потребует почти утроения общего потребления природного газа и, соответственно, темпов истощения его природных ресурсов. По имеющимся оценкам, добавление технологии CCS увеличивает капитальные затраты на SRM почти на 90% и эксплуатационные расходы на 30%. Стоимость водорода увеличивается почти в 1.5 раза, до 1.8 евро/кг [14].

В принципе, «голубой» водород может быть получен путем пиролиза природного газа с образованием водорода и твердого углерода [15].



Такие процессы в настоящее время используются в ограниченных масштабах для производства технического углерода. Термодинамика процесса требует дополнительного расхода около 20% получаемого водорода. Однако, принимая во внимание неизбежные технологические потери, фактическое количество дополнительного газа, необходимого для производства водорода, составит ~50%. Таким образом, для пиролиза 1 м<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> потребуется ~1.5 м<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> с общей теплотой сгорания около 54000 кДж. При этом будет получено 2 м<sup>3</sup> водорода с общей теплотой сгорания 21600 кДж. Общая энергетическая эффективность этого процесса со-

ставляет всего 40%. Чтобы получать такое же количество энергии при переходе с природного газа на водород, получаемый пиролизом метана, необходимо будет увеличить глобальное потребление метана примерно в 2.5 раза, с нынешних ~4 трлн м<sup>3</sup>/год до ~10 трлн м<sup>3</sup>/год. Чтобы достичь такого уровня, мировой экономике потребуются десятилетия и огромные инвестиции, а газовые ресурсы будут истощаться в 2.5 раза быстрее. Кроме того, ежегодно будет образовываться ~5 млрд т мелкодисперсного угля, мировой спрос на который составляет всего около 14 млн т. Для того чтобы полученный водород считался «голубым», этот углерод нельзя использовать в качестве топлива, и возникнет дополнительная проблема его захоронения.

### Проблемы водородной энергетики

Помимо чисто энергетических проблем на пути промышленной водородной энергетики стоит значительное число сложных технологических барьеров [16]. Одной из наиболее серьезных проблем является отсутствие соответствующей инфраструктуры для хранения, транспортировки и распределения его промышленных объемов. Более того, для большинства этих проблем до сих пор даже нет практически приемлемых решений. Большой технической проблемой является разрушение большинства металлов под воздействием диффузии в них водорода (стресс-коррозии), особенно при высоких давлениях, что предъявляет значительно более жесткие требования к трубопроводам для транспортировки водорода по сравнению с трубопроводами для транспортировки природного газа [17] и резко повышает их стоимость. В качестве одной из мер снижения воздействия водорода на материал газопровода и снижения рисков, связанных с его высокой взрывоопасностью, рассматривается возможность трубопроводной транспортировки водорода в смеси с метаном [18].

При обосновании преимуществ водорода указывают на его высокую энергоемкость, но при этом рассматривают теплоту сгорания единицы массы, что не отражает реальную ситуацию с технологиями его хранения и транспортировки. На рис. 6 представлена зависимость теплоты сгорания метановодородных смесей с различной концентрацией водорода, из которой видно, что энергия, содержа-

сящая в одном объеме водорода, в 3.5 раза меньше энергии, получаемой из такого же объема метана.

Еще одной проблемой, редко обсуждаемой при анализе водородной энергетики, но крайне негативно влияющей на экономику практически всех направлений использования водорода, являются значительно более высокие затраты энергии на его компримирование по сравнению с природным газом. На рис. 7 представлено увеличение требуемой энергии на сжатие 1 кг смеси для повышения давления на 1 МПа по мере увеличения доли водорода. Видно, что затраты энергии увеличиваются примерно в 8.5 раза, что делает процесс трубопроводной транспортировки водородосодержащих смесей менее энергоэффективным. Это связано с тем, что кинематическая вязкость водорода при нормальных условиях составляет 91.05 против 14.7 сСт у метана. Вследствие большей кинематической вязкости метано-водородной смеси происходит рост потерь давления в трубопроводе, что требует создания больших избыточных давлений на компрессорных станциях для уже построенных трубопроводов, либо уменьшение расстояния между компрессорами для проектируемых трубопроводных систем [16].

Экономика и энергетика процессов хранения и транспортировки сжиженного водорода также не очень привлекательны. Плотность жидкого водорода  $\sim 70 \text{ кг/м}^3$ , что в 5.9 раза меньше, чем плотность сжиженного природного газа, а это значит, что при одинаковых условиях в одном и том же объеме резервуара можно хранить или транспортировать в 5.9 раз меньше жидкого водорода, чем сжиженного природного газа. При исключительно низкой температуре жидкого водорода трудно обеспечить его стабильность, что приводит к существенным потерям при его длительном хранении.

Тем не менее, японская компания Kawasaki Heavy Industries, Ltd. реализует совместно с партнерами из правительственных органов и частных компаний Японии и Австралии демонстрационный проект получения, транспортировки и использования жидкого водорода. В рамках этого проекта на предприятии в Австралии из местных залежей лигнита будут получать синтез-газ с захоронением образующегося  $\text{CO}_2$  и затем сжиженный водород. Сжиженный водород будет транспортироваться специальным танкером в Японию [19]. Вместим-

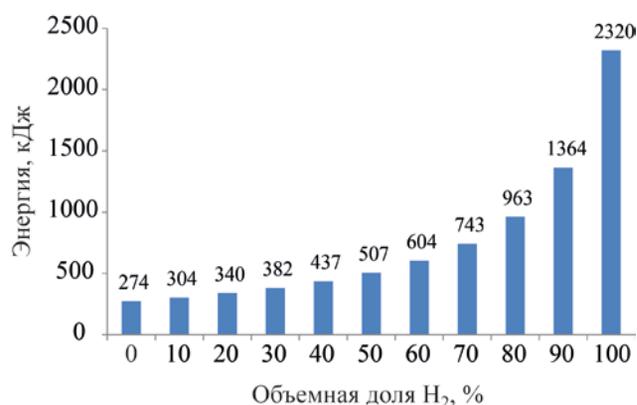


Рис. 7. Зависимость затрат энергии на сжатие 1 кг метано-водородной смеси давлением 1 МПа от объемной доли водорода [16].

мость пилотного танкера всего  $1250 \text{ м}^3$ , что соответствует транспортировке менее 90 т топлива. Хотя обсуждается возможность создания в будущем танкеров вместимостью до 40 тыс.  $\text{м}^3$ , даже в этом случае энергия сгорания перевозимого водорода будет примерно в 12.5 раз ниже энергии, перевозимой типовым СПГ-танкером.

Наряду с не имеющими пока экономически и технологически приемлемых решений проблем долговременного хранения и транспортировки промышленно значимых объемов водорода, важными вопросами на пути его широкого использования, особенно в быту и на транспорте, остаются вопросы безопасности. Высокая скорость горения водорода, примерно в пять раз превышающая скорость горения метана, и значительно более широкие концентрационные пределы распространения пламени (рис. 8), требуют более жестких норм техники безопасности при работе с ним.

Одна из реальных возможностей обеспечить безопасное использование водорода в энергетике – переход на метановодородные смеси. Как показывают исследования, при концентрации водорода в таких смесях до 40% пределы их самовоспламенения [21, 22] и скорость горения [20] еще не сильно отличаются от таковых для метановоздушных смесей (рис. 8), что позволяет работать при соблюдении уже хорошо отработанных требований безопасности для работы с природным газом.

Указанные выше проблемы хранения и транспортировки больших объемов водорода заставля-

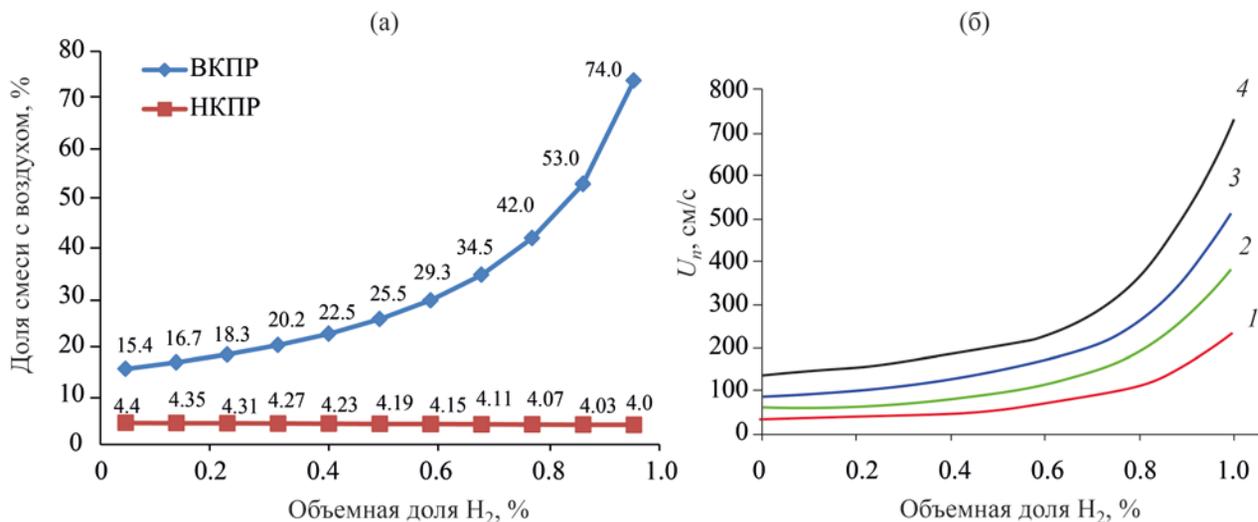


Рис. 8. Зависимость от объемной концентрации водорода в метано-водородной смеси: а – нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) и верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР) [16]; б – ламинарной скорости пламени [20].  $T_0$ , К: 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4).

ют искать обходные пути, в частности, возможность его хранения и транспортировки в виде альтернативных водородсодержащих продуктов, к наиболее перспективным из которых можно отнести аммиак, метанол, диметиловый эфир и другие водородсодержащие соединения. Например, японская компания Chiyoda Corporation разрабатывает возможность создания цепочки поставки водорода в Японию на основе гидрирования толуола в метилциклогексан, имеющий физические параметры, аналогичные жидким нефтехимическим продуктам и обеспечивающий минимальные потери при транспортировке на большие расстояния [23]. Однако масса обратимо выделяемого водорода при дегидрировании метилциклогексана в толуол составляет всего 6% от массы транспортируемого груза.

#### Распределенное малотоннажное производство водорода как альтернатива технологиям его хранения и транспортировки

Поскольку более 90% производимого в мире водорода потребляется непосредственно на месте его производства (так называемый кэптивный продукт) и лишь менее 10% поставляется специализированными компаниями, работающими на рынке промышленных газов (Air Liquide, Linde, Praxair и др.), проблемы хранения и транспортировки водо-

рода до сих пор не сдерживали развитие его производства. Однако в связи с интересом к использованию водорода в энергетике они становятся определяющими. Одна из реальных возможностей обойти сложные проблемы хранения и транспортировки водорода – его распределенное малотоннажное производство из различных углеводородных продуктов непосредственно в местах потребления. Такой подход может быть особенно привлекательным при использовании водорода в коммунальном и транспортном секторе мегаполисов для снижения локальной экологической нагрузки. Однако традиционные крупнотоннажные газохимические технологии непригодны для решения этой задачи, так как их экономическая эффективность резко падает с уменьшением масштаба производства [24]. Необходимы принципиально новые технологии, рассчитанные на эффективное малотоннажное производство водорода.

Одной из таких технологий может стать комбинированный процесс на основе сочетания некаталитической матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ с последующей каталитической паровой конверсией содержащегося в синтез-газе СО в дополнительное количество водорода по реакции водяного газа [25, 26]. Это автотермический процесс, позволяющий перерабатывать углеводо-

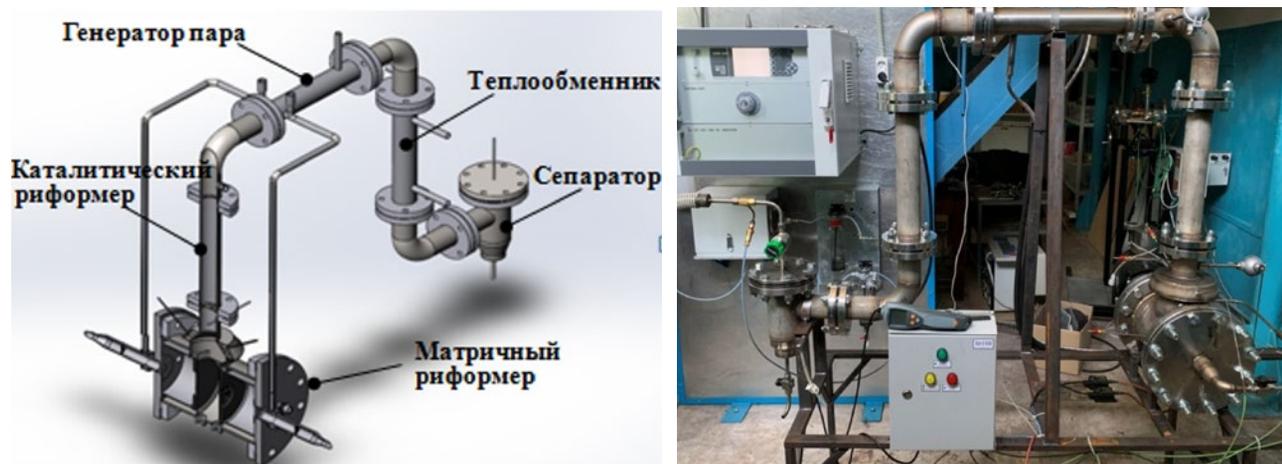


Рис. 9. 3D-схема и общий вид демонстрационной установки комбинированного матричного и каталитического риформинга для получения водорода.

родные газы практически любого состава и происхождения. Процесс обеспечивает большой диапазон возможной производительности, от нескольких м<sup>3</sup>/ч до нескольких тысяч м<sup>3</sup>/ч по водороду. Высокая удельная объемная производительность, более чем в 10 раз превышающая таковую в традиционных технологиях, обеспечивает компактность и низкую металлоемкость процесса, а простота конструкции и обслуживания – низкие капитальные и операционные затраты (рис. 9).

Матричная конверсия открывает возможность малотоннажного производства водорода на основе практически любых местных ресурсов непосредственно на месте его потребления и обеспечивает существенное снижение удельного углеродного следа по сравнению с паровым риформингом [25, 26].

### Перспективы водородной энергетики для России

Принимая во внимание растущий за рубежом интерес к низкоуглеродному топливу и, прежде всего, водороду, своим распоряжением от 12 октября 2020 г. правительство РФ утвердило план мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 г.» [27]. Задачей плана является организация работ по формированию в РФ высокопроизводительной ориентированной на экспорт области производства водорода и развитию водородной энергетики. Огромный ресурсный

потенциал РФ (запасы природного газа, нефти и угля) и наличие незагруженных мощностей в атомной и гидроэнергетике, при наличии спроса, гарантируемого Парижским соглашением по климату и ожидаемым введением Евросоюзом «углеродного налога», делает экспорт низкоуглеродного топлива (водорода или его смеси с природным газом) достаточно перспективным направлением. Оно вполне может компенсировать прогнозируемые для РФ потери от введения «углеродного налога» на импорт в страны Евросоюза, который предполагает, что поставщики товаров на европейский рынок, которые сжигают слишком много ископаемого топлива в процессе их производства, будут платить за каждую тонну углекислого газа, попавшего в атмосферу.

Без масштабных поставок водорода из России выполнение собственных планов стран Европейского союза по развитию водородной энергетики нереально. Поэтому развитие ориентированного на экспорт производства водорода в РФ представляется вполне целесообразным. Учитывая нерешенные пока проблемы хранения и транспортировки больших объемов водорода, наиболее реальным способом экспорта низкоуглеродного топлива могла бы быть поставка смеси природного газа с водородом (20–40 об. %) по уже существующим газопроводам. Поскольку пределы воспламенения и скорость горения таких смесей еще не сильно отличаются от пределов воспламенения и скорости

горения природного газа [16, 20–22], это позволяет эксплуатировать их на том же оборудовании и при соблюдении тех же мер безопасности, которые давно отработаны для работы с природным газом.

Менее очевидна целесообразность перехода на водород для отечественной энергетики. Необходимо ясно понимать, что в основе жесткой «экологической позиции» европейских стран стоят два очевидных фактора: страх возможности резкого изменения комфортного климата Европы даже при незначительных изменениях параметров течения Гольфстрим, и ограниченность энергоресурсов, вынуждающая их более широко использовать значительно более дорогие возобновляемые источники энергии. Последнее серьезно подрывает их конкурентоспособность на мировом рынке, что и объясняет стремление вынудить такие страны, как Россия, обладающие обильными и дешевыми энергоресурсами, также перейти на более дорогие «экологически чистые» источники. Учитывая климатические и энергетические реалии России, масштабный переход на ВИЭ или использование водорода вряд ли соответствует ее экономическим интересам.

Конечно, большинство типов газовых турбин может работать на водороде или его смеси с природным газом. Недавно компании «НОВАТЭК» и Nuovo Pignone заключили соглашение о сотрудничестве в области электрических и газотурбинных решений по добыче и сжижению газа, а также сокращения выбросов  $\text{CO}_2$ , в рамках которого приступят к реализации проекта по переводу турбин на работу на водородсодержащих смесях [28]. Но как показывают исследования, переход на использование в энергетике метановодородных смесей с содержанием водорода менее 50% не дает дополнительных экологических преимуществ, кроме соответствующего снижения эмиссии  $\text{CO}_2$  из-за более высокой доли водорода, причем только непосредственно в месте потребления. Но при этом, как было показано выше, вырастут глобальная эмиссия  $\text{CO}_2$  в атмосферу, стоимость получаемой энергии и расход первичных энергоресурсов. Учитывая, что энергетический КПД экологически чистого преобразования природного газа в водород, как было показано выше, ~30%, КПД современных газовых турбин также ~30%, суммарный энергетический коэффициент полезного действия использования

природного газа по такой схеме будет ~10%. Вряд ли желание следовать зарубежным политическим и экономическим трендам оправдывает реализацию такой низкоэффективной схемы [29].

Видимо, в отечественной модели развития водородной энергетики, помимо производства водорода, ориентированного на экспорт, имеет смысл ограничиться его использованием в транспортном секторе крупных мегаполисов для решения локальных экологических проблем. А основным, помимо энергетики, направлением использования отечественных углеводородных ресурсов должна стать их переработка в нефтехимические продукты с высокой добавленной стоимостью.

## ВЫВОДЫ

Представленный выше анализ показывает, что:

- альтернативные источники энергии (ВИЭ) в принципе неспособны обеспечить промышленные объемы производства водорода;
- гидроэнергетика и атомная энергетика могут производить водород без эмиссии  $\text{CO}_2$ , но в объеме не более нескольких процентов от мирового энергобаланса;
- до практического освоения энергии термоядерного синтеза ископаемые углеводороды остаются единственным реальным ресурсом для развития водородной энергетики;
- получение  $\text{H}_2$  пиролизом природного газа потребует кратного увеличения добычи и потребления газа и создаст проблему ежегодного захоронения миллиардов тонн мелкодисперсного углерода;
- глобальный переход к процессам получения энергии с захоронением образующегося  $\text{CO}_2$  потребует кратного увеличения добычи и потребления углеводородных ресурсов и повысит цену водорода примерно в 2 раза;
- самый эффективный промышленный способ получения водорода – конверсия природного газа, а самый эффективный способ снижения углеродного следа – повышение эффективности этого процесса;
- водород – топливо с низким объемным содержанием энергии; его транспортировка и хранение требуют значительно более высоких капитальных и энергозатрат, чем для природного газа;

– наиболее реальный путь преодоления не имеющих пока экономически эффективного решения проблем транспортировки и хранения водорода – его рассредоточенное малотоннажное производство непосредственно на месте потребления;

– такие отечественные технологии есть, и нужно предпринимать максимальные усилия для их реализации.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

В.С. Арутюнов, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. 2017. Т. 86. №8. С. 777–804. <http://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR4723/pdf> [Arutyunov V.S., Lisichkin G.V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 8. P. 777–804. <https://doi.org/10.1070/RCR4723>].
2. Арутюнов В.С. Концепция устойчивого развития и реальные вызовы цивилизации // Вестник РАН. 2021. Т. 91. № 3. С. 3–12. <https://doi.org/10.31857/S0869587321030026> [Arutyunov V.S. The concept of sustainable development and real challenges of civilization // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2021. V. 91. № 2. P. 102–110. <https://doi.org/10.1134/S1019331621020027>].
3. Шполянская Н.А. Климат и его динамика в плейстоцене–голоцене как основа для возникновения разнообразных рисков при освоении районов криолитозоны // Геориск. 2019. № 1. С. 6–24. [http://www.geomark.ru/journals\\_list/zhurnal-georisk-1-2019/](http://www.geomark.ru/journals_list/zhurnal-georisk-1-2019/)
4. Арутюнов В.С. Глобальное потепление: Миф или реальность? Катастрофа или благо? // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 4. С. 102–109.
5. Arutyunov V.S. Is it possible to stabilize the Earth climate by transition to renewable energy? // Eurasian Chem.-Technol. J. 2021. V. 23. № 2. P. 67–75. <https://doi.org/10.18321/ectj1076>
6. Lindsey R. 2020. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide#:~:text=The%20global%20average%20atmospheric%20carbon,least%20the%20past%20>
7. The Paris Agreement. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
8. BP Statistical Review of World Energy, 2020. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
9. Якубсон К.И. Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в российской федерации // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695.
10. Gardner D. Hydrogen production from renewables // Renewable Energy Focus. 2009. V. 9. № 7. P. 34–37. [https://doi.org/10.1016/s1755-0084\(09\)70036-5](https://doi.org/10.1016/s1755-0084(09)70036-5)
11. Vitchev D. A brief analysis of the physical requirements for converting coal-fired power plants to hydrogen // Academia Letters, Article 2884. <https://doi.org/10.20935/AL2884>
12. Ладыгина О. Темная сторона альтернативной энергетики // Discovery. 2021. № 5 (140). С. 14–16.
13. Arutyunov V.S. On the sources of hydrogen for the global replacement of hydrocarbons // Academia Letters. 2021. Article 3692. <https://doi.org/10.20935/AL3692>
14. Mitrova N., Melnikov Y., Chugunov D. The hydrogen economy – a path towards low carbon development // Skolkovo Energy Centre, Moscow School of Management. 2019. Skolkovo. [https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO\\_EneC\\_Hydrogen-economy\\_Eng.pdf](https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Hydrogen-economy_Eng.pdf)
15. Amin A.M., Croiset E., Epling W. // Review of methane catalytic cracking for hydrogen production // Int. J. Hydrogen En. 2011. V. 36. P. 2904–2935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>
16. Литвиненко В.С., Цветков П.С., Двойников М.В., Буслаев Г.В. Барьеры реализации водородных инициатив в контексте устойчивого развития глобальной энергетики // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 421–431. <https://doi.org/10.31897/PMI.2020.4.421>
17. Hydrogen pipeline systems. Doc 121/14. European Industrial Gases Association AISBL. <https://www.eiga.eu/uploads/documents/DOC121.pdf>
18. Соколинский Ю.А., Сосна М.Х., Галикеева Л.П. Технологические аспекты транспортировки метановодородной смеси по трубопроводу «Северный поток-2» // НефтеГазоХимия. 2021. № 1–2. С. 12–16. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2021-1-2-12-16>
19. Kawasaki Hydrogen Road. <https://global.kawasaki.com/en/hydrogen/index.html>
20. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Иновенков И.Н., Арутюнов В.С. Влияние водорода на нормальную скорость

- горения метан-воздушных смесей при повышенных температурах // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 4. С. 4–10. <https://doi.org/10.30826/CE19120401>
21. Трошин К.Я., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Царенко А.А., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Влияние давления на самовоспламенение метановодородных смесей с воздухом. Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 1. С. 18–32. <https://doi.org/10.30826/CE20130102>
  22. Арутюнов В.С., Трошин К.Я., Беляев А.В., Арутюнов А.В., Никитин А.В., Стрекова Л.Н. Влияние состава газовых смесей на задержку их самовоспламенения и нормальную скорость пламени // Горение и плазмохимия. 2020. Т. 18. № 2. С. 61–80.
  23. SPERA Hydrogen. Chiyoda's Hydrogen Supply Chain Business. <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/>.
  24. Арутюнов В. Альтернативные энергоносители из углеводородных газов // Энергетическая политика. 2021. № 7 (161). С. 56–69. [https://doi.org/10.46920/2409-5516\\_2021\\_7161\\_56](https://doi.org/10.46920/2409-5516_2021_7161_56)
  25. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В. Некаталитические процессы переработки природных и попутных газов // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 4. С. 227–237. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-4-227-237>
  26. Арутюнов В.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Озерский А.В., Зимин Я.С. Матричная конверсия природного газа в синтез-газ и водород как перспективное направление в газохимии и энергетике. Журнал технической физики. 2021. Т. 91. №5, С. 713–720. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20>
  27. План мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года». <https://docs.cntd.ru/document/566069233> (последнее посещение 09.01.2021).
  28. <https://globuc.com/ru/news/novatyek-i-nuovo-pignone-podpisali-soglashenie/> (последнее посещение 02.02.2021).
  29. Арутюнов В. Российский акцент в мировом энергопереходе // Энергетическая политика. 2021. № 8 (162). С. 30–41. [https://doi.org/10.46920/2409-5516\\_2021\\_8162\\_30](https://doi.org/10.46920/2409-5516_2021_8162_30)

## ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> И ZSM-5/ВОЛОКНИСТАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АДсорбЕНТЫ МНОГОРАЗОВОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ НЕФТИ

© 2022 г. Farhad Bohlooli Shaafi<sup>1</sup>, Alireza Motavalizadehkakhky<sup>2,5,\*</sup>, Rahele Zhiani<sup>2,3,\*\*</sup>,  
Seyed Mohammad Mahdi Nouri<sup>4</sup>, Malihesadat Hosseiny<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, P.O. Box 9319975853 Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, P.O. Box 9319975853 Iran

<sup>3</sup> New Materials Technology and Processing Research Center, Department of Chemistry, Neyshabur Branch,  
Islamic Azad University, Neyshabur, P.O. Box 9319975853 Iran

<sup>4</sup> Chemical Engineering Department, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, P.O. Box 9617976487 Iran

<sup>5</sup> Advanced Research Center for Chemistry, Biochemistry & Nanomaterial, Neyshabur Branch,  
Islamic Azad University, Neyshabur, 9319975853 Iran

\*E-mail: amotavalizadeh@yahoo.com

\*\*E-mail: R\_zhiani2006@yahoo.com

Поступила в редакцию 19 мая 2021 г.

После доработки 20 ноября 2021 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

Асфальтены являются одной из самых тяжелых фракций нефти, склонных к осаждению и отложению в пластовой породе или трубопроводах для добычи и транспортировки. К настоящему времени предложены различные методы отделения или удаления асфальтенов, одним из наиболее эффективных среди которых является их адсорбция с помощью наночастиц. Так, включение наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и волокнистого кремнезема (KCC-1) в нанокристаллы цеолита ZSM-5 позволило синтезировать два высокоэффективных адсорбента многоразового использования с длительным сроком использования, пригодных для адсорбции асфальтенов из нефти. Структурные, физические и поверхностные свойства этих адсорбентов были изучены с помощью таких аналитических методов, как FTIR (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье), XRD (рентгеноструктурный анализ), VSM (анализ с использованием магнитометра с вибрирующим образцом), BET (метод Брунауэра, Эммета и Теллера для математического описания физической адсорбции), FE-SEM (сканирующая электронная микроскопия с полевым эмиттером) и TEM (просвечивающая электронная микроскопия). Для оптимизации процесса адсорбции асфальтенов было изучено влияние таких параметров, как концентрация асфальтенов, температура и количество адсорбентов. Изотермы адсорбции асфальтенов были сопоставлены с моделью Ленгмюра для наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1, что предполагает монослойную адсорбцию асфальтенов наночастицами посредством самоассоциации, как указано в литературе. Результаты кинетического анализа показали, что асфальтены быстро адсорбируются наночастицами примерно в течение 2 часов. Путем сравнения кинетических моделей квазипервого и квазивторого порядков было обнаружено, что кинетическая модель квазивторого порядка хорошо предсказывает кинетику адсорбции асфальтенов на каждой из наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1.<sup>1</sup>

**Ключевые слова:** цеолит ZSM-5, удаление асфальтенов, адсорбенты, наночастицы, реактивация, сырая нефть, KCC-1

**DOI:** 10.31857/S0028242122040037, **EDN:** IGBALZ

<sup>1</sup> Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242122040037 для авторизованных пользователей.

Закупорка скважин и трубопроводов в нефтяной промышленности в основном связана с отложением тяжелых органических молекул асфальтенов и парафинов, содержащихся в нефтях [1]. Эти соединения выделяют и осаждают из сырой нефти различными способами. При этом образуются отложения в нефтяных резервуарах, трубопроводах и скважинах [2–4]. Асфальтены имеют предполагаемую химическую формулу  $C_{74}H_{87}NS_2O$  и, как правило, представляют собой тяжелые органические компоненты нефти, содержащие азот, кислород, серу (в дополнение к углероду и водороду) и металлы, такие как ванадий, железо и никель. Они могут быть выделены из горючих сланцев, угля или нефти [5, 6]. Асфальтены растворимы в легких ароматических углеводородах (толуол, пиридин и бензол) и нерастворимы в нормальных алканах (*n*-гептан и *n*-пентан) [6].

Были разработаны различные подходы к удалению асфальтенов из нефти, которые можно разделить на два основных процесса: (1) производство, эксплуатация; (2) очистка [7, 8]. Применение химических добавок, в том числе адсорбентов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3] и полимерных ингибиторов [6], считается наиболее эффективным методом удаления асфальтенов из нефти.

Высокая активность поверхности асфальтенов приводит к тому, что они адсорбируются на различных материалах, включая стальные резервуары, трубопроводы и минеральные поверхности в нефтяных резервуарах, что вызывает неустраняемые проблемы [6]. Однако это же свойство асфальтенов используется для их отделения от нефти и может быть применено к металлическим поверхностям, таким как золото, сталь, оксиды металлов, например  $MgO$ ,  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_3O_4$ , и минералам, таким как глина, известь и каолин, которые являются адсорбентами асфальтенов [9–11]. Наночастицы металлов обладают большим потенциалом для увеличения добычи нефти из пластов, а благодаря высокому отношению площади поверхности к объему и способности к функционализации, они занимают особое место в научных исследованиях, направленных на удаление нефтяных отложений, таких как асфальтены и парафины. Адсорбция асфальтенов на поверхности наночастиц зависит от типа и величины сил, необходимых для взаимодействия между асфальтенами и поверхностью на-

ночастицы. К этим силам, в частности, относятся силы Ван-дер-Ваальса, поверхностный заряд асфальтенов и кислотно-основное взаимодействие между поверхностью наночастицы и молекулами асфальтенов [12].

Имеются различные сведения об удалении асфальтенов с использованием металлических наночастиц. Franco и др. [13] изучали адсорбцию асфальтенов и последующее окисление колумбийской нефти на оксиде никеля и/или палладия, нанесенном на наночастицы высокодисперсного оксида кремния. На оксидах магнитных металлов также были получены значительные результаты в отношении адсорбции асфальтенов. Setoodeh и др. отмечали эффективность адсорбции асфальтенов [14] с помощью магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$ , покрытых металлоорганическим каркасом Mil-101 (Cr). Недавно сообщалось об использовании  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $MoO_3$ , нанесенных на нанокристаллы  $SiO_2$ , для адсорбции асфальтенов [15]. Большое внимание в этой области привлекли нанопористые материалы из кремнезема благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая пористость, равномерный или однородный размер пор, доступность синтетического сырья, простота синтеза, регулируемый размер и форма пор, нетоксичность и биоразлагаемость кремнеземного каркаса, их легкость и способность к изменению поверхности [16]. Наночастицы волокнистого кремнезема КСС-1 относятся к семейству мезопористого кремнезема МСМ и имеют оптимальное соотношение размеров и высокую пористость (включая мезо- и микропоры). Большая площадь поверхности и высокая пористость наночастиц КСС-1 определяются их силикатно-волокнистой дендримерной структурой, и как сорбент они обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к различным типам анализов [17].

Цеолиты – еще одна группа минералов-адсорбентов, принадлежащих к семейству пористых алюмосиликатов общей формулы  $M_{x/n}^n[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y]WH_2O$  [18]. Цеолиты являются пористыми кристаллическими твердыми веществами с правильной тетраэдрической структурой, в центре которой располагаются атомы Si или Al, а по углам – атомы кислорода (4 атома кислорода вокруг атома Si или Al). Они имеют поры и каналы размером 3–10 Å, содержащие 10–20% молекул

H<sub>2</sub>O [18, 19]. Наличие этой сетки в цеолитах позволяет им осуществлять катионный обмен емкостью 2.16–4.73 мэкв/г [20–22]. Размеры пор и каналов уникальны для каждого цеолита, что приводит к селективной адсорбции желаемой молекулы. Ионный обмен, являющийся одной из характеристик цеолитов, возможен без изменения структурной сетки, потому что подвижность катионов, присутствующих в порах, не влияет на сетку. Вышеуказанные свойства сделали цеолиты подходящим адсорбентом для удаления тяжелых металлов [23, 24].

Цеолиты подразделяются на две категории: синтетические и природные. Большинство синтетических цеолитов образуются в щелочных средах и гидротермальных условиях. Природные цеолиты формируются миллионы лет из морской соли и активированного вулканического пепла. Они имеют больший размер частиц, чем синтетические цеолиты [25].

Благодаря уникальной трехмерной структуре, высокой емкости катионного обмена, высокой термической стабильности, а также дешевизне и широкому распространению на планете цеолиты считаются надежным адсорбентом. Адсорбционная способность некоторых типов цеолитов достигает 30 мас. % [24, 25].

Цеолиты широко применяются в сельском хозяйстве, промышленности, при производстве бытовых изделий, реакторов, средств радиационной безопасности и защиты окружающей среды, в процессах водоподготовки и очистки сточных вод [18–21]. Природные цеолиты используются в цементной промышленности в качестве наполнителей [26]. Клиноптилолит также используется в сельском хозяйстве в качестве источника калия, а благодаря превосходной адсорбционной способности его применяют для увеличения продолжительности орошения [26]. Кроме того, клиноптилолит широко используют в животноводстве в качестве добавки к кормам для скота и птицы. Сегодня большие объемы цеолитов применяются при производстве моющих средств [25, 27]. Цеолиты являются очень эффективными катализаторами многих органических реакций и их различные типы и сочетания широко используются на нефтеперерабатывающих заводах для ускорения химических, адсорбционных и осушающих процессов [28]. Большая часть дизельного топлива и нефтехимических продук-

тов в мире производится с использованием катализаторов на основе цеолитов. К новым областям применения цеолитов относится их использование в качестве датчиков физиологических параметров (биосенсоров) [29].

Цеолиты имеют катионные центры различных типов. Как правило, отрицательный заряд анионов нейтрализуется катионами в структуре и внутри каналов цеолитов и поэтому может быть замещен ионами тяжелых элементов [30]. Цеолиты можно модифицировать различными способами, например, с применением кислот, щелочей и ПАВ для поглощения желаемого соединения. Одной из модификаций является ионный обмен с NH<sup>4+</sup> (катионообмен), который широко используется для удаления катионных загрязнений [25]. Причиной такого замещения является отрицательный заряд внутри пор цеолита, который уравнивается положительными ионами Na, K, Mg или Ca [30]. Например, модифицированные цеолиты CH<sub>3</sub>COONa и NaCl обладают адсорбционной способностью 25–30% в отношении примесей тяжелых металлов Ni<sup>2+</sup>. Предыдущие исследования также показали, что ионы Pd хорошо абсорбируются цеолитами [31]. Для катионного обмена тяжелых металлов в сточных водах очень важен отбор катионов цеолитом. Приоритет при выборе катионного обмена также зависит от концентрации ионов и pH раствора. Исследователи обнаружили, что самую высокую склонность к катионному обмену с большинством цеолитов имеет свинец (Pb) [31]. Для удаления кислотных анионов CN<sup>-</sup>, NO<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, присутствующих в сточных водах, используют цеолиты, модифицированные катионными ПАВ: тетраметилалюминием, гексадецилтриметиламмонием (ГДТМА) и октадецилтриметиламмонием [24]. Цеолиты также обладают высокой способностью удалять красители. Согласно ранее опубликованным исследованиям [32], порядок удаления красителя природным цеолитом таков: черный > желтый > красный. Исследователи также обнаружили, что адсорбционная способность цеолита по отношению к катионным красителям выше, чем к анионным. Цеолиты, модифицированные ПАВ, являются хорошими адсорбентами для анионных красителей. Для поглощения органических соединений, таких как фенолы, асфальтены,

ПАВ, инсектициды и фармацевтические препараты, требуется модификация цеолитов, при этом скорость адсорбции зависит от ПАВ и цеолитного покрытия [24, 25, 30].

По мнению исследователей, ZSM-5 – один из самых популярных синтетических цеолитов. Он обладает более высокой кислотостойкостью и термической стабильностью, чем Si и Al (выше 50), что делает его гидрофобным и поэтому позволяет применять в адсорбционном процессе [22]. Использование адсорбционных тепловых насосов [33], адсорбция органических и неорганических промышленных загрязнителей [20], поглощение загрязняющих веществ из сточных вод [19], удаление аммония из водных растворов [21], адсорбция тяжелых металлов из сточных вод полиграфической промышленности [22] и т. д. – лишь некоторые примеры применения цеолита в качестве адсорбента.

В данной работе была использована известная способность цеолита ZSM-5 и наночастиц KCC-1 к поглощению органических соединений для получения нанокompозита путем внедрения предварительно приготовленных наночастиц KCC-1 в каркас цеолита с последующим применением его в качестве мощного адсорбента для удаления асфальтенов. Кроме того, чтобы лучше оценить и сравнить адсорбционный эффект нанокompозита ZSM-5/KCC-1, в каркас цеолита *in situ* были встроены наночастицы  $Fe_3O_4$ , после чего была проведена оценка его активности как адсорбента в процессе адсорбции и удаления асфальтенов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Нефть с известным составом и свойствами (табл. S1) была получена с нефтеперерабатывающего завода East Asaluyeh, расположенного в Ассалуйе (Бендар-Бушер, Иран). Нормальный гексан, нормальный гептан и толуол с чистотой 99% были получены от компании Merck и использовались в том виде, в котором они находились при получении. Для фильтрации асфальтенов применяли фильтровальную бумагу (с размером пор 0.22 мкм). Другие материалы также были получены от Merck и использовались в том виде, в каком они находились при получении. Растворители применялись в чистом для анализа виде и высушивались перед использованием.

**Приборы.** ИК-спектры с преобразованием Фурье получали на спектрофотометре JASCO FT/IR 4600 с использованием диска KBr. Изображения методом сканирующей электронной микроскопии с полевым эмиттером (FE-SEM) были получены с помощью аппарата FEI Quanta 200. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) проводили на приборе JEOL 7600F FE-SEM, оснащенный рентгеновским спектрометром с энергетической дисперсией, поставляемым компанией Oxford Instrument. Изображения методом просвечивающей электронной спектроскопии (TEM) были получены с помощью микроскопа Philips EM208S, работающего при напряжении 100 кВ. Магнитные характеристики нанокompозита ZSM-5/ $Fe_3O_4$  исследовали методом магнитометра с вибрирующим образцом (VSM) на приборе Lake Shore Cryotronics 7407 при комнатной температуре. Анализ методом оптической спектроскопии (в УФ- и видимой областях спектра) проводили на спектрофотометре SPECORD 210 PLUS Analytikjena. Кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции (XRD) на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8/Advance. Площадь поверхности, диаметр и объем пор образцов исследовали методом физической адсорбции  $N_2$  при температуре  $-196^\circ C$  на приборе Micromeritics ASAP 2000, анализаторе площади поверхности и размера пор по методу БЭТ.

**Методы.** *Приготовление ZSM-5.* ZSM-5 в качестве основного субстрата для адсорбции асфальтенов был приготовлен в соответствии с описанной ранее методикой [34]. Сначала готовили конечный гель по молярному соотношению  $Al_2O_3: 46SiO_2: 2.7TPA: 5Na_2O: 1.3 (Trien): 2500H_2O$ , а затем добавляли в тefлоновую камеру автоклава, заполняя ее на 70% объема. После установки крышки и полной герметизации автоклава его помещали в печь с регулируемой температурой на 72 ч. После завершения отжига автоклав охлаждали, продукты извлекали и фильтровали. Продукты промывали водой до pH раствора до 7.0. В качестве хелатирующего агента использовали триэтилентетрамин. Полученные порошки высушивали при температуре  $100^\circ C$  в течение 12 ч и прокаливали в течение 8 ч для удаления плесени. После прокаливания был получен порошок ZSM-5.

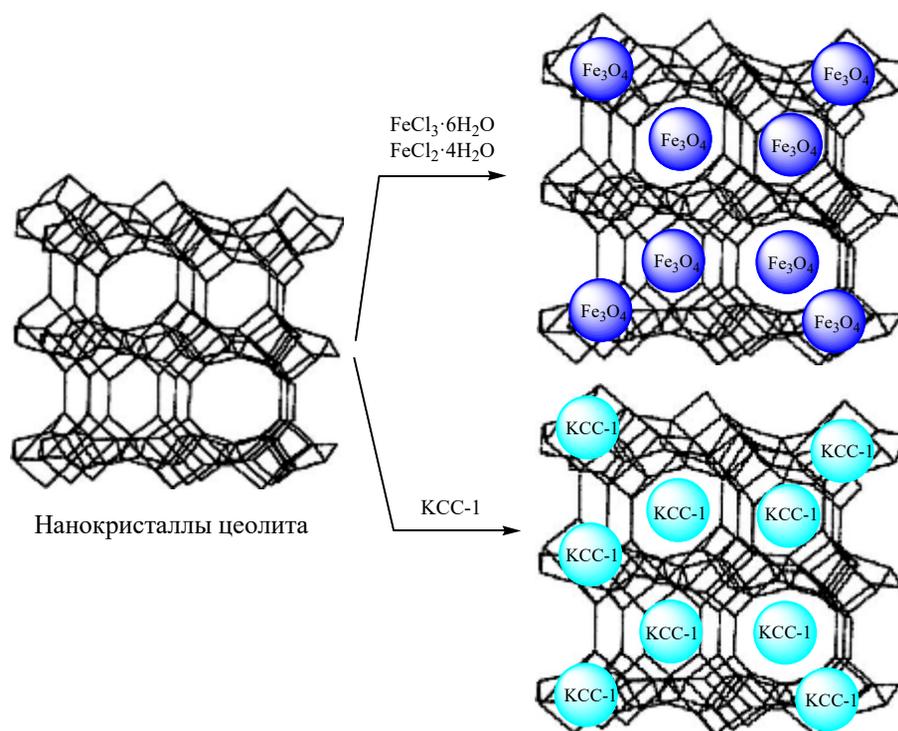


Схема. Приготовление нанокомпозитов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 (предлагаемые структуры).

Приготовление цеолита ZSM-5 с введением наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Введение наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводили по ранее опубликованным методикам [35, 36] с небольшими изменениями. В описываемой методике наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были приготовлены *in situ* и введены в цеолит ZSM-5. Сначала 0.9 г FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и 1.3 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O растворяли в 500 мл дистиллированной воды при температуре 70°C. Затем к раствору, подвергнутому ультразвуковой обработке, добавляли цеолит ZSM-5 (1.0 г). К этому раствору по каплям добавляли 2.5 мл раствора NaOH (10 мас. %) в течение 30 мин. под действием ультразвука при постоянной температуре 70°C. Полученный раствор взбалтывали в течение 5 дней с последующим перемешиванием в течение 5 ч, после чего помещали в автоклав при температуре 100°C на сутки. По истечении суток смеси давали остыть до комнатной температуры и полученный нанокомпозит ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> собирали внешним магнитным полем, промывали деионизированной водой и окончательно высушивали на воздухе (схема).

Приготовление ZSM-5 с включением KCC-1. Нанокомпозит ZSM-5/KCC-1 получали добавлением 1.0 г свежеприготовленных наночастиц KCC-1 к 1.0 г цеолита ZSM-5 в 500 мл дистиллированной воды. По той же методике, что и при синтезе нанокомпозита ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, раствор помещали в автоклав при температуре 100°C на сутки. Затем его охлаждали до комнатной температуры, а полученные наночастицы ZSM-5/KCC-1 собирали центрифугированием и несколько раз промывали деионизированной водой (схема).

Приготовление наночастиц KCC-1 (используется в контрольных испытаниях). Чистые наночастицы KCC-1 получали простым золь-гель методом в гидротермальных условиях в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновой камерой [37]. Для этого, в колбу на 500 мл добавляли смесь мочевины (2.4 г), цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) (2.5 г) и деионизированной воды (250 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. Затем к реакционной смеси добавляли по каплям гомогенную смесь 12.5 г тетраэтилорто-

силиката (ТЭОС) в 250 мл циклогексана в течение 25 мин, после чего смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин до получения раствора молочного цвета. Полученную смесь переносили в литровый автоклав с тефлоновой камерой. Автоклав помещали в печь при температуре 400°C на 8 ч. После извлечения из печи автоклаву давали остыть до комнатной температуры. Затем гелеобразный продукт белого цвета отделяли центрифугированием при 6000 об/мин и промывали водой и этанолом (трижды по 50 мл каждого) для отделения примесей и непрореагировавших материалов. Продукт сушили в течение ночи при температуре 363°C и, наконец, помещали в печь при температуре 823°C на 6 ч для прокаливания. Полученные наночастицы КСС-1 хранили в стерильном контейнере в виде белого порошка.

*Реактивация адсорбентов.* Пригодность адсорбентов к переработке для повторного использования исследовали в течение пяти последовательных циклов. Для этого адсорбенты отделяли от реакционной смеси с помощью внешнего магнитного поля (или центрифугирования в случае ZSM-5/КСС-1), промывали деионизированной водой и обрабатывали раствором 1N HCl в объеме 10 мл. Катализатор перемешивали в течение 2 ч в растворе кислоты при температуре 50°C, затем удаляли наложением внешнего магнитного поля (или центрифугированием в случае ZSM-5/КСС-1) и промывали деионизированной водой. Наконец, наночастицы сушили при температуре 150°C в течение 8 ч и использовали повторно. Сушку наночастиц при этой температуре проводили для удаления адсорбированной воды из адсорбентов и повышения эффективности адсорбции асфальтенов [9].

*Извлечение асфальтенов.* Количество асфальтенов в нефти определяли стандартным методом ASTM D6560 (IP-143) [38]. Для осаждения и растворения асфальтенов использовали нормальный гептан и толуол соответственно. *n*-Гептан применяли для извлечения максимального количества асфальтенов из нефти, поскольку он обладает самой высокой растворяющей способностью среди всех нормальных парафинов. Первоначально взвешивали 2.5 г нефти и добавляли к 100 г нормального парафина. Для осаждения асфальтенов из нефти проводили первичную дефлегмацию в экстракторе Сокслета с использованием *n*-гептана.

Время первой дефлегмации составляло 2 ч, после чего раствор нормального парафина и нефти помещали на ночь в темное место. На следующем этапе раствор фильтровали через фильтровальную бумагу (Ватман, класс 42, в форме кружков диаметром 42.5 мм, беззольный). Асфальтены и небольшое количество других компонентов нефти накапливались на фильтровальной бумаге, а остальные три компонента (насыщенные и ароматические соединения и смола) проходили через фильтровальную бумагу. Для отделения остальных адсорбированных на фильтре компонентов (кроме асфальтенов) наливали в сосуд 50 мл *n*-гептана и проводили вторую дефлегмацию до тех пор, пока фильтр не становился полностью черным от асфальтенов.

Для отделения асфальтенов от фильтровальной бумаги наливали в сосуд 70 мл толуола и проводили третью дефлегмацию до тех пор, пока фильтровальная бумага не приобретала свой первоначальный цвет. Раствор переливали в цилиндр, взвешивали и оставляли при комнатной температуре для испарения растворителя, а затем через 24 ч измеряли массу цилиндра.

*Калибровочная кривая.* Для измерения межфазных свойств асфальтенов с использованием теста IP-143 готовили ряд растворов чистых асфальтенов в диапазоне 2000–50 мг/л, экстрагированных толуолом. Поглощение растворов регистрировали в  $\lambda_{\max}$  по отношению к асфальтенам при длине волны 300 нм [37, 39–41] с помощью спектрофотометра (UV-Vis).

*Исследование удаления асфальтенов.* Для изучения процесса удаления асфальтенов добавляли определенное количество адсорбентов к 10 мл эталонных растворов асфальтенов (2000–250 мг/л). Затем эти растворы перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Наноккомпозит ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> выделяли из реакционной смеси наложением внешнего магнитного поля, а ZSM-5/KCl-1 – центрифугированием в течение 10 мин. при 4000 об/мин. Затем с помощью спектрофотометра UV-Vis регистрировали оптическую плотность растворов. После добавления каждого из адсорбентов может быть получена равновесная концентрация ( $C_e$ ) асфальтенов. Степень удаления асфальтенов адсорбентами, в процентах, рассчитывали по уравнению (1):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

где  $R$  – процентная доля асфальтенов, удаленных из раствора;  $C_0$  и  $C_e$  – соответственно начальная и равновесная концентрация асфальтенов, мг/л [42].

Адсорбционную способность асфальтенов адсорбентами рассчитывали по уравнению (2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{AW} V, \quad (2)$$

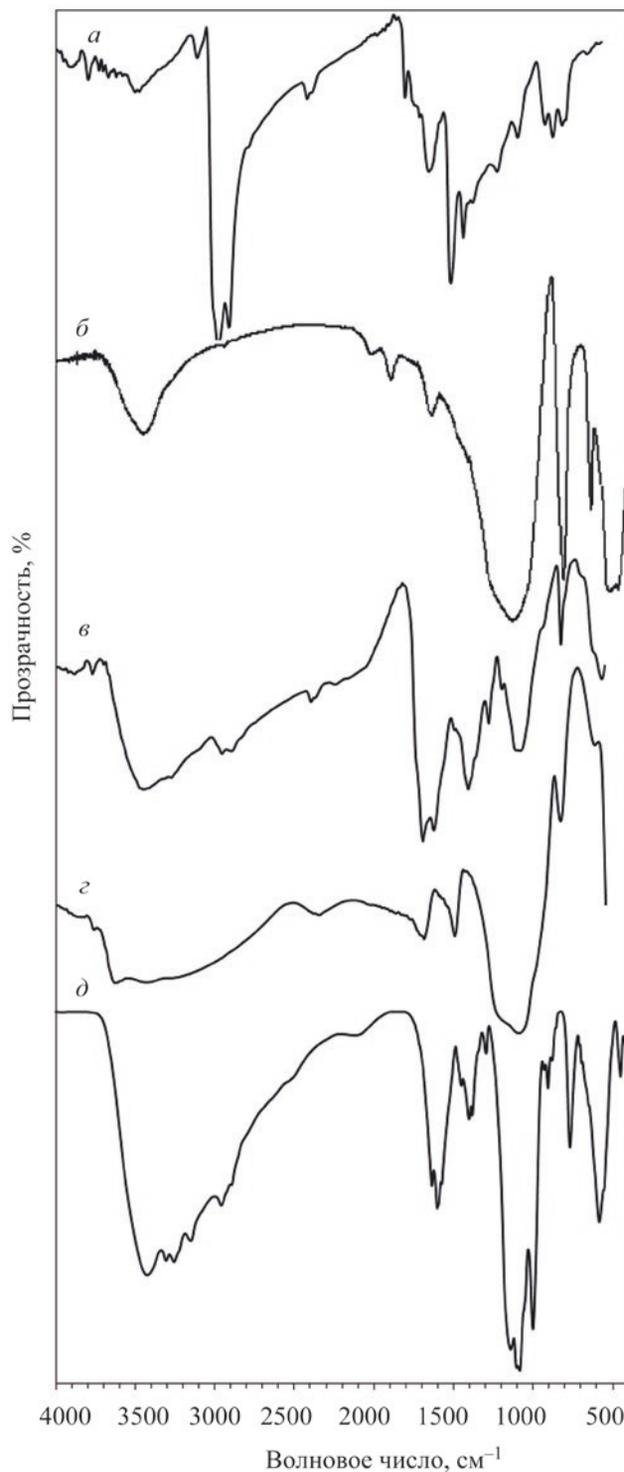
где  $Q_e$  – конечная емкость адсорбента в миллиграммах асфальтенов на грамм адсорбента, мг/м<sup>2</sup>;  $A$  – удельная площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г;  $W$  – масса адсорбента, г;  $V$  – объем раствора, л [42].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика адсорбентов.** Характеристики адсорбентов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 определены различными аналитическими методами. На рис. 1 (кривые *a–d*) показаны FTIR-спектры асфальтенов, нанокристаллов цеолитов, наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, KCC-1 и ZSM-5/KCC-1. Асфальтены (кривая *a*) обладают сильным поглощением, связанным с валентными колебаниями связей =C–H и –C–H при 2900–3050 см<sup>-1</sup>. Появление серии пиков при 1580–1610 см<sup>-1</sup> было отнесено к валентным колебаниям связи C=C [42]. Кроме того, слабое поглощение при 1737 см<sup>-1</sup> было связано с валентными колебаниями связи C=O в карбонильных группах. Пик при 1160 см<sup>-1</sup> относится к сложноэфирным связям в каркасе асфальтенов. На рис. 1, кривая *б*, показан FTIR-спектр цеолита ZSM-5. Два характерных пика при 1100 и 800 см<sup>-1</sup> представляют асимметричные и симметричные валентные колебания связи Si–O–Si соответственно. Кроме того, сильный пик при 451 см<sup>-1</sup> был обусловлен валентными колебаниями связи Al–O.

Наличие характерного пика при 560 см<sup>-1</sup>, обусловленного валентными колебаниями связи Fe–O, указывает на введение наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в каркас цеолита ZSM-5.

Наличие сильного и широкого поглощения, обусловленного валентными колебаниями связей O–H



**Рис. 1.** FTIR-спектры асфальтенов (*a*), нанокристаллов ZSM-5 (*б*), наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*в*), KCC-1 (*г*) и ZSM-5/KCC-1 (*д*).

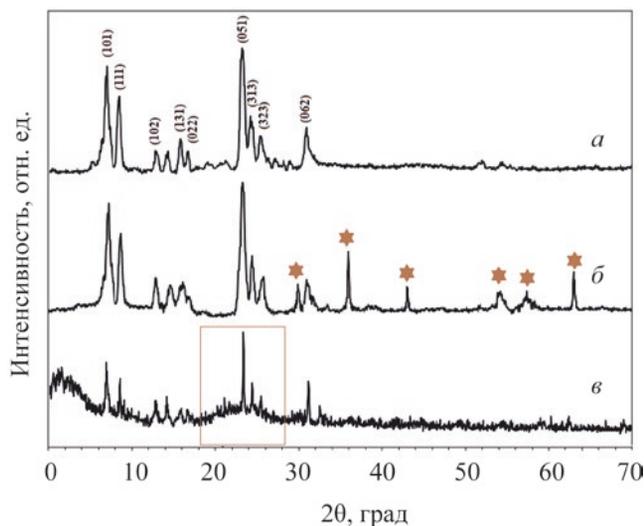


Рис. 2. Рентгенограмма нанокристаллов ZSM-5 (*a*), ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*б*) и ZSM-5/KCC-1 (*в*).

при 3350 см<sup>-1</sup>, может быть объяснено образованием сильных водородных связей между кремнеземными группами в цеолите ZSM-5 и наночастицах Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [43]. Данную водородную связь можно рассматривать как движущую силу, заставляющую наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> встраиваться в структуру цеолита ZSM-5 (рис. 1, кривая *в*). Это также подтверждается значительным снижением интенсивности пиков кремнеземных групп при 1100, 800 см<sup>-1</sup>. На рис. 1, кривая *з*, показаны колебания, связанные с наночастицами KCC-1, определяемые по двум характерным пикам при 1030, 780 см<sup>-1</sup>, которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si соответственно, что полностью согласуется с литературными данными [34]. На рис. 1, кривая *д* показан ИК-Фурье-спектр наночастиц включенных в структуру цеолита ZSM-5, который отражает присутствие кремнеземных групп серией высокоинтенсивных пиков в области 1114–1000 см<sup>-1</sup>. Кроме того, широкое поглощение при 3300 см<sup>-1</sup> показывает образование водородных связей между кремнеземными группами двух соединений, что свидетельствует о высокой стабильности цеолита.

Кристаллическую структуру наночастиц исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD). Анализ методом XRD цеолита ZSM-5, полученного в данной работе, подтвердил соответствие его кристаллической структуры литературным данным [20]. Наличие девяти харак-

терных пиков при 2θ = 6.45°, 8.13°, 12.48°, 1.90°, 16.33°, 23.12°, 24.11°, 25.3° и 31.06°, соответственно относящихся к плоскостям (индексам) (101), (111), (102), (131), (022), (051), (312), (323) и (062), полностью отвечает кристаллической структуре цеолита ZSM-5, показанной на JCPDS № 1421-89 и в предыдущих работах (рис. 2, кривая *a*) [20, 22]. Рентгеноструктурный анализ также подтвердил встраивание наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> пиками, связанными с кристаллической структурой наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, на рентгенограмме нанокомпозита ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Как показано на рис. 2, кривая *б*, шесть характерных пиков при 2θ = 30.3°, 35.5°, 43.2°, 53.4°, 57.0° и 62.4°, относящихся к плоскостям (220), (311), (400), (422), (511) и (440) соответственно (обозначены звездочками), полностью отвечали стандартной кубической структуре наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, показанной в JCPDS № 19-629 (PDF № 88-0866) [43]. Кроме того, данный спектр подтверждает успешное приготовление и введение наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в структуру цеолита ZSM-5. Важно отметить, что на рентгенограмме цеолита ZSM-5 не было обнаружено никаких изменений, а результаты полностью согласуются с литературными данными [44, 45].

Введение аморфных наночастиц KCC-1 в структуру цеолита ZSM-5 вызывает отклонение рентгеновских лучей, а затем отклонение рентгенограммы от кристаллического состояния (базовая линия), что подтверждает встраивание (а также успех иммобилизации) наночастиц KCC-1 на поверхности (или внутри) каркаса цеолита ZSM-5 (рис. 2, кривая *в*) в соответствии с литературными данными [46, 47]. Однако кристаллическая структура цеолита ZSM-5 осталась неповрежденной после включения наночастиц KCC-1, и все пики, относящиеся к кристаллическим плоскостям, присутствуют на рентгенограмме нанокомпозита ZSM-5/KCC-1 (рис. 2, кривая *в*, остроконечные пики обведены прямоугольной рамкой). Результаты согласуются с опубликованными ранее литературными данными о том, что иммобилизация аморфного соединения на кристаллической подложке вызывает отклонение рентгеновских лучей и, следовательно, отклонение рентгенограммы от кристаллического состояния [47–50]. Однако благодаря кристаллической структуре наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, их включение в каркас цеолита ZSM-5 не влияет на кристаллическое состояние цеолита ZSM-5.

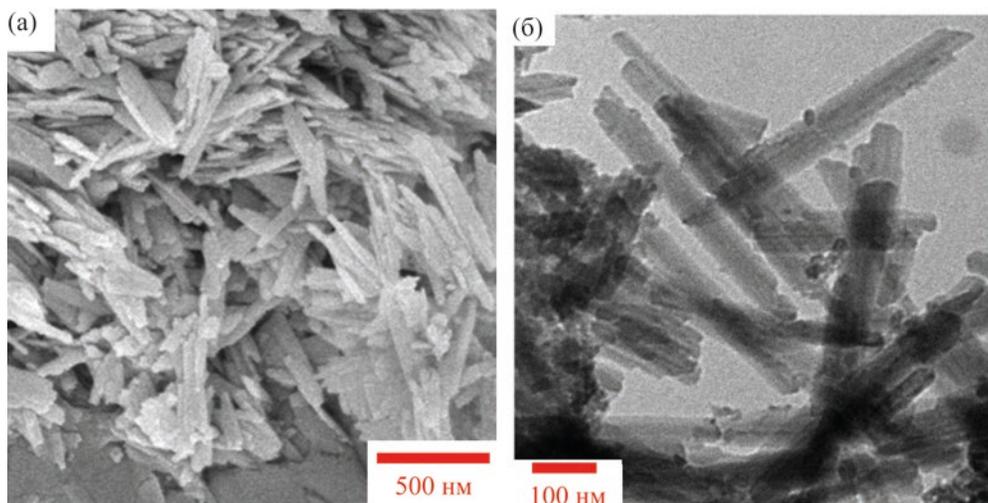


Рис. 3. Изображения нанокристаллов ZSM-5, полученные методами FE-SEM (а) и TEM (б).

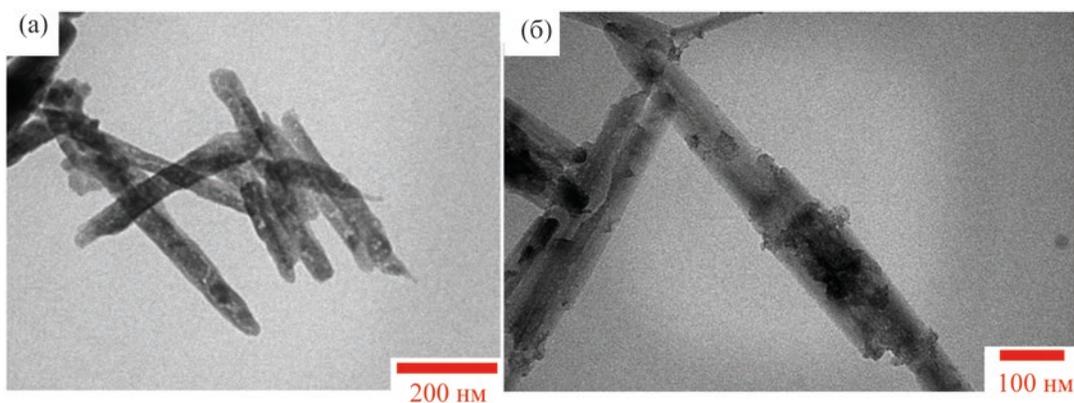


Рис. 4. Изображения нанокомпозитов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а) и ZSM-5/KCC-1 (б), полученные методом TEM.

Полученные методами FE-SEM и TEM изображения нанокристаллов ZSM-5 показали, что они имеют кластерно-стержневую структуру со средним диаметром 100 нм и однородную морфологию (рис. 3а, б). Изображения ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1, полученные методом TEM, подтвердили внедрение наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и KCC-1 более темными областями на изображениях (рис. 4а, б). Морфология частиц не изменилась после внедрения, что отражает сохранение кристаллической структуры наночастиц цеолита ZSM-5 в соответствии с данными анализа методами FTIR и XRD.

Магнитные характеристики магнитных наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были исследованы методом VSM-анализа. Как показано на рис. S1, наноча-

стицы ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обладают суперпарамагнитными свойствами (формирующимися в результате внедрения наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в каркас цеолита ZSM-5) с намагниченностью насыщения 10.7 эме/г<sup>-1</sup> и нулевой коэрцитивностью [48]. При такой степени намагниченности наночастицы легко и полностью отделялись от реакционной смеси при воздействии простого внешнего магнитного поля (простым магнитом) в течение менее 1 мин.

Поверхностные характеристики нанокристаллов цеолитов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 определяли по адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> методом БЭТ. Результаты приведены в табл. 1. Нанокристаллы цеолита ZSM-5 имели площадь поверхности 533 м<sup>2</sup>/г, которая уменьшалась до 478 и 450 м<sup>2</sup>/г

**Таблица 1.** Поверхностные характеристики нанокристаллов ZSM-5, ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний радиус пор, нм
ZSM-5 нанокристаллы	533	0.341	2.303
ZSM-5/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	478	0.205	1.255
ZSM-5/KCC-1	450	0.180	1.205

после введения наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и KCC-1 соответственно. Полученные данные соответствовали успешному встраиванию в структуру цеолита ZSM-5 наночастиц, которые занимали свободные места в ZSM-5. Кроме того, после введения наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и KCC-1 объем и средний радиус пор в цеолите ZSM-5 уменьшались, т. е. свободное пространство в нанокристаллах ZSM-5 было заполнено.

Присутствие элементов в наночастицах ZSM-5, ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 исследовали с помощью анализа методом EDX. Как показано на рис. S2-а, в составе цеолита ZSM-5 отражаются три элемента (O, Al, Si), что соответствует ранее опубликованным данным [12, 47]. Появление энергий связи железа при 0.6 кэВ (FeL<sub>α</sub>), 6.5 кэВ (FeK<sub>α</sub>) и 6.67 кэВ (FeK<sub>β</sub>) в спектре ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> свидетельствует о встраивании наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в структуру цеолита ZSM-5 (рис. S2-б). Из-за присутствия элементов Si и O в наночастицах KCC-1 не было обнаружено видимых изменений в EDX-спектре нанокompозита ZSM-5/KCC-1 за исключением интенсивности пика, что указывает на встраивание наночастиц KCC-1 в структуру цеолита ZSM-5 (рис. S2-с). Однако отсутствие каких-либо дополнительных пиков в EDX-спектре ZSM-5/KCC-1, а также в спектрах ZSM-5 и ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, свидетельствует о высокой чистоте полученных соединений.

**Оптимизация параметров адсорбции асфальтенов из нефти.** Количество катализатора. На первом этапе изучалось влияние различных концентраций наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 на адсорбцию асфальтенов. Как показано на рис. S3, самые высокие скорости адсорбции 1.35 и 1.30 мг/м<sup>2</sup> наблюдались при концентрации 10 и 7 г/л для ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 соответственно. Результаты показали более высокую адсорбционную способность наночастиц ZSM-5/KCC-1 по сравнению с ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при аналогичных концентрациях.

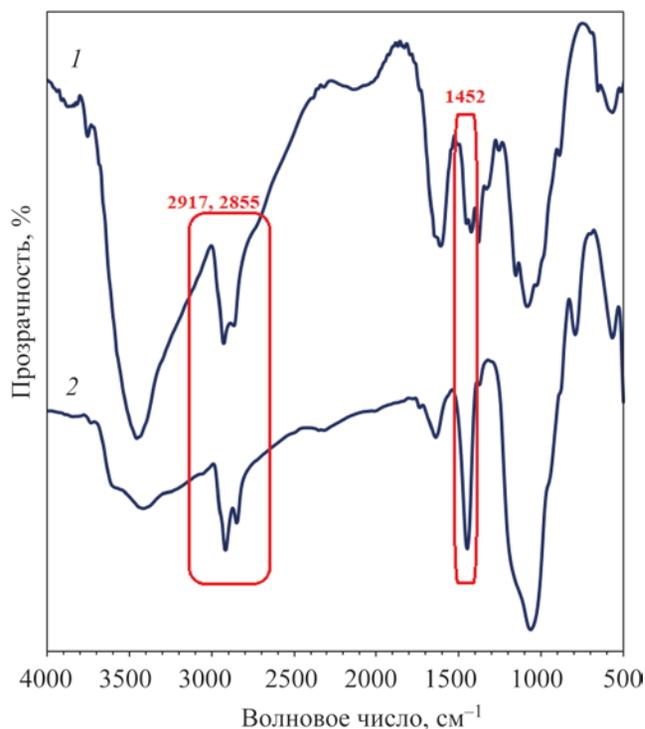
*Влияние начальной концентрации асфальтенов.* Для оценки влияния начальной концентрации асфальтенов были проведены эксперименты с исходной концентрацией асфальтенов от 50 до 2000 мг/л на обоих адсорбентах ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 при продолжительности контакта 12 ч при температуре 298 К. Результаты, представленные на рис. S3, показывают, что начальная концентрация асфальтенов оказывает существенное влияние на скорость их адсорбции адсорбентами. Так, при увеличении исходной концентрации асфальтенов с 50 до 2000 мг/л возрастает количество адсорбированных асфальтенов на обоих адсорбентах. Это может быть связано с более высоким градиентом концентрации между раствором асфальтенов и адсорбентом, что приводит к большей адсорбции и, следовательно, к более высокой адсорбционной способности. По мере повышения начальной концентрации асфальтенов возрастает массоперенос, что, в свою очередь, увеличивает адсорбционную способность [18]. Другими словами, увеличение исходного количества адсорбента улучшает его для проникновения или переноса этого компонента в толщу слоя пленки, а также повышает скорость адсорбции. Это позволяет адсорбенту достигать максимальной адсорбционной способности за максимально возможное время. Полученные результаты соответствовали данным, представленным в работах [18, 37, 39]. Настоящее исследование показывает, что при разных температурах повышение концентрации асфальтенов увеличивает адсорбцию на адсорбенте настолько, что через 2 ч адсорбент насыщается и достигает равновесной адсорбционной способности (рис. S4). При комнатной температуре и концентрации 100 мг/л экспериментальная равновесная адсорбция  $q_e$  для ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 была равна 0.1 и 0.2 мг/м<sup>2</sup> соответственно, а при повышении концентрации до 2000 мг/л достигала 1.30 и 1.35 мг/м<sup>2</sup> соответственно. Равновесная скорость

адсорбции у ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 имеет более высокое значение, чем у таких материалов, как оксид титана, оксид магния и оксид кальция, что указывает на пригодность этих наночастиц для использования в качестве адсорбента асфальтенов. Результаты ясно показывают, что наночастицы ZSM-5/KCC-1 имеют более высокую адсорбционную способность, чем наночастицы ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, это может быть напрямую связано с наличием групп KCC-1, встроенных в структуру цеолита ZSM-5. Кроме того, у ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не наблюдалось адсорбции при концентрации 50 мг/л, тогда как у ZSM-5/KCC-1 при аналогичной концентрации адсорбция составляла 0.1 мг/м<sup>2</sup> в течение 12 ч.

**Влияние температуры.** На следующем этапе исследовали количество адсорбированных асфальтенов при оптимальной концентрации 2000 мг/л и температурах 298, 305, 313 и 323 К. Использовали оптимальные значения 10 и 7 г/л для адсорбентов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 соответственно. На рис. S5 показаны результаты влияния температуры на адсорбцию асфальтенов при использовании адсорбентов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1. При снижении температуры от 298 до 323 К адсорбционная способность асфальтенов на каждом адсорбенте уменьшается (см. рис. S5). Таким образом, можно сделать вывод, что более низкая температура способствует адсорбции асфальтенов на обоих адсорбентах, это полностью соответствует предыдущим результатам [37, 39–41, 49, 51].

Были проведены кинетические исследования при концентрации асфальтенов 2000 мг/л и при оптимальных значениях концентрации адсорбентов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1, составляющих 0.7 и 1 г/л соответственно. На рис. 5 представлены FTIR-спектры поглощения асфальтенов адсорбентами ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1. Наличие трех характерных пиков, относящихся к структуре асфальтенов, при 2917, 2855 и 1452 см<sup>-1</sup> свидетельствует о физической адсорбции асфальтенов на каждой из наночастиц (см. рис. 5, отмечены красными прямоугольниками) [52].

Удаление асфальтенов с помощью наночастиц происходит в основном за счет Н-связей, π-π-стэкинга и кислотно-основного взаимодействия между функциональными группами на поверхности наночастиц и асфальтенов, содержащими азот (N) и/или кислород (O). На основании результатов



**Рис. 5.** FTIR-спектры наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1) и ZSM-5/KCC-1 (2) сразу после адсорбции асфальтенов до какой-либо обработки.

наблюдений и обзора литературы, показано что адсорбция асфальтенов на наночастицах является обратимой физической сорбцией [53, 54]. В данной работе также подтверждено, что поверхность наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 с OH-группами вызывает адсорбцию асфальтенов, благодаря вышеупомянутым водородным связям и кислотно-основным взаимодействиям. Кроме того, высокое отношение площади поверхности к объему наночастиц, внедренных в поры цеолита ZSM-5, вызывает сорбцию за счет π-π-стэкинга, способствуя адсорбции асфальтенов на наночастицах.

**Изотерма адсорбции.** Изучение изотермы адсорбции необходимо для моделирования и оптимизации процессов адсорбции. В настоящей работе исследована изотерма адсорбции асфальтенов на адсорбентах ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. На рис. 6 приведены диаграммы для каждой изотермы. Для этого было проведено несколько экспериментов с различными начальными концентрациями асфальтенов в оптимальных усло-

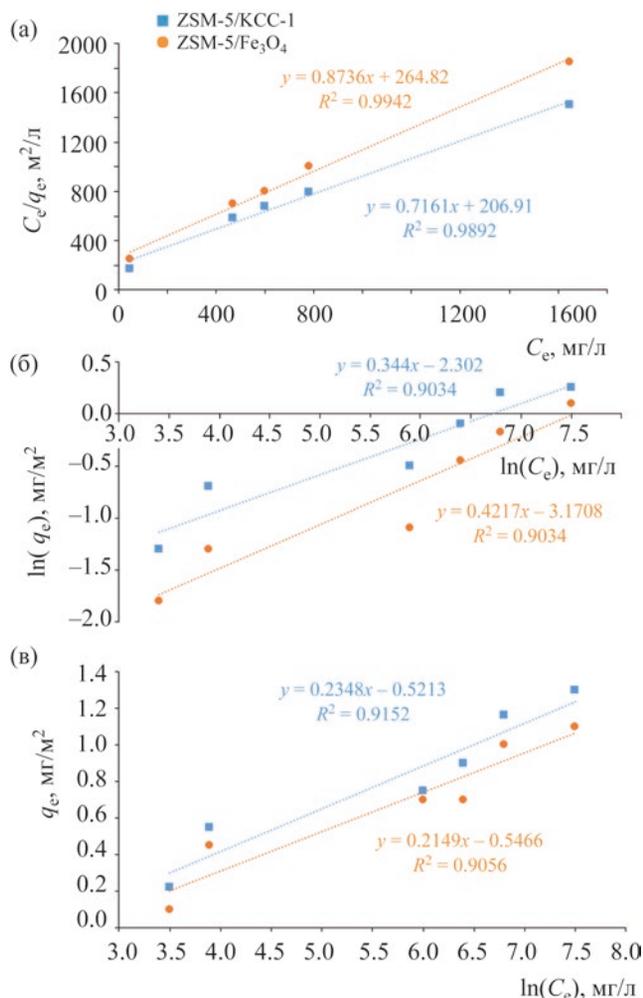


Рис. 6. Линеаризованные изотермы адсорбции асфальтенов, полученные с использованием моделей Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б) и Темкина (в) для наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (оранжевый) и ZSM-5/KCC-1 (синий).

виях в течение 12 ч. Параметры всех трех изотерм вместе с их коэффициентами корреляции приведены в табл. 2. Полученные значения  $1/n$  в диапазоне  $5 < 1/n < 1$  указывают на то, что адсорбция проходит хорошо, если  $1 < 1/n < 5$ , то адсорбция относительно затруднена, а если  $1/n > 1$ , то адсорбция очень слабая [42].

В соответствии с данными табл. 2, значения  $1/n$  у обоих адсорбентов для всех трех моделей были меньше 1.0, что отражает целесообразность процесса адсорбции [42, 55]. Кроме того, сравнивая результаты коэффициента корреляции (значения  $R^2$ ), можно сделать вывод, что модель Ленгмюра

имеет более подходящий диапазон, чем модели Фрейндлиха и Темкина. Это означает, что адсорбция асфальтенов обоими адсорбентами происходит по одному и тому же механизму, как один слой, за счет равномерного распределения центров адсорбции. Такой механизм адсорбции у наночастиц ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 полностью согласуется с ранее опубликованными работами о механизме адсорбции асфальтенов на наночастицах. Kashefi и др. при изучении адсорбции асфальтенов на  $\beta$ -цеолите заметили, что модель Ленгмюра хорошо описывает адсорбционный характер этого процесса [56]. Результаты показали, что значения  $K_L$  у ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 составляют 0.0043 и 0.0046 л/мг соответственно, а максимальная равновесная адсорбция асфальтенов ( $q_m$ ) равна 1.160 и 1.395 мг/м<sup>2</sup> соответственно. Адсорбция асфальтенов наночастицами оксидов металлов, таких как оксид магния и оксид кальция, также описывается изотермой Ленгмюра [55]. Однако на Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> она описывается изотермой Фрейндлиха [37], что свидетельствует о влиянии природы наночастиц на адсорбцию асфальтенов [37, 39, 40].

По данным измерения адсорбции асфальтенов наночастицами ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 можно прогнозировать кинетику их адсорбции. Для этого была выбрана продолжительность 12 ч, так как при большей продолжительности возможны некоторые флуктуации в процессе адсорбции, хотя оптимальным временем для равновесного состояния было 24 ч [42, 55]. Была выполнена аппроксимация данных с помощью линейной формы зависимости для изучения кинетики адсорбции трех моделей: (i) квазипервого порядка, (ii) квазивторого порядка и (iii) диффузии внутри частиц [57]. Уравнения каждой модели показаны ниже:

$$(i) q_t = k_1 t^{0.5} + 1, \quad (3)$$

$$(ii) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (4)$$

$$(iii) \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t. \quad (5)$$

С использованием угла наклона и координат точек пересечения кривых с осью  $Y$  были рассчитаны параметры кинетических соотношений этих моде-

**Таблица 2.** Расчетные параметры изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина при 25°C

Изотерма	Уравнение	Параметры	Катализатор	
			ZSM-5/KCC-1	ZSM-5/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Ленгмюр	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_m, \text{mg/g}$	1.3950	1.1600
		$K_L, \text{L/mg}$	0.0046	0.0043
		$R^2$	0.9892	0.9942
Фрейндлих	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$K_F$	0.0930	0.0660
		$1/n$	0.4230	0.4630
		$R^2$	0.9013	0.9034
Темкин	$q_e = B_1(\ln)K_T + B_1 \ln(C_e)$	$K_T$	0.1330	0.1110
		$B_1$	0.2760	0.2240
		$R^2$	0.9152	0.9056

лей, которые приведены в табл. S2. Коэффициент корреляции ( $R^2$ ) данных с кинетическими зависимостями для кинетики квазивторого порядка у обоих адсорбентов был очень близок к 1.0. Кроме того, экспериментальные значения равновесной адсорбции асфальтенов ( $q_e$ ) и значения, полученные из кинетических зависимостей квазивторого порядка, были очень близки друг к другу (у обоих адсорбентов). В результате можно сделать вывод, что адсорбция асфальтенов наночастицами ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 протекает по кинетическим зависимостям квазивторого порядка, а реакция между поверхностью адсорбента и асфальтенами является определяющей стадией. Адаптация данных к кинетике квазивторого порядка может быть причиной исключения диффузионной фазы из процесса адсорбции, что приводит к сокращению продолжительности равновесного состояния. Данные результаты согласуются с предыдущими исследованиями в этой области, в соответствии с которыми такие наночастицы, как оксид алюминия, оксид никеля и диоксид титана следуют кинетике квазивторого порядка [39–41, 45, 52].

**Контрольные тесты.** Для выяснения преимуществ адсорбентов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 была изучена адсорбционная способность исходных реагентов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZSM-5 и KCC-1 в оптимальных условиях (при комнатной температуре, в оптимальных количествах и при концентрации асфальтенов 2000 мг/л) при продолжительности контакта 12 ч. Согласно результатам исследования, ZSM-5 и KCC-1 показали адсорбцию асфальтенов

14 и 16 мг/м<sup>2</sup> соответственно. Наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не показали никакой адсорбции в течение 12-часового контакта. Можно сделать вывод, что полученные гибридные цеолиты проявляют способность лучше адсорбировать асфальтены по сравнению с ZSM-5, благодаря возможному синергетическому эффекту. Кроме того, наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, не проявлявшие никакой адсорбционной активности, при встраивании в структуру цеолита ZSM-5 вызвали существенное повышение адсорбции асфальтенов. Таким образом, введение наночастиц в структуру цеолита ZSM-5 значительно увеличивает адсорбционную способность асфальтенов.

Контрольные эксперименты наглядно показали влияние присутствия наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и KCC-1 на увеличение адсорбции асфальтенов. Асфальтены представляют собой органические соединения с полимерной структурой, состоящей из многочисленных ароматических колец. Следовательно, необходимо модифицировать крупные поры цеолита, чтобы обеспечить адсорбцию небольших органических молекул асфальтенов. Поэтому для модификации цеолита ZSM-5 были использованы наночастицы, такие как Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и KCC-1, которые не только могут быть введены в поры ZSM-5 благодаря их малым размерам, но и, обладая высоким отношением площади поверхности к объему, способствуют адсорбции асфальтенов на их поверхности. Кроме того, способность наночастиц KCC-1 функционировать в качестве адсорбента, как отмечено в различных исследованиях, обусловлена наличием на их поверхности волокнистых силикатов

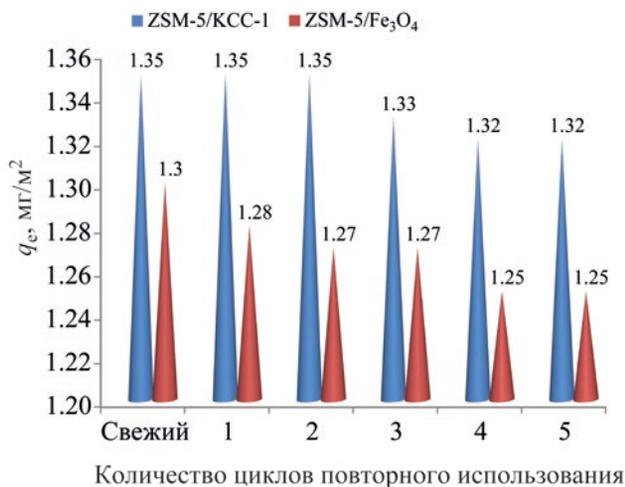


Рис. 7. Пригодность адсорбентов ZSM-5/KCC-1 и ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к многократному использованию для адсорбции асфальтенов.

[58, 59]. В данном исследовании было точно показано, что гибридные цеолиты, полученные в результате включения наночастиц KCC-1 в структуру ZSM-5, обладают более высокой адсорбционной способностью по отношению к асфальтенам, чем их аналогичные гибриды с введением Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Исследования возможности повторного использования адсорбентов для адсорбции асфальтенов.** Учитывая, что данные адсорбенты являются гетерогенными и магнитными (в случае ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), их восстановление и исследование активности после восстановления имеет большое значение. В литературе описываются различные методы десорбции асфальтенов из адсорбента, включая обработку растворителем и температурой. Десорбцию асфальтенов с поверхности наночастиц проводили по ранее опубликованным методикам с некоторыми модификациями [53, 54].

Для демонстрации стабильности и адсорбционно-десорбционной активности цеолитов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 оценивали их извлечение в течение пяти последовательных циклов адсорбции-десорбции. На каждой стадии отделяли адсорбенты от раствора асфальтенов, затем промывали водой и кислотой и использовали повторно после нагревания при температуре 150°C. На рис. 7 представлены результаты исследований извлечения обоих адсорбентов в оптимальных усло-

виях (при комнатной температуре, в оптимальных количествах адсорбентов и при концентрации асфальтенов 2000 мг/л) в течение 12 ч. Результаты были приведены к  $q_e$  (в мг/м<sup>2</sup>). Как показано на рис. 7, адсорбент ZSM-5/KCC-1 обладает более высокой способностью сохранять адсорбционные свойства, чем наночастицы ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Однако во время последовательных циклов адсорбции-десорбции оба адсорбента показали лишь незначительное снижение активности. Следует также обратить внимание на кислотную и термическую обработку адсорбентов после каждой адсорбции асфальтенов, результаты показывают высокую стабильность адсорбентов при одновременном сохранении их адсорбционных свойств.

Это различие может быть связано непосредственно с наличием групп KCC-1 в адсорбенте ZSM-5/KCC-1, которые, благодаря своей пористой природе, не только вызывают более сильную и эффективную адсорбцию асфальтенов, но и сохраняют адсорбционную способность адсорбента для последующих циклов.

В другом исследовании был проведен БЭТ-анализ извлеченных адсорбентов до и после кислотной обработки для последовательных циклов адсорбции-десорбции. Как показано в табл. 3, после воздействия асфальтенов удельная площадь поверхности обоих адсорбентов резко уменьшилась. Примечательным моментом было успешное восстановление адсорбентов после кислотной обработки, при которой соответствующая удельная площадь поверхности возвращается к исходному значению, что отражает стабильность и высокую активность адсорбентов.

FTIR-анализ обоих восстановленных адсорбентов (после термической и кислотной обработки) четко подтверждает их высокую стабильность. Как показано на рис. S6, FTIR-спектры адсорбентов, восстановленных после 5-го цикла, очень похожи на спектры свежеприготовленных адсорбентов, при этом не было замечено никаких изменений в их структуре.

Кроме того, для определения количества выщелачивания наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из структуры цеолита ZSM-5 (в ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) был проведен VSM-анализ после 5-го цикла адсорбции асфальтенов и после фильтрации и обработки. На рис. S7 показан результат этого анализа, в котором не было обна-

**Таблица 3.** БЭТ-анализ свежих и восстановленных адсорбентов до и после обработки

Цикл	Обработка	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	
		ZSM-5/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ZSM-5/KCC-1
Свежий	–	478	450
1-й	До обработки	133	122
	После обработки	475	452
2-й	До обработки	130	110
	После обработки	476	450
3-й	До обработки	135	106
	После обработки	470	448
4-й	До обработки	127	111
	После обработки	462	455
5-й	До обработки	136	116
	После обработки	468	450

ружено значительного изменения насыщенной намагниченности в наночастицах. Отсутствие снижения намагниченности нанокompозита ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> свидетельствует не только о высокой стабильности внедренных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и цеолита ZSM-5 в качестве подложки, но и о прочном внедрении наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в структуру цеолита ZSM-5. С этой точки зрения они не допускают никакого выщелачивания в реакционной среде.

В заключение следует отметить, что нанокompозиты ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 были получены путем внедрения наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и KCC-1 в структуру цеолита ZSM-5 и успешно использовались в качестве двух надежных восстанавливаемых адсорбентов для удаления асфальтенов из нефти. Физические и структурные свойства адсорбентов были изучены методами FTIR, XRD, VSM, BET, FE-SEM и TEM. Максимальная адсорбция происходила при комнатной температуре в присутствии адсорбентов ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 с концентрацией 0.7 и 1.0 г/л соответственно, при концентрации асфальтенов 2000 мг/л. Адсорбция асфальтенов наночастицами соответствует кинетике адсорбции квазивторого порядка, что указывает на зависимость процесса адсорбции от концентрации асфальтенов. При изотермических исследованиях по обеим наночастицам модель Ленгмюра оказалась более эффективной, чем модели Фрейндлиха и Темкина, следовательно, адсорбция асфальтенов наночастицами имеет монослойный характер с равномерным распределением центров адсорб-

ции. Еще одним преимуществом адсорбентов была возможность их восстановления и повторного использования после кислотной и термической обработки в течение нескольких последовательных циклов адсорбции-десорбции без существенного снижения адсорбционной способности, что отражает высокую стабильность адсорбентов. Сравнительные результаты контрольных экспериментов показали, что введение наночастиц KCC-1 и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в структуру цеолита ZSM-5 значительно повысило его адсорбционную способность по отношению к асфальтенам, причем адсорбционная способность у наночастиц ZSM-5/KCC-1 была выше, чем у ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В целом результаты показали, что наночастицы ZSM-5/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZSM-5/KCC-1 обладают способностью адсорбировать асфальтены в нормальных условиях и могут быть использованы в соответствующих отраслях промышленности.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке исследовательского совета Исламского университета Азад (Islamic Azad University), филиал Нейшабур (Neyshabur branch).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Farhad Bohlooli Shaafi, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1164-0196>

Alireza Motavalizadehkakhky, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8247-563X>

Rahele Zhiani, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2051-0054>

Seyed Mohammad Mahdi Nouri, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4299-3106>

Malihesadat Hosseiny, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7802-8199>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 3961–3965. <https://doi.org/10.1021/ef2008387>
2. Adams J.J. Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
3. Wang S., Liu Q., Tan X., Xu C., Gray M.R. Adsorption of asphaltenes on kaolinite as an irreversible process // *Colloids Surf. A*. 2016. V. 504. P. 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.086>
4. González M.F., Stull C.S., López-Linares F., Pereira-Almao P. Comparing asphaltene adsorption with model heavy molecules over macroporous solid surfaces // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 234–241. <https://doi.org/10.1021/ef060196+>
5. Chilingarian G.V., Yen T.F. Chapter 1. Introduction to Asphaltenes and Asphalts. Vol. 2. In: *Developments in Petroleum Science*. V. 40. Pt. B. 2000, P. 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70272-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70272-9)
6. González M.O., Kharisov B.I., Quezada T.S., Kharissova O.V., Hernández L.G., de la Fuente I.G. Adsorption of asphaltenes on mixed oxide synthesized by auto-combustion method // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2019. V. 40. P. 1121–1128. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1496838>
7. Raj G., Larkin E., Lesimple A., Commins P., Whelan J., Naumov P. In situ monitoring of the inhibition of asphaltene adsorption by a surfactant on carbon steel surface // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 2030–2036. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04246>
8. Gharbi K., Benyounes K., Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. V. 158. P. 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062>
9. Mazloom M.S., Hemmati-Sarapardeh A., Husein M.M., Behbahani H.S., Zendejboudi S. Application of nanoparticles for asphaltenes adsorption and oxidation: A critical review of challenges and recent progress // *Fuel*. 2020. V. 279. P. 117763. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117763>
10. Castillo J., Vargas V., Piscitelli V., Ordoñez L., Rojas H. Study of asphaltene adsorption onto raw surfaces and iron nanoparticles by AFM force spectroscopy // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. V. 151. P. 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.01.019>
11. Hosseini S.A., Hagjoo R., Baninaam M. Adsorption of asphaltenes onto CaO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and ZnO supported on 13X zeolite – An isothermal study // *Pet. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 2330–2337. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1522336>
12. Nasserri M.A., Kazemnejadi M., Mahmoudi B., Assadzadeh F., Alavi S.A., Allahresani A. Efficient preparation of 1,8-dioxo-octahydroxanthene derivatives by recyclable cobalt-incorporated sulfated zirconia (ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Co) nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. P. 214. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4643-x>
13. Franco C.A., Montoya T., Nassar N.N., Pereira-Almao P., Cortés F.B. Adsorption and subsequent oxidation of Colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 7336–7347. <https://doi.org/10.1021/ef4018543>
14. Setoodeh N., Darvishi P., Lashanizadegan A. Enhancing of asphaltene adsorption onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated with metal-organic framework Mil-101 (Cr) for the inhibition of asphaltene precipitation // *J. Disper. Sci. Technol.* 2018. V. 39. P. 452–459. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1326310>
15. Arias-Madrid D., Medina O.E., Gallego J., Acevedo S., Correa-Espinal A.A., Cortés F.B., Franco C.A. NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MoO<sub>3</sub> supported over SiO<sub>2</sub> nanocatalysts for asphaltene adsorption and catalytic decomposition: Optimization through a simplex–centroid mixture design of experiments // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 569. <https://doi.org/10.3390/catal10050569>
16. Vargas V., Castillo J., Ocampo-Torres R., Lienemann C.P., Bouyssiere B. Surface modification of SiO<sub>2</sub> nanoparticles to increase asphaltene adsorption // *Pet. Sci. Technol.* 2018. V. 36. P. 618–624. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1440300>
17. Mohammadi M., Sedighi M., Hemati M. Removal of petroleum asphaltenes by improved activity of NiO nanoparticles supported on green AlPO-5 zeolite: Process optimization and adsorption isotherm // *Petroleum*. 2020. V. 6. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.06.004>
18. Debost M., Klar P.B., Barrier N., Clatworthy E.B., Grand J., Laine F., Brázda P., Palatinus L., Nesterenko N., Boullay P., Mintova S. Synthesis of discrete CHA zeolite nanocrystals without organic templates for selective CO<sub>2</sub> capture // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 23491–23495. <https://doi.org/10.1002/anie.202009397>

19. *Mahmoodi N.M., Saffar-Dastgerdi M.H.* Zeolite nanoparticle as a superior adsorbent with high capacity: Synthesis, surface modification and pollutant adsorption ability from wastewater // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.018>
20. *Hailu S.L., Nair B.U., Redi-Abshiro M., Diaz I., Tessema M.* Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 3319–3329. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.039>
21. *Sánchez-Hernández R., Padilla I., López-Andrés S., Lopez-Delgado A.* Al-waste-based zeolite adsorbent used for the removal of ammonium from aqueous solutions // *Int. J. Chem. Eng.* 2018. P. 1256197/1–1256197/11. <https://doi.org/10.1155/2018/1256197>
22. *Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M., Rambo C.L., Franscescon F., Freitas L., de Mello J.M.M., Fiori M.A., Oliveira J.V., Dal Magro J.* Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent // *Process Saf. Environ. Prot.* 2017. V. 105. P. 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>
23. *Rožek P., Król M., Mozgawa W.* Geopolymer-zeolite composites: A review // *J. Cleaner Prod.* 2019. V. 230. P. 557–579. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>
24. *Yuna Z.* Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater // *Environ. Eng. Sci.* 2016. V. 33. P. 443–454. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0166>
25. *Jiang N., Shang R., Heijman S.G., Rietveld L.C.* High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review // *Water Res.* 2018. V. 144. P. 145–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
26. *Sangeetha C., Baskar P.* Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review // *Agric. Rev.* 2016. V. 37. P. 101–108. <https://doi.org/10.18805/ar.v0iof.9627>
27. *Wen J., Dong H., Zeng G.* Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 197. Pt. 1. P. 1435–1446. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.270>
28. *Kianfar E., Hajimirzaee S., Mehr A.S.* Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review // *Microchem. J.* 2020. V. 156. P. 104822. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104822>
29. *Chen C., Gopinath S.C., Anbu P.* Longitudinal zeolite-iron oxide nanocomposite deposited capacitance biosensor for interleukin-3 in sepsis detection // *Nanoscale Res. Lett.* 2021, V. 16. P. 68. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03527-w>
30. *Papaioannou D., Katsoulos P.D., Panousis N., Karatzias H.* The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review // *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. V. 84. P. 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.030>
31. *Irannajad M., Haghighi H.K.* Removal of heavy metals from polluted solutions by zeolitic adsorbents: A review // *Environ. Process.* 2021. V. 8. P. 7–35. <https://doi.org/10.1007/s40710-020-00476-x>
32. *Alver E., Metin A.Ü.* Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 200–202. P. 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.038>
33. *Calabrese L., Brancato V., Bonaccorsi L., Frazzica A., Capri A., Freni A., Proverbio E.* Development and characterization of silane-zeolite adsorbent coatings for adsorption heat pump applications // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 116. P. 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.01.112>
34. *Karimi R., Bayati B., Aghdam N.C., Ejtemaee M., Babalu A.A.* Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent // *Powder Technol.* 2012. V. 229. P. 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.037>
35. *Zendehdel M., Ramezani M., Shoshtari-Yeganeh B., Cruciani G., Salmani A.* Simultaneous removal of Pb(II), Cd(II) and bacteria from aqueous solution using amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NaP zeolite nanocomposite // *Environ. Technol.* 2019. V. 40. P. 3689–3704. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1485750>
36. *Mesdaghinia A., Azari A., Nodehi R.N., Yaghmaeian K., Bharti A.K., Agarwal S., Gupta V.K., Sharafi K.* Removal of phthalate esters (PAEs) by zeolite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Investigation on the magnetic adsorption separation, catalytic degradation and toxicity bioassay // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 233. P. 378–390. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.094>
37. *Nassar N.N.* Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 4116–4122. <https://doi.org/10.1021/ef100458g>
38. IP 143/84, Asphaltene precipitation with normal heptane, standard methods for analysis and testing of petroleum and related products, Vol. 1, Institute of Petroleum, London, 1988. ISBN 10: 0471918520/ISBN 13: 9780471918523.
39. *Franco C., Patiño E., Benjumea P., Ruiz M.A., Cortés F.B.* Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina // *Fuel.* 2013. V. 105. P. 408–414. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.022>
40. *Marczewski A.W., Szymula M.* Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface // *Colloids Surf. A.*

2002. V. 208. P. 259–266. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00152-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00152-8)
41. *Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W.Y., Yarranton H.W.* Adsorption of asphaltenes on metals // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 5585–5592. <https://doi.org/10.1021/ie048948f>
  42. *Panahi S., Sardarian A.R., Esmailzadeh F., Mowla D.* Synthesize and characterization of chitosan and silica supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the adsorption and removal of asphaltene molecules from crude oil // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 095022/1-095022/11. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad7ae>
  43. *Sardarian A.R., Kazemnejadi M., Esmailpour M.* Bis-salophen palladium complex immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a highly active and durable phosphine-free catalyst for Heck and copper-free Sonogashira coupling reactions // *Dalton. Trans.* 2019. V. 48. P. 3132–3145. <https://doi.org/10.1039/C9DT00060G>
  44. *Cao J., Wang P., Shen J., Sun Q.* Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ zeolite NaA as an adsorbent for Cu<sup>2+</sup> // *Materials.* 2020. V. 13. P. 5047. <https://doi.org/10.3390/ma13215047>
  45. *Rezayan A., Taghizadeh M.* Synthesis of magnetic mesoporous nanocrystalline KOH/ZSM-5-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for biodiesel production: Process optimization and kinetics study // *Process Saf. Environ. Prot.* 2018. V. 117. P. 711–721. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.020>
  46. *Kazemnejadi M., Rezazadeh Z., Nasser M.A., Allahresani A., Esmailpour M.* Imidazolium chloride-Co(III) complex immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> as a highly active bifunctional nanocatalyst for the copper-, phosphine-, and base-free Heck and Sonogashira reactions // *Green Chem.* 2019. V. 21. P. 1718–1734. <https://doi.org/10.1039/C8GC03919D>
  47. *Nasser M.A., Alavi S.A., Kazemnejadi M., Allahresani A.* The CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cu nanoparticles: An efficient magnetically recyclable multifunctional Lewis/Brønsted acid nanocatalyst for the ligand- and Pd-free Sonogashira cross-coupling reaction in water // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 20749–20759. <https://doi.org/10.1039/C9RA03406D>
  48. *Gao M., Li W., Dong J., Zhang Z., Yang B.* Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell composite nanoparticles // *World J. Condens. Matter Phys.* 2011. V. 1. P. 49–54. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2011.12008>
  49. *Akhter H., Murshed J., Rashed M.A., Oshima Y., Nagao Y., Rahman M.M., Asiri A.M., Hasnat M.A., Uddin M.N., Siddiquey I.A.* Fabrication of hydrazine sensor based on silica-coated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles prepared by a rapid microwave irradiation method // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 698. P. 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.266>
  50. *Diao Z., Shi T., Wang S., Huang X., Zhang T., Tang Y., Zhang X., Qiu R.* Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage // *Water Res.* 2013. V. 47. P. 4391–4402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.006>
  51. *DiLeo G.J., Neff M.E., Savage P.E.* Gasification of guaiacol and phenol in supercritical water // *Energy Fuels.* 2007. V. 21. P. 2340–2345. <https://doi.org/10.1021/ef070056f>
  52. *Hosseinpour N., Khodadadi A.A., Bahramian A., Mortazavi Y.* Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 14135–14146. <https://doi.org/10.1021/la402979h>
  53. *Mateus L., Taborda E.A., Moreno-Castilla C., López-Ramón M.V., Franco C.A., Cortés F.B.* Extra-heavy crude oil viscosity reduction using and reusing magnetic copper ferrite nanospheres // *Processes.* 2021. V. 9. P. 175. <https://doi.org/10.3390/pr9010175>
  54. *Cortés F.B., Montoya T., Acevedo S., Nassar N.N., Franco C.A.* Adsorption-desorption of *n*-C7 asphaltenes over micro- and nanoparticles of silica and its impact on wettability alteration // *CT&F – Ciencia, Tecnología & Futuro.* 2016. V. 6. P. 89–106. <https://doi.org/10.29047/01225383.06>
  55. *Madhi M., Bemani A., Daryasafar A., Khosravi Nikou M.R.* Experimental and modeling studies of the effects of different nanoparticles on asphaltene adsorption // *Pet. Sci. Technol.* 2017. V. 35. P. 242–248. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1255641>
  56. *Kashefi S., Lotfollahi M.N., Shahrabadi A.* Investigation of asphaltene adsorption onto zeolite beta nanoparticles to reduce asphaltene deposition in a silica sand pack // *Oil Gas Sci. Technol.* 2018. V. 73. P. 2/1–2/12. <https://doi.org/10.2516/ogst/2017038>
  57. *Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.* Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. P. 1017–1023. <https://doi.org/10.1021/ef101230g>
  58. *Zarei F., Marjani A., Soltani R.* Novel and green nanocomposite-based adsorbents from functionalised mesoporous KCC-1 and chitosan-oleic acid for adsorption of Pb(II) // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 119. P. 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.07.043>
  59. *Soltani R., Pishnamazi M., Pelalak R., Rezakazemi M., Marjani A., Dinari M., Sarkar S.M., Shirazian S.* Preparation of COOH-KCC-1/polyamide 6 composite by in situ ring-opening polymerization: synthesis, characterization, and Cd(II) adsorption study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 104683. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104683>

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ В ПИРОЛИЗЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2022 г. Yitang Zhong<sup>1</sup>, Xiaodong Tang<sup>1,2,\*</sup>, Jingjing Li<sup>1</sup>, Ting Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500 China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500China

\*E-mail: txda429@163.com

Поступила в редакцию 10 сентября 2021 г.

После доработки 22 октября 2021 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

В статье впервые исследовано влияние на каталитический пиролиз тяжелой нефти наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , наполненных углеродом, полученным из биомассы листьев гинкго ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ ). Такие композиты получены с помощью экологически чистого и недорогого метода шарового помола сырья. Свойства наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  охарактеризованы с помощью аналитических методов XRD (рентгеноструктурный анализ), SEM (сканирующая растровая электронная микроскопия), EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия), TEM (просвечивающая электронная микроскопия), XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Результаты экспериментов показали, что с вводом в реакцию 0.05 мас. % катализатора при оптимальных условиях пиролиза (350°C, 30 мин) вязкость тяжелой нефти уменьшалась на 79.06%, а степень снижения вязкости увеличивалась на 18.93% по сравнению с пиролизом без катализатора. Предположено, что этот катализатор обладает высокими активностью и стабильностью, необходимыми для усовершенствования каталитического процесса и снижения вязкости тяжелой нефти.

**Ключевые слова:** углеродная биомасса, оксид железа, тяжелая нефть, каталитический пиролиз, снижение вязкости

**DOI:** 10.31857/S0028242122040049, **EDN:** IGINFN

Нефть, являясь традиционным ископаемым и невозобновляемым ресурсом, широко применяется в аэрокосмической и оборонной отраслях промышленности, сельском хозяйстве и других областях повседневной жизни, и ее использование в значительной степени способствует быстрому развитию мировой экономики. С повышением уровня жизни людей потребность в энергии продолжает расти. Быстрое потребление нефтяных ресурсов, в основном обеспечиваемых традиционной нефтью, усиливает как истощение ее запасов, так и разрыв между спросом и предложением [1, 2]. Тяжелая нефть представляет собой разновидность нефти с высокой вязкостью и высокой плотностью и ее физические свойства существенно отличаются от свойств обычной нефти. Добыча тяжелой нефти

из подземных резервуаров сопряжена с определенными трудностями, в основном связанными с высоким содержанием таких тяжелых компонентов, как смолы и асфальтены, и относительно низким содержанием в ней легких компонентов [3, 4]. Поэтому, снижение вязкости, повышение текучести и улучшение качества являются ключом к эффективному использованию ресурсов тяжелой нефти.

Существуют различные методы снижения вязкости тяжелой нефти, включая такие, как нагрев, смешивание с легкой нефтью, смешивание с поверхностно-активными веществами, каталитический метод и др. [5–7]. Метод нагрева не пригоден при транспортировке тяжелой нефти по трубопроводам на большие расстояния, метод смешивания с

Таблица 1. Свойства сырья

Тяжелая нефть		Лист гинкго	
		Химический состав, мас. %	
Вязкость при 50°C, мПа·с	16000	C	45.10
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.959	H	5.50
Плотность в градусах API	13.9	O	34.00
Содержание SARA, мас. %	–	N	1.20
Насыщенные углеводороды	37.22	S	0.70
Ароматические углеводороды	23.81	Зола	13.50
Смола	37.58		
Асфальтены	1.38		

легкой нефтью требует большого количества легкой нефти и снижает ее качество. Метод смешивания с поверхностно-активными веществами является дорогостоящим. Каталитический же метод может необратимо изменить свойства и улучшить качество тяжелой нефти после каталитической пиролизической реакции. Очевидно, что катализатор играет ключевую роль в снижении вязкости тяжелой нефти.

В настоящее время изучено множество катализаторов для улучшения свойств тяжелой нефти, которые можно разделить на четыре категории: водорастворимые, нефтерастворимые, дисперсные и минеральные. Большое количество исследований показало, что все они воздействуют на снижение вязкости и улучшение качества тяжелой нефти вследствие присутствия в молекулах смол и асфальтенов связей C–S, C–N и C–O, разрыв которых разбивает большие молекулы на более мелкие [8]. X.-D. Tang и др. [9] синтезировали катализатор на основе биомассы опилок и хлорида никеля в качестве активатора, для каталитического улучшения свойств тяжелой нефти (содержание катализатора 0.2 мас. %, температура 320°C, время 30 мин), что позволило снизить вязкость тяжелой нефти на 95.63%. K. Guo и др. [10] изучили влияние насыщенного углеродом катализатора Ni/Ketjen Black на улучшение качества тяжелой нефти *in situ* и показали, что использование 0.3 мас. % катализатора при температуре 300°C в течение 2 ч в H<sub>2</sub> после каталитической пиролизической реакции снижает вязкость тяжелой нефти на 75.6 %.

В последние несколько десятилетий, биомасса, являясь возобновляемым и устойчивым материа-

лом, богатым углеродом, полученным из растений, животных или микроорганизмов, привлекла большое внимание исследователей в области углеродного материаловедения и катализа [11]. По сравнению с углеродными материалами, полученными из ископаемых ресурсов, биоуголь имеет преимущества, которые выражаются в низкой стоимости, широкой доступности, высоком естественном изобилии, возобновляемости и экологичности [12, 13]. Что еще важнее, после пиролиза в инертной атмосфере биомасса может сохранять свою естественную трехмерную слоистую структуру и множество химических/элементных компонентов, образуя наноразмерные поровые структуры с большим количеством поверхностных функциональных групп. Поэтому материалы из биоугля широко используются при накоплении и хранении энергии, преобразовании энергии и катализе [14–16].

В этой статье экологически чистым и недорогим методом измельчения в шаровой мельнице был изготовлен на углеродной основе катализатор Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GLC и описаны его свойства. Также этот катализатор был использован для каталитического улучшения качества тяжелой нефти в лаборатории.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Листья гинкго билоба (*Ginkgo biloba* L.), используемые для приготовления катализатора, были собраны на территории кампуса университета (Southwest Petroleum University, Chengdu). Тяжелая нефть получена из нефтяного месторождения Туха (Tuha), Китай. Свойства листа гинкго и тяжелой нефти представлены в табл. 1. Кроме того, все реагенты – ацетилацетонат железа



Рис. 1. Схема синтеза катализатора  $Fe_3O_4/GLC$ .

( $\geq 99.0\%$ ), хлорид цинка (чда,  $\geq 98.0\%$ ), соляная кислота (чда,  $\sim 37.0\%$ ), *n*-гептан (чда,  $\geq 99.0\%$ ), толуол (чда,  $\geq 99.5\%$ ), безводный этанол (чда,  $\geq 99.7\%$ ), оксид алюминия (чда,  $\geq 99.7\%$ ) и т. д. – были получены от компании Chengdu Kelong Chemical Reagent Co. Ltd. и не подвергались дополнительной обработке.

**Приготовление катализатора.** В качестве активирующего реагента была использована основа из активированного угля с высокой удельной поверхностью, полученного из биомассы, и хлорида цинка. Листья гинкго (GL) промывали деионизированной водой, сушили, а затем измельчали. Порошок GL получали путем просеивания на стандартном лабораторном сите с ячейкой 120. 15 г хлорида цинка растворяли в 120 мл деионизированной воды, к раствору добавляли 10 г порошка GL,  $ZnCl_2$  использовался в качестве активатора для получения активированного угля с высокой удельной поверхностью. Смесь тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем сушили в печи при  $120^\circ C$  в течение 12 ч. Пропитанный материал прокаливали при  $700^\circ C$  в течение 1 ч в трубчатой печи. После этого угольный порошок промывали раствором соляной кислоты с концентрацией 10 мас. % с использованием магнитной мешалки при температуре  $60^\circ C$  в течение 2 ч. Наконец, порошок промывали деионизированной водой до нейтрального pH, затем сушили в печи при температуре  $120^\circ C$ . Полученный углеродный порошок (обозначенный как GLC) хранили и использовали для последующего синтеза.

Смесь GLC и ацетилацетоната железа весом 1.00 г и 1.00 г, соответственно, добавляли в сосуд из диоксида циркония объемом 50 мл с сотней мелющих шаров из диоксида циркония диаметром 3 мм и десятью такими же мелющими шарами диаметром 5 мм, которые измельчали смесь в течение 10 ч с частотой вращения 400 об/мин. Затем размолотую смесь прокаливали при температуре  $400^\circ C$  в течение 2 ч в атмосфере  $N_2$ . Таким образом, был получен катализатор  $Fe_3O_4/GLC$ . Кроме того, для сравнения был приготовлен катализатор  $Fe_3O_4$  с использованием аналогичной процедуры, но только с ацетилацетонатом железа. Весь процесс приготовления показан на рис. 1.

**Эксперименты по каталитическому усовершенствованию качества нефти.** Эксперименты по улучшению качества тяжелой нефти проводили следующим образом. Сначала в автоклав объемом 500 мл добавляли 90 г тяжелой нефти и порцию катализатора  $Fe_3O_4/GLC$  (0.05 мас. %). Автоклав продували  $N_2$  и герметично закрывали. Затем смесь нагревали до  $350^\circ C$  в течение 30 мин. После завершения реакции автоклав охлаждали на воздухе примерно до  $80^\circ C$ . Наконец, выпускали газ из автоклава и получали улучшенную пробу тяжелой нефти, вязкость которой измеряли при  $50^\circ C$  с использованием вискозиметра с цифровым дисплеем NDJ-8SN. Степень снижения вязкости (VRR) тяжелой нефти рассчитывали по следующей формуле:

$$VRR = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} \times 100,$$

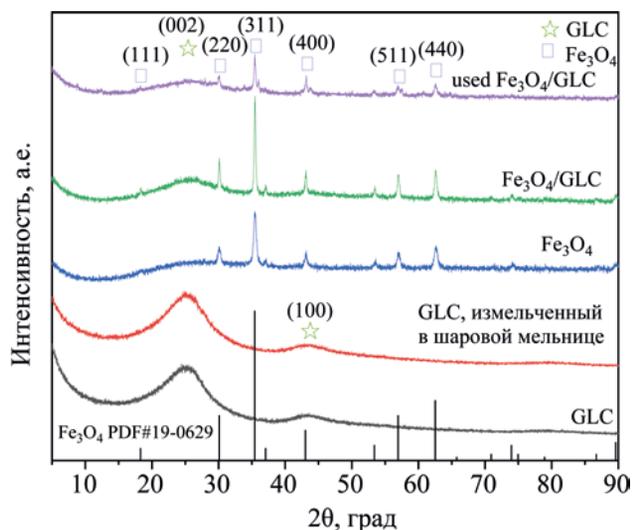


Рис. 2. Рентгенограммы проб  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  и GLC.

где  $\mu_0$  и  $\mu$  – вязкость проб тяжелой нефти до и после реакции, соответственно.

**Определение характеристик нефти.** Рентгенограммы катализаторов были записаны на дифрактометре X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды), оборудованном излучением  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны 0.15406 нм, работающем при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Изображения результатов анализа катализатора методами SEM и TEM были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, ZEISS EVO MA15) и просвечивающего электронного микроскопа (TEM, Нидерланды), соответственно. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) был проведен с помощью спектроскопа EDS с пространственным разрешением, присоединенного к сканирующему электронному микроскопу (SEM). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) катализатора была проведена на приборе Thermo Fisher Scientific EGCALAB 250Xi с монохроматическим источником  $\text{AlK}_\alpha$ .

Групповые составы, включающие насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (SARA) в тяжелой нефти, были разделены с помощью хроматографической колонки с использованием активированного оксида алюминия. Пробы для проведения анализа методом FTIR (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье) были приготовлены с использованием

пиллет KBr, а полученные спектры были нормализованы с помощью программного обеспечения OPUS 6.5. Химический состав пробы нефти был измерен с помощью элементного анализатора (модель Vario EL-III, Elementar, Германия). Истинную температуру кипения (ТВР) при перегонке образцов нефти измеряли с помощью газового хроматографа (модель GC-9890B, Ren Hua, Китай), оборудованного высокотемпературной капиллярной колонкой CP-SimDist (Varian, США) в соответствии с ASTM D5307.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Анализ характеристических спектров катализатора.** Рентгенограмма синтезированного катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  представлена на рис. 2. Отмечается появление трех сильных дифракционных пиков при  $2\theta = 30.10^\circ$ ,  $35.42^\circ$  и  $62.51^\circ$ , соответствующих решеткам (220), (311) и (440) нанесенных образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что согласуется со стандартной картиной кубической фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (карта JCPDS PDF № 19-0629). Дифракционные пики на рентгенограмме GLC примерно при  $2\theta 25.02^\circ$  и  $43.20^\circ$  могут соответствовать решеткам аморфного углерода (002) и (001). Характерные пики GLC после измельчения в шаровой мельнице были в основном такими же, как и до измельчения в ней, что указывает на то, что структура аморфного углерода не изменилась. Согласно формуле Шеррера размер наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составлял около 35 нм. Было высказано предположение, что композиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  были успешно синтезированы простым методом измельчения в шаровой мельнице.

Спектры XPS катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  представлены на рис. 3. Из рис. 3а видно, что на спектрах XPS присутствуют четыре элемента: C 1s, O 1s, N 1s и Fe 2p. Как показано на рис. 3б, в спектрах C 1s данного катализатора четыре пика при значениях энергии связи 284.8, 285.9, 286.9 и 289.0 эВ отнесены к пикам связей C–C, C–O, C–N и C=O, соответственно [17]. Кроме того, значения энергии связи с центром приблизительно в точках 710.6 и 711.7 эВ отнесены к окисленным частицам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , соответственно (рис. 3г). На рис. 3в появляются сигналы при значимой энергии связи 530.4 эВ, которые могут быть отнесены к связи Fe–O соответствующего оксида [18]. Содержание Fe в катализаторе  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ , полученное в резуль-

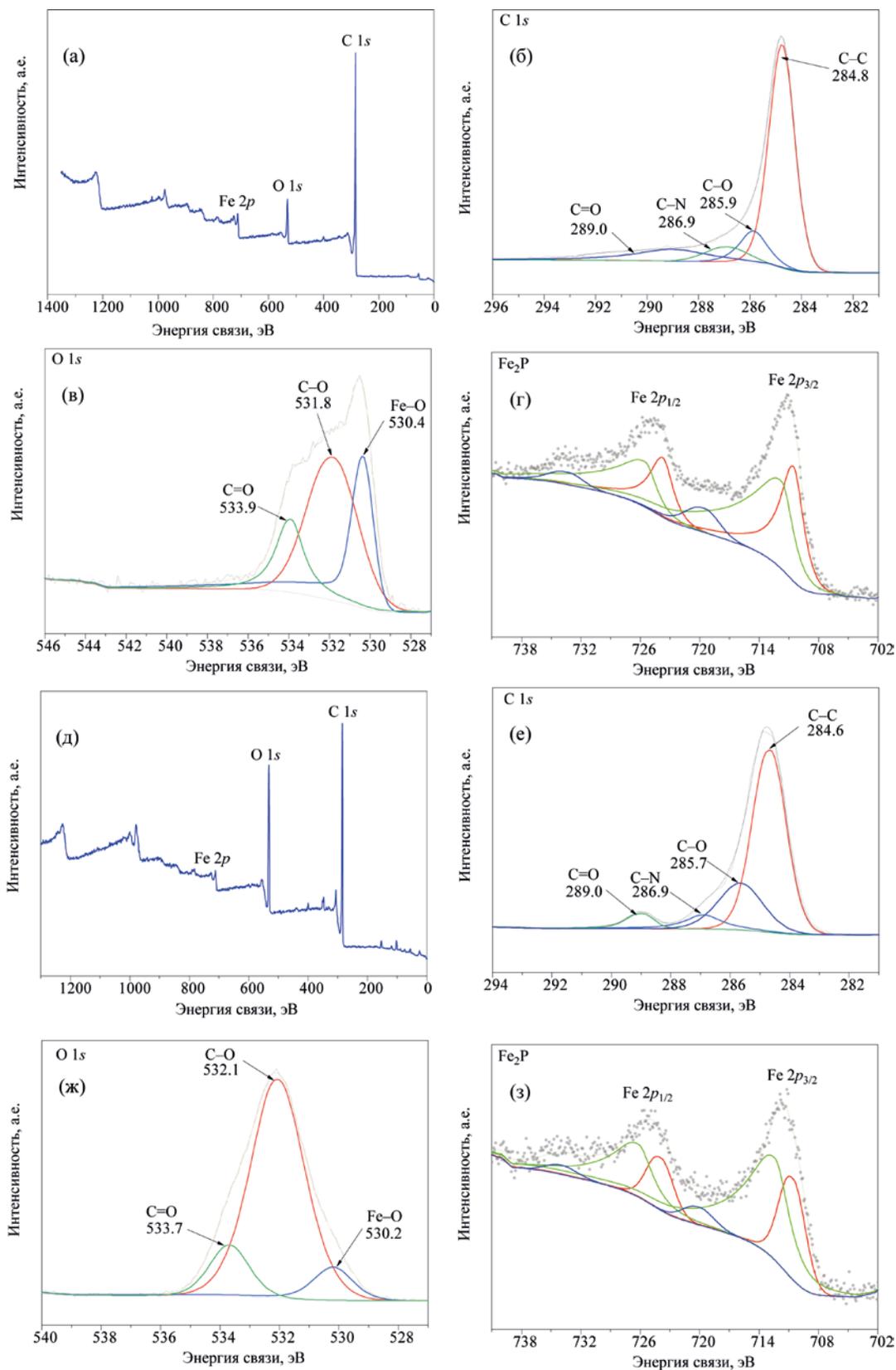


Рис. 3. Спектры XPS для свежего катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  (а-г) и для использованного катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  (д-з).

тате анализа XPS, составило 17.13 мас. % – ниже, чем рассчитанное значение 22.60 мас. %, что связано с тем, что метод XPS определяет состав поверхности. Следовательно, спектры XPS дополнительно подтвердили присутствие  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности катализатора, что хорошо согласуется с результатами XRD.

Кроме того, было проведено исследование сканирующим электронным микроскопом (SEM) для наблюдения за морфологией катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ . Как показано на рис. 4а–е, катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  имеет аморфную морфологию. Частицы GLC становятся более мелкими и более однородными после измельчения в шаровой мельнице по сравнению с частицами GLC до измельчения. Для дальнейшего подтверждения уникальности катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  было использовано картирование EDS. Из рис. 4ж, з видно, что элементы С, N, O и Fe распределены равномерно, что указывает на то, что наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  равномерно диспергированы на частицах GLC и в катализаторе достигнуто самолегирование азотом.

На рис. 4и, к показаны изображения катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ , полученные методом ТЕМ и методом ТЕМ с высоким разрешением (HR). Они показывают, что наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диаметром около 42 нм имеют объемную морфологию и равномерно диспергируются на аморфных частицах GLC. На рис. 4л приведено изображение катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ , полученное методом HRTEM (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения). Наблюдаемые на нем полосы решетки с межплоскостным расстоянием 0.4888 нм соответствуют плоскости решетки (111) кубического  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что согласуется с результатами, полученным методом XRD.

**Анализ результатов эксперимента по каталитической модернизации.** *Влияние типа катализатора.* Воздействие водорастворимого катализатора (хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ )), нефтерастворимого катализатора (нафтената железа ( $\text{Fe-PAS}$ )) и диспергированного катализатора ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ ) на каталитический пиролиз тяжелой нефти сравнивали по результатам реакции при  $350^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Как показано на рис. 5, VRR (степень снижения вязкости) тяжелой нефти после реакции с катализаторами разного типа различается. Воздействие диспергированного катализатора

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  на улучшение качества и вязкость тяжелой нефти было почти таким же, как у нефтерастворимого катализатора  $\text{Fe-PAS}$ , но они были более эффективными, чем водорастворимый катализатор  $\text{FeCl}_3$ . VRR тяжелой нефти составляла 64.19, 75.06 и 79.06 % при каталитической реакции с использованием трех катализаторов:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe-PAS}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ , соответственно. Можно видеть, что три разных типа катализаторов, синтезированные с одним и тем же переходным металлом, по-разному влияют на снижение вязкости тяжелой нефти. В данной работе был исследован катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  в каталитическом пиролизе тяжелой нефти.

*Влияние условий реакции.* Влияние температуры реакции, времени реакции и содержания катализатора на каталитический пиролиз тяжелой нефти показано на рис. 6–8, соответственно. Как показано на рис. 6, по сравнению с пиролитической реакцией тяжелой нефти, степень снижения вязкости проб нефти после каталитического пиролиза с разной температурой реакции была значительной, наибольшая VRR наблюдалась при  $350^\circ\text{C}$ . Более того, как видно из рис. 7, с увеличением времени реакции вязкость проб нефти после реакции снижалась сначала быстро, а затем незначительно, при этом оптимальное время реакции для каталитической реакции тяжелой нефти составляло 30 мин. Наконец, влияние содержания катализатора на снижение вязкости тяжелой нефти после реакции показано на рис. 8, VRR тяжелой нефти сначала постепенно увеличивается, а затем немного снижается с увеличением содержания катализатора, при этом наиболее значительный эффект был получен с содержанием катализатора 0.05 мас. %. Таким образом, в оптимальных условиях с температурой реакции  $350^\circ\text{C}$ , временем реакции 30 мин и содержанием катализатора 0.05 мас. % степень снижения вязкости тяжелой нефти составляла до 79.06%. Как видно из табл. 2, VRR тяжелой нефти значительно улучшилась после пиролитической реакции с катализатором  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  по сравнению с GLC и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , соответственно. В заключение следует отметить, что катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  оказался эффективным средством для улучшения качества и снижения вязкости тяжелой нефти.

*Анализ SARA.* Анализ SARA тяжелой нефти до и после реакции показан на рис. 9. После пиролиза



Таблица 2. VRR после реакции при температуре 350°C в течение 30 мин

Проба нефти	Вязкость, мПа·с	VRR, %	Приращение VRR, %
Только пиролиз	6380	60.13	–
Пиролиз с GLC (0.035 г)	5890	63.19	3.06
Пиролиз с GLC (0.035 г)	4720	70.50	10.37
Пиролиз с Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GLC (0.045 г)	3350	79.06	18.93

пики поглощения 2930, 2853 и 1460 см<sup>-1</sup> приходятся на метильную (–CH<sub>3</sub>) и метиленовую (–CH<sub>2</sub>–) группы. Слабый пик при 1680 см<sup>-1</sup> был пиком поглощения карбоксильной группы (C=O). Пики поглощения при 570–705 см<sup>-1</sup> относятся к связи C–S [19]. На рис. 10 видно, что интенсивность пика метильной и метиленовой групп после реакции с оптимальными условиями увеличивалась, указывая на то, что во время реакции боковые алкильные цепи расщеплялись на небольшие алканы. Интенсивность пика карбоксильной группы после реакции значительно ослабла, что может быть связано с декарбоксилированием. Кроме того, из-за разрыва

связей C–S с низкой энергией интенсивность пика связи C–S также явно ослабляется. Таким образом, разрыв длинных боковых алкильных цепей и гетероатомных связей (O, S) привел к увеличению содержания легких соединений и снижению содержания тяжелых, что способствовало улучшению качества и снижению вязкости тяжелой нефти.

*Элементный анализ.* Результаты элементного анализа проб нефти приведены в табл. 3. Видно, что содержание гетероатомов N и S после пиролизической реакции снижается, это указывает на то, что во время пиролиза происходят денитри-

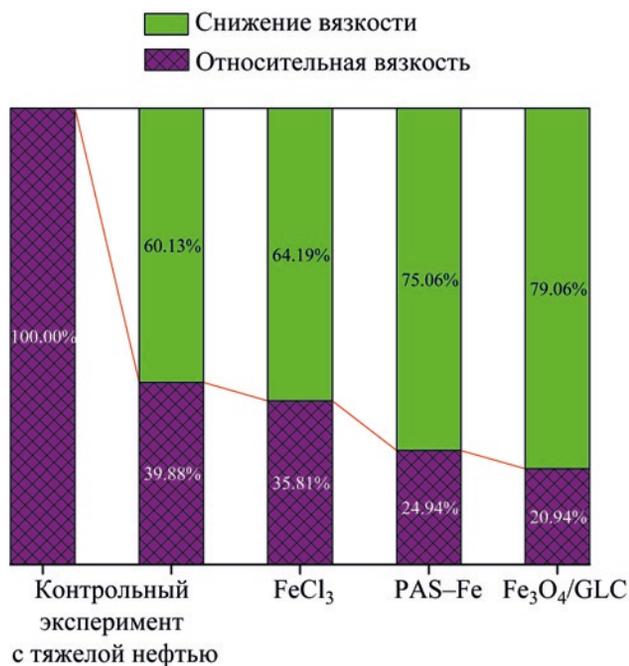


Рис. 5. Воздействие различных типов катализаторов одних и тех же экспериментальных условиях (350°C, 30 мин, 0.05 мас. % катализатора).

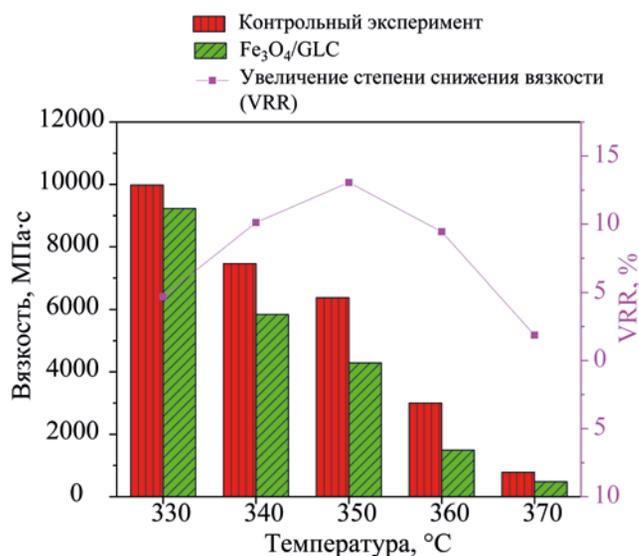


Рис. 6. Зависимость вязкости нефти от температуры реакции (330–370°C). Время реакции 30 мин, 0.1 мас. % катализатора.

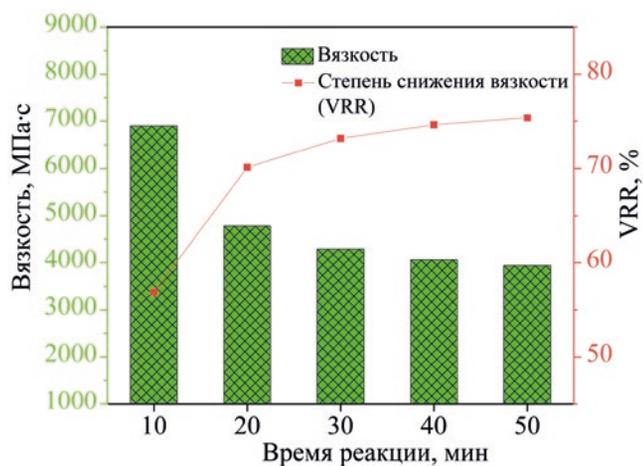


Рис. 7. Зависимость вязкости нефти от времени реакции (10–50 мин). Температура 350°C, 0.1 мас. % катализатора.

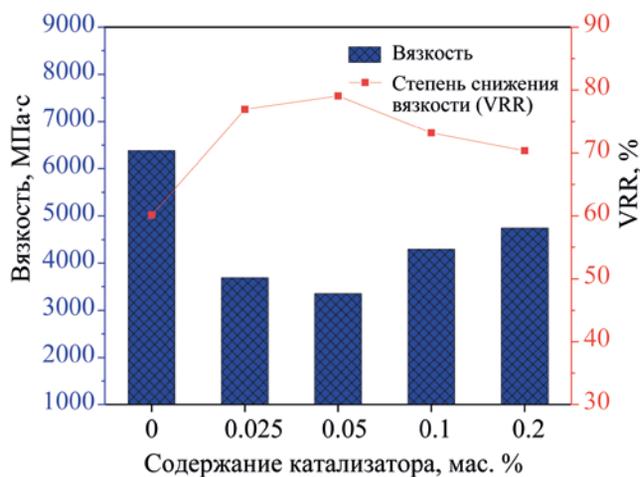


Рис. 8. Зависимость вязкости нефти от количества катализатора (0–0.2 мас. %). Температура 350°C, время реакции 30 мин.

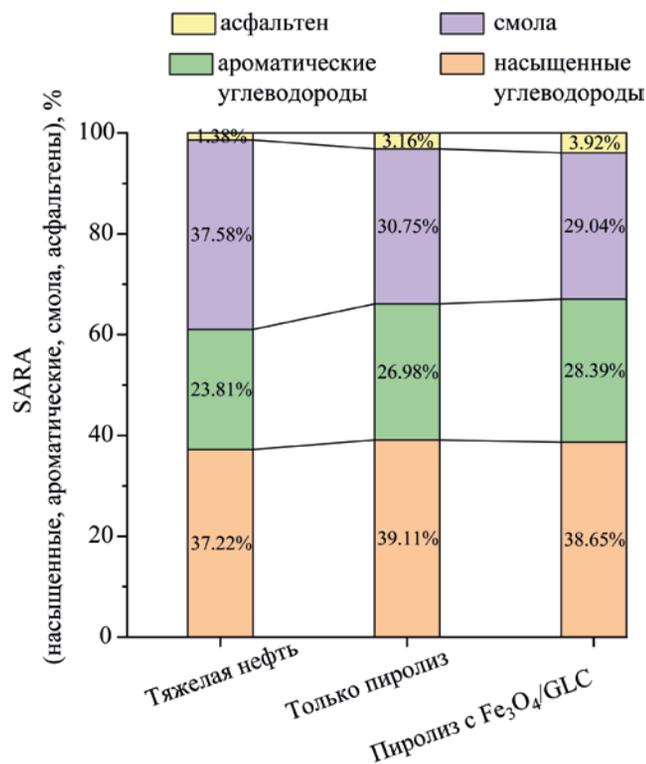


Рис. 9. Содержание SARA в пробах нефти до и после реакции.

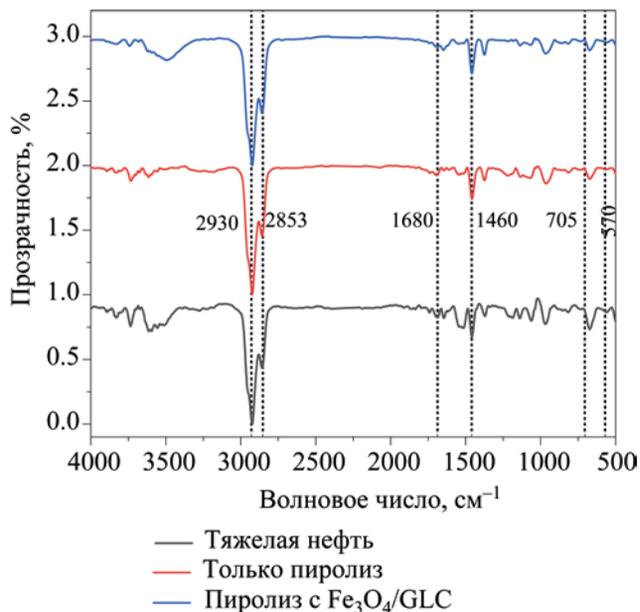


Рис. 10. FTIR-спектры проб нефти до и после реакции.

фикация и десульфуризация. По сравнению с пиролизом без катализатора, элементное содержание гетероатомов N и S после реакции снижалось еще больше, и это означало, что катализатор Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GLC может способствовать разрыву связей C–N, C–O и

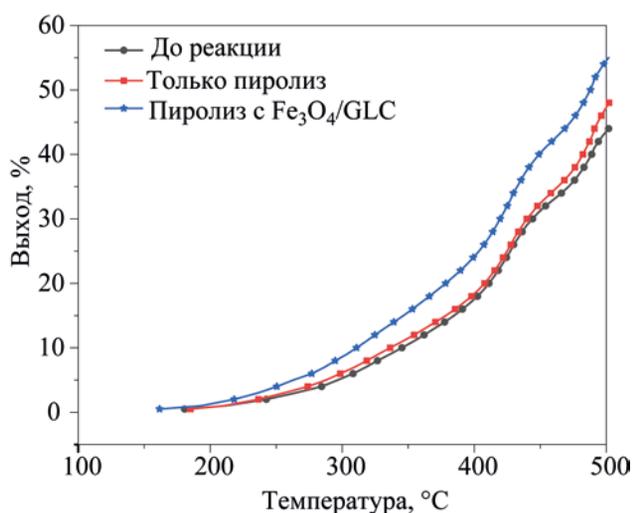
т. д. Более того, отношение атомов H/C может использоваться для характеристики тяжелой нефти. Так, после каталитической реакции атомное отношение H/C увеличилось с 1.48 до 1.70, что означает увеличение содержания алифатических структур

**Таблица 3.** Химический состав тяжелой нефти до и после реакции пиролиза

Пробы	Химический состав, %					Атомное отношение Н/С
	С	Н	О	N	S	
Тяжелая нефть до реакции	84.60	10.45	4.08	0.61	0.26	1.48
Тяжелая нефть без катализатора	84.03	11.39	3.79	0.58	0.21	1.63
Тяжелая нефть с Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GLC	83.75	11.86	3.72	0.49	0.18	1.70

и уменьшение содержания циклических структур в тяжелой нефти. По-видимому, пиролизическая реакция сопровождается реакцией разрыва алкильных цепей и реакцией раскрытия цикла [20]. Одним словом, катализатор Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GLC может быть эффективным средством улучшения качества тяжелой нефти.

*Анализ истинных температур кипения (ТВР).* Изменение диапазона кипения тяжелой нефти до и после пиролизической реакции при температуре 350°C в течение 30 мин с содержанием катализатора 0.05 мас. % было охарактеризовано при помощи построения кривых истинных температур кипения (рис. 11). Фракция тяжелой нефти с температурой кипения ниже 500°C после каталитического пиролиза увеличилась с 43.56 до 54.52%. Использование катализатора Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GLC повышает выход этой фракции при 500°C с 47.30 до 54.52% с общим КПД 7.22% по сравнению с пиролизом без катализатора.

**Рис. 11.** Кривые распределения диапазонов кипения тяжелой нефти до и после пиролиза.

Кроме того, доля тяжелой нефти с температурой кипения ниже 200°C лишь немного изменилась, тогда как доля с интервалом температур кипения 200–480°C повысилась, это позволяет предположить, что процесс каталитического пиролиза тяжелой нефти представляет собой умеренный термический крекинг.

*Анализ использованного катализатора.* Из представленных выше рентгенограмм XRD (рис. 2) и спектров XPS (рис. 3) видно, что положения дифракционных пиков свежего и использованного катализатора Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GLC идентичны, а интенсивность пика последнего ослабла и аналогична интенсивности для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это указывает на то, что химическая структура нанесенных наночастиц Fe<sub>3</sub>O после реакции не изменилась, а их физические свойства изменились. Спектры XPS иллюстрируют, что содержание кислорода после реакции увеличилось. Это связано с тем, что углеродный материал GLC адсорбировал небольшие количества компонента с кислородными функциональными группами, содержащегося в тяжелой нефти. Однако спектры Fe 2p катализатора Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GLC до и после реакции были примерно одинаковыми. В целом активный компонент Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в катализаторе был очень стабильным.

Согласно анализу вышеприведенных экспериментальных результатов, катализатор Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GLC может эффективно влиять на разрыв некоторых длинных алкановых цепей, алкильных боковых цепей и мостиковых связей гетероатомов (O, N, S и т. д.) в тяжелой нефти при каталитическом пиролизе. Известно, что активные компоненты наночастиц переходных металлов играют ключевую роль в каталитических реакциях [21]. Многие исследования показали, что в большинстве органических реакций большое количество активных центров

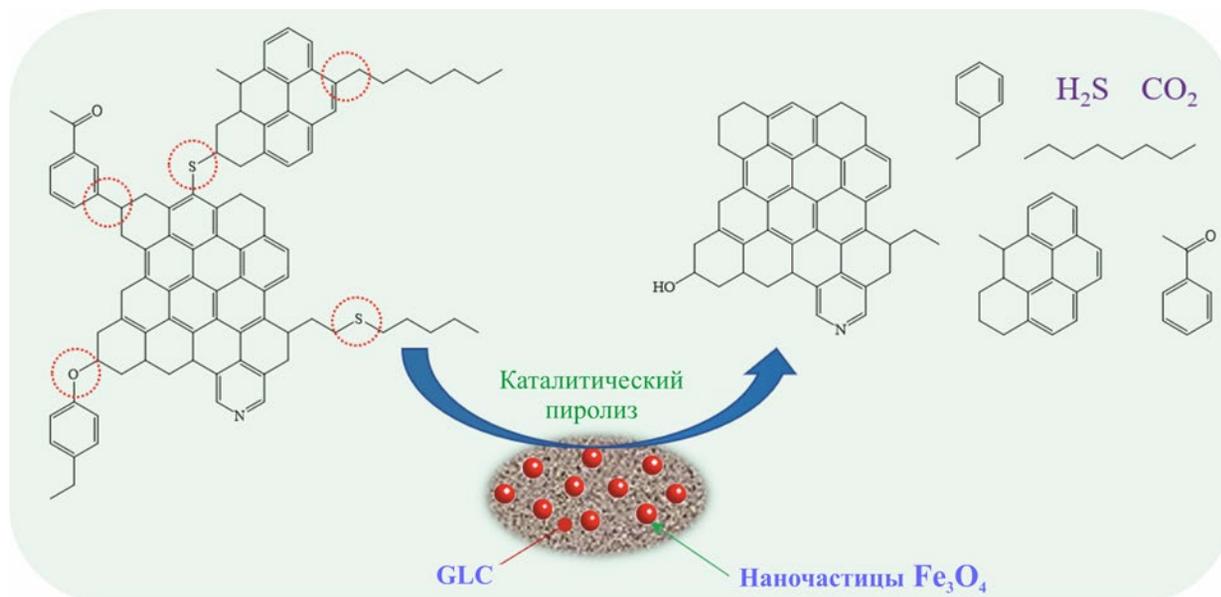


Рис. 12. Схематичное изображение процесса каталитического пиролиза.

на поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  может заметно снизить энергию активации реакции. Именно это и приводит к разрыву некоторых связей C–C, C–S, C–N и C–O при каталитического пиролиза тяжелой нефти [22]. Разрыв даже небольшого количества мостиковых связей в макромолекулах заметно улучшает характеристики тяжелой нефти. Одним словом, катализатор может эффективно способствовать разрыву определенных химических связей, которые превращают некоторые тяжелые соединения в легкие, что приводит к повышению качества и снижению вязкости тяжелой нефти после каталитического пиролиза. Возможный процесс каталитического улучшения качества тяжелой нефти схематично изображен на рис. 12.

Таким образом, катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  был успешно приготовлен из ацетилацетоната железа и биогликоля из листьев гинкго с помощью простого метода измельчения в шаровой мельнице и использован для изучения влияния на каталитический пиролиз тяжелой нефти. После пиролиза в оптимальных условиях (температура  $350^\circ\text{C}$ , время реакции 30 мин, 0,05 мас. % катализатора) вязкость тяжелой нефти снижалась с 16000 до 3350 мПа·с. При этом степень снижения вязкости (VRR) составила 79,06%, что на 18,93% больше по сравнению с пиролизом

без катализатора. Более того, во время каталитического пиролиза тяжелой нефти часть смолы и асфальтенов разлагались на легкие компоненты. Синтезированный катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$  оказался экологически чистым, недорогим, легкодоступным и высокоэффективным при его использовании для улучшения качества и снижения вязкости тяжелой нефти.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Yitang Zhong, Ph.D student, research area: catalytic upgrading and viscosity reduction of heavy oil, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4438-2648>

Xiaodong Tang, Professor, research area: Oil and gas processing and upgrading of heavy oil, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5770-5616>

Jingjing Li, Associate Professor, research area: development of biomass chemicals and separation and refining of petroleum products, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2468-3574>

Ting Zhang, Postgraduate student, research area:

utilization of oil aromatics, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0244-3353>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bello S.S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G.* A Review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 10998–11016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01015>
2. *Li P., Zhang F., Zhu T., Zhang C., Liu G., Li X.* Synthesis and properties of the active polymer for enhanced heavy oil recovery // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 626. P. 127036. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127036>
3. *Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., Mendoza-Martínez A.M., Mendoza-Cruz R., Velázquez-Salazar J.J., José-Yacamán M.* NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst for heavy crude oil upgrading in low hydrogen/feedstock ratio // *Catal. Today*. 2021. V. 360. P. 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.012>
4. *Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A.* Composition and properties of heavy oil resins // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 637–647. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060109>
5. *Yaghi B.M., Al-Bemani A.* Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation // *Energy Sources*. 2002. V. 24. P. 93–102. <https://doi.org/10.1080/00908310252774417>
6. *Homayuni F., Hamidi A.A., Vatani A.* An experimental investigation of viscosity reduction for pipeline transportation of heavy and extra-heavy crude oils // *Pet. Sci. Technol.* 2012. V. 30. P. 1946–1952. <https://doi.org/10.1080/10916461003681646>
7. *Faris H.A., Sami N.A., Abdulrazak A.A., Sangwai J.S.* The Performance of toluene and naphtha as viscosity and drag reducing solvents for the pipeline transportation of heavy crude oil // *Pet. Sci. Technol.* 2015. V. 33. P. 952–960. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1030079>
8. *Wang Y., Chen Y., He J., Li P., Yang C.* Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe<sup>3+</sup> and Mo<sup>6+</sup> // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>
9. *Tang X.-D., Zhou T.-D., Li J.-J., Deng C.-L., Qin G.-F.* Experimental study on a biomass-based catalyst for catalytic upgrading and viscosity reduction of heavy oil // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2019. V. 143. P. 104684. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104684>
10. *Guo K., Zhang Y., Shi Q., Yu Z.* The effect of carbon-supported nickel nanoparticles in the reduction of carboxylic acids for in situ upgrading of heavy crude oil // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 6045–6055. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00809>
11. *Zhang Z., Zhu Z., Shen B., Liu L.* Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review // *Energy*. 2019. V. 171. P. 581–598. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035>
12. *Salema A.A., Ting R.M.W., Shang Y.K.* Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG–MS // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 274. P. 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.014>
13. *Lunguleasa A., Ayrilmis N., Spirchez C., Croitoru C.* Increasing the calorific properties of sawdust waste from pellets by torrefaction // *BioResources*. 2019. V. 14. P. 7821–7839. <https://doi.org/10.15376/biores.14.4.7821-7839>
14. *Sherwood J.* The significance of biomass in a circular economy // *Bioresour. Technol.* 2020. V. 300. P. 122755. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122755>
15. *Mishra R.K., Mohanty K.* Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 251. P. 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>
16. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
17. *Viltres H., Odio O.F., Lartundo-Rojas L., Reguera E.* Degradation study of arsenic oxides under XPS measurements // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 511. P. 145606. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145606>
18. *Halim F.S.A., Chandren S., Nur H.* Carbon-containing-titania coated stainless steel prepared by high voltage powder spray coating and its adhesion phenomena // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 147. P. 105782. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105782>
19. *Li J., Wang X., Tang X., Zhang M., Zheng X., Wang C., Tang Z.* Upgrading of heavy oil by thermal treatment in the presence of alkali-treated Fe/ZSM-5, glycerol, and biomass // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 188. P. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.010>
20. *Fan H.-F., Liu Y.-J., Zhong L.-G.* Studies on the synergistic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils // *Energy Fuels*. 2001. V. 15. P. 1475–1479. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>
21. *Foss L., Petrukhina N., Kayukova G., Amerkhanov M., Romanov G., Ganeeva Y.* Changes in hydrocarbon content of heavy oil during hydrothermal process with nickel, cobalt, and iron carboxylates // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 169. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.061>
22. *Brown A.R., Hart A., Coker V.S., Lloyd J.R., Wood J.* Upgrading of heavy oil by dispersed biogenic magnetite catalysts // *Fuel*. 2016. V. 185. P. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.015>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ $ZnO-Al_2O_3$ ПРИ РЕАКЦИОННОМ АДсорбЦИОННОМ ОБЕССЕРИВАНИИ ОЛЕФИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА СОРБЕНТЕ $Ni/ZnO-Al_2O_3$

© 2022 г. А. А. Ботин<sup>1,2,\*</sup>, А. В. Можяев<sup>1</sup>, Ю.А. Хамзин<sup>1</sup>,  
Р. Э. Болдушевский<sup>1</sup>, П. А. Никульшин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва, 11116 Россия

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: botinaa@vniinpr.ru

Поступила в редакцию 1 февраля 2022 г.

После доработки 18 марта 2022 г.

Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Синтезирован ряд  $Ni/(ZnO)Al_2O_3$  адсорбционно-каталитических систем, отличающихся составом и способом получения носителя  $ZnO-Al_2O_3$ . Состав и физико-химические характеристики синтезированных композитов исследованы с помощью азотной порометрии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Глубину удаления серы, а также селективный фактор ГДС/ГИД, равный отношению константы скорости гидрообессеривания (ГДС) по отношению к реакции гидрирования (ГИД) олефина, оценивали в процессе реакционной адсорбции модельного бензина каталитического крекинга, содержащего тиофен (1000 ppm серы) и гексен-1 (20 мас. %), на проточной установке. Установлено, что глубина обессеривания выше 99% на этапе хемосорбции достигается при температуре 400°C, давлении 0.5 МПа и массовой скорости подачи сырья (МСПС) 5.2 ч<sup>-1</sup> на  $Ni/ZnO@Al_2O_3$  адсорбционно-каталитической системе, синтезированной путем соосаждения и последующей пропитки по влагоемкости. Для  $Ni/(ZnO)Al_2O_3$  адсорбционно-каталитических систем показано, что увеличение среднего размера  $Ni$  частиц приводит к увеличению селективного фактора ГДС/ГИД на этапе хемосорбции.

**Ключевые слова:** реактивная адсорбция, селективное обессеривание, адсорбционно-каталитические системы

**DOI:** 10.31857/S0028242122040050, **EDN:** IGNZYK

Совершенствование технологий глубокого обессеривания является одной из основных задач современной нефтепереработки, что связано с ужесточением экологических требований, развитием новых энергетических технологий, ростом глубины переработки нефти и увеличением доли нетрадиционного сырья. Одним из перспективных процессов обессеривания, который может составить конкуренцию гидроочистке нефтяных фракций, является процесс реактивной адсорбции [1]. Данная технология реализована компанией CopocoPhillips в процессе обессеривания нефтяных фракций S Zorb. Первая промышленная установка начала ра-

боту в 2001 г. в США [2], а по состоянию на 2019 г. в КНР функционирует 32 подобные установки [3].

Механизм процесса реактивной адсорбции сернистых соединений состоит из нескольких стадий. На первом этапе происходит гидрообессеривание молекул сернистых соединений на поверхности переходного металла с образованием олефина и сульфида металла [4]. В качестве кандидатов в металлы в литературе рассмотрен широкий ряд элементов, однако никель [5] оказался наиболее подходящим обессеривающим контактом. На втором этапе происходит «авторегенерация» сульфида никеля оксидом другого металла, в качестве которого

наибольшее распространение получил оксид цинка [6, 7], что позволяет «отсрочить» сульфидирование никеля и увеличить емкость и продолжительность межрегенерационного пробега адсорбционно-каталитических систем. При этом никель-цинковые адсорбционно-каталитические системы могут применяться как в массивном [8], так и в нанесенном виде [9]. Наибольшее распространение в качестве носителей получили оксиды алюминия, оксид кремния и алюмосиликаты [10–12].

Одним из путей применения процесса реактивной адсорбции является удаление сернистых соединений из бензина каталитического крекинга [13, 14], которое требует высокого селективного фактора ГДС/ГИД, равного отношению константы скорости гидрообессеривания (ГДС) по отношению к реакции гидрирования (ГИД) олефинов, для сохранения октанового числа продукта. Исследования показали, что в условиях обессеривания на Ni-Zn-биметаллических системах происходит гидрирование олефинов [15, 16], поэтому для использования подобных систем в очистке бензина каталитического крекинга необходимо подробное изучение путей регулирования их селективности, в том числе путем изменения характеристик носителя. Ранее проводились отдельные исследования активности биметаллической системы по отношению к сернистым соединениям в зависимости от состава и текстуры носителя [9, 11], которые показали, что слабое взаимодействие между активной фазой и носителем, высокая дисперсность частиц активной фазы и высокая льюисовская кислотность положительно влияют на эффективность адсорбентов в реакциях обессеривания. Однако для полноценного регулирования эффективности адсорбционно-каталитических систем необходимо провести систематизированное исследование влияния различных параметров носителя на активность в удалении сернистых соединений и селективный фактор ГДС/ГИД.

В настоящей работе изучено влияние оксида цинка в составе носителя ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, внесенного пропиткой оксида алюминия солью цинка или соосаждением ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на глубину удаления серы, а также селективный фактор ГДС/ГИД в процессе реакционной адсорбции модельного бензина каталитического крекинга на проточной установке. В качестве такого «унифи-

цированного» сырья, как правило, применяются [17, 18, 19] смеси, содержащие в своем составе тиофен и его производные (100–2000 ppm серы), непредельные соединения (20–40%), а также насыщенные и ароматические углеводороды. Поэтому в данном исследовании испытания были проведены на модельном сырье, содержащем тиофен (1000 ppm серы) и гексен-1 (20 мас. %).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей при приготовлении сорбентов использовали  $\gamma$ -оксид алюминия (Bayer), оксид алюминия с предварительно нанесенным на него 25 мас. % оксидом цинка (обозначен как «ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>») и соосажденный композит оксида алюминия и оксида цинка (далее «ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>») с 50 мас. % ZnO.

Носитель ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был получен путем пропитки по влагоемкости  $\gamma$ -оксида алюминия раствором нитрата цинка с последующей сушкой при 120°C и прокалкой при 550°C. Поскольку методом пропитки можно внести ограниченное количество оксида цинка, для получения высококонцентрированного ZnO-содержащего носителя использовали способ соосаждения. Для этого смешивали эквимольные растворы нитратов алюминия и цинка с раствором карбоната натрия. Синтез проводили при pH 6.5 и температуре 28°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 4-х ч. Полученный осадок фильтровали, после чего проводили промывку десятикратным избытком деионизированной воды 4 раза для удаления натрия. Полученный осадок измельчали и экструдировали.

Адсорбционно-каталитические системы Ni/(ZnO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали путем пропитки по влагоемкости описанных выше носителей, а также исходного оксида алюминия (в качестве образца сравнения), раствором нитрата никеля с последующей сушкой при 120°C и прокалкой при 500°C. Поверхностная концентрация атомов никеля во всех композитах была выбрана равной 6 ат/нм<sup>2</sup>, что позволило оценить влияние носителя на дисперсность частиц активной фазы.

Исследования активности и селективного фактора ГДС/ГИД были проведены на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора с использованием модельного сырья

следующего состава (мас. %): *n*-гептан – 43.7%; толуол – 35.0%; гексен-1 – 20.0%; тиофен – 0.26% (1000 ppm серы); *n*-октан – 1.0% (внутренний стандарт). Синтезированные образцы адсорбционно-каталитических систем загружали в виде фракций 0.2–0.5 мм в количестве 0.86 г в смеси с инертным материалом (корундом) в объемном соотношении 1:2. Эксперименты проводили при температуре 400°C, давлении 0.5 МПа, массовой скорости подачи сырья 5.2 ч<sup>-1</sup>, и соотношении Н<sub>2</sub>/сырье = 100 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья [12, 16]. Все образцы перед испытанием были активированы путем восстановления в токе водорода при температуре 400°C и давлении 2 МПа в течение 4 ч.

Анализ продукта проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный колонкой ZB-1 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Для эффективного разделения компонентов продуктовой смеси анализ проводили в условиях программирования температуры термостата колонок в диапазоне от 0 до 250°C при расходе газа-носителя через колонку 1 см<sup>3</sup>/мин и общей продолжительности анализа 50 мин. Методом внутреннего стандарта в продуктовой смеси определяли массовые доли тиофена и олефинов. На основании полученных данных по формулам (1) и (2) рассчитывали значения конверсии тиофена и олефинов (%):

$$x_T = \frac{C_T^0 - C_T}{C_T^0} \times 100, \quad (1)$$

$$x_O = \frac{C_O^0 - C_O}{C_O^0} \times 100, \quad (2)$$

где  $C_T^0$  и  $C_O^0$  – содержание тиофена и олефинов в сырье, мас. %;  $C_T$  и  $C_O$  – содержание тиофена и олефинов в продуктах, мас. %.

Значения среднеквадратичного отклонения для конверсии тиофена, олефинов и селективного фактора ГДС/ГИД, определенные по трем последовательным испытаниям одной и той же адсорбционно-каталитической системы, составляли 4.9%, 2.7% и 0.13% соответственно.

Оценку селективного фактора ГДС/ГИД исследуемых адсорбционно-каталитических систем на

этапе хемосорбции (характеризуется постоянными конверсиями тиофена и олефинов, а также отсутствием сероводорода в продуктах реакции для рассматриваемых систем составляла первые ~4 ч эксперимента) выполняли по формуле [20]:

$$\text{СФ ГДС/ГИД} = \frac{\ln(1-x_T)}{\ln(1-x_O)}, \quad (3)$$

где  $x_T$  и  $x_O$  – конверсии тиофена и олефинов, соответственно, %.

Исследование носителей и адсорбционно-каталитических систем методом азотной порозиметрии было проведено на порозиметре Quantachrome Nova 1200e. С помощью многоточечного метода Брунауэра–Эммета–Теллера (МВЕТ) и метода Барретта–Джойнера–Халенды (ВН) были определены удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам. Перед испытанием образцы были высушены в вакууме ( $P < 10^{-1}$  Па) при 120°C в течение 4 ч.

Перед проведением исследований методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии образцы сорбентов были восстановлены водородом при температуре 400°C в течение 4 ч. Дифрактограммы были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с монохроматическим источником излучения  $\text{CuK}_\alpha = 0.154$  нм в диапазоне углов  $2\theta$  4°–70°. На основании полученных результатов был установлен фазовый состав образцов.

Микрофотографии поверхности предварительно восстановленных образцов адсорбционно-каталитических систем были получены на просвечивающем электронном микроскопе Теспаі G2 30 с LaB<sub>6</sub>-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Путем их обработки с помощью программного обеспечения ImageJ были установлены средние размеры частиц активной фазы, а также их распределение по размерам. На основе данных по средним размерам частиц (обработано более 500 частиц для каждого образца) была рассчитана дисперсность  $D$  по формуле [21]:

$$D = \frac{6M}{\rho d N_A S_a} \times 1000, \quad (4)$$

**Таблица 1.** Характеристики синтезированных носителей

Носитель	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Содержание ZnO, мас. %
ZnO@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104	4.6	0.35	51.5
ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151	11.5	0.51	23.7
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	276	6.1	0.80	–

**Таблица 2.** Характеристики полученных адсорбционно-каталитических систем

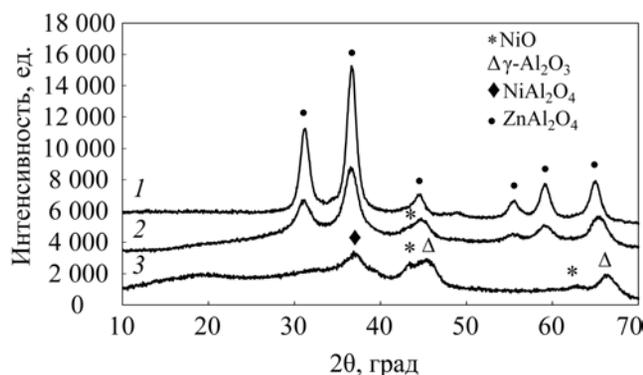
Система	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Содержание никеля, мас. %
ZnO@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68	8.0	0.19	5.7
ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	10.3	0.46	7.9
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	212	6.1	0.66	13.4

где  $M$  – атомная масса никеля, г/моль;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $d$  – средний размер частиц, нм;  $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $S_a$  – площадь, которую занимает атом на поверхности, м<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены характеристики носителей, которые были использованы для приготовления адсорбционно-каталитических систем. Как видно из представленных данных, все носители характеризуются значительной площадью поверхности и достаточным для адсорбции сернистых соединений объемом пор.

В табл. 2 представлены характеристики синтезированных адсорбционно-каталитических систем.



**Рис. 1.** Дифрактограммы предварительно восстановленных образцов: 1 – Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Дифрактограммы адсорбционно-каталитических систем представлены на рис. 1. На дифрактограммах образцов Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отчетливо видны пики, соответствующие кристаллической фазе ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta = 31.4^\circ, 36.8^\circ, 44.8^\circ, 55.8^\circ, 59.4^\circ, 65.3^\circ$ ), тогда как для образца Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют пики, соответствующие фазам γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 45.8^\circ, 66.5^\circ$ ), NiO ( $2\theta = 43.6^\circ, 63.1^\circ$ ) и NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta = 37.5^\circ$ ). При этом на дифрактограммах образцов Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отсутствуют значимые пики, соответствующие фазам, содержащим никель. На основании этого можно предположить, что никелевые фазы в данных образцах малокристалличны, а пики, соответствующие фазе NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> скрыты под более интенсивными пиками фазы ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При этом на всех дифрактограммах отсутствуют пики, соответствующие фазе металлического никеля, что может свидетельствовать о высокой дисперсности сформированных в процессе восстановления Ni-частиц.

Полученные методом просвечивающей электронной микроскопии микрофотографии адсорбционно-каталитических систем восстановленных образцов представлены на рис. 2. Для всех образцов на снимках легко обнаруживаются частицы активной фазы в виде черных пятен. При обработке снимков был установлен средний размер частиц активной фазы, представленный в табл. 3, а также распределение частиц по размерам, представленное на рис. 3.

Как видно из представленных результатов, ад-

**Таблица 3.** Средний размер частиц активной фазы

Образец	Средний размер частиц, нм	Дисперсность, %
Ni/ZnO@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.6	15.3
Ni/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	19.8
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2	16.3

**Таблица 4.** Активность и селективный фактор ГДС/ГИД систем на этапе хемосорбции

Система	Средняя конверсия тиюфена, %	Средняя конверсия олефинов, %	Среднее значение селективного фактора
Ni/ZnO@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	95	1.72
Ni/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	93	1.06
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	82	1.45

сорбционно-каталитические системы характеризуются сопоставимыми значениями среднего размера частиц активной фазы и дисперсности. Распределение частиц по размерам является схожим, однако образец Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется наиболее узким распределением. Из полученных данных можно сделать вывод, что наибольшей дисперсностью активной фазы характеризуется образец Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наименьшей – Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

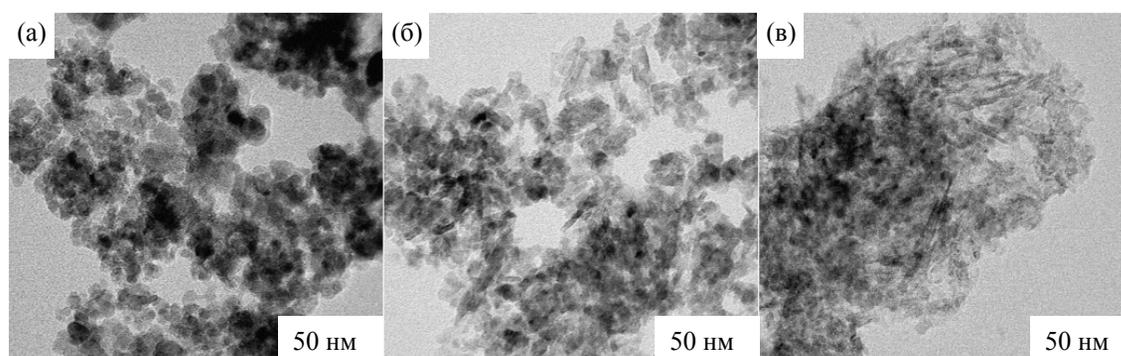
На рис. 4 и 5 представлены графики изменения обессеривающей и гидрирующей активности адсорбционно-каталитических систем, которые были получены в результате испытаний.

Адсорбционно-каталитическая система Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показала наибольшую обессеривающую активность на этапе хемосорбции (до 99.9%). Однако стоит отметить, что все адсорбционно-каталитические системы продемонстрирова-

ли и высокую гидрирующую активность по отношению к гексену-1.

Наибольший интерес для данного исследования представляет селективный фактор ГДС/ГИД процесса в области хемосорбции, динамика изменения которого в процессе реактивной адсорбции представлена на рис. 6. В табл. 4 представлены средние значения обессеривающей и гидрирующей активности, а также селективного фактора ГДС/ГИД на этапе хемосорбции.

Как видно из представленных результатов, наибольшим ГДС/ГИД селективным фактором на этапе хемосорбции обладает адсорбционно-каталитическая система Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако это не связано с более низкой по отношению к другим системам конверсией олефинов, а вызвано ультравысокой степенью обессеривания. Кроме того, для данной системы ГДС/ГИД селективный фактор проходит

**Рис. 2.** ПЭМ-микрофотографии образцов: (а) Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (б) Ni/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (в) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

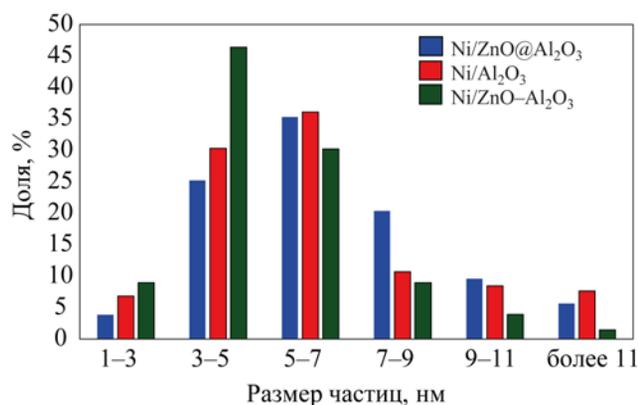


Рис. 3. Распределение Ni-частиц по размерам.

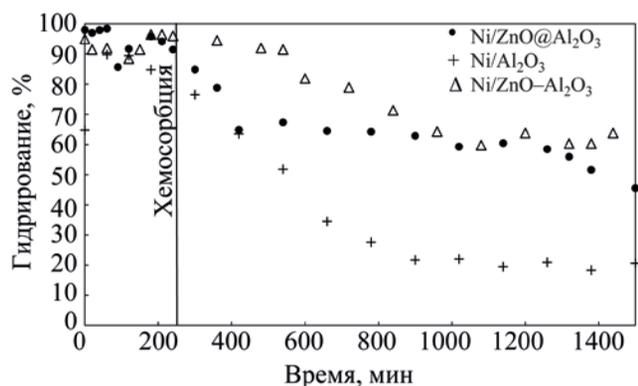


Рис. 5. Изменение глубины гидрирования олефинов в процессе испытаний.

через пиковое значения на этапе хемосорбции. Значение селективного фактора ГДС/ГИД для наилучшей исследуемой системы (1.72) сопоставимо с результатами (1.2–2.5), которые наблюдаются в процессе гидроочистки аналогичного модельного сырья на современных CoMoS-катализаторах [22, 23]. Поэтому рассматриваемые адсорбционно-каталитические системы имеют перспективы промышленного применения для селективного обессеривания бензина каталитического крекинга.

Стоит отметить, что по завершении процесса хемосорбции селективный фактор ГДС/ГИД систем, содержащих в своем составе оксид цинка,

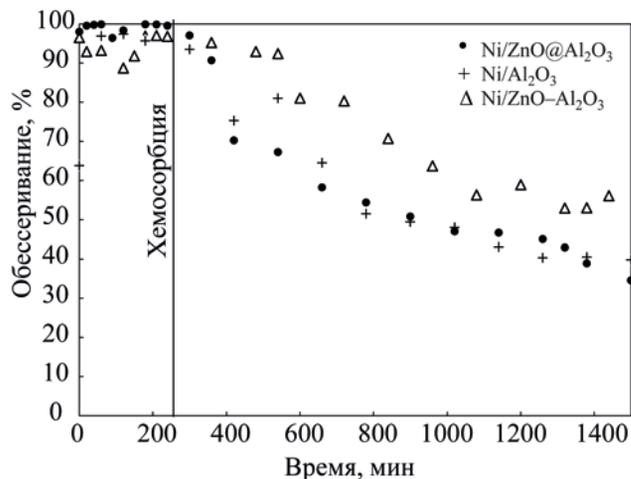


Рис. 4. Изменение глубины обессеривания тиофена в процессе испытаний.

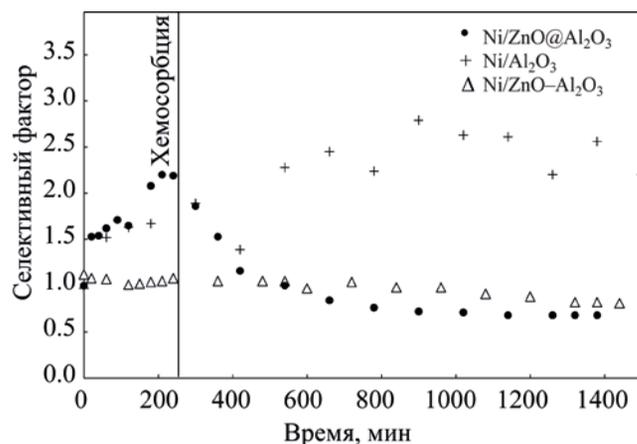


Рис. 6. Изменение селективного фактора ГДС/ГИД в процессе испытаний.

начинает снижаться, тогда как селективный фактор ГДС/ГИД безцинковой системы, наоборот, увеличивается. В случае Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> никель сульфидируется необратимо с образованием частиц сульфида никеля, которые более селективны в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования, тогда как при сульфидировании систем Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> никель «авто-регенерируется» оксидом цинка с образованием менее селективных частиц металлического никеля [6, 7].

Поскольку селективный фактор ГДС/ГИД системы Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше, чем Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а система Ni/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает наименьшим селектив-



Рис. 7. Зависимость селективного фактора ГДС/ГИД от среднего размера частиц.

ным фактором ГДС/ГИД, можно сделать вывод об отсутствии однозначного влияния оксида цинка на селективный фактор ГДС/ГИД в процессе реактивной адсорбции. Поскольку цинксодержащие адсорбционно-каталитические системы были получены различным образом и отличаются дисперсностью частиц активной фазы, можно оценить влияние среднего размера частиц на селективный фактор ГДС/ГИД на этапе хемосорбции. Зависимость селективного фактора ГДС/ГИД от среднего размера частиц представлена на рис. 7.

Как видно из представленных результатов, при увеличении среднего размера частиц активной фазы происходит увеличение селективного фактора ГДС/ГИД адсорбционно-каталитических систем.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании было рассмотрено влияние состава Zn-содержащих ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителя и дисперсности Ni частиц активной фазы на глубину удаления серы из модельного олефинсодержащего сырья и селективный фактор ГДС/ГИД Ni/(ZnO)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> адсорбционно-каталитических систем. Для решения этой задачи были получены адсорбционно-каталитические системы с одинаковой поверхностной концентрацией атомов никеля (6 ат/нм<sup>2</sup>), но отличающиеся способом получения ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителя и содержанием в нем оксида цинка. Результаты рентгенофазового анализа показали, что даже при условии предварительного восстановления, существенного перехода

активной фазы в металлическое состояние для всех исследуемых систем не происходит, Ni-частицы находятся в ультрадисперсном состоянии, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты изучения активности и селективности ГДС/ГИД позволяют сделать вывод, что все рассматриваемые адсорбционно-каталитические системы характеризуются высокой обессеривающей и гидрирующей способностью на этапе хемосорбции. Было установлено, что влияние оксида цинка на селективный фактор ГДС/ГИД Ni/(ZnO)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> адсорбционно-каталитических систем не является однозначным и зависит от способа получения композита. Анализ взаимосвязи дисперсности частиц активной фазы и ГДС/ГИД селективного фактора ГДС/ГИД показал, что увеличение среднего размера частиц приводит к увеличению селективного фактора ГДС/ГИД Ni/(ZnO)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> адсорбционно-каталитических систем. Обнаруженный высокий селективный фактор ГДС/ГИД Ni/ZnO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композита делает его перспективным для очистки бензина каталитического крекинга в процессе реактивной адсорбции.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ботин Андрей Арсеньевич, зав. лабораторией физических методов исследования АО «ВНИИ НП», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2615-8706>

Можаев Александр Владимирович, эксперт отдела развития процессов нефтепереработки АО «ВНИИ НП», к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3781-6073>

Хамзин Юнир Азаматович, гл. специалист научно-производственного цеха АО «ВНИИ НП», к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9767-6768>

Болдушевский Роман Эдуардович, начальник отдела развития процессов нефтепереработки АО «ВНИИ НП», к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2714-8860>

Никульшин Павел Анатольевич, зам. ген. директора по науке АО «ВНИИ НП», проф. кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tawara K., Nishimura T., Iwanami H., Nishimoto T., Hasuike T.* New hydrodesulfurization catalyst for petroleum-fed fuel cell vehicles and cogenerations // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. № 10. P. 2367–2370. <https://doi.org/10.1021/ie000453c>
2. *Song C., Ma X.* Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: chemistry and process // *Intern. J. of Green Energy.* 2004. V. 1. № 2. P. 167–191. <https://doi.org/10.1081/GE-120038751>
3. *Geng X., Zhang G., Wang X., Song B., Chen Y.* Application of PCA-Kmeans method-based BP neural network to the prediction and optimization studies in S ZORB sulfur removal technology // *ResearchSquare.* 2020. P. 1–17. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-132338/v1>
4. *Bezverkhy I., Gadacz G., Bellat J.-P.* Interaction of Ni/SiO<sub>2</sub> with thiophene // *Mat. Chem. and Phys.* 2009. V. 114. P. 897–901. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.058>
5. *Wang L., Zhao L., Xu C., Wang Y., Gao J.* Screening of active metals for reactive adsorption desulfurization adsorbent using density functional theory // *Appl. Surf. Science.* 2017. V. 399. P. 440–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.160>
6. *Bezverkhy I., Ryzhikov A., Gadacz G., Bellat J.-P.* Kinetics of thiophene reactive adsorption on Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/ZnO // *Catal. Today.* 2008. V. 130. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.038>
7. *Ryzhikov A., Bezverkhy I., Bellat J.-P.* Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO: role of hydrogen pretreatment and nature of the rate determining step // *Appl. Catal. B: Envir.* 2006. V. 84. P. 766–772. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.009>
8. *Huang L., Yan L., Tang M., Wang G., Qin Z., Ge H.* Effect of pretreatment on the adsorption performance of Ni/ZnO adsorbent for dibenzothiophene desulfurization // *ACS Omega.* 2018. V. 3. P. 18967–18975. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02843>
9. *Meng X., Huang H., Weng H., Shi L.* Ni/ZnO-based adsorbents supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>: a comparison for desulfurization of model gasoline by reactive adsorption // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 10. P. 3213–3217. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3213>
10. *Yin H.-y., Li C.-h., Wang L.-x., Yu Y.-m.* Reactive adsorption of sulfur compounds from FCC gasoline on NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Adv. Materials Research.* 2009. V. 79–82. P. 2219–2222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.2219>
11. *Weicheng C., Xiaoling Y., Huan H., Li S., Xuan M.* Effect of mixed oxide support for Ni/ZnO in reactive adsorption desulfurization // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology.* 2016. V. 18. № 4. P. 11–18.
12. *Fan J., Wang G., Sun Y., Xu C., Zhou H., Zhou G., Gao J.* Research on reactive adsorption desulfurization over Ni/ZnO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent in a fixed-fluidized bed reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 8450–8460. <https://doi.org/10.1021/ie100923v>
13. *Zhao L., Chen Y., Gao J., Chen Y.* Desulfurization mechanism of FCC gasoline: A review // *Front. Chem. Eng. China.* 2010. V. 4. № 3. P. 314–321. <https://doi.org/10.1007/s11705-009-0271-9>
14. *Brunet S., Mey D., Pe'rot G., Bouchy C., Diehl F.* On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General.* 2005. V. 278. P. 143–172. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.012>
15. *Zhao J., Zhang L., She N., Liu Y., Chai Y., Liu C.* Interaction between Ni and HZSM-5 in aromatization-enhanced reactive adsorption desulfurization catalysts for FCC gasoline upgrading // *Appl. Petrochem Res.* 2014. V. 4. P. 359–365. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0072-z>
16. *Ju F., Liu C., Li K., Meng C., Gao S., Ling H.* Reactive adsorption desulfurization of FCC gasoline over a Ca-Doped Ni–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> adsorbent // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. № 8. P. 6688–6697. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01117>
17. *Daudin A., Brunet S., Perot G., Raybaud P., Bouchy C.* Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts // *J. of Catalysis.* 2007. V. 248. P. 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.009>
18. *Li P., Chen Y., Zhang C., Huang B., Liu X., Liu T., Jiang Z., Li C.* Highly selective hydrodesulfurization of gasoline on unsupported Co–Mo-sulfide catalysts: Effect of MoS<sub>2</sub> morphology // *Appl. Cat. A: Gen.* 2017. V. 533. P. 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.009>
19. *Wang G., Wen Y., Fan J., Xu C., Gao J.* Reactive characteristics and adsorption heat of Ni/ZnO–SiO<sub>2</sub>–

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent by reactive adsorption desulfurization // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 12449–12459. <https://doi.org/10.1021/ie201144u>
20. *Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H.* The relation between morphology of (Co)MoS<sub>2</sub> phases and selective hydrodesulfurization for CoMo-catalyst // *Catal. Today.* 2010. V. 149. P. 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.017>
21. *Bergeret G., Gallezot P.* Particle size and dispersion measurements // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Wiley-VCH. 2008. P. 738–765.
22. *Zhang C., Liu X., Liu T.* Optimizing both the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyst and the technology for selectivity enhancement in the hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 575. P. 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.025>
23. *Ishutenko D., Anashkin Yu., Nikulshin P.* The effect of carrier in KCoMoS-supported catalysts for hydro-upgrading of model FCC gasoline // *Appl. Catal. B: Envir.* 2019. V. 259. P. 118041–118052. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118041>

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ, НЕ ПРОЯВЛЯЮЩИЕ КОРРОЗИОННУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2022 г. И. В. Плетнева<sup>1,\*</sup>, Ю. А. Гаврилов<sup>1</sup>, Н. И. Моисеева<sup>2</sup>, **А. Е. Гехман<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФИЦ химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, 11999 Россия

\*E-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27 октября 2021 г.

После доработки 28 декабря 2021 г.

Принята к публикации 27 апреля 2022 г.

Установлена высокая активность металлокомплексных каталитических систем на основе азотистых оснований, сульфатов, ацетатов и дигидроксикарбоната меди в окислении сероводорода и легких меркаптанов кислородом воздуха. Их активность близка к наблюдаемой для хлорсодержащих аналогов, при этом полностью отсутствует коррозионный эффект. Показано, что рост начальной концентрации  $H_2S$  практически не влияет на скорость его превращения. Меркаптаны не влияют на скорость окисления  $H_2S$ , тогда как увеличение концентрации сероводорода снижает скорость окисления меркаптанов. Реакция протекает в диффузионном режиме, поэтому интенсификация смешения катализатора с углеводородами позволяет повысить эффективность процесса демеркаптанализации на 30–40%. Приводится сравнение эффективности каталитических систем и типичных поглотителей-нейтрализаторов легких сернистых примесей в процессах демеркаптанализации.

**Ключевые слова:** металлокомплексный катализатор, углеводороды, мазут, демеркаптанализация, меркаптаны, сероводород, окисление

**DOI:** 10.31857/S0028242122040062, **EDN:** IGUNHW

Сернистые примеси в ископаемых углеводородах создают угрозу коррозионного разрыва трубопроводов, уменьшают срок службы оборудования, осложняют экологическую ситуацию [1, 2]. Особенно высокой коррозионной активностью обладают сероводород, метил- и этилмеркаптаны, а их высокая летучесть приводит к экологической опасности. В связи с этим нормативы РФ ограничивают содержание сероводорода, а также метил- и этилмеркаптанов на стадии промышленной подготовки нефти перед транспортировкой на уровне 20 и 40 ppm соответственно [3]. Более высокие требования по содержанию сероводорода предъявляются к мазуту. Концентрация сероводорода в нем не должна превышать 2 ppm [4], а по техническому регламенту РФ – 10 ppm, что обусловлено высокими температурами эксплуатации (70–100°C).

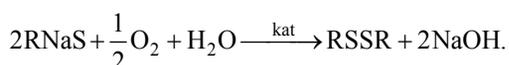
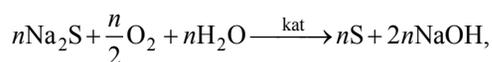
Указанные значения температур приводят к существенному росту концентрации  $H_2S$  в газовой фазе над жидкостью, иногда достигающей 80–400 ppm, что близко к летальной концентрации сероводорода (713 мг/кг). При концентрации сероводорода в мазуте 9.2 ppm, содержание  $H_2S$  в газовой фазе может достигать 2070 ppm [2], что превосходит летальную концентрацию в три раза.

В настоящее время при добыче и переработке нефти широко применяется метод окислительной щелочной демеркаптанализации [5, 6], основанный на экстракции сероводорода и легких меркаптанов водно-щелочными растворами с образованием сульфидов и меркаптидов. Щелочь регенерируют окислением сульфидов и меркаптидов кислородом в присутствии фталоцианинов кобальта до ди-, полисульфидов и элементарной серы:

**Таблица 1.** Характеристики эффективности различных сквенджеров на основе различных производных аминов и формальдегида в среде модельной смеси мазута М-100 с дизельным топливом ДТ Евро-3 и в продуктах висбрекинга

Поглотитель	1	2	3	4	5
	Алкилтриазин <sup>а</sup> (70 мас. %) в смеси метанол/вода = 1:1	Висбрекинг <sup>б</sup>	Колтек <sup>в</sup> ПС1615	Водный р-р формальдегида (25%)	Алкилтриазин (70%) в смеси этанол+ксилол
Количество поглотителя, ppm	1500	1500	700	2300	1700
Начальное содержание H <sub>2</sub> S/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, ppm	110/61	110/61	110/61	102/0	102/0
H <sub>2</sub> S/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, ppm через t = 1.0 ч	–	–	–	3	3
H <sub>2</sub> S/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, ppm через t = 1.5 ч	8/47	18/58	54/61	–	–
H <sub>2</sub> S/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, ppm через t = 3.0 ч	<2/42	<2/50	26/58	–	–

<sup>а</sup> 1,3,5-три-(гидроксиэтил)-гексагидро-S-триазин; <sup>б</sup> висбрекинг – однократный термический крекинг тяжелого остаточного сырья (гудронов, мазутов); <sup>в</sup> Колтек ПС 1615 – поглотитель сероводорода, представляющий собой специально подобранную композицию алкиламинов и/или продуктов конденсации аминов с альдегидами в углеводородном растворителе. Массовое соотношение мазута М-100 к дизельному топливу ДТ Евро-3 – 9:1, столбцы 1, 2, 3. Вторичный компонент мазута с установки висбрекинга – столбцы 4, 5. T = 90°C.



Низкая стоимость, доступность экстрагента и малый расход катализатора делают этот метод эффективным, но только при низком содержании сероводорода и меркаптанов. Степень удаления меркаптанов в проточном по жидкости режиме при высоких концентрациях сероводорода низка, а образование больших количеств высокотоксичных отходов требует дополнительных затрат на их детоксикацию и утилизацию.

Для удаления сульфгидрильных примесей применяют также различные реагенты-нейтрализаторы (сквенджеры) [4, 7], которые наиболее эффективны в удалении сероводорода и легких метилмеркаптана, а в отношении более тяжелых меркаптанов (от C<sub>2</sub> и выше) их эффективность резко снижается. Кроме того, многие компоненты этих реагентов характеризуются высокой токсично-

стью; так, например, широко применяемый в качестве поглотителя формальдегид – внесен в список канцерогенных веществ (ГН 1.1.725-98) в как высокотоксичное соединение первого класса опасности, гораздо более опасное, чем сероводород (ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны 0.5 мг/м<sup>3</sup>, что в 20 раз ниже ПДК сероводорода). Еще одним существенным недостатком реагентных методов является часто отмечаемое повторное образование сульфгидрильных примесей под действием кислорода и воды, всегда присутствующих в прошедших очистку емкостях с нефтепродуктами [8, 9].

При применении формальдегида и алкилтриазина и их расходе 2.3 и 1.7 кг на 1 т (табл. 1, примеры 4, 5), уже через 1 ч содержание сероводорода в мазуте снижается до показателей, близких к нормам стран ЕС. Это соответствует весовому отношению поглотитель/сероводород равному 23 для поглотителя на основе формальдегида и 17 в случае маслорастворимого поглотителя на основе алкилтриазина.

К сожалению, авторы не приводят временной зависимости остаточного содержания сероводорода при более низких концентрациях поглотителя и

его минимальной концентрации при данном содержании сероводорода. Основываясь на стехиометрии взаимодействия сероводорода с формальдегидом, можно ожидать, что остаточное количество непрореагировавшего формальдегида составляет 16.0 моль, соответствующее его содержанию 480 ppm [7]. Как было сказано ранее, высокие концентрации формальдегида в мазуте крайне нежелательны из-за его высокой токсичности и способности окисления до коррозионно-активной муравьиной кислоты [9].

Поглотители на основе алкилтриазинов проявляют большую эффективность в сравнении с другими поглотителями (табл. 1, примеры 1, 5). Однако и в этих случаях остается достаточно большое количество непрореагировавшего активного компонента, при разложении которого во время транспортировки и хранения ( $T = 70\text{--}80^\circ\text{C}$ ) могут образовываться токсичные амины [8, 9].

Наименьшую эффективность в поглощении сероводорода проявляет реагент «Колтек ПС1615». Так, при концентрации реагента 1500 ppm остаточное содержание сероводорода  $<2$  ppm достигается в течение 3 ч. При уменьшении концентрации до 700 ppm скорость поглощения сероводорода существенно снижается. Эффективность поглощения этилмеркаптана сквенджером 1, 2, 3 крайне низка (табл. 1) [7].

Альтернативный метод очистки нефтепродуктов основан на окислении кислородом воздуха сероводорода и меркаптанов до менее коррозионно-активных и менее летучих ди- и полисульфидов, содержание которых в природных углеводородах не нормируется. Реакцию проводят непосредственно в углеводородных средах в присутствии металлокомплексных катализаторов. Такой подход не требует поглотителя, исключает стадию щелочной экстракции и, следовательно, образование сернисто-щелочных стоков [10, 11], пригоден для различных ископаемых углеводородов (нефти, газового конденсата, природного и попутного нефтяного газа), а также продуктов их переработки [12, 13].

Большая часть известных исследований посвящена окислению тиолов и выполнена на модельных системах [14]. Влияние сероводорода на характер процесса демеркаптанации в присутствии таких каталитических систем не изучали. В каче-

стве производных переходных металлов использовали хлориды Cu(I) и Cu(II), которые могут быть источником коррозионно активного хлористого водорода [15].

В представленной работе с целью уменьшения риска коррозии были исследованы катализаторы на основе сульфатов, ацетатов и дигидрокарбоната меди, а также рассмотрены вопросы, связанные с влиянием сероводорода на характер демеркаптанации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99+%, производство «Sigma-Aldrich»); ацетат меди(II) моногидрат ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 98+%, «Sigma-Aldrich»); дигидрокарбонат меди(II) ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\geq 95\%$ , «Sigma-Aldrich»); безводный хлорид меди(II) ( $\text{CuCl}_2$ , 99+%, «Sigma-Aldrich»); моноэтаноламин (МЭА, ОСЧ,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ , «Лаверна»); этилендиамин ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\geq 99\%$ , «Sigma-Aldrich»); 1-октантиол ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$ , 98.5+%, «Sigma-Aldrich»); гептан для хроматографии ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ,  $\geq 99\%$ , «Sigma-Aldrich»); толуол для хроматографии ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ , 99.9%, «Sigma-Aldrich»); ди(оксиэтил)амид жирных кислот кокосового масла (ПАВ) ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C(=O)N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$ , где  $n = 14\text{--}16$ , 95+%, торговое название – Awaxan F, ООО «Компания Вереск»); сероводород поверочной газовой смеси  $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$  (содержание сероводорода 24.9 об. %, ООО «Мониторинг»); газоконденсатный мазут топочный М-100 (Астраханский ГПЗ); дизельное топливо Евро-3 (Л); метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , технический ГОСТ 2222-95, ТОО «Метингхим»); 1,3,5-три(гидроксиэтил)-гексагидро-S-триазин ( $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ , 78.0%, Siwei Development Group Ltd.); дистиллированная вода.

Приборы:

– потенциометр (мультиметр МЕТЕХ М-4660А, погрешность измерения напряжения  $\pm(0.05\% + 3)$ );

– электроды ИОНИКС 111.050, ЭВЛ-1М3.1;

– газовый хроматограф «Varian 3800», инжектор 1170,  $250^\circ\text{C}$ , деление потока 1:40, постоянный расход 3 мл/мин, капиллярная колонка HP-5 («Agilent Technologies»)  $50 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.52 \text{ мкм}$ ,  $50^\circ\text{C}$  (8 мин),  $270^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), детектор импульсный пламенно-фотометрический (S мода), программа «Galaxie 1.9»;

– газовый хроматограф «Кристалл-5000» с колонкой Optima 5 («Macherey-Nagel») 25 м×0.32 мм и предколонкой с обратной продувкой, пламенно-фотометрический детектор, программа «Хроматек Аналитик».

Каталитические системы на основе солей меди получали взаимодействием заданных количеств сульфата меди(II), ацетата меди(II) моногидрата, дигидроксикарбоната меди и хлорида меди(II) с моноэтаноламином (МЭА) или раствором МЭА/вода при температуре 40°C и постоянном перемешивании в атмосфере воздуха. Перечисленные реагенты дополнительно не очищали. Для улучшения совместимости с углеводородами использовали неионогенный ПАВ – диэтаноламид жирных кислот кокосового масла или 1, 2-диаминоэтан.

Получены каталитические системы:

– К-1: 12 мас. %  $\text{CuCl}_2$ ; 20 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ ; 68 мас. % МЭА,

– К-2: 10 мас. %  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 8 мас. %  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 20 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ ; 62 мас. % МЭА. ПАВ вводили из расчета 0.75 г на 100 г катализатора. Каталитическую систему К-3 с меньшим содержанием солей металлов (10 мас. %) получали разбавлением К-2 заданным количеством раствора МЭА/вода с концентрацией моноэтаноламина 80 мас. %, что позволяло сохранить концентрацию воды в конечном продукте (20 мас. %).

– Каталитическая система К-4 на основе дигидроксикарбоната меди получена из расчета 6.2 мас. % соли меди, 20 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ , 71.8 мас. % МЭА и 2.0% 1,2-диаминоэтан, взятого для улучшения устойчивости раствора.

Все полученные каталитические системы представляют собой стабильные при комнатной температуре растворы.

Активность катализаторов в окислении  $\text{H}_2\text{S}$  и этилмеркаптанов ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ) исследовали на модельных смесях газоконденсатного мазута с дизельным топливом, введенным с целью снижения вязкости реакционной среды. Смеси готовили введением в исходный мазут растворов с заданной концентрацией сероводорода в дизельном топливе (предварительно обескислороженном) при массовом соотношении 9:1 и 9.5:0.5. Применяли сероводород из поверочной газовой смеси  $\text{H}_2\text{S}+\text{N}_2$  с содержанием сероводорода 24.9 об. %. Окисление модельной

смеси проводили при 90°C (типичная начальная температура мазута при его транспортировке в емкости хранения) и 110°C в герметичных стеклянных реакторах объемом 0.7–0.8 л с рубашками для термостатирования водой (до 90°C), или снабженных гибкими нагревательными элементами (выше 90°C). Соотношения объема газовой фазы над раствором и объема жидкой фазы в реакционной зоне находилось в пределах 0.2–1.0. Заданное количество катализатора вводили в виде эмульсии в дизельном топливе.

Периодически термостатированной пипеткой отбирали пробы объемом 6–8 мл, которые растворяли в толуоле такого же объема. Содержание сероводорода и меркаптановой серы в полученных растворах определяли потенциометрическим методом [16]. В качестве сравнительного электрода использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, измерительного – сульфид-селективный электрод ИОНИКС 111.050. Электродную пару калибровали по растворам октантиола в толуоле в интервале 50–700 ppm.

Для селективного анализа сероводорода и этилмеркаптана в жидкой фазе эти примеси отдували из мазута током гелия, вымораживая в ловушке при температуре жидкого азота –196°C; в качестве поглотителя использовали известный объем гептана.

Содержание  $\text{H}_2\text{S}$  и тиолов в жидкой и паровой фазах определяли методом ГЖХ на хроматографе «Varian 3800» с капиллярной колонкой HP-5 («Agilent Technologies») 50 м×0.32 мм, газ-носитель – гелий, пламенно-фотометрический (S-мода) детектор. При проведении анализа на хроматографе «Кристалл-5000» с колонкой Optima 5 («Macherey-Nagel») 25 м × 0.32 мм, предколонкой с обратной продувкой и пламенно-фотометрическим детектором проводили прямой анализ смесей растворов мазута в толуоле. Управление хроматографом, сбор и обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью программ «Galaxie 1.9» («Varian 3800») и «Хроматек Аналитик» («Кристалл-5000»).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния состава катализаторов, содержащих и не содержащих хлор, и начальных концентраций сероводорода на процесс демеркаптанализации га-

**Таблица 2.** Окислительная демеркаптанализация модельных смесей в присутствии разработанных металлокомплексных катализаторов

[kat] <sup>a</sup> , ppm	t, ч	M <sub>1</sub>		M <sub>2</sub>		M <sub>3</sub>		V <sub>г</sub> / V <sub>ж</sub>	ВКЩ <sup>б</sup>
		H <sub>2</sub> S [S] <sub>0</sub> = 42 ppm	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH [S] <sub>0</sub> = 72 ppm	H <sub>2</sub> S [S] <sub>0</sub> = 85 ppm	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH [S] <sub>0</sub> = 72 ppm	H <sub>2</sub> S [S] <sub>0</sub> = 128 ppm	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH [S] <sub>0</sub> = 72 ppm		
К-1, 115	2	<2	23	15	19	23	32	0.4	–
	4	–	<2	<2	–	<2	21		–
	8	–	–	–	–	–	<2		отсут.
К-2, 109	2	–	–	–	–	52	38	0.4	–
	4	–	–	–	–	14	25		–
	8	–	–	–	–	<2	<2		–
К-2, 104	2	14	24	26	27	46	42	0.2	–
	4	<2	<2	<2	12	16	28		–
	8	–	–	–	<2	<2	12		отсут.
К-3, 122	2	16	29	26	28	34	42	0.4	–
	4	<2	–	<2	12	18	23		–
	8	–	<2	–	<2	<2	12		–
	20	–	–	–	–	–	<2		отсут.
Без кат.	2	34	70	78	68	–	–	0.4	–
	4	–	–	70	–	116	72		–
К-4, 124	0	–	–	89	69	137	69	0.4	–
	2	–	–	33	27	43	46		–
	4	–	–	<2	13	29	27		–
	8	–	–	–	–	<2	18		отсут.

<sup>a</sup> [kat] – средние значения концентраций катализатора, отклонения от которых в независимых экспериментах не превышало 5%. Газовая фаза – воздух. T = 90°C.

<sup>б</sup> ВКЩ (водорастворимые кислоты и щелочи) измеряли для модельной смеси М-3.

зоконденсатного мазута. Время полного превращения сероводорода с участием каталитической системы К-1 на основе CuCl<sub>2</sub> не превышает 4 ч и не зависит от начальной концентрации H<sub>2</sub>S. Последнее говорит об отсутствии заметного ингибирования субстратом [17], которого можно было ожидать в результате взаимодействия сероводорода с Cu(I) и Cu(II) с образованием соответствующих сульфидов [18] и вывода катализатора из сферы реакции. Близкая картина наблюдается и для системы К-2 на основе сульфата и ацетата меди – конверсия сероводорода за 4 ч составляет 90% при его начальной концентрации 128 ppm (табл. 2). Увеличение содержания сероводорода снижает скорость расходова-

ния этилмеркаптана. Так, через 4 ч при начальной концентрации [H<sub>2</sub>S]<sub>0</sub> = 42 ppm остаточное содержание этилмеркаптана ничтожно, а при [H<sub>2</sub>S]<sub>0</sub> = 128 ppm составляет 21 ppm (табл. 2). Практически полное исчерпание меркаптана в этих условия наблюдаются только через 8 ч.

Скорость демеркаптанализации зависит от соотношения объемов газовой фазы над реакционным раствором (V<sub>г</sub>) и реакционного раствора (V<sub>ж</sub>), поскольку в реакции участвует кислород воздуха. Уменьшение отношения V<sub>г</sub>/V<sub>ж</sub> с 0.4 до 0.2 еще более снижает скорость окисления этилмеркаптана, остаточное содержание которого по проше-



**Рис. 1.** Образцы углеродистой стали, выдержанные в течение 200 ч в среде мазут-катализатор-воздух: S-0 – исходная пластина углеродистой стали; S-1, S-2 и S-3 – образцы стали, выдержанные в мазуте в присутствии катализаторов К-1, К-2 и К-3, соответственно; 90°C;  $V_r/V_{ж} = 0.4$ ;  $[H_2S]_0 = 128$  ppm;  $[C_2H_5SH]_0 = 72$  ppm;  $[kat] = 300$  ppm.

ствии 8 ч составляет 12 ppm (табл. 2). Увеличение  $V_r/V_{ж}$  до  $>1.0$  ускоряет демеркаптаннизацию, однако в результате окисления компонентов мазута могут образоваться коррозионно-активные водорастворимые кислоты, что ухудшит свойства конечного продукта [19]. Поэтому соотношение  $V_r/V_{ж} = 0.4$  представляется оптимальным для демеркаптаннизации мазута с рассматриваемыми концентрациями сернистых примесей. Полученные результаты убедительно показывают, что катализаторы с общим содержанием сульфатов и ацетатов или дигидрокарбоната меди обеспечивают близкую к 100% конверсию этилмеркаптана и сероводорода при его начальной концентрации 128 ppm менее, чем за 8 ч. Такие времена очистки вполне приемлемы для промышленной реализации процесса.

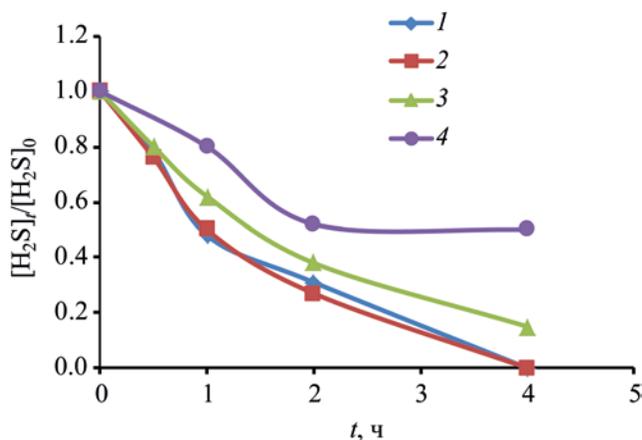
С целью снижения стоимости очистки нефтепродуктов представляется важным выяснить возможность применения катализаторов с более низким содержанием солей переходных металлов. Уменьшение содержания солей меди приводит к снижению скорости демеркаптаннизации, наиболее заметно проявляющееся при высокой начальной концентрации сероводорода (табл. 2). Так, время полного превращения сероводорода составляет более 8 ч, а этилмеркаптана 20 ч. Это также приемлемо для промышленного использования, так как процесс можно проводить и в емкостях временного содержания товарного продукта.

Выбранный в работе температурный режим ( $T = 90^\circ C$ ) обусловлен технологическими условиями получения и транспортировки мазута. При

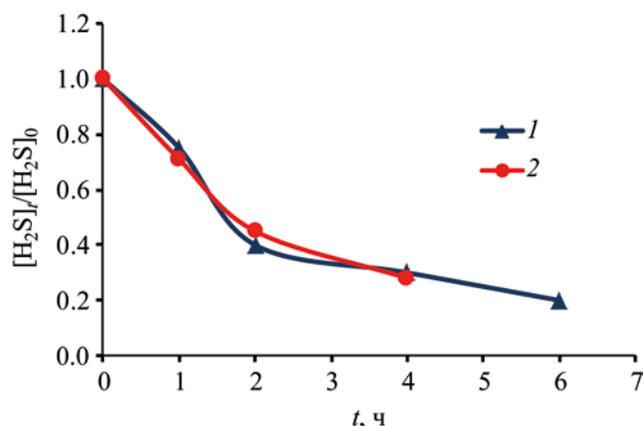
$60^\circ C$  и ниже резко возрастает вязкость среды, что приводит к диффузионному торможению исследуемых реакций, поэтому даже в емкостях временного содержания мазута температуру не опускают ниже  $75\text{--}80^\circ C$ . Повышение температуры до  $110^\circ C$  в присутствии растворимого в углеводородах катализатора резко увеличивает скорость окисления меркаптанов [19], однако приводит к повышению кислотности водной вытяжки до pH 4.0–4.5 и потемнению мазута из-за окисления его углеводородных компонентов [19].

Еще один ожидаемый негативный эффект высоких температур в окислительных средах (кислород воздуха, катализаторы окисления) – коррозия аппаратуры. Ранее было показано, что катализатор не проявляет коррозионной активности при комнатной температуре [20]. Выдержка образцов нелегированной углеродистой стали в реакционной среде в присутствии катализаторов К-2 и К-3 при  $90^\circ C$  показала, что в течение 200 ч модельные образцы коррозии не подвергаются (рис. 1), что говорит о возможности использования исследуемых металлокомплексных катализаторов в промышленности. Тогда как в присутствии катализатора на основе дихлорида меди К-1 при тех же условиях наблюдается заметный коррозионный эффект (рис. 1, образец S-1).

Каталитическая активность исследованных в работе систем близка к активности их аналогов на основе хлорида Cu(I) [12] в сравнимых концентрационных пределах сероводорода и  $C_2H_5SH$ . Это позволяет отказаться от использования коррозионно-



**Рис. 2.** Зависимость скорости превращения сероводорода от времени при различных способах введения катализатора К-2 и варьировании его концентраций на кинетику превращения сероводорода. Каталитическая система К-2; газовая фаза – воздух;  $V_r/V_{ж} = 0.4$ ;  $[H_2S]_0 = 128$  ppm;  $90^\circ C$ . 1 – [К-2] = 75 ppm, перемешивание в РПА; 2 – [К-2] = 118 ppm, перемешивание магнитной мешалкой; 3 – [К-2] = 78 ppm, перемешивание магнитной мешалкой; 4 – [К-2] = 40 ppm, перемешивание в РПА.



**Рис. 3.** Зависимость скорости превращения этилмеркаптана от времени при различных способах введения катализатора К-2 и варьировании его концентраций. Каталитическая система К-2,  $90^\circ C$ ; газовая фаза – воздух;  $V_r/V_{ж} = 0.4$ ;  $[C_2H_5SH]_0 = 72$  ppm. 1 – [К-2] = 75 ppm, перемешивание в РПА; 2 – [К-2] = 118 ppm, перемешивание магнитной мешалкой.

активных хлорсодержащих компонентов в составе катализатора.

Способ введения катализатора в реакционный объем при промышленной реализации рассматриваемого процесса играет важную роль, определяя эффективность демеркаптанизации (оптимальный расход катализатора и время, необходимое для заданной конверсии в данных технологических условиях) (рис. 2, 3). Использование диффузор-конфузорных турбулентных смесителей на стадии введения катализатора в поток сырья [21] повышает эффективность демеркаптанизации, поскольку позволяет получить близкое к равномерному распределение катализатора с развитой поверхностью контакта фаз. Кроме того, значительно интенсифицируется процесс массообмена между жидкой и газовой фазами. В лабораторных условиях на стадии введения катализатора применяли роторно-пульсационный аппарат (РПА).

Благодаря образуемому циркуляционному потоку жидкости через систему каналов, в роторно-пульсационной установке используемой конструкции достигается высокая степень диспергиро-

вания вводимого катализатора [22]. Реакционную смесь периодически перемешивали.

Зависимости текущей концентрации сероводорода от времени при содержаниях катализатора 75 ppm (с использованием РПА) и 118 ppm (с магнитной мешалкой) практически совпадают (рис. 2, кривые 1 и 2), указывая на то, что использование РПА на стадии введения катализатора интенсифицирует массообмен, позволяет снизить концентрацию катализатора без ущерба для эффективности очистки сырья. При концентрации катализатора 78 ppm и перемешивании на магнитной мешалке скорость поглощения сероводорода заметно снижается (рис. 2, кривые 3) в сравнении со способом применения РПА (рис. 2, кривые 1). Аналогичным образом способ введения катализатора влияет на окислении этилмеркаптана (рис. 3, кривые 1, 2). Уменьшение концентрации катализатора до 40 ppm, несмотря на гомогенизацию реакционной среды в РПА, приводит к снижению активности и полной дезактивации катализатора (рис. 2, кривая 4). Видимо, это пороговая концентрация для рассматриваемого вида сырья.

**Таблица 3.** Зависимость остаточной концентрации сероводорода и этилмеркаптана от времени экспозиции в модельных смесях мазута, прошедших очистку различными системами

<i>t</i> , ч	H <sub>2</sub> S/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, ppm		
	К-2,	Алкилтриазин <sup>а</sup>	«Колтек ПС1615»
0	<2/12	<2/42	<2/50
24	<2/8	3/40	5/48
48	<2/5	5/44	12/46

<sup>а</sup> Атмосфера воздуха, 70°C.

В очищенных при помощи сквенджеров нефтепродуктах могут снова накапливаться сульфгидрильные примеси, если под действием кислорода и воды, всегда присутствующих в емкостях с нефтепродуктами, будут разлагаться соединения меркаптана и сероводорода с реагентом-ловушкой [8, 9]. Применение метода каталитической демеркаптанизации выгодно отличается от реагентных методов тем, что с течением времени не наблюдается повторного образования сульфгидрильных примесей, напротив, наблюдали медленное снижение концентрации этилмеркаптана (табл. 3).

Таким образом, на основании проведенных исследований для промышленной бесщелочной окислительной демеркаптанизации предлагается последовательное введение воздуха и катализатора в поток транспортируемого углеводородного сырья или продуктов его переработки, содержащих сульфгидрильные примеси [23]. Вредные для окружающей среды хлорсодержащие катализаторы без потери эффективности целесообразно заменить на катализаторы на основе азотистых оснований, сульфатов, ацетатов или карбонатов меди. Окисление сероводорода и меркаптанов до сульфанов, ди- и полисульфидов протекает непосредственно в трубопроводе и емкости временного хранения [23]. Непрореагировавший воздух, пройдя стадию сепарации, подается на факел или, при его малых количествах, рассеивается в атмосфере.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в сообщении результаты показывают, что разработанные каталитические композиции эффективно катализируют окисление сульфгидрильных производных в углеводородах. Величина TON при практически полной конвер-

сии сероводорода и этилмеркаптана в среде мазута может достигать значения не меньше 80 моль-SH/мольCu при полном соответствии свойств продукта ГОСТу [24]. Разрабатываемая технология может найти применение в процессах промышленной подготовки нефти, утилизации попутного нефтяного газа и демеркаптанизации мазута.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0004.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Плетнева Инна Владимировна, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8066-2300>

Гаврилов Юрий Алексеевич, к.х.н., ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4769-919X>

Моисеева Наталия Ильинична, к.х.н., гл. технолог, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3629-7817>

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скуратов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа. 1994. 400 с.
2. Джон Гарсия. SULFA-CHECK – Программы борьбы с выбросами сероводорода // Конференция Группы по качеству сырой нефти. 29 сентября 2005 г. [Garcia J.

- SULFA-CHECK – Hydrogen Sulfide Abatement Programs // Crude Oil Quality Group Conference. 29 Sep. 2005). P. 16. <http://www.coqa-inc.org/20050929nalco.pdf>].
- ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. 2002.
  - Ситдикова А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Ковин А.С., Кладов В.С. Поглотители сероводорода серии Аддитоп – эффективное решение снижения содержания сероводорода в топливах // Нефтегазовое дело (электр. журн.). 2012. № 2. С. 479–489.
  - Ситтинг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 300 с.
  - Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. Современные проблемы обессеривания нефтей и нефтепродуктов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1995. Т. 39. № 5. С. 87–101 [Borisenkova S.A., Vildanov A.F., Mazgarov A.M. Modern problems of oil desulfurization and oil products // Mendeleev Chem. J. 1995. V. 39. № 5. P. 92–98].
  - Дорогощинская В.А., Тонконогов Б.П., Романова О.В. Исследование основных закономерностей применения различных реагентов-поглотителей сероводорода для производства товарного мазута с улучшенными экологическими свойствами // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. №1 (270). С. 58–68.
  - Попадин Н.В., Нурахмедова А.Ф., Прохоров Е.М., Тараканов Г.В. Некоторые аспекты нейтрализации сероводорода в остаточных углеводородных топливах // Вестник Астраханского государственного технического университета. 2014. № 2 (58). С. 31–41.
  - Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Коробков Ф.А., Комлева Т.И., Хрущева И.К., Набиев А.И. Промысловая очистка нефтей от сероводорода и меркаптанов // Журнал «Экспозиция Нефть Газ». 2015. № 5 (44). С. 73–76.
  - Тарханова И.Г., Смирнов В.В. // Патент РФ № 2404225. 2010. Бюл. № 32. 20.11.
  - Исиченко И.В., Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. // Патент Евраз. № 018297. 2013. Бюл. № 6. 28.06.2013. 8 с.
  - Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Исиченко И.В. Каталитическая очистка мазута от сероводорода и меркаптанов // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 2. С. 99–103.
  - Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Металлокомплексные катализаторы окислительной демеркаптанизации сернистых соединений в природных углеводородах // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1590–1596 [Gavrilov Y.A., Pletneva I.V., Silkina E.N. Metal complex catalysts for oxidative demercaptanization of sulfur compounds in crude oil // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 1590–1594. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0229-4>].
  - Гантман М.Г. Дис. канд. хим. наук. МГУ. М. 2008. 121 с.
  - ГОСТ 9.908-85 ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии коррозионной стойкости. М.: ИПК Издательство стандартов. 1999. 17 с.
  - Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы. М.: Госстандарт России. 2003. 13 с.
  - Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: Издательский центр «Академия». 2005. 474 с.
  - Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 4. М.: Мир, 1985. 447 с.
  - Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Каталитическая окислительная демеркаптанизация газоконденсатного мазута // Химическая технология. 2015. № 5. С. 282–287.
  - Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. Эксплуатационные свойства катализаторов неэкстракционной окислительной демеркаптанизации нефти и нефтяных фракций // Тонкие химические технологии. 2015. № 4. Т. 10. С. 56–63.
  - Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008. 348 с.
  - Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты химико-фармацевтической промышленности. М.: Медицина, 1983. 160 с.
  - Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Исиченко И.В., Кулаков А.В. Разработка процесса демеркаптанизации природных углеводородов // IV Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород. 2012.
  - ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. 1999.

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР С БРЕНСТЕДОВСКИМИ КИСЛОТНЫМИ ЦЕНТРАМИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

© 2022 г. А. В. Акопян<sup>1,\*</sup>, А.О. Шлёнова<sup>1</sup>, П. Д. Поликарпова<sup>1</sup>, А. В. Вутолкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, 199991 Россия

\*E-mail: arvchem@yandex.ru

Поступила в редакцию 18 марта 2022 г.

После доработки 20 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

В настоящей работе синтезирован новый гетерогенный катализатор на основе силикагеля марки АСКГ, содержащий два типа активных фаз – сульфогруппу и гептамолибдат аммония. Исследовано влияние условий проведения процесса окисления (температура, соотношение реагирующих веществ, время реакции) на конверсию модельного субстрата – дибензотиофена (ДБТ). Подобраны условия исчерпывающего окисления ДБТ. Синтезированный катализатор стабилен в условиях окисления и сохраняет свою активность в течение 5 циклов окисления. Установлено, что сочетание двух типов активных фаз не только значительно повышает эффективность работы катализатора, но и позволяет минимизировать возможное вымывание соединений молибдена с поверхности носителя.

**Ключевые слова:** окислительное обессеривание, пероксид водорода, сульфо-группы, гетерогенные катализаторы

**DOI:** 10.31857/S0028242122040074, **EDN:** IGVDJA

Рост объемов потребления углеводородного сырья зачастую сопряжен с необходимостью переработки тяжелой высокосернистой нефти [1]. Высокое содержание серы в таком сырье создает значительные трудности при переработке, приводя к отравлению катализаторов, коррозии технологического оборудования и т.д. [2, 3] Сернистые соединения, содержащиеся в нефти, являются источником загрязнения окружающей среды [4], поэтому содержание общей серы в современных моторных топливах строго регламентировано [5]. Несмотря на то, что существующие на сегодняшний день процессы по снижению содержания серы – гидроочистка и гидрокрекинг, позволяют получать нефтепродукты с заданным содержанием серы, тенденция к ухудшению качества добываемого углеводородного сырья делает актуальной как задачу модификации существующих процессов, так и создания новых альтернативных подходов к снижению содержания серы без использования водорода.

Среди безводородных методов снижения содержания серы стоит отметить такие процессы как экстракция [6], адсорбция [7], окислительное обессеривание [3] и биодесульфуризация [8]. Ввиду близкой полярности присутствующих в углеводородных топливах сераорганических соединений с ароматическими углеводородами, такие процессы как экстракция и адсорбция обладают низкой селективностью, что приводит к значительным потерям углеводородной фракции при очистке. Применение биодесульфуризации, в свою очередь, сопряжено с рядом ограничений, связанных с применением бактерий. Поэтому в литературе последних лет значительное внимание уделяется процессу окислительного обессеривания как альтернативного безводородного способа снижения содержания серы [9, 10].

Окислительное обессеривание представляет собой двухстадийный процесс, на первой стадии короткого сераорганические соединения окисляются

до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, обладающих значительно большей полярностью по сравнению с другими компонентами углеводородного сырья. Это позволяет с высокой селективностью извлекать из очищаемого сырья сульфоксиды и сульфоны методами экстракции либо адсорбции.

Процесс окислительного обессеривания достаточно хорошо изучен [9–15]. В качестве окислителей используются озон [11], кислород [12], органические пероксиды [13], неорганические окислители [14], в том числе пероксид водорода [15]. Последний наиболее часто применяется в качестве окислителя, так как позволяет проводить процесс в относительно мягких условиях (температура до 80°C, атмосферное давление), а единственным побочным продуктом восстановления является вода.

Пероксид водорода в чистом виде не позволяет достигать исчерпывающего окисления сераорганических соединений, представленных в нефтяных фракциях. Поэтому для повышения эффективности процесса окисления используют катализаторы, среди которых наибольшее распространение получили кислоты [16], либо соединения переходных металлов, способных к образованию активных пероксокомплексов (молибден, вольфрам, ванадий) [17]. Как правило, указанные каталитические системы позволяют достигать исчерпывающего окисления, например, относительно инертного ДБТ в течение 1–2 ч. Однако для развития процесса окислительного обессеривания и его масштабирования необходима разработка каталитических систем, позволяющих при минимальном времени реакции достигать полной конверсии инертных к окислению гетероароматических серосодержащих соединений.

Известно, что сочетание двух типов каталитических активных центров (карбоксильной группы и соединения молибдена) позволяет значительно повысить активность получаемого катализатора и достигать исчерпывающего окисления ДБТ за 5 мин [18]. Однако в этой работе были использованы дорогостоящие ионные жидкости, нанесенные на мезопористые силикаты, что значительно затрудняет широкое применение таких катализаторов.

В настоящей работе нами синтезирован катализатор на основе промышленно доступного силикагеля марки АСКГ, поверхность которого модифицирована сульфогруппами, а также гептамолибдатом

аммония. Сочетание двух типов каталитических центров не только значительно повышает активность синтезированного катализатора, но также позволяет избежать вымывания активной фазы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> были использованы следующие реактивы: силикагель АСКГ (ГОСТ 3956-76, «ЛенРеактив»), 3-меркаптопропил(триметилокси)силан («Sigma Aldrich»), толуол (99.5%, «ПраймКемикалсГрупп»), пероксид водорода («ПраймКемикалсГрупп», 50%), серная кислота (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, с содержанием основного вещества не менее 93.6%, «ЭКОС-1»), гептамолибдат аммония (ЧДА, «ПраймКемикалсГрупп»).

Для проведения реакций окисления использовали следующие реактивы: дибензотиофен (ДБТ, «Sigma Aldrich», 98%), бензотиофен (БТ, «Sigma Aldrich», 98%), 4-метилдибензотиофен (MeДБТ, «Sigma Aldrich», 96%), 4,6-диметилдибензотиофен (Me<sub>2</sub>ДБТ, «Sigma Aldrich», 95%), додекан (98%, «ЭКОС-1»), пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, «ПраймКемикалсГрупп», 50%)

**Синтез катализаторов.** Промежуточное соединение SiO<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub>H получали путем химической модификации силикагеля 3-меркаптопропил(триметилокси)силаном. На первом этапе получали 3-меркаптопропил-SiO<sub>2</sub> по методике [19]. Для этого готовили раствор 734 мкл 3-меркаптопропил(триметилокси)силана (4 ммоль, 1.057 г/мл) в 30 мл толуола, добавляли 2 г SiO<sub>2</sub> и кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Полученный 3-меркаптопропил-SiO<sub>2</sub> отфильтровывали, затем сушили при 100°C в течение 5 ч.

На втором этапе проводили окисление полученных тиольных групп: 2 г 3-меркаптопропил-SiO<sub>2</sub> добавляли к 20 мл смеси 30%-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.031 грамм, 0.32 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч. Выпавший осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Чтобы убедиться в том, что все сульфогруппы протонированы, выпавшее вещество дополнительно оставляли в 20 мл 0.05M раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 5 ч. Осадок снова отфильтровывали и промывали до нейтральной

**Таблица 1.** Состав и текстурные характеристики носителя и катализаторов

Образец	Количество, мас. %			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , Å
	SO <sub>3</sub> H		Mo			
	титрование	элементный анализ <sup>a</sup>				
SiO <sub>2</sub>	–	–	–	363	0.85	72
SiO <sub>2</sub> –SO <sub>3</sub> H	8.7	8.5	–	289	0.65	70
ГМА/SiO <sub>2</sub> –SO <sub>3</sub> H	8.5	8.4	4.9	257	0.57	69
ГМА/SiO <sub>2</sub> –SO <sub>3</sub> H <sup>b</sup>	8.4	8.4	4.7	255	0.56	70

<sup>a</sup> Исходя из содержания серы.

<sup>b</sup> Катализатор после 5 циклов регенерации, промытый ацетонитрилом от продуктов окисления и высушенный при 120°C.

ГМА – гептамолибдат аммония.

реакции среды. Полученный сульфосодержащий SiO<sub>2</sub> сушили на воздухе при 110°C в течение 5 ч.

Модификацию SiO<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub>H и SiO<sub>2</sub> проводили пропиткой растворенным в дистиллированной воде (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (масса гептамолибдата аммония – 0.046 г). 0.5 г SiO<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub>H или SiO<sub>2</sub> погружали в 5 мл водного раствора гептамолибдата аммония на 2 ч для пропитки при постоянном перемешивании на роторном испарителе при температуре 40°C, затем температуру поднимали до 60°C и перемешивали еще 2 ч, после чего катализаторы помещали в сушильный шкаф при 80°C с подъемом температуры каждые 4 ч на 10°C.

Анализ образцов был выполнен методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.2$ . Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении  $P/P_0 = 0.95$ .

Исследование элементного состава методом рентгеноспектрального флуоресцентного анали-

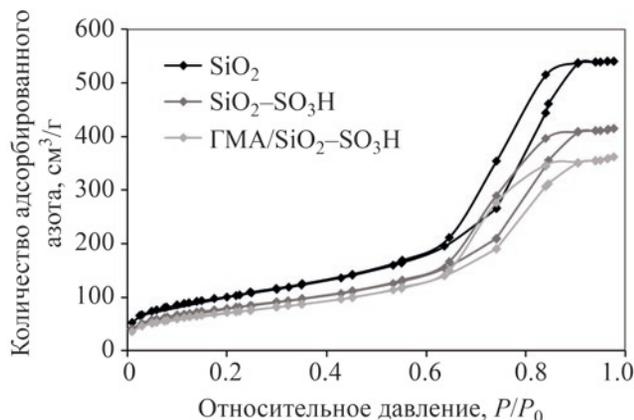
за (РСФА) проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой. Количество сульфогрупп определяли методом обратного титрования.

**Окисление модельного топлива.** В реактор, снабженный обратным спиральным холодильником и магнитной мешалкой и предварительно нагретый до температуры проведения реакции, добавляли 5 мл модельного топлива, состоящего из растворенного в додекане сернистого соединения (содержание серы в модельной смеси – 500 ppm), 0.0094–0.0375 г катализатора (0.25–1.00 мас. %) и 3–27 мкл 50%-ного раствора пероксида водорода [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S = (1:1)–(8:1) по молям; S – окисляемое серосодержащее соединение]. Реакцию проводили в течение 10–120 мин, скорость перемешивания во всех экспериментах составляла 700 об/мин. Концентрации субстратов и продуктов реакции (мас. %) определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, колонка – Zebron L = 30 м,  $d = 0.32$  мм, жидкая фаза ZB-1.

Погрешность эксперимента не более 5%; ниже (рис. 3–8) указаны средние значения из трех сходящихся результатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химическая характеристика катализаторов.** Исследование состава катализаторов проводили двумя методами (табл. 1): методом кислотно-основного титрования (для определе-

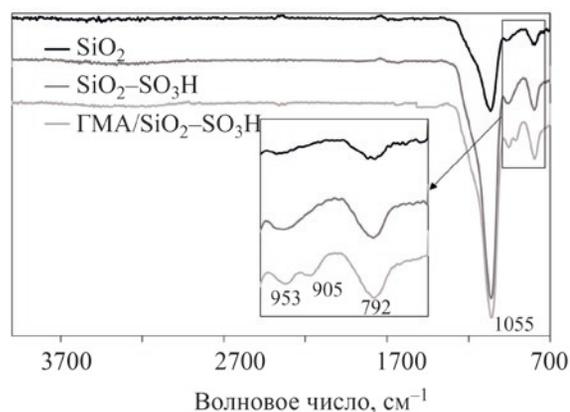


**Рис. 1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для носителя и полученных катализаторов.

ния количества сульфогрупп) и методом элементного анализа (для определения количества серы и молибдена). Показано, что методом химической модификации с использованием 3-меркаптопропил(триметилокси)силана удалось синтезировать силикагель, содержащий порядка 9 мас. % сульфогрупп. Фактическое содержание молибдена в катализаторе коррелирует с расчетным. Следует отметить, что данные по содержанию серы в катализаторе, полученные с использованием метода кислотно-основного титрования и элементного анализа, коррелируют между собой, что подтверждает исчерпывающее окисление тиольных групп до сульфоновых.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, модификация поверхности оксида кремния ведет к снижению количества адсорбированного азота, что говорит о влиянии модификации на текстурные характеристики образцов (рис. 1, табл. 1). При этом первичная химическая модификация АСКГ 3-меркаптопропил(триметилокси)силаном с последующим окислением тиольных групп до сульфогрупп оказывает большее влияние, чем стадия пропитки гептамолибдатом аммония. Это может быть связано, во-первых, с большим количеством наносимых сульфогрупп, а во-вторых, с протеканием химической реакции между силанольными группами силикагеля и метоксигруппами силана.

Для всех синтезированных образцов на ИК-спектрах (рис. 2) идентифицированы высоко-

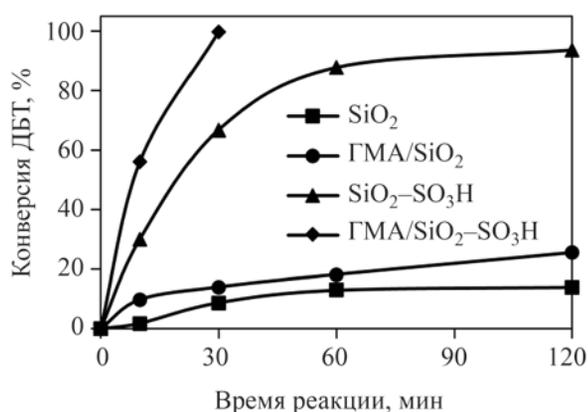


**Рис. 2.** ИК-спектры синтезированных образцов: 792  $\text{см}^{-1}$  – Si–O–Si (вал.); 905  $\text{см}^{-1}$  – Mo–O–Mo (вал.); 953  $\text{см}^{-1}$  – Si–OH (деф.); 1055  $\text{см}^{-1}$  – Si–O–Si (деф.).

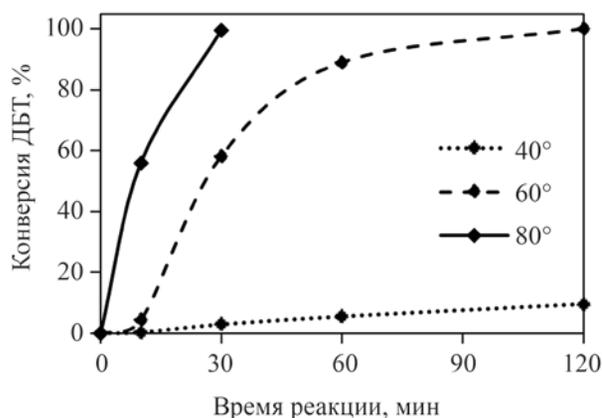
интенсивные пики при 1055 и 792  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям связей Si–O–Si в силикагеле, и слабые пики при 953  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям Si–OH [20, 21]. Для молибденсодержащего катализатора выявлен дополнительный пик при 914  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий связи Mo–O [22]. Небольшое увеличение плато 1150–1300  $\text{см}^{-1}$  для модифицированных материалов, связано с наличием в них сульфогрупп [23].

**Каталитические эксперименты.** Исследование активности катализаторов проводили на модельной смеси, содержащей в качестве субстрата дибензотиофен. Выбор субстрата обусловлен его относительной инертностью к окислению, а также широкой распространенностью в нефтяных фракциях. На рис. 3 приведены результаты сравнения активности полученных катализаторов.

Согласно полученным результатам, в присутствии немодифицированного силикагеля конверсия ДБТ составляет ~15%, что связано с адсорбцией дибензотиофена в порах носителя. Катализатор, представляющий собой нанесенный гептамолибдат аммония на силикагель (ГМА/SiO<sub>2</sub>), показывает лишь незначительно лучшие результаты, чем холостая адсорбция, что, по-видимому, может быть связано с вымыванием гептамолибдата аммония с поверхности носителя в присутствии пероксида водорода. Катализатор же SiO<sub>2</sub>–SO<sub>3</sub>H хорошо работает и за 30 мин позволяет окислить более половины субстрата. Активность данного катализатора обусловлена способностью сульфогрупп



**Рис. 3.** Сравнение активности катализаторов в реакции окисления дибензотиофена. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 6:1 (мольн.), количество катализатора w (кат.) = 0.5%, 80°C.



**Рис. 4.** Зависимость конверсии ДБТ в реакции окисления от температуры. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 6:1 (мольн.), w (кат.) = 0.5%, катализатор ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

образовывать активную надкислоту в присутствии пероксида водорода. Возможность использования катализаторов, содержащих сульфогруппы, для окисления серосодержащих соединений была показана ранее авторами работы [24]. Сочетание двух типов каталитических центров (гептамолибдата аммония и сульфогрупп) позволяет значительно повысить активность катализатора и достичь полного окисления ДБТ уже за 30 мин в присутствии ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

На рис. 4 в реакции окисления приведен график зависимости конверсии ДБТ от температуры. При понижении температуры конверсия субстрата резко падает и уже при 40°C она составляет менее 20%. Следует отметить, что такая тенденция характерна для многих катализаторов, известных в литературе [3, 17], и связана с затруднением диффузии неполярного субстрата в поры полярного катализатора.

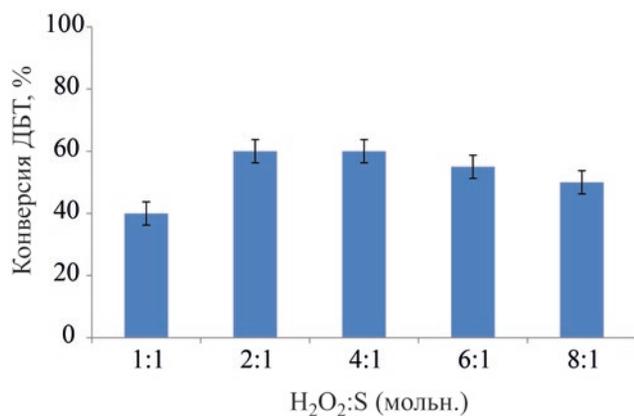
При варьировании количества пероксида водорода значения конверсии ДБТ проходят через экстремум (рис. 5). Данный факт может быть связан с тем, что при низких дозировках окислителя реакция замедляется, а при увеличении мольного соотношения пероксида водорода к сере выше 4:1 снижение конверсии ДБТ связано с агрегацией частиц гидрофильного катализатора из-за избытка водной фазы, что хорошо согласуется с литературными данными [25].

На рис. 6 приведена зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Следует отме-

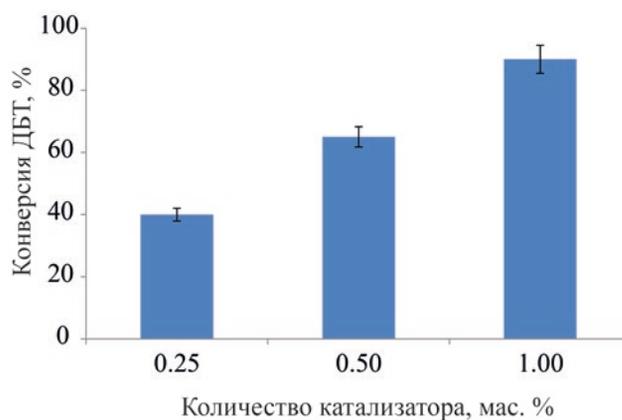
тить, что при снижении дозировки катализатора с 1 до 0.25 массовых процента к массе модельной смеси происходит монотонное снижение конверсии ДБТ. Такое снижение скорости реакции может быть связано с уменьшением числа активных центров катализатора в абсолютном выражении.

Для определения возможности повторного использования катализатора ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H проводили окисление большого объема модельной смеси (60 мл) с сохранением дозировки катализатора и окислителя в условиях, приведенных на рис. 7. После каждого цикла отделяли катализатор от реакционной среды путем центрифугирования. Далее этот катализатор использовали для окисления свежей порции модельного топлива. Процесс повторяли пять циклов, после чего отработанный катализатор промывали ацетонитрилом от остатков адсорбированного сульфона и сушили при пониженном давлении и температуре 80°C в течение 4 ч. Согласно результатам элементного анализа и данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, содержание молибдена в катализаторе, а также его текстурные свойства практически не изменились, что свидетельствует о его стабильности в условиях проведения процесса окисления.

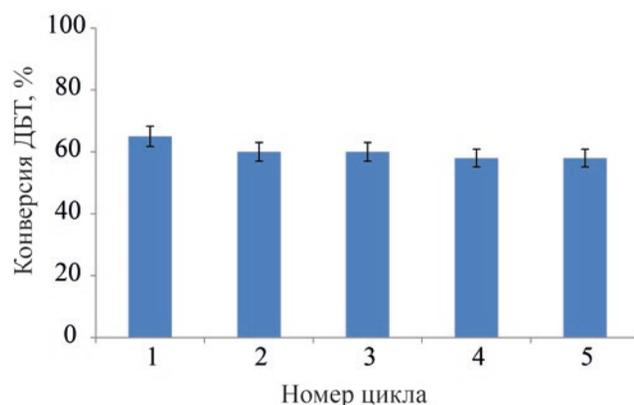
Результаты окисления модельных смесей, содержащих другие сернистые субстраты, приведены на рис. 8. Согласно полученным данным, наличие алкильных заместителей в молекуле ДБТ приводит к снижению конверсии примерно на 20%. А низкая



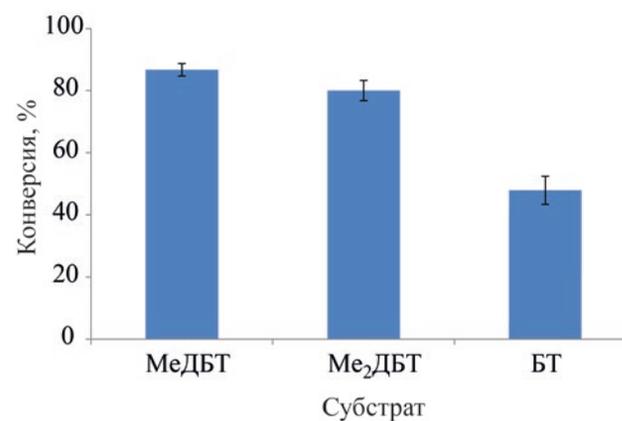
**Рис. 5.** Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя. Условия окисления:  $w$  (кат.) = 0,5%, 10 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.



**Рис. 6.** Зависимость конверсии ДБТ в реакции окисления от количества катализатора. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 4:1 (мольн.), 10 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.



**Рис. 7.** Повторное использование катализатора. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 4:1 (мольн.),  $w$  (кат.) = 0,5%, 10 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.



**Рис. 8.** Окисление сераорганических субстратов различной природы. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 4:1 (мольн.),  $w$  (кат.) = 1%, 30 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

конверсия в случае бензотиофена связана с меньшей электронной плотностью на атоме серы для данного субстрата [3].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе проведен синтез катализатора на основе силикагеля марки АСКГ, содержащего два типа активных центров. Состав полученного катализатора исследован комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ИК-спектроскопия, элементный анализ.

Сравнительная оценка активности полученных катализаторов на примере окисления модельной

смеси ДБТ показывает, что сочетание двух типов активных центров (сульфо-групп и гептамолибдат аниона) позволяет существенно улучшить результаты по сравнению с катализаторами, содержащими только один тип каталитического центра. Важно отметить, что наличие сульфогрупп позволяет минимизировать вымывание гептамолибдата аммония с поверхности носителя таким образом, что активность катализатора сохраняется при 5 циклах окисления. Исследованы основные факторы, оказывающие влияние на процесс окисления: количество окислителя и катализатора, температура, время реакции, природа сернистого субстрата. В оптимальных условиях (температура 80°C, мольное соотношение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : сера = 6:1, массовая доля

катализатора ГМА/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H – 0.5 мас. %) полного окисления дибензотиофена удается достичь уже за 30 мин.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-10140, <http://rscf.ru/project/21-79-10140/>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акопян Аргам Виликович, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6386-0006>;

Шлёнова Анна Олеговна, студент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3907-3701>

Поликарпова Полина Димитровна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0456-8248>

Вутолкина Анна Викторовна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Кривцов Е.Б., Гончаров А.В.* Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394–400. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030119> [*Krivtsov E.B., Goncharov A.V.* Effect of styrene additives on the cracking kinetics of components of high-sulfur vacuum residue // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 3. P. 358–364. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030111>]
2. *Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А.* Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 33–39. [*Khadzhiyev 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>]
3. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamontier C.* Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>
4. *Timko M.T., Wang J.A., Burgess J., Kracke P., Gonzalez L., Jaye C., Fischer D.A.* Roles of surface chemistry and structural defects of activated carbons in the oxidative desulfurization of benzothiophenes // *Fuel*. 2016. V. 163. P. 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.075>
5. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту»
6. *Kumar S., Srivastava V.S., Nanoti S.M.* Extractive desulfurization of gas oils: a perspective review for use in petroleum refineries // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. № 4. P. 319–347. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1288633>
7. *Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K.* Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 214. № 106685. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106685>
8. *Kilbane J.J.* Biodesulfurization: How to make it work? // *Arab. J. Sci. Eng.* 2017. V. 42. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2269-1>
9. *Crucianelli M., Bizzarri B. M., Saladino R.* SBA-15 anchored metal containing catalysts in the oxidative desulfurization process // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 12. P. 984–1013. <https://doi.org/10.3390/catal9120984>
10. *Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586–599. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050093> [*Eseva E.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Maksimov A.L.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 979–990. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090091>].
11. *Акопян А.В., Григорьев Д.А., Поликарпова П.Д., Есева Е.А., Литвинова В.В., Анисимов А.В.* Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций с использованием озона // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 1–4. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050021> [*Akopyan A.V., Grigoriev D.A., Polikarpova P.D., Eseva E.A., Litvinova V.V., Rakhmanov E.V., Anisimov A.V.* Ozone-assisted oxidative desulfurization of light oil fractions // *Petrol. Chemistry*. V. 57. № 10. P. 904–907. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100024>].
12. *Dooley K.M., Liu D., Madrid A.M., Knopf F.C.* Oxidative desulfurization of diesel with oxygen: Reaction pathways on supported metal and metal oxide catalysts // *Appl. Catal., A*. 2013. V. 468. P. 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.013>
13. *Dembaremba T.O., Correia I., Hosten E.C., Kuznetsov M.L., Gerber W.J., Pessoa J.C., Ogunlaja A.S.,*

- Tshentu Z.R.* New VIVO-complexes for oxidative desulfurization of refractory sulfur compounds in fuel: synthesis, structure, reactivity trend and mechanistic studies // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 16687–16704. <https://doi.org/10.1039/C9DT02505G>
14. *Irum S., Akhtar J., Sheikh N., Munir S.* Oxidative desulfurization of Chakwal coal using potassium permanganate, ferric sulfate, and sodium hypochlorite // *Energy Sources, Part A.* 2017. V. 39. № 4. P. 426–432. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1222028>
  15. *Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П.* Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110> [*Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarin S.V., Semerikova O.L., Zaikov Y.P.* Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals // *Petrol. Chemistry.* 2014. V. 54. № 1. P. 48–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544114010101>].
  16. *Zhang Q., Zhu M., Jones I., Zhang Z., Zhang D.* Desulfurization of spent tire pyrolysis oil and its distillate via combined catalytic oxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with formic acid and selective adsorption over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 5. P. 6209–6219. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03968>
  17. *Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E.* Oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous catalysts based on MCM-41 // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. № 10. P. 10898–10903. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02583>
  18. *Akopyan A.V., Shlenova A.O., Cherednichenko K.A., Polikarpova P.D.* Immobilized multifunctional ionic liquids for highly efficient oxidation of sulfur-containing compounds in model fuels // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. № 8. P. 6755–6764. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00172>
  19. *Mahdavinia G.H., Sepehrian H.* MCM-41 anchored sulfonic acid (MCM-41-R-SO<sub>3</sub>H): A mild, reusable and highly efficient heterogeneous catalyst for the Biginelli reaction // *Chin. Chem. Lett.* 2008. V. 19. № 12. P. 1435–1439. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2008.09.028>
  20. *Davarpanah J., Elahi S., Rezaee P.* Synthesis and characterization of mesoporous silica green catalyst, functionalized with nicotinic acid and its use for synthesis of pyran heterocyclic compounds // *J. Porous Mater.* 2018. V. 25. № 1. P. 161–170. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0429-7>
  21. *Zhao P.P., Zhang M.J., Wu Y.J., Wang J.* Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 19. P. 6641–6647. <https://doi.org/10.1021/ie202232j>
  22. *Sikarwar P., Kumar U.K.A., Gosu V., Subbaramaiah V.* Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 1736–1744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.021>
  23. *Cabrera-Munguia D.A., Gonzalez H., Tututi-Rios E., Gutierrez-Alejandre A., Rico J.L.* Acid properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H (M = Al, Ti) materials and their role on esterification of oleic acid // *J. Mater. Res.* 2018. V. 33. P. 3634–3645. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.374>
  24. *Polikarpova P., Akopyan A., Shlenova A., Anisimov A.* New mesoporous catalysts with Bronsted acid sites for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Catal. Commun.* 2020. V. 146. P. 106123–106131. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106123>
  25. *Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 25. P. 9049–9058. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00886>

## ПЕРСПЕКТИВЫ МЕМБРАННОЙ ДЕОКСИГЕНАЦИИ АЛКАНОЛАМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ CO<sub>2</sub> ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ИХ ДЕГРАДАЦИИ (МИНИОБЗОР)

© 2022 г. С. Д. Баженов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия*

*\*E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 16 марта 2022 г.

После доработки 4 мая 2022 г.

Принята к публикации 7 июня 2022 г.

Абсорбция водными растворами алканолламинов является наиболее зрелой технологией выделения диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) из природного газа, отходящих газов сектора энергетики и других смесей. Возможное присутствие кислорода в очищаемой газовой смеси или натекание воздуха в систему абсорбционной очистки приводит к окислительной деструкции амина и дезактивации абсорбционной жидкости с образованием обширной гаммы коррозионно-активных продуктов деструкции. В работе освещены современные представления о влиянии растворенного кислорода на деградацию аминовых абсорбентов. Описаны основные методы предотвращения и борьбы с окислительной деструкцией алканолламинов. В качестве альтернативной контрмеры предложено прямое удаление кислорода (деоксигенация) из абсорбционных жидкостей в компактных и модульных мембранных контакторах газ-жидкость. Представлены ретроспектива и обзор современных работ в области мембранной деоксигенации водных сред. Описаны передовые работы в области удаления кислорода из аминовых абсорбентов CO<sub>2</sub>, применяемых для очистки дымовых газов.

**Ключевые слова:** мембранный контактор, композиционная мембрана, деоксигенация, кислород, деградация, алканолламин, диоксид углерода

**DOI:** 10.31857/S0028242122040086, **EDN:** PCGCK

В промышленности очистка природного газа и технологических газов от кислых примесей (в первую очередь, диоксида углерода и соединений серы) – важная составляющая процессов газопереработки. Наряду с этим, в мире получают развитие тенденции по экономическому стимулированию снижения антропогенных выбросов CO<sub>2</sub> с целью уменьшения его влияния на климат посредством политики введения углеродного налога и трансграничных углеродных пошлин [1]. Это делает актуальной задачу выделения диоксида углерода из различных технологических потоков как с экономической, так и экологической точек зрения. Несмотря на активное проведение исследований по разработке новых эффективных методов улавливания диоксида углерода, наиболее технологиче-

ски зрелым промышленным способом в мире является аминная очистка – процесс абсорбции CO<sub>2</sub> с использованием водных растворов различных алканолламинов [2–4]. В то же время, проведение регенерации абсорбентов (десорбции CO<sub>2</sub>) при повышенных температурах (100–120°C) сопряжено с постепенной химической деструкцией аминов, которая инициируется растворенным в абсорбционной жидкости кислородом [5]. Кислород может содержаться в очищаемой газовой смеси: например, отходящие газы в металлургии, нефтехимических процессах или на электростанциях могут содержать до 15 об. % O<sub>2</sub> [6]. Кислород может проникать в амин при его негерметичном хранении (наличие контакта с воздухом) или при подсосе воздуха в систему аминовой очистки [2].

### Окислительная деградация алканоламиновых абсорбентов

Присутствие растворенного кислорода в аминовых абсорбентах приводит к прямой интенсификации коррозии оборудования [7–11], а также непосредственному окислению аминов (окислительная деградация аминовых абсорбентов), в результате чего их потери могут достигать от 0.2 до 3.65 кг на тонну выделенного  $\text{CO}_2$  [12]. Механизм окисления включает множество реакций, которые начинаются, по-видимому, с атаки молекул аминов или карбаматов аминов свободными кислородными радикалами [6, 13, 14]. Эти реакции протекают сравнительно медленно, но в условиях регенерации абсорбента (температуры 100–120°C) их скорость заметно возрастает. При этом образуется широкий спектр продуктов деструкции, таких как карбоновые кислоты, аминокислоты, амиды, амины, альдегиды, аммиак и др. [13]. Карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, гликолевая, щавелевая и т. д.) доминируют, поскольку, являясь термоустойчивыми соединениями, образуются на финальном этапе множества химических превращений алканоламинов [13, 15, 16]. Современный обзор результатов 29 пилотных испытаний с различными аминами на 18 пилотных установках выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов по всему миру [6] подтверждает наличие этих соединений во всех рассмотренных случаях. Схема окислительных реакций с образованием карбоновых кислот представлена на рис. 1 на примере моноэтаноламина.

Кроме того, деградация обусловлена взаимодействием аминов и примесей в очищаемой смеси (например, оксидов серы и азота) или в жидкости из-за коррозии оборудования и подпитки некачественной водой [5]. Побочные реакции приводят к образованию термостабильных солей (ТСС) – устойчивых солей протонированного алканоламмония и анионов органических и неорганических кислот [17, 18], которые не разлагаются в процессе десорбции  $\text{CO}_2$  [3, 15]. Продукты окисления приводят к изменению физико-химических свойств абсорбента, его вспениванию, эрозии и загрязнению оборудования, некоторые из них необратимо связывают активный амин в нерегенерируемые соединения (в частности, ТСС), которые, накапливаясь в системе, снижают общую производительность системы [5, 16, 18]. Являясь сильными коррозионными аген-

тами [5, 18], данные соединения приводят к росту содержания продуктов коррозии оборудования в растворе (ионов железа, хрома, никеля и др.), которые, в свою очередь, катализируют дальнейшее окисление аминов [19, 20], что, по сути, является автокаталитической деструкцией абсорбента.

### Предотвращение и методы борьбы с последствиями окислительной деструкции алканоламинов

Возможным решением предотвращения окислительной деструкции служит введение в растворы аминов ингибиторов окисления – сульфита или бисульфита натрия или калия [21, 22], гидразина и гидроксилламина [23, 24], которые позволяют снизить содержание кислорода в абсорбенте до уровней нескольких ppm, но, однако, являются токсичными для человека и опасными для окружающей среды, а также могут приводить к вспениванию растворов. Недавно в работе [25] предложены новые безопасные для человека ингибиторы коррозии и окисления аминов: карбогидразид, 2-бутанон оксим,  $\alpha, \alpha'$ -(1-метилэтилендиимино)ди-*o*-крезол – в качестве ингибиторов окисления, а 1,3-диаминопропан-*N,N,N',N'*-тетрауксусная кислота, пирогаллол и трицин – в качестве комплексообразователей. В работе [26] для этой цели использованы тартраты моноэтаноламина и меркаптоэтиламмония, а в работах [27, 28] – 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазол, диэтилентриаминпентауксусная кислота и гидроксипентилдифосфониевая кислота, которые позволяют снизить окисление моноэтаноламина более чем на 90%. В промышленности для предотвращения коррозии, вызванной в том числе продуктами окисления амина, широко применяется метаванадат натрия [2], который, однако, наоборот, катализирует окислительную деградацию аминов [29, 30].

Существующим методам выделения продуктов окислительной деструкции и ТСС посвящен ряд обзорных работ [5, 16–18]. Основными способами борьбы с негативным влиянием продуктов деструкции и ТСС являются частичная замена («продувка») абсорбента, его подщелачивание, а также вакуумная дистилляция абсорбента [31, 32]. В случае вакуумной дистилляции вода и чистый алканоламин отводятся в паровой фазе в десор-

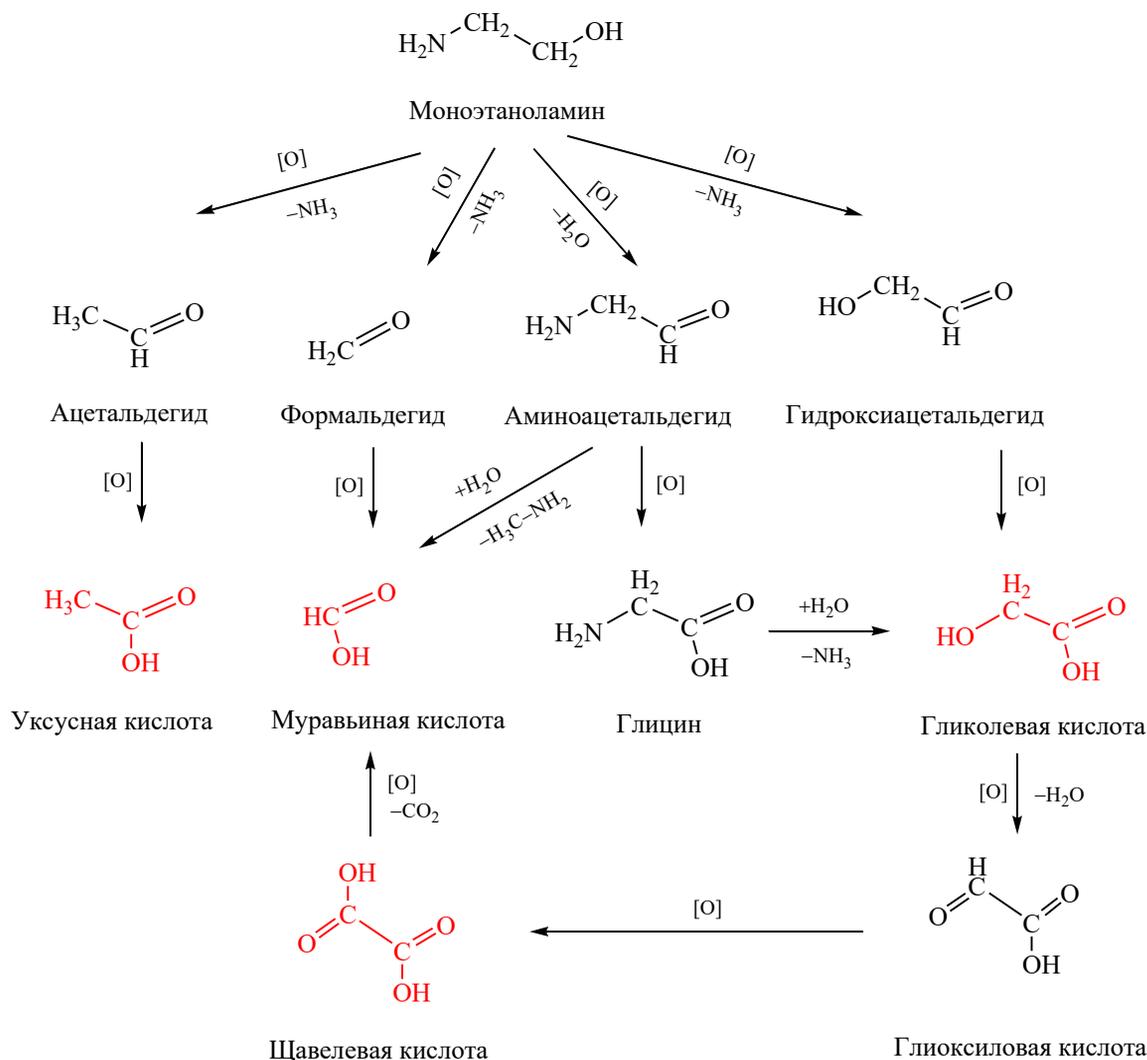


Рис. 1. Схема окислительной деградации моноэтаноламина с образованием карбоновых кислот (данные адаптированы из [13, 16]).

бер под так называемую «глухую» тарелку, а ТСС и другие продукты деструкции амина остаются в кубовом остатке. Этот способ максимально энергозатратен, а кубовый остаток токсичен и требует специальных мер утилизации [33–35]. Альтернативой служат сорбционные методы очистки, из которых промышленно развит метод выделения анионов ТСС на ионообменных смолах [36, 37]. Эти методы требуют большого количества реагентов (кислот и щелочей) на регенерацию смол, что приводит к образованию значительной массы разбавленных стоков [16]. Сейчас в этом направлении

предлагаются новые поколения сорбентов на базе биоразлагаемых природных материалов – хитозана и альгината натрия [38–41], а также емкостная деионизация – электросорбционный процесс с пористыми электродами для «накапливания» ТСС [42, 43]. Менее энерго- и реагентозатратные мембранные процессы представляют третье направление. Например, нанофильтрация перспективна для предварительного концентрирования ТСС [44, 45], а электродиализ является промышленным способом выделения ТСС из растворов вторичных и третичных алканоломинов газопереработки

[5, 46], из сточных вод аминовых установок [47, 48]. Показано, что электродиализ применим для выделения ТСС из абсорбентов очистки дымовых газов на основе моноэтаноламина (первичный амин) [49–52], однако перенос ТСС из растворов, особенно с низким содержанием ТСС, затруднен из-за присутствия остаточного связанного  $\text{CO}_2$ , что приводит к значительным потерям амина. Эти потери можно снизить, используя двухступенчатые схемы электродиализной очистки [53, 54]. Сравнительно недавно предложен новый метод экстракции ТСС гидрофобными органическими экстрагентами [55, 56], которые позволяют очищать абсорбенты с низким содержанием ТСС (1000 ppm) при отсутствии подвода тепла и минимальных энергозатратах. Используются растворы аминов или четвертичных аммониевых солей с длинными боковыми заместителями ( $C \geq 8$ ) в высших спиртах ( $C \geq 6$ ), которые не смешиваются с растворами аминов. В работе [55] показано, что гидроксид трикаприлметиламмония в 1-октаноле связывает ТСС по кислотно-основному механизму. Эффективность экстрагента может быть повышена использованием разветвленного 2-этил-1-гексанола в качестве растворителя [56].

#### **Мембранная деоксигенация водных сред: ретроспектива и особенности реализации**

Мембранные технологии являются энергоэффективными альтернативами традиционным методам разделения [57], и могут быть использованы для решения технологических проблем аминного выделения  $\text{CO}_2$ . В частности, для предотвращения негативного влияния кислорода перспективно его прямое удаление из аминовых растворов методом деоксигенации (удаление молекулярного растворенного кислорода) в мембранных контакторах газ-жидкость. Мембранный контактор – аппарат для осуществления процесса разделения или химического превращения, в котором мембрана выступает в качестве границы раздела двух фаз. В случае системы с массопереносом из газа в жидкость, жидкая фаза содержит селективный хемосорбент [58]. В частности, использование в контакторах мембран в виде полых волокон позволяет реализовать высокую (до  $5\ 000\ \text{м}^2/\text{м}^3$ ) удельную площадь мембраны в аппарате [59]. Это приводит к увеличению площади массопереноса на единицу объема

аппарата на 400–1500% [60] по сравнению с традиционным разделительным оборудованием, вследствие чего мембранные контакторы-дегазаторы до 10 раз более компактны [61]. Дополнительными преимуществами являются: отсутствие взаимного диспергирования фаз и связанных с этим проблем смешения и необходимости их дальнейшего разделения; независимость регулирования потоков фаз; простота монтажа/эксплуатации и низкие эксплуатационные затраты; модульный дизайн, который позволяет линейно увеличивать или уменьшать производительность разделительных установок в зависимости от технологических потребностей [61, 62].

Достоинства мембранных контакторов были наглядно продемонстрированы в процессах мембранной дегазации жидкостей, в первую очередь при удалении растворенного кислорода из воды. Решение этой задачи требуется в фармацевтической, пищевой, биотехнологической [63], полупроводниковой [64], энергетической [65] областях промышленности. Например, в энергетическом секторе удаление растворенного кислорода из воды до требуемого уровня в 5 ppm позволяет значительно снизить коррозию котлов и трубопроводов теплоэлектростанций. В микроэлектронной промышленности этот предел на порядок ниже и может достигать 0.1 ppb в случае получения ультрачистой воды для промывки кремниевых плат микрочипов [64].

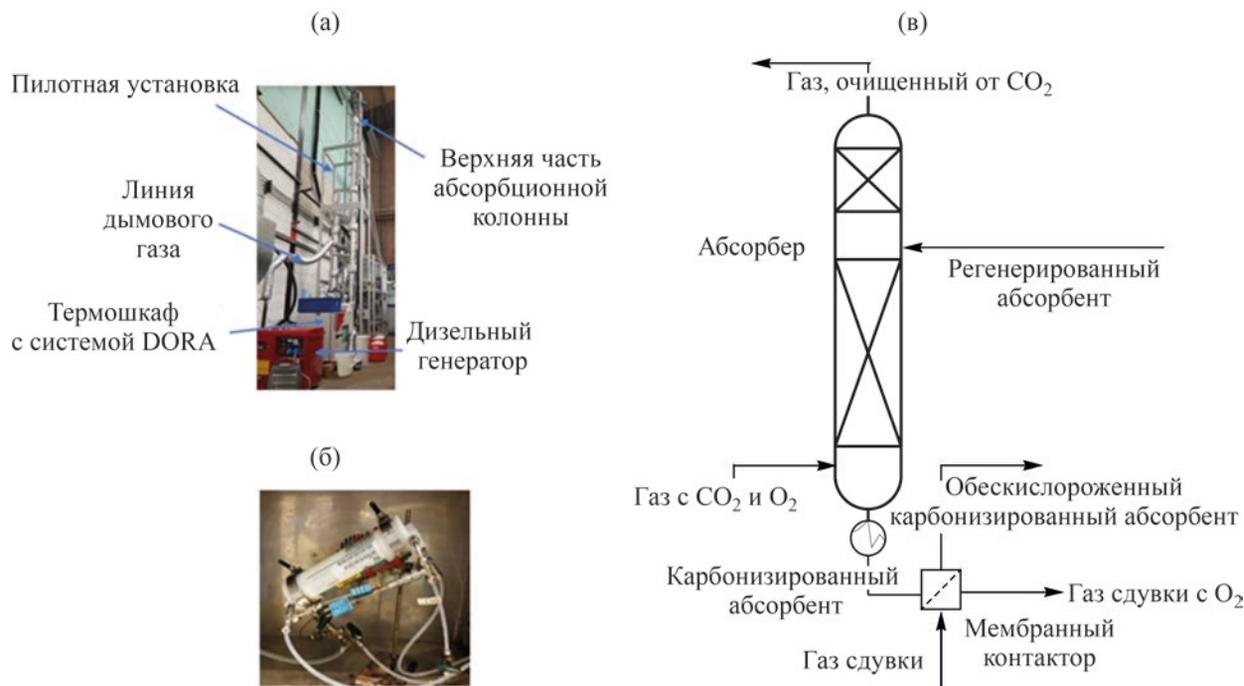
Необходимость удаления кислорода из воды стало одним из определяющих векторов развития технологии мембранных контакторов. Так, еще в 1986 г. в работе [66] Yang и Cussler представили противоточные и перекрестно-точные конструкции половолоконных модулей-контакторов, впервые провели эксперименты по деоксигенации воды и получили корреляционные уравнения массопереноса, которые оказались сравнимы с ранее полученными зависимостями для задач тепло-и массопереноса. Основным выводом их работы заключался в том, что ключевым параметром половолоконных модулей-контакторов должен считаться не коэффициент массопереноса, который сравним с величинами, реализуемыми в традиционном разделительном оборудовании, а площадь массопереноса на единицу объема аппарата, которая значительно больше. В работе [67] эти же авторы использовали модули с полипропиленовыми полыми волокнами (мембраны

Celgard X20, Questar, Charlotte, NC; внутренний диаметр 200 мкм; толщина стенки 25 мкм; пористость 30%; средний размер пор 30 нм; число волокон в модуле – 2700–10 000) с целью извлечения растворенного кислорода из воды для поддержания жизнеобеспечения организмов в условиях замкнутого пространства (технология «искусственных жабр»). Исследователям удалось показать принципиальную возможность мембранного снабжения кислородом мелких животных на примере хомяков, крыс и одной собаки [67]. Под руководством E.L. Cussler было показано, что оптимальный, с точки зрения стоимости на единицу массы перенесенного кислорода, размер волокон простых полволоконных модулей составляет 100–200 мкм [68]. При меньших размерах волокна затраты на перекачку воды через модуль становятся слишком велики, в то время как при больших размерах становятся неоправданно высоки затраты на мембрану [68]. Наконец, впервые возможность применения мембран для получения ультрачистой обескислороженной воды была показана в работах Tai et al. [69] и Yagi et al. [70]. В первой работе авторам удалось снизить содержание кислорода в воде до 8 ppb с применением модулей на основе описанных выше полволоконных пропиленовых полволоконных мембран, в то время как во второй мембранные модули были использованы в сочетании с сорбцией или азотным барботажем с целью получения воды с остаточным содержанием кислорода 10 ppb для производства субмикронных ультрабольших интегральных схем.

Движущая сила трансмембранного переноса кислорода технически реализуется тремя способами: 1) вакуумирование газовой части контактора [64, 65, 71–76]; 2) сдвук инертным газом [71, 77–79]; 3) комбинирование указанных двух способов [71, 78]. В первом случае наилучшая степень деоксигенации достигается при приложении вакуума с обеих сторон мембранного модуля. Во втором случае инертный газ (чаще всего, азот) подают в модуль в режиме противотока. Этот метод достаточно эффективен, однако для глубокой очистки необходим азот высокой чистоты, при этом большое количество воды испаряется, что сказывается на энергетике процесса, кроме того, происходит насыщение очищаемой воды азотом. Третий подход позволяет регулировать остаточную концентрацию продувочного газа в воде. В качестве альтернативы вместо

вакуумирования или сдувки возможно использование растворов антиоксидантов (например, сульфита натрия, аскорбиновой кислоты и др.). Однако такой вариант реализации процесса в литературе не встречается.

Для удаления кислорода из воды в подавляющем большинстве используют контакторы марки Liqui-Cel® (3M) на основе дешевых гидрофобных пористых полипропиленовых полволоконных мембран с геометрическими параметрами 0.3/0.2–0.24 мм и средним размером пор 30 нм [71, 73, 76, 78, 80]. Тем не менее, применение нашли гидрофобные пористые полые волокна из полиэтилена [72], поливинилиденфторида [81] и полисульфона [77]. Перспективны непористые гидрофобные мембраны из полидиметилсилоксана [64, 74] и композиционные мембраны с тонким селективным слоем из полидиметилсилоксана на подложках из поливинилиденфторида [82] и сополимера перфтордиметилдиоксида и тетрафторэтилена на подложках из полипропилена [80]. Современные достижения в области формования полволоконных мембран позволяют получать для этой задачи трехканальные пористые полые волокна из поливинилиденфторида [83, 84] и спиралевидные пористые полволоконные мембраны из полипропилена [85] с размерами пор 2–200 нм. Масштабирование процесса позволяет удалить растворенный кислород из потоков оборотной воды теплоэлектроцентралей мощностью до 5 м<sup>3</sup>/ч с одновременным снижением ее коррозионной активности, что продемонстрировано в пилотных испытаниях дегазаторов с пористыми полволоконными мембранами из поли-4-метил-пентена-1 (площадь мембран 40 м<sup>2</sup>) [65] и полипропилена (площадь мембран 42 м<sup>2</sup>) [75]. Даже в полупромышленных условиях удается снизить содержание кислорода в воде на три порядка [71], в то время как стоимость воды, дегазированной мембранным способом в два раза ниже стоимости воды, дегазированной нагреванием [78]. Наконец, эффективность деоксигенации в контакторах может быть значительно увеличена при использовании каталитических полых волокон. Так, в ИНХС РАН предложены контакторы на основе промышленных полволоконных полипропиленовых мембран с нанесенными на поверхность наночастицами палладия, катализирующими реакцию взаимодействия растворенного в воде кислорода и водорода, пода-



**Рис. 2.** Мобильная пилотная установка TNO для улавливания CO<sub>2</sub> из модельных дымовых газов: (а) – общий вид пилотной установки извлечения CO<sub>2</sub> из дымовых газов; (б) – общий вид мембранного контактора-деоксигенатора DORA; (в) – схематическое изображение включения деоксигенатора DORA в линии карбонизированного абсорбента (адаптировано из [90]).

ваемого с внутренней стороны мембран [86, 87]. Это значительно улучшает кинетику деоксигенации даже в случае исходно низких концентраций кислорода в воде.

### Мембранная деоксигенация для удаления кислорода из абсорбентов CO<sub>2</sub>

С учетом вышесказанного очевидна актуальность реализации мембранной деоксигенации аминовых абсорбентов. Однако на данный момент широкомасштабные исследования в данном направлении начаты лишь Нидерландской организацией прикладных исследований в сфере естественных наук (Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek, TNO) [88, 89] – одним из мировых лидеров в области аминной очистки дымовых газов. Во-первых, исследователями показано [88], что стандартные коммерчески доступные электрохимические и оптические датчики O<sub>2</sub> могут быть использованы для прямых измерений содержания растворенного кислорода в водных растворах алканолamines, причем варьи-

рование типа алканолamina и его концентрации слабо влияют на растворимость O<sub>2</sub>. Также создана простая модель для прогнозирования растворимости O<sub>2</sub> в карбонизированных растворах этаноламина и указана возможность присутствия эффекта высаливания, влияющего на эту величину [88]. Во-вторых, в работах [89, 90] авторами продемонстрированы результаты тестирования мембранно-контакторного процесса DORA (Direct Oxygen Removal Apparatus, устройство для удаления растворенного кислорода) – технологии, разработанной TNO для борьбы с окислительной деградацией абсорбентов, применяемых для выделения CO<sub>2</sub> из дымовых газов. Технология DORA была апробирована в сочетании с мобильной пилотной установкой TNO для улавливания CO<sub>2</sub> из модельных дымовых газов производительностью 5 нм<sup>3</sup>/ч, изображение которой представлено на рис. 2. В качестве деоксигенатора использовали половолоконный мембранно-контакторный модуль Liqui-Cel™ SP Series (2.5 × 8 extra-flow model) с общей площадью мембран 1.4 м<sup>2</sup>. Применение мембранного контактора для деоксигенации абсорбента привело к сниже-

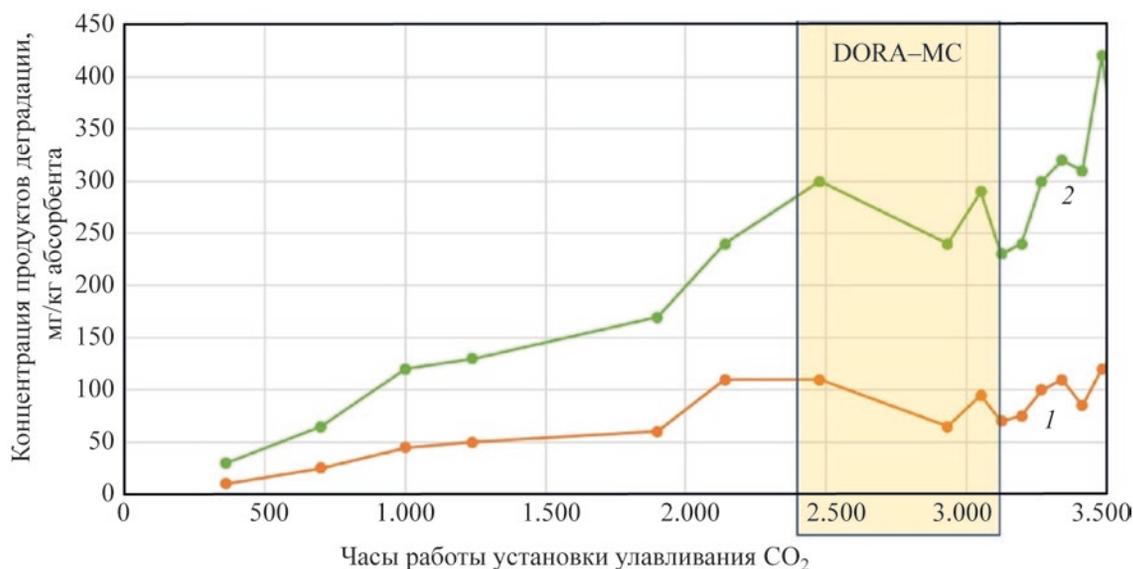


Рис. 3. Изменение содержания ацетата и оксалата в абсорбенте пилотной установки: 1 – уксусная кислота, мг/кг, 2 – щавелевая кислота, мг/кг. Этап включения и функционирования деоксигенатора DORA выделен желтым прямоугольником (адаптировано из [90]).

нию выбросов аммиака из абсорбера примерно на 70%, что свидетельствует о снижении деградации. Возможности технологии были продемонстрированы в промышленных условиях при очистке дымовых газов дизельного генератора водным 30 мас. % раствором моноэтаноламина. Результаты показали, что деоксигенация в мембранном контакторе способствует замедлению деградации абсорбента. На рис. 3 представлено изменение содержания ацетата и оксалата в абсорбенте с течением времени и показано, что запуск и функционирование мембранного деоксигенатора позволяет значительно снизить скорость их образования и поддерживать их концентрацию на постоянном уровне в течение ~700 ч (область, ограниченная желтым прямоугольником). Отключение деоксигенатора приводит к резкой интенсификации деградации абсорбента, что отражается в росте скорости образования ацетата и оксалата.

Как указывают разработчики, процесс может быть реализован не только в традиционном варианте со сдувкой/вакуумированием, но и с применением жидких антиоксидантов с другой стороны мембраны (вариант контактора жидкость–жидкость) [91]. Следует отметить, что технология DORA апробирована с применением стандартных мем-

бранных контакторов Liqui-Cel® на основе пористых полипропиленовых полых (пористость 25%, внешний/внутренний диаметр волокон 0.2/0.3 мм, размер пор 20–30 нм [92]). По результатам было отмечено, что воздействие деградированного абсорбента приводит к смачиванию пор мембран и протеканию абсорбента в газовую фазу, что ухудшает процесс массопереноса кислорода [90].

Использование пористых мембран в случае деоксигенации алканоламиновых абсорбентов, по-видимому, нерационально, поскольку неоднократно показано изменение морфологии пористой структуры мембран [93–96] в результате проникновения молекул амина в полимерную матрицу и частичного набухания полипропилена [97], вследствие чего мембраны смачиваются абсорбентом, резко ухудшая процесс массопереноса [98–100]. Эти мембраны неустойчивы к влиянию продуктов окислительной деструкции аминов [101]: было показано, что присутствие щавелевой, уксусной и муравьиной кислот в деградированном абсорбенте значительно снижает скорость массопереноса CO<sub>2</sub> в водные растворы моноэтаноламина, что, по-видимому, связано с их адсорбцией на поверхности полипропиленовых мембран и снижением их гидрофобности. Это приводит к увеличению степени

смачивания пор мембраны на 22–31% после 69 ч использования мембранного контактора [101]. Более того, существуют сведения, что даже пористые мембраны из максимально химически инертного гидрофобного материала – политетрафторэтилена – также подвержены смачиванию и протеканию абсорбентов  $\text{CO}_2$  [102, 103]. Вследствие этого исследователями из TNO для задачи деоксигенации абсорбентов  $\text{CO}_2$  предложены композиционные мембраны с тонкими селективными слоями из аморфных перфторированных полимеров с высокой долей свободного объема типа Teflon AF2400 [90, 91].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деградация алканолминовых абсорбентов является сдерживающим фактором дальнейшего развития процесса аминной очистки технологических и сбросных газов от  $\text{CO}_2$ . Одной из важнейших причин является присутствие растворенного кислорода в абсорбционной жидкости, окисляющего амин. Удаление кислорода из абсорбентов в мембранных контакторах газ–жидкость является многообещающим подходом, о чем свидетельствует обширный опыт их применения в области получения обескислороженной ультрачистой воды. Существующие немногочисленные работы по мембранной деоксигенации абсорбентов  $\text{CO}_2$  реализованы на пористых полволоконных мембранных контакторах и документируют постепенное смачивание пор мембран абсорбентом и ухудшение массопереноса кислорода. Очевидно, что более рационально применение композиционных мембран с тонкими непористыми высокопроницаемыми слоями, предотвращающими проникновение и смачивание пористой структуры мембран абсорбентом. Селективные слои таких мембран должны в идеале иметь максимальную проницаемость по кислороду и минимальную проницаемость по парам воды и амина. При этом как селективные слои, так и используемые мембраны-подложки должны иметь высокую химическую и морфологическую устойчивость в среде деградированных абсорбционных жидкостей. Такие мембраны должны быть дополнительно химически и морфологически устойчивы в среде водных растворов ингибиторов окисления (например, водных растворах сульфита натрия или аммония) в случае использования их растворов для

создания движущей силы процесса в мембранном контакторе жидкость–жидкость. На данный момент в открытой литературе сведения по таким мембранам практически отсутствуют, их предстоит разработать.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10400.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Баженов Степан Дмитриевич, с.н.с., к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8192-3824>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbon Border Adjustment Mechanism, (n.d.). [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/qanda\\_21\\_3661](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/qanda_21_3661) (accessed March 15, 2022).
2. Kohl A.L., Nielsen R.B. // Gas purification 5th ed, Houst. Gulf Publ. Co. 1997.
3. Feron P.H.M. Absorption-based post-combustion capture of carbon dioxide. Elsevier, 2016. 792 p. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03382-5>
4. Alent'ev A.Y., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavtsev A.B. Membrane technologies for decarbonization // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 35. № 3. P. 255–273. <https://doi.org/10.1134/S251775162105002>
5. Bazhenov S.D., Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Grushevenko E.A., Bienko A.A., Volkov A.V. Heat-stable salts and methods for their removal from alkanolamine carbon dioxide absorbents (review) // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 8. P. 1045–1063. <https://doi.org/10.1134/S107042721908001>
6. Buvik V., Høisæter K.K., Vevelstad S.J., Knuutila H.K. A review of degradation and emissions in post-combustion  $\text{CO}_2$  capture pilot plants // Int. J. Greenh. Gas Control. 2021. V. 106. P. 103246. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.10324>
7. Duan D., Choi Y.S., Nešić S., Vitse F., Bedell S.A., Worley C. Effect of oxygen and heat stable salts on the corrosion of carbon steel in MDEA-based  $\text{CO}_2$  capture process // Corrosion. 2010. V. 66. № 12. P. 125004–125010. <https://doi.org/10.5006/1.352483>

8. *Soosaiprakasam I.R., Veawab A.* Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO<sub>2</sub> capture process // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2008. V. 2. № 4. P.553–562. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.02.009>
9. *Kladkaew N., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C.* Studies on corrosion and corrosion inhibitors for amine based solvents for CO<sub>2</sub> absorption from power plant flue gases containing CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> // *Energy Procedia.* 2011. V. 4. P. 1761–1768. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.051>
10. *Zheng L., Landon J., Matin N.S., Thomas G.A., Liu K.* Corrosion mitigation via a pH stabilization method in monoethanolamine-based solutions for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *Corros. Sci.* 2016. V. 108. P. 281–292. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.013>
11. *Xiang Y., Xie W., Ni S., He X.* Comparative study of A106 steel corrosion in fresh and dirty MEA solutions during the CO<sub>2</sub> capture process: Effect of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> // *Corros. Sci.* 2020. V. 167. P. 108521. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108521>
12. *Moser P., Wiechers G., Schmidt S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro J., Charalambous C., Garcia S., Sanchez Fernandez E.* Results of the 18-month test with MEA at the post-combustion capture pilot plant at Niederaussem – new impetus to solvent management, emissions and dynamic behaviour // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2020. V. 95. P. 102945. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102945>
13. *Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.L.* Amine degradation in CO<sub>2</sub> capture. Review // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2012. V. 10. P. 144–270. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015>
14. *Bedell S.A.* // Oxidative degradation mechanisms for amines in flue gas capture, in: *Energy Procedia.* 2009. V. 1. № 1. P. 771–778. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.102>
15. *Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P.P.T.* Part 2: Solvent management: Solvent stability and amine degradation in CO<sub>2</sub> capture processes // *Carbon Manag.* 2011. V. 2. № 5. P. 551–566. <https://doi.org/10.4155/cmt.11.55>
16. *Dumée L., Scholes C., Stevens G., Kentish S.* Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO<sub>2</sub> capture: A review // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2012. V. 10. P. 443–455. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.005>
17. *Elmoudir W., Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P.* Review Series. Part 6: Solvent recycling and reclaiming issues. // *Carbon Manag.* 2012. V. 3. № 5. P. 485–509. <https://doi.org/10.4155/cmt.12.55>
18. *Wang T., Hovland J., Jens K.J.* Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture // *J. Environ. Sci. (China).* 2015. V. 27. P. 276–289. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.037>
19. *Sexton A.J., Rochelle G.T.* Catalysts and inhibitors for oxidative degradation of monoethanolamine // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2009. V. 3. № 6. P. 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.08.007>
20. *Goff G.S., Rochelle G.T.* Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO<sub>2</sub> capture processes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 8. P. 2513–2521. <https://doi.org/10.1021/ie0490031>
21. *Emori W., Jiang S.L., Duan D.L., Ekerenam O.O., Zheng Y.G., Okafor P.C., Qiao Y.X.* Corrosion behavior of carbon steel in amine-based CO<sub>2</sub> capture system: effect of sodium sulfate and sodium sulfite contaminants // *Mater. Corros.* 2017. V. 68. № 6. P. 674–682. <https://doi.org/10.1002/maco.201609245>
22. *Morken A.K., Pedersen S., Nesse S.O., Flø N.E., Johnsen K., Feste J.K., de Cazenove T., Faramarzi L., Vernstad K.* // CO<sub>2</sub> capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongstad (TCM) // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2019. V. 82. P. 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.12.018>
23. *Saeed I.M., Alaba P., Mazari S.A., Basirun W.J., Lee V.S., Sabzoi N.* Opportunities and challenges in the development of monoethanolamine and its blends for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2018. V. 79. P. 212–233. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.11.002>
24. *Rooney P.C., DuPart M.S., Bacon T.R.* Oxygen's role in alkanolamine degradation // *Hydrocarb. Process.* 1998. V. 77. № 7. P. 109–113
25. *Fytianos G., Vevelstad S.J., Knuutila H.K.* Degradation and corrosion inhibitors for MEA-based CO<sub>2</sub> capture plant // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2016. V. 50. P. 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.05.003>
26. *Zhao Z., Dong H., Huang Y., Cao L., Gao J., Zhang X., Zhang S.* Ionic degradation inhibitors and kinetic models for CO<sub>2</sub> capture with aqueous monoethanolamine // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2015. № 39. P. 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.001>
27. *Voice A.K., Rochelle G.T.* Inhibitors of monoethanolamine oxidation in CO<sub>2</sub> capture processes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 42. P. 16222–16228. <https://doi.org/10.1021/ie500996z>
28. *Léonard G., Voice A., Toye D., Heyen G.* Influence of dissolved metals and oxidative degradation inhibitors on the oxidative and thermal degradation of monoethanolamine in postcombustion CO<sub>2</sub> capture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 47. P. 18121–18129. <https://doi.org/10.1021/ie5036572>

29. *Uyanga I.J., Idem R.O.* Studies of  $\text{SO}_2^-$  and  $\text{O}_2^-$  induced degradation of aqueous MEA during  $\text{CO}_2$  capture from power plant flue gas streams // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. № 8. P. 2558–2566. <https://doi.org/10.1021/ie0614024>
30. *Bello A., Idem R.O.* Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of  $\text{CO}_2$  loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during  $\text{CO}_2$  absorption from flue gases // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 54. № 8. P. 2569–2579. <https://doi.org/10.1021/ie050562x>
31. *Ju H., El Moudir W., Aboudheir A., Mahinpey N.* Development of a facile reclaiming process for degraded alkanolamine and glycol solvents used for  $\text{CO}_2$  capture systems // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2018. V. 74. P. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.05.004>
32. *Tavan Y., Moradi M., Rostami A., Azizpour H.* Theoretical and industrial aspects of amine reclaiming unit to separate heat stable salts // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 237. P. 116314. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116314>
33. *Badr S., Frutiger J., Hungerbuehler K., Papadokostantakis S.* A framework for the environmental, health and safety hazard assessment for amine-based post combustion  $\text{CO}_2$  capture // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2017. V. 56. P. 202–220. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.11.013>
34. *Sexton A., Dombrowski K., Nielsen P., Rochelle G., Fisher K., Youngerman J., Chen E., Singh P., Davison J.* Evaluation of reclaiming sludge disposal from post-combustion  $\text{CO}_2$  capture // *Energy Procedia.* Elsevier Ltd. 2014. V. 63. P. 926–939. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.102>
35. *Ghayur A., Verheyen T.V., Meuleman E.* Biological and chemical treatment technologies for waste amines from  $\text{CO}_2$  capture plants // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 241. P. 514–524. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.033>
36. *Bayati B., Mirshekari M., Veisy A., Gando-Ferreira L.M.* Removal of HSS from industrial amine solution by anionic resin (case study: Ilam gas refinery) // *Chem. Pap.* 2019. V. 73. № 2. P. 491–500. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0598-0>
37. *Pal P., Banat F., AlShoaibi A.* Adsorptive removal of heat stable salt anions from industrial lean amine solvent using anion exchange resins from gas sweetening unit // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2013. V. 15. P. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.08.001>
38. *Achazhiyath Edathil A., Pal P., Kannan P., Banat F.* Total organic acid adsorption using alginate/clay hybrid composite for industrial lean amine reclamation using fixed-bed: Parametric study coupled with foaming // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2020. V. 94. P. 102907. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102907>
39. *Pal P., Edathil A.A., Banat F.* Calcium alginate gel and hard beads for the removal of total organic acid anions and heavy metal ions from industrial lean methyldiethanolamine solvent // *Polym. Bull.* 2019. V. 76. № 1. 103–118. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2376-0>
40. *Pal P., Shittu I., Othman I., Sengupta A., Voleti L.D., Banat F.* Removal of the total organic acid anions from an industrial lean diglycolamine solvent using a calcium alginate carbon adsorbent, and molecular modeling studies // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2020. V. 82. P. 103516. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103516>
41. *Edathil A.A., Alhseinat E., Banat F.* Removal of heat stable salts from industrial lean methyldiethanolamine using magnetic alginate/iron oxide hydrogel composite // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2019. V. 83. P. 17–127. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.02.005>
42. *Durrani M., Abu Haija M., Vengatesan M.R., Zain J., Alhseinat E., Banat F.* Removal of heat stable salts from aqueous MDEA solution via electrosorption using carbon-based electrodes // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2019. V. 85. P. 166–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.02.019>
43. *Arora N., Banat F., Alhseinat E.* Capacitive deionization performance of CNTs–Si–Ag based electrodes for the removal of heat stable salts from methyldiethanolamine (MDEA) solution in natural gas sweetening units // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 356. P. 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.054>
44. *Lim J., Scholes C.A., Dumée L.F., Kentish S.E.* Nanofiltration for the concentration of heat stable salts prior to MEA reclamation // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2014. V. 30. P. 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.08.020>
45. *Ghorbani A., Bayati B., Poerio T., Argurio P., Kikhavani T., Namdari M., Ferreira L.M.* Application of NF polymeric membranes for removal of multicomponent Heat-Stable Salts (HSS) ions from Methyl Diethanolamine (MDEA) solutions // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 4911. <https://doi.org/10.3390/molecules25214911>
46. *Kikhavani T., Mehdizadeh H., Van der Bruggen B., Bayati B.* Removal of heat-stable salts from lean amine of a gas refinery via electrodialysis // *Chem. Eng. Technol.* 2021. V. 44. № 2. P. 318–328. <https://doi.org/10.1002/ceat.202000375>
47. *Wang Y., Li W., Yan H., Xu T.* Removal of heat stable salts (HSS) from spent alkanolamine wastewater using electrodialysis // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 57. P. 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.043>
48. *Chen F., Chi Y., Zhang M., Yang K., Fu C.* Removal of heat stable salts from N-methyldiethanolamine wastewater using electrodialysis: a pilot-scale study //

- Separation and Purification Technology. 2002. V. 242. P. 116777. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25935>
49. *Lim J., Aguiar A., Scholes C.A., Dumée L.F., Stevens G.W., Kentish S.E.* Monoethanolamine reclamation using electro dialysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 49. P. 19313–19321. <https://doi.org/10.1021/ie503506b>
  50. *Lim J., Aguiar A., Reynolds A., Pearson P., Kentish S.E., Meuleman E.* Remediation of monoethanolamine after exposure to brown coal flue gases // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2015. V. 42. P. 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.004>
  51. *Volkov A., Vasilevsky V., Bazhenov S., Volkov V., Rieder A., Unterberger S., Schallert B.* Reclaiming of monoethanolamine (MEA) used in post-combustion CO<sub>2</sub>-capture with electro dialysis // *Energy Procedia.* 2014. V. 51. P. 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.016>
  52. *Bazhenov S., Rieder A., Schallert B., Vasilevsky V., Unterberger S., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A.* Reclaiming of degraded MEA solutions by electro dialysis: Results of ED pilot campaign at post-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2015. V. 42. P. 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.015>
  53. *Grushevenko E., Bazhenov S., Vasilevsky V., Novitsky E., Shalygin M., Volkov A.* Effect of carbon dioxide loading on removal of heat stable salts from amine solvent by electro dialysis // *Membranes.* 2019. V. 9. № 11. P. 152. <https://doi.org/10.3390/membranes9110152>
  54. *Grushevenko E.A., Bazhenov S.D., Vasilevskii V.P., Novitskii E.G., Volkov A.V.* Two-Step Electro dialysis treatment of monoethanolamine to remove heat stable salts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V.91. P. 602–610. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040110>
  55. *Akkarachalanont P., Saiwan C., Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P.* New reactive extraction based reclaiming technique for amines used in carbon dioxide capture process from industrial flue gases // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 17. P. 5006–5018. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00035>
  56. *Karnwiboon K., Krajangpit W., Supap T., Muchan P., Saiwan C., Idem R., Koiwanit J.* Solvent extraction based reclaiming technique for the removal of heat stable salts (HSS) and neutral degradation products from amines used during the capture of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from industrial flue gases // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 228. P. 115744. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115744>
  57. *Apel P.Y., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Y.P., Yaroslavtsev A.B.* Prospects of membrane science development // *Membr. Membr. Technol.* 2019. V. 12. № 1. P. 45–63. <https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>
  58. Russian Membrane Society // Мембраны и Мембранные Технологии в России и СНГ. <http://memtech.ru/index.php/ru/glavnaya/terms/k> (accessed March 13, 2022)
  59. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications. New York: John Wiley & Sons, Ltd. 2012. 574 p. <https://doi.org/10.1002/9781118359686>
  60. *Kim S., Scholes C.A., Heath D.E., Kentish S.E.* Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 411. P. 128468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128468>
  61. *Zhao S., Feron P.H.M., Deng L., Favre E., Chabanon E., Yan S., Hou J., Chen V., Qi H.* Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 511. P. 180–206. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.051>
  62. *Chuah C.Y., Kim K., Lee J., Koh D.Y., Bae T.H.* CO<sub>2</sub> absorption using membrane contactors: recent progress and future perspective // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 15. P. 6773–6794. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05439>
  63. *Kishi M., Nagatsuka K., Toda T.* Effect of membrane hydrophobicity and thickness on energy-efficient dissolved oxygen removal from algal culture // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020. V. 8. Article 978. P. 1–10. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00978>
  64. *Tan X., Capar G., Li K.* Analysis of dissolved oxygen removal in hollow fibre membrane modules: Effect of water vapour // *J. Memb. Sci.* 2005. V. 251. № 1–2. P. 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.11.005>
  65. *Lee J., Baek S.M., Boo C., Son A., Jung H., Park S.S., Hong S.W.* Water deoxygenation using a hollow fiber membrane contactor to prevent pipe corrosion for sustainable management of district heating systems: A pilot-scale study // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 277. P. 124049. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124049>
  66. *Yang M.C., Cussler E.L.* Designing hollow-fiber contactors // *AIChE J.* 1986. V. 32. P. 910–1916. <https://doi.org/10.1002/AIC.690321117>
  67. *Yang M.C., Cussler E.L.* Artificial gills // *J. Memb. Sci.* 1989. V. 42. P. 273–284. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82381-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82381-9)
  68. *Wickramasinghe S.R., Semmens M.J., Cussler E.L.* Better hollow fiber contactors // *J. Memb. Sci.* 1991. V. 62. P. 371–388. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80048-B](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80048-B)
  69. *Tai M.S.L., Chua I., Li K., Ng W.J., Teo W.K.* Removal of dissolved oxygen in ultrapure water production using microporous membrane modules // *J. Memb. Sci.* 1994. V. 87. P. 99–105. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)E0086-S](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)E0086-S)

70. *Yagi Y., Imaoka T., Kasama Y., Ohmi T.* Advanced ultrapure water systems with low dissolved oxygen for native oxide free wafer processing // *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 1992. V. 5. P. 121–127. <https://doi.org/10.1109/66.136273>
71. *Sengupta A., Peterson P.A., Miller B.D., Schneider J., Fulk C.W.* Large-scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water // *Sep. Purif. Technol.* 1998. V. 14. № 1–3. P.189–200. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00074-4)
72. *Leiknes T.O., Semmens M.J.* Vacuum degassing using microporous hollow fiber membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2001. V. 22. P. 287–294. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00151-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00151-9)
73. *Peng Z.G., Lee S.H., Zhou T., Shieh J.J., Chung T.S.* A study on pilot-scale degassing by polypropylene (PP) hollow fiber membrane contactors // *Desalination.* 2008. V. 234. № 1–3. P. 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.100>
74. *Ito A., Yamagiwa K., Tamura M., Furusawa M.* Removal of dissolved oxygen using non-porous hollow-fiber membranes // *J. Memb. Sci.* 1998. V. 145. № 1. P. 111–117. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00068-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00068-4)
75. *Shao J., Liu H., He Y.* Boiler feed water deoxygenation using hollow fiber membrane contactor // *Desalination.* 2008. V. 234. № 1–3. P. 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.106>
76. *Kattan O., Ebbers K., Koolaard A., Vos H., Bargeman G.* Membrane contactors: An alternative for de-aeration of salt solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 205. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.038>
77. *Vladislavljević G.T.* Use of polysulfone hollow fibers for bubbleless membrane oxygenation/deoxygenation of water // *Sep. Purif. Technol.* 1999. V. 17. № 1. P. 1–10. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00012-X)
78. *Martić I., Maslarević A., Mladenović S., Lukić U., Budimir S.* Water deoxygenation using hollow fiber membrane module with nitrogen as inert gas // *Desalin. Water Treat.* 2015. V. 54. № 6. P. 1563–1567. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.888677>
79. *Sinha V., Li K.* Alternative methods for dissolved oxygen removal from water: A comparative study // *Desalination.* 2000. V. 127. № 2. P. 155–164. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00200-3)
80. *Bhaumik D., Majumdar S., Fan Q., Sirkar K.K.* Hollow fiber membrane degassing in ultrapure water and microbiocontamination // *J. Memb. Sci.* 2004. V. 235. № 1–2. P. 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.022>
81. *Liu L., Ding Z., Chang L., Ma R., Yang Z.* Ultrasonic enhancement of membrane-based deoxygenation and simultaneous influence on polymeric hollow fiber membrane // *Sep. Purif. Technol.* 2007. V. 56. № 2. P. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.023>
82. *Li T., Yu P., Luo Y.* Deoxygenation performance of polydimethylsiloxane mixed-matrix membranes for dissolved oxygen removal from water // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. № 4. Article 41350. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.41350>
83. *Su J., Wei Y.* Novel tri-bore PVDF hollow fiber membranes for the control of dissolved oxygen in aquaculture water // *J. Water Process Eng.* 2019. V. 30. P. 100584. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.019>
84. *Mao L., Wang F., Su J.* Development of robust tri-bore hollow fiber membranes for the control of dissolved oxygen in water // *SF J. Mater. Chem Eng.* 2018. V. 1. P. 1002
85. *Kong Q.R., Zhang Y.Z., Tian H., Fang L.F., Zhou M.Y., Zhu L.P., Zhu B.K.* Mass transfer enhancement of hollow fiber membrane deoxygenation by Dean vortices // *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 2019. V. 20. № 8. P. 601–613. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1900181>
86. *Volkov V.V., Lebedeva V.I., Petrova I.V., Bobyl A.V., Konnikov S.G., Roldughin V.I., van Erkel J., Tereshchenko G.F.* Adlayers of palladium particles and their aggregates on porous polypropylene hollow fiber membranes as hydrogenation contractors/reactors // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. V.164. № 1–2. P. 144–155. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.10.008>
87. *van der Vaart R., Lebedeva V.I., Petrova I.V., Plyasova L.M., Rudina N.A., Kochubey D.I., Tereshchenko G.F., Volkov V.V., van Erkel J.* Preparation and characterisation of palladium-loaded polypropylene porous hollow fibre membranes for hydrogenation of dissolved oxygen in water // *J. Memb. Sci.* 2007. V. 299. № 1–2. P. 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.026>
88. *Buvik V., Bernhardsen I.M., Figueiredo R.V., Vevelstad S.J., Goetheer E., van Os P., Knuutila H.K.* Measurement and prediction of oxygen solubility in post-combustion CO<sub>2</sub> capture solvents // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2021. V. 104. P. 103205. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2020.103205>
89. *Monteiro J., Figueiredo R.V., Bakker D., Stellwag I., Huizinga A., Abu Zahra M., van Os P., Goetheer E.* De-oxygenation as countermeasure for the reduction of oxidative degradation of CO<sub>2</sub> capture solvents // *SSRN Electron. J.* 2020. P. 21–26. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3366028>
90. *Figueiredo R.V., Srivastava T., Skaar T., Warning N., Gravesteijn P., van Os P., Ansaloni L., Deng L., Knu-*

- utila H., Monteiro J., Goetheer E.* Impact of dissolved oxygen removal on solvent degradation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2021. V. 112. P. 103493. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2021.103493>
91. *Huizinga A., Goetheer E., Monteiro J., Khakharia P., Mohana M.* Method and apparatus for deoxygenation of liquids // Patent US № 2021/0008465 A1, 2021.
92. *Bazhenov S.D., Bilyukevich A.V., Volkov A.V.* Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications // *Fibers.* 2018. V. 6. № 4. Article 76. P. 1–41. <https://doi.org/10.3390/fib6040076>
93. *Wang R., Li D.F., Zhou C., Liu M., Liang D.T.* Impact of DEA solutions with and without CO<sub>2</sub> loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors // *J. Memb. Sci.* 2004. V. 229. № 1–2. P. 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.022>
94. *Franco J.A., Kentish S.E., Perera J.M., Stevens G.W.* Poly(tetrafluoroethylene) sputtered polypropylene membranes for carbon dioxide separation in membrane gas absorption // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 7. P. 4011–4020. <https://doi.org/10.1021/ie102019u>
95. *Bottino A., Comite A., Costa C., Di Felice R., Varosio E.* Wetting of polypropylene membranes by aqueous solutions in CO<sub>2</sub> absorbing devices // *Sep. Sci. Technol.* 2015. V. 50. № 12. P. 1860–1869. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.996654>
96. *Xu Y., Malde C., Wang R.* Correlating physicochemical properties of commercial membranes with CO<sub>2</sub> absorption performance in gas-liquid membrane contactor // *J. Membr. Sci. Res.* 2020. V. 6. № 1. P. 30–9. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2019.107096.1262>
97. *Lv Y., Yu X., Tu S.T., Yan J., Dahlquist E.* Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors // *J. Memb. Sci.* 2010. V. 362. № 1–2. P. 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.067>
98. *Scholes C.A., Kentish S.E., Stevens G.W., deMontigny D.* Comparison of thin film composite and microporous membrane contactors for CO<sub>2</sub> absorption into monoethanolamine // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2015. V. 42. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.07.032>
99. *Chabanon E., Roizard D., Favre E.* Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture: A comparative study of wetting resistance on long time scales // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 13. P. 8237–8244. <https://doi.org/10.1021/ie200704h>
100. *Ibrahim M.H., El-Naas M.H., Zhang Z., Van Der Bruggen B.* CO<sub>2</sub> capture using hollow fiber membranes: a review of membrane wetting // *Energy and Fuels.* 2018. V. 32. № 2. P. 963–978. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03493>
101. *Franco J.A., deMontigny D., Kentish S.E., Perera J.M., Stevens G.W.* Effect of amine degradation products on the membrane gas absorption process // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. № 18. P. 4016–4023. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.012>
102. *Scholes C.A., Qader A., Stevens G.W., Kentish S.E.* Membrane Gas-solvent contactor pilot plant trials of CO<sub>2</sub> absorption from flue gas // *Separation Science and Technology.* 2014. V. 49. № 16. P. 2449–2458. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.937499>
103. *Scholes C.A., Simioni M., Qader A., Stevens G.W., Kentish S.E.* Membrane gas-solvent contactor trials of CO<sub>2</sub> absorption from syngas // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 195. P. 188–197. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.04.034>

## ПРЯМОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ

© 2022 г. Е. Г. Чепайкин<sup>1,\*</sup>, Г. Н. Менчикова<sup>1</sup>, С. И. Помогайло<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,  
г. Черноголовка Московской области, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 7 сентября 2021 г.

После доработки 7 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

Изучено влияние ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола) и  $\text{CCl}_4$  в качестве ингибиторов радикальных реакций при окислении пропана кислородом в присутствии совосстановителей. Эти соединения ингибируют действие каталитической системы  $\text{Pd/C-FeSO}_4\text{-H}_2$ . Гомогенные каталитические системы на основе соединений Pd или Rh, сокатализаторов и совосстановителей действуют по молекулярным механизмам. Исключением является система  $\text{Pd}(\alpha,\alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-FeSO}_4\text{-CO}$ , где происходит ингибирование как ионолом, так и  $\text{CCl}_4$ .

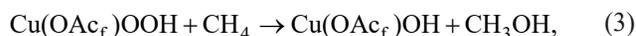
**Ключевые слова:** катализ, пропан, окисление, ингибирование, монооксид углерода, водород, палладий, родий

**DOI:** 10.31857/S0028242122040098, **EDN:** ПДИКЕ

Одной из актуальных проблем катализа остается получение ключевых продуктов нефтехимического синтеза – спиртов, альдегидов, кетонов, кислот – прямым окислением алканов молекулярным кислородом [1]. Подходящее сырье для этого – алканы природного и попутного нефтяного газов. Кислород, являющийся в мягких условиях довольно инертным, необходимо переводить в двухэлектронный окислитель – пероксид водорода или его эквиваленты путем введения совосстановителей [2]. В качестве совосстановителей привлекательны водород и монооксид углерода. Однако эти совосстановители также необходимо активировать. В протонных средах на металлах платиновой группы и их комплексах можно активировать как алканы, так и водород и монооксид углерода [2]. Оба эти совосстановителя пригодны для гомогенных катализаторов, но для гетерогенных катализаторов, таких как Pd/C, монооксид углерода является ядом. Этот факт подтвержден нами при окислении пропана на каталитической системе  $\text{Pd/C-FeSO}_4$  в среде  $\text{AcOH-H}_2\text{O}$  [3].

Ранее сообщалось также об использовании водорода в качестве совосстановителя при окислении циклогексана до циклогексанола и циклогексанона в присутствии  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  и сокатализаторов – соединений железа или ванадия [4].

Кроме того, исследовано окисление метана в присутствии Pd/C и соединений меди и ванадия под действием  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в смеси трифторуксусной кислоты ( $\text{Ac}_f\text{OH}$ ) и трифторуксусного ангидрида [5]. Роль Pd/C заключалась в образовании  $\text{H}_2\text{O}_2$  из смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  (реакция (1)).



Найдено, что на скорость окисления метана не влияют добавление ионола – ингибитора цепных

свободнорадикальных процессов, и  $\text{CCl}_4$  – ловушки алкильных радикалов. По реакции (2) образуется активный окислитель – гидропероксид меди(II). Метан активируется на одном из атомов кислорода гидропероксидной группы, и этот атом кислорода внедряется по связи С–Н с образованием метанола (реакция (3)). По реакции (4) образуется продукт окисления – метилтрифторацетат. Следовательно, в системе Pd/C и соединений меди в среде  $\text{Ac}_2\text{OH}$  окисление метана идет по молекулярному механизму.

В каталитической системе Pd/C– $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ионол не влияет на скорость окисления метана, но  $\text{CCl}_4$  при концентрации 0.94 М снижает скорость окисления метана в 10 раз. В данном случае, по-видимому, реакция идет с промежуточным образованием метильного радикала. Отметим, что водород в качестве совосстановителя использовался также в каталитических системах Pd/C– $\text{FeSO}_4$  [6] и Pd–Au/CNT (углеродные нанотрубки) для окисления метана в водной среде [7].

Мы исследовали ранее окисление пропана в среде водной уксусной кислоты ( $\text{AcOH}$ ) и установили влияние природы катализатора (Pd/C, Pd( $\alpha,\alpha$ -bipy) $\text{Cl}_2$ ,  $\text{RhCl}_3$ ), сокатализатора ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) и совосстановителя ( $\text{H}_2$ , CO) на ход процесса [3]. Варьирование состава каталитических систем в определенной степени позволяет регулировать селективность процесса. В частности, выход карбонильных соединений – ацетона и пропанала достигает 90% в присутствии системы Pd/C– $\text{FeSO}_4$ – $\text{H}_2$ , действующей по механизму Фентона. В то же время в присутствии системы  $\text{RhCl}_3$ – $\text{CuSO}_4$ –CO выход пропилацетатов составлял 64.5%.

В данной работе изучено влияние ингибитора радикальных реакций – ионола и ловушки алкильных радикалов –  $\text{CCl}_4$  на процесс окисления пропана с целью выявления механизма процесса (радикальный или молекулярный) в зависимости от природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя.

## 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  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , с последующим восстановлением натрийборгидридом.  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  синтезировали согласно методике [8]. Остальные реагенты использовали готовыми:  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (34.5 мас. % Rh, «ч.», ГК «Аурат»);  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.», ООО «Сигма Тек»); NaCl («х.ч.», ООО «Русхим.ру»);  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.», ООО «Экокем»);  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99.9%, «х.ч.», АО «Экос-1»),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  («х.ч.», АО «Экос-1»);  $\alpha,\alpha$ -дипиридил («ч.д.а.», Sigma-Aldrich);  $\text{H}_2\text{O}$  (бидистиллят). Ингибиторы: ионол (техн. марка А 99.8%, Башхим), четыреххлористый углерод («ч.д.а.», АО «Экос-1»).

Ацетон, метанол, этанол, пропанол, изопропанол и *n*-бутанол (все – марки «х.ч.», ООО «Сигма Тек») перегоняли. Пропаналь (99.5%, Sigma-Aldrich). Газы: CO (99.9%, ООО «БК Групп»);  $\text{C}_3\text{H}_8$  (99.8%, ООО «БК Групп»);  $\text{O}_2$  (99.99%, «ос.ч.», ТУ 2114-001-057988345-2007, ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»);  $\text{H}_2$  – электролитический; гелий – марки «А»).

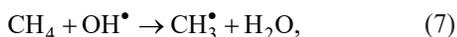
### Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см<sup>3</sup>, 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, а затем содержимое контейнера загружали в реактор. Реактор присоединяли к установке подачи газов и последовательно вводили газы до парциальных давлений:  $\text{C}_3\text{H}_8 = 0.68$  МПа,  $\text{O}_2 = 0.4$  МПа, CO = 0.88 МПа. На линии подачи газов был установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов. После подачи газов кран реактора перекрывали, реактор присоединяли к заранее нагретому до температуры опыта термостату и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом Г.Х.

### Анализ

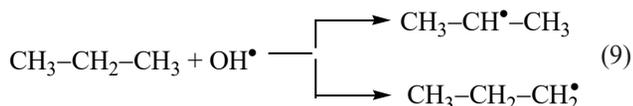
Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой «Z-Lab» при 55°C, ДТП.



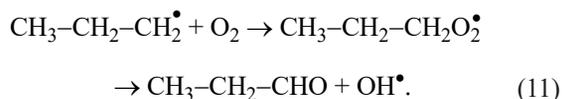
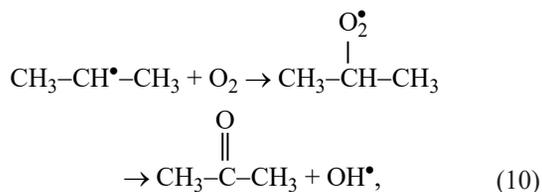


Полученные нами данные по ингибированию окисления пропана ионолом и  $\text{CCl}_4$  подтверждают вышеприведенную схему.

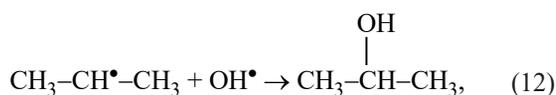
Отметим также, что при окислении пропана на каталитической системе  $\text{Pd/C-FeSO}_4\text{-H}_2$  наблюдается высокая селективность по карбонильным соединениям – ацетону и пропаналу по сравнению с пропилацетатами. Это может быть косвенным указанием на реализацию механизма Фентона. Окисление пропана по механизму Фентона можно представить реакциями (9)–(13). По реакции (9) образуются пропильные радикалы:



Изопропильный радикал более стабилен по сравнению с *n*-пропильным и маршрут с его участием должен быть более интенсивным. Далее пропильные радикалы взаимодействуют с кислородом и образуют пероксордикалы, деструкция которых приводит к получению продуктов реакции – ацетона и пропанала. При этом выделяются и  $\text{OH}^\bullet$ -радикалы, что обуславливает продолжение цепи (реакции (10), (11)):



Обрыв цепи происходит взаимодействием пропильных радикалов и  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов (реакции (12), (13)).



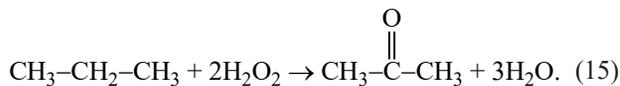
При этом образуются пропиловые спирты, а затем наблюдаемые продукты реакции – пропилацетаты. Кроме того, указанием на реализацию механизма Фентона может быть высокая селективность образования карбонильных соединений – ацетона и пропанала по сравнению с селективностью образования эфиров пропиловых спиртов.

Результаты опытов в присутствии каталитических систем на основе комплексов  $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2$ –сокатализатор–совосстановитель представлены в табл. 2. В системе  $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-FeSO}_4\text{-H}_2$  ионол практически не влияет на концентрацию образующихся пропилацетатов, но почти в 2 раза снижает концентрации ацетона и пропанала (табл. 2, оп. 1–2). В то же время  $\text{CCl}_4$  практически не влияет на концентрацию пропилацетатов, но в  $\approx 1.5$  раза увеличивает концентрации ацетона и пропанала (табл. 2, оп. 1, 3).

Таким образом, с одной стороны ингибирование процесса окисления пропана ионолом свидетельствует об образовании  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов. С другой стороны, влияние  $\text{CCl}_4$ , а именно, увеличение концентрации ацетона и пропанала, говорит о неучастии алкильных радикалов в окислении пропана. Можно полагать, что окислителем в данном случае является  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образующийся при димеризации  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов по реакции (14).



В этом случае активный окислитель действует по реакции (15).



Влияние  $\text{CCl}_4$  скорее всего связано с изменением свойств среды, возможно, с увеличением растворимости пропана.

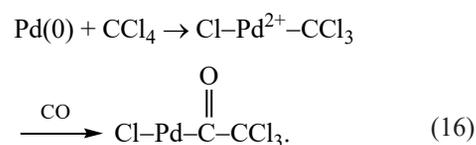
**Таблица 2.** Влияние ингибиторов (инола и  $\text{CCl}_4$ ) на окисление пропана кислородом в присутствии: катализатора  $[\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2]$ . Концентрация катализатора  $5 \cdot 10^{-3}$  М, сокатализаторов –  $[\text{FeSO}_4]$ , или  $[\text{CuSO}_4] = 5 \cdot 10^{-3}$  М, совосстановителя –  $\text{H}_2$  (CO), в среде 2.5 мл смеси  $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$  (объемное соотношение компонентов 4 : 1);  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$  М,  $[\text{H}_2\text{O}] = 11.7$  М. Начальное давление газов:  $\text{C}_3\text{H}_8 - 0.68$  МПа,  $\text{H}_2$  (CO) – 0.88 МПа,  $\text{O}_2 - 0.42$  МПа

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	[Ингибитор], М	T, °C (τ, ч)	ΔP, МПа	O <sub>2</sub> , об. %	[Продукты реакции], М·10 <sup>3</sup>			
							[и <sub>30</sub> -PrOAc]		ацетон	пропаналь
							Σ	Σ		
1	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	0	70 (1.5)	4.8	13.8	6.5	4.0	15.8	15.6
2	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	[Инол], 0.02	70 (1.5)	2.8	20.4	4.0	3.9	5.8	9.8
3	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	70 (1.5)	5.0	15.7	6.7	4.1	21.4	21.5
4	CuSO <sub>4</sub>	CO	0	70 (1.0)	2.6	13.7	48.7	31.5	24.4	7.0
5	CuSO <sub>4</sub>	CO	[Инол], 0.02	70 (1.0)	3.2	12.6	40.35	31.2	23.5	4.5
6	CuSO <sub>4</sub>	CO	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	70 (1.0)	0.8	14.6	25.9	15.9	6.9	2.6
7	FeSO <sub>4</sub>	CO	0	80 (2.0)	2.0	15.6	11.6	5.4	47.9	25.3
8	FeSO <sub>4</sub>	CO	[Инол], 0.02	80 (2.0)	2.1	16	4.1	2.31	20.6	16.5
9	FeSO <sub>4</sub>	CO	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	80	1.6	19.8	12.0	7.3	15.4	9.2

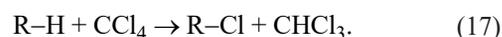
ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта; O<sub>2</sub> – остаточное содержание кислорода.

В каталитической системе  $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{-CuSO}_4\text{-CO}$  влияние инола не обнаружено, но введение  $\text{CCl}_4$  снижает концентрацию продуктов (табл. 2, оп. 4–6). В этой системе  $\text{OH}^\bullet$ -радикалы не образуются, а, следовательно, должны отсутствовать и алкильные радикалы, и поэтому влияние  $\text{CCl}_4$  не связано с его общепринятым ингибирующим действием.

Можно предположить, что первоначально происходит окислительное присоединение  $\text{CCl}_4$  к низковалентному комплексу Pd, а затем образование неактивных стабильных ацильных комплексов – балластных соединений. Это выводит из каталитического процесса активные частицы (реакции (16)):



Другой вероятной возможностью влияния  $\text{CCl}_4$  путем образования балластных комплексов может быть его дегалоидирование (реакция (17)) [11]:

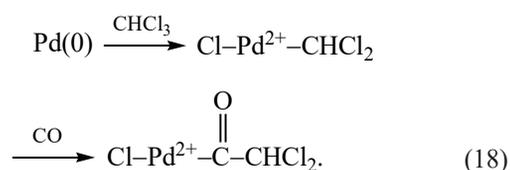


Образующийся хлороформ реагирует с комплексами Pd(0) или Pd(II). При этом генерируется Pd-дихлорметильное производное [12, 13], которое может карбонилироваться [14] (реакции (18)):

**Таблица 3.** Влияние ингибиторов (ионола или CCl<sub>4</sub>) на окисление пропана кислородом в присутствии катализатора RhCl<sub>3</sub>–сокатализатор–совосстановитель. Концентрация [RhCl<sub>3</sub>] = 2.5·10<sup>-3</sup> М, [NaCl] = 7.5·10<sup>-3</sup> М, сокатализаторов [FeSO<sub>4</sub>], или [CuSO<sub>4</sub>] = 1·10<sup>-2</sup> М, совосстановителя – H<sub>2</sub>, или CO. Среда – 2.5 мл смеси CH<sub>3</sub>COOH–H<sub>2</sub>O (объемное соотношение компонентов 4 : 1), [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1.5·10<sup>-2</sup> М, [H<sub>2</sub>O] = 11.7 М. Начальное давление газов: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 0.68 МПа, H<sub>2</sub> (CO) – 0.88 МПа, O<sub>2</sub> – 0.42 МПа

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	[Ингибитор], М	T, °C (τ, ч)	ΔP, МПа	O <sub>2</sub> , об. %	[Продукты реакции], М·10 <sup>3</sup>			
							[изо-PrOAc]	[н-PrOAc]	ацетон	пропаналь
							Σ		Σ	
1	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	0	70 (1.6)	3.7	17.5	4.0	3.00	10.4	6.6
2	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	[Ионол], 0.02	70 (1.6)	3.8	17.4	2.93	3.23	7.7	8.9
3	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	70 (1.6)	9.3	11.7	4.4	3.60	14.2	7.0
4	CuSO <sub>4</sub>	CO	0	70 (2.1)	2.5	14.4	25.3	23.30	19.0	7.6
5	CuSO <sub>4</sub>	CO	[Ионол], 0.02	70 (2.1)	2.0	13.4	31.7	12.80	18.7	9.5
6	CuSO <sub>4</sub>	CO	[CCl <sub>4</sub> ], 0.1	70	0.8	14.6	25.9	15.90	6.9	2.6
							41.8		9.5	

ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта. O<sub>2</sub> – остаточное содержание кислорода.



Действие каталитической системы Pd(α,α-bipy)Cl<sub>2</sub>–FeSO<sub>4</sub>–CO отличается от действия системы Pd(α,α-bipy)Cl<sub>2</sub>–CuSO<sub>4</sub>–CO. В случае Pd(α,α-bipy)Cl<sub>2</sub>–FeSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> наблюдается ингибирование как ионолом, так и CCl<sub>4</sub> (табл. 2, оп. 7–9). В связи с этим можно считать, что в этой каталитической системе осуществляется радикальный механизм окисления пропана.

Результаты опытов по исследованию каталитических систем RhCl<sub>3</sub>–сокатализатор–совосстановитель представлены в табл. 3.

В каталитической системе RhCl<sub>3</sub>–FeSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> ионол не влияет на концентрацию образующихся продуктов (табл. 3, оп. 1, 2), а введение CCl<sub>4</sub> заметно повышает концентрации ацетона и пропаналь (табл. 3, оп. 1, 3). Следует отметить, что система

RhCl<sub>3</sub>–FeSO<sub>4</sub>–CO совершенно неактивна. В каталитической системе RhCl<sub>3</sub>–CuSO<sub>4</sub>–CO ионол практически не влияет на концентрацию продуктов (табл. 3, оп. 4, 5), а CCl<sub>4</sub> снижает концентрацию продуктов (табл. 3, оп. 4, 6). Последний факт можно объяснить так же, как и в случае каталитической системы Pd(α,α-bipy)Cl<sub>2</sub>–CuSO<sub>4</sub>–CO образованием балластных форм катализатора (см. выше).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом применения ингибиторов радикальных реакций установлено, что механизм окисления пропана (радикальный или молекулярный) зависит от природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя.

2. Радикальный механизм установлен для каталитических систем Pd/C–FeSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> и Pd(α,α-bipy)Cl<sub>2</sub>–FeSO<sub>4</sub>–CO.

3. Механизм действия каталитических систем Pd(α,α-bipy)Cl<sub>2</sub>–CuSO<sub>4</sub>–CO, RhCl<sub>3</sub>–FeSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> и RhCl<sub>3</sub>–CuSO<sub>4</sub>–CO – молекулярный.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чепайкин Евгений Григорьевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: 0000-0002-1631-021X

Менчикова Галина Николаевна, н.с., ORCID: 0000-0003-3128-0837

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., н.с. ORCID: 0000-0001-8200-0706

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Чепайкин Е.Г.* Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах // Успехи химии 2011. Т. 80. № 4. С. 384–416. [*Chepaikin E.G.* Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 4. P. 363–396. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEN004131>].
3. *Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И.* Окисление пропана: влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 540–546. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040092> [*Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I.* Oxidation of propane: influence of the nature of catalyst, cocatalyst, and coreductant // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 7. P. 781–786. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070094>].
4. *Remias J.E., Sen A.* Palladium-mediated aerobic oxidation of organic substrates: the role of metal versus hydrogen peroxide // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189. P. 33–38. [http://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00195-4](http://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00195-4)
5. *Park E.D., Hwang Y.-S., Lee C.W., Lee J.S.* Copper- and vanadium-catalyzed methane oxidation into oxygenates with in situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Pd/C // Appl. Catal. A. General. 2003. V. 247. P. 269–281. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00125-X)
6. *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>
7. *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>
8. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы // Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 339 с.
9. *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>].
10. *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. Catal. A: Chem. 1999. V. 150. P. 87–94. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00218-6)
11. *Зеликман В.М., Тарханова И.Г., Хомякова Е.В.* Катализаторы на основе иммобилизованных комплексов меди с четвертичными аммониевыми основаниями для хлорирования алканов четыреххлористым углеродом // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 232–240 [*Zelikman V.M., Tarkhanova I.G., Khomyakova E.V.* Catalysts based on the immobilized complexes of copper with quaternary ammonium bases for chlorination of alkanes with carbon tetrachloride // Kinet. and Catal. 2012. V. 53. P. 222–230. <https://doi.org/10.1134/S0023158412020164>].
12. *Калия О.Л., Темкин О.Н., Кирченкова Г.С., Смирнова Е.М., Кимельфельд Я.М., Флид Р.М.* Окислительное присоединение хлороформа к тетраakis(трифенилфосфин)палладию // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 12 С. 2854–2855 [*Kaliya O.L., Temkin O.N., Kirchenkova G.S., Smirnova E.M., Flid R.M.* Oxidative coupling of chloroform with tetrakis (triphenylphosphine) palladium // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1969. V. 18. № 12. P. 2690–2691].

13. Кимельфельд Я.М., Смирнова Е.М., Першикова Н.И., Калия О.Л., Темкин О.Н., Флид Р.М. Колебательные спектры и структура  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{CHCl}_3$  // Журн. структурной химии. 1971. Т. 12. № 6. С. 1097–1098 [Kimel'fel'd Y.M., Smirnova E.M., Pershikova N.I., Kaliya O.L., Temkin O.N., Flid R.M. Vibrational spectra and structure of the  $\text{Pd}[\text{p}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CHCl}_3$  complex // J. Struct. Chem. 1972. V. 12. P. 1014–1015. <https://doi.org/10.1007/BF00744179>].
14. Темкин О.Н., Калия О.Л., Шестаков Г.К., Брайловский С.М., Флид Р.М., Асеева А.П. Взаимодействие галоидорганических соединений с окисью углерода и олефинами в растворах тетраакис(трифенилфосфин)палладия(0) // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 6. С. 1592–1593 [Temkin O.N., Kaliya O.L., Schestakov G.K., Brailovskii S.M., Flid R.M., Aseeva A.P. // Kinetika i Kataliz. 1970. V. 11. № 6. P. 1592–1593].

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ И ВОЛЬФРАМ, НА ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ КУМОЛА В $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛ

© 2022 г. А. С. Федотов<sup>1,\*</sup>, Р. А. Багдатов<sup>1</sup>, Д. Ю. Грачев<sup>1</sup>,  
В. И. Уваров<sup>2</sup>, Р. Д. Капустин<sup>2</sup>, М. И. Алымов<sup>2</sup>, С. Поль<sup>3</sup>, М. В. Цодиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

<sup>3</sup> Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,  
Lille, F-59000 France

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

Поступила в редакцию 26 ноября 2021 г.

После доработки 15 февраля 2022 г.

Принята к публикации 16 февраля 2022 г.

В работе представлены новейшие результаты по исследованию особенностей протекания процесса дегидрирования кумола в  $\alpha$ -метилстирол (АМС) на пористых керамических каталитических конвертерах. Изучено влияние способа формирования моно- и биметаллических компонентов на основе рения и вольфрама на активность и селективность синтезированных конвертеров. Установлено, что оптимальным составом является монометаллический вольфрамсодержащий конвертер, полученный с применением комбинации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и золь–гель метода. В ходе проведенных экспериментов показано, что для данного конвертера эффективный температурный диапазон составляет 550–600°C. В этой области выход АМС за один проход сырья через реактор достигал 14% при максимальной производительности 20.57 г/(ч·дм<sup>3</sup>). Степень зауглероженности образца за 6 ч эксперимента не превышала 5 мас. %, что говорит о его высокой коксоустойчивости.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ; пористые катализаторы; рений; вольфрам; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; дегидрирование; кумол; мономеры; стирол;  $\alpha$ -метилстирол

**DOI:** 10.31857/S0028242122040104, **EDN:** ШУЯД

### Список используемых сокращений

АМС

СВС

ЭТБ

$\alpha$ -Метилстирол

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

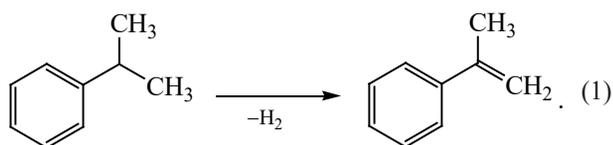
Этилбензол

$\alpha$ -Метилстирол (АМС) является незаменимым мономером при получении бутадиен-стирольных каучуков и акрилонитрил-бутадиен-стирольных пластиков, обладающих повышенной термостойкостью и механической прочностью [1, 2]. Кроме того, АМС широко используется при изготовлении

клеев, смазочных масел, парфюмерии и другой многотоннажной продукции органического синтеза. В настоящее время, объемы годового производства АМС превышают 220 тыс. т в год [3]. Согласно маркетинговым исследованиям, в период с 2017 по 2024 гг. среднегодовой темп наращивания

отраслевых мощностей по выпуску АМС во всем мире составит 4.5–6%, главным образом благодаря росту резиновой промышленности, стимулируемой спросом на автомобили и потребляющей до одной трети получаемого АМС [1].

На сегодняшний день основными промышленными способами производства АМС являются: окислительный «кумольный» метод и метод каталитического дегидрирования кумола (уравнение (1)) в адиабатических контактных реакторах [4]:



При этом главные проблемы этих способов заключаются, во-первых, в недостаточной чистоте получаемого АМС ввиду повышенного содержания побочных продуктов автоокисления и сополимеризации с другими компонентами дегидрогенизата (что требует применения дополнительных стадий очистки и многокомпонентных ингибиторов), а, во-вторых, в необходимости частой регенерации используемого железо-хромсодержащего катализатора [6].

Перспективным способом к повышению эффективности существующих процессов дегидрирования является разработка малогабаритных реакторов кассетного типа на основе пористых керамических каталитических конвертеров, получаемых с применением СВС и золь–гель метода [7, 8]. Этот подход может позволить интенсифицировать протекание реакции дегидрирования и повысить селективность процесса по целевому продукту, главным образом, путем уменьшения энергозатрат на осуществление химического превращения (по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированного катализатора). Данный эффект является следствием улучшенного теплообмена в высокопористой среде каталитического конвертера. В этой среде благодаря принудительной диффузии молекул субстрата в пространственно-ограниченном объеме пор и соотношению площади каталитической поверхности к объему внутренних пор, увеличивается такой

важный в катализе фактор, как частота стохастических соударений молекул субстрата со стенками пор, модифицированных наноразмерными каталитически активными компонентами. Эффективность данного направления подтверждена ранее проведенными исследованиями по получению водородсодержащего газа в процессах риформинга органического сырья различного происхождения [9, 10], а также по получению ценных мономеров в процессах дегидрирования алифатических и ароматических углеводов [11].

Другим важным фактором, позволяющим усовершенствовать промышленные технологии основного органического синтеза, является перспектива использования каталитических конвертеров в качестве тиражируемого элемента кассетных реакторов нового типа, что существенно упрощает стадию замены больших объемов катализаторов и повышает безопасность эксплуатации производств.

В настоящей публикации представлены результаты исследования особенностей протекания процесса дегидрирования кумола в АМС в каталитических каналах пористых керамических конвертеров, модифицированных моно- и биметаллическими компонентами, содержащими рений и вольфрам. Выбор этих компонентов обусловлен результатами ранее проведенных опытов, а также литературными сведениями, описывающими их высокую активность и селективность в различных превращениях углеводородов [12–17].

Цель данной работы – определение влияния способа формирования каталитического конвертера и его состава на характер протекания процесса дегидрирования кумола в АМС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе являлись пористые керамические каталитические конвертеры, модифицированные моно- и биметаллическими каталитическими компонентами на основе рения и вольфрама, полученные с использованием СВС и золь–гель метода, согласно методикам, описанным в [12, 13].

Данные конвертеры представляют собой полые керамические цилиндры с пористыми газопроницаемыми стенками, которые с одной стороны имеют



**Рис. 1.** Пористый керамический конвертер трубчатой конфигурации.

крепежную шляпку для установки в стальной реактор посредством прижимной гайки, а с другой – плотную заглушку, предотвращающую проскок газа мимо стенок. Таким образом, в основе принципа работы конвертера лежит принудительная диффузия реагента от наружной стенки к внутренней через развитую структуру извилистых каталитических каналов. На рис. 1 показан внешний вид такого конвертера.

Основные параметры конвертера: общая длина ~ 115 мм; длина рабочей зоны (расстояние от крепежной шляпки до заглушки) ~ 97 мм; внешний диаметр трубки ~ 25 мм; толщина стенки ~ 7 мм; рабочий объем ~ 0.04 дм<sup>3</sup>; диаметр открытых пор: 1–3 мкм; пористость: более 50%.

В табл. 1 и 2 приведены данные по составам полученных образцов. Образец № 1, далее именуемый подложкой, получен СВС-методом и преимущественно состоит из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с цементирующими добавками оксида магния и карбида кремния. В результате модификации

таких подложек моно- и биметаллическими рений- и вольфрамсодержащими каталитическими покрытиями с применением золь–гель метода, были получены образцы № 3–6. В них буферный слой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формировали для увеличения удельной поверхности конвертера, а оксиды калия и церия наносили для уменьшения ее кислотности с целью снижения доли побочных реакций крекинга, протекающих в процессах дегидрирования углеводородов и приводящих к быстрому закоксуыванию поверхности катализатора [18, 19]. Все компоненты вносились до состояния предельного насыщения пористой структуры конвертера маточными растворами, поэтому их содержание для каждого случая индивидуально и различается от одного образца к другому.

Образец № 2 отличается от образца № 1 дополнительным внесением рения и вольфрама в исходную шихту перед ее спеканием, в результате чего данные каталитические компоненты становятся частью структуры такого конвертера.

Каталитическую активность синтезированных конвертеров изучали в процессе дегидрирования кумола в АМС с использованием оригинального проточного реактора. Устройство реактора и лабораторной установки, а также методика проведения экспериментов подробно изложены в [12, 13].

### Условия эксперимента

Условия проведения экспериментов подбирали на основании ранее полученных опытных оп-

**Таблица 1.** Содержание компонентов образцов, полученных методом СВС, мас. %

№	Обозначение образца	MgO	SiC	SiO <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	WO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Вес образца, г
1	Подложка	3.10	6.20	3.10	–	–	87.60	94.78
2	Re–W (СВС)	2.98	5.96	2.98	1.92	1.92	84.23	101.11

**Таблица 2.** Содержание компонентов образцов, полученных модификацией подложек каталитическими компонентами с применением золь–гель метода, мас. %

№	Обозначение образца	K <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	WO <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Подложка	Вес образца, г
3	Re	0.16	0.04	0.03	–	4.18	95.60	120.14
4	W	0.06	0.05	–	0.05	4.25	95.58	101.23
5	Re–W (раздельно)	0.05	0.01	0.05	0.05	4.86	94.98	114.46
6	Re–W (совместно)	0.06	0.02	0.17	0.10	5.06	94.59	109.77

тимальных данных, приведенных в литературных источниках, и равновесных значений параметров реакции дегидрирования кумола в АМС [12, 13, 20–23]: субстрат – кумол (98%, «Sigma-Aldrich»); разбавитель – дистиллированная вода;  $H_2O/кумол = 14$  моль/моль; скорость подачи:  $W(кумол) = 0.1$  мл/мин,  $W(H_2O) = 0.2$  мл/мин;  $T = 500–750^\circ C$ . Время подачи сырья на каждую температурную точку – 30 мин; общее время каждого эксперимента 180 мин.

### Методика анализа продуктов реакции

Содержание водорода, оксидов углерода и метана в продуктах реакции определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристал Люкс-4000М» («Мета-хром», Россия), детектор – катарометр, газ-носитель – аргон высокой чистоты (99.998% ГОСТ 10157-79) с расходом 10 мл/мин. Применяли адсорбционную насадочную колонку  $1 м \times 3 мм$ ; наполнитель колонки – активированный уголь марки СКТ, размер частиц 0.2–0.3 мм. Температура колонки, детектора и испарителя –  $120^\circ C$ . Концентрации газов находили по калибровочным кривым с использованием специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Углеводородные газы  $C_1–C_5$  идентифицировали на хроматографе «КристалЛюкс-4000М» («Мета-хром», Россия) с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД), газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-45905715-02). Были установлены следующие расходы газов: гелий – 30 мл/мин; водород – 35 мл/мин.; воздух – 300 мл/мин. Для анализа использовали хроматографическую колонку «HP-PLOT/ $Al_2O_3$ » («Agilent Technologies», США),  $50 м \times 0.32 мм$ , толщина пленки 8.0 мкм. Температура колонки составляла  $120^\circ C$ , детектора –  $230^\circ C$ , испарителя –  $250^\circ C$ . Концентрации продуктов определяли по калибровочным кривым с помощью специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Жидкие органические продукты реакции идентифицировали методами газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ ГХ-МС проводили с использованием хромато-масс-спектрометра «Thermo Focus DSQ II» с квадрупольным масс-анализатором. Энергия электронов 70 эВ; напряжение

на электронном умножителе 1244 В. Температура источников ионов  $280^\circ C$ . Температура интерфейса –  $280^\circ C$ . Детектирование проводили в режиме регистрации полного ионного тока SIM (Selected Ion Monitoring).

Анализ ГЖХ осуществляли на хроматографе «Varian 3600» («Varian Chromatography System», США), ПИД, капиллярная колонка «Хромтэк SE-30»,  $25 м \times 0.25 мм$ ,  $D_f = 0,33 мкм$ . Температурный режим:  $50^\circ C$  (5 мин.),  $10^\circ C/мин.$ ,  $280^\circ C$ ,  $T_{инж.} = 250^\circ C$ .  $P_{инж.} = 1$  бар, деление потока 1/200, газ-носитель – гелий (ТУ 0271–001–45905715–02).

### Методика расчетов

Конверсию кумола (мас. %) вычисляли по формуле (2):

$$X_{кумол} = \left( 1 - \frac{m_{прод.} \cdot C_{кумол_{прод.}}}{m_{кумол_{под.}}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где  $m_{прод.}$  – масса выгруженного жидкого продукта реакции, г;  $m_{кумол_{под.}}$  – суммарная масса поданного кумола, г;  $C_{кумол_{прод.}}$  – концентрация кумола в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола, либо АМС на поданный кумол, мас. %:

$$U_{стир./АМС} = \frac{m_{прод.} \cdot C_{стир./АМС}}{m_{кумол_{под.}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где  $C_{стир./АМС}$  – концентрация стирола, либо АМС в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола, либо АМС на превращенный кумол (селективность по стиролу, либо АМС), мас. %:

$$S_{стир./АМС} = \frac{m_{прод.} \cdot C_{стир./АМС}}{m_{кумол_{под.}} \cdot X_{кумол}} \times 100\%, \quad (4)$$

где  $X_{кумол}$  – конверсия кумола, мас. доля.

Содержание стирола, либо АМС относительно побочных жидких продуктов, мас. %:

$$R_{стир./АМС} = \frac{m_{прод.} \cdot C_{стир./АМС}}{m_{прод.} - m_{прод.} \cdot C_{кумол}} \times 100\%. \quad (5)$$

В качестве главного сравнительного критерия оценки эффективности работы конвертеров выбрали производительность по мономеру, получаемую с единицы рабочего объема образца, ввиду большей объективности данного параметра по сравнению с вариантом расчета на грамм активного компонента, ибо геометрические размеры и газотранспортные характеристики всех полученных трубок стандартизированы и потому незначительно разнятся между собой, в то время как их массы и составы заметно отличаются. Все дело в том, что специфика синтеза образцов крайне затрудняет оценку доли каталитических компонентов, пошедших на формирование активной поверхности стенок каналов конвертеров. Кроме того, особой проблемой для проведения такого рода расчетов является понимание степени влияния каждого отдельного компонента (или же их композиций) на интенсивность протекания реакций. Таким образом, конвертер рассматривается здесь не как набор независимых активных частиц, а как целостная система, объединяющая в себе структурную и каталитическую составляющие.

Производительность по стиролу, либо АМС,  $г/(ч \cdot дм^3)$ :

$$P_{\text{стир./АМС}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot C_{\text{стир./АМС}}}{V_{\text{конв.}}} \cdot \frac{60}{t_{\text{подачи сырья}}}, \quad (6)$$

где  $V_{\text{конв.}}$  – рабочий объем конвертера,  $дм^3$ ;  
 $t_{\text{подачи сырья}}$  – время подачи сырья, мин.

Прирост производительности по стиролу, либо АМС, относительно подложки – величина, приведенная для сравнения производительности на рассматриваемом образце с производительностью на немодифицированной подложке (образец № 1), принятой за эталон,  $x$ -раз:

$$\Delta P_{\text{стир./АМС}} = \frac{P_{\text{стир./АМС на образце}}}{P_{\text{стир./АМС на подложке}}}, \quad (7)$$

где  $P_{\text{стир./АМС на подложке}}$  – производительность по стиролу, либо АМС, на подложке,  $г/(ч \cdot дм^3)$ ;  
 $P_{\text{стир./АМС на образце}}$  – производительность по стиролу, либо АМС, на образце,  $г/(ч \cdot дм^3)$ .

Методика расчетов приведенных равновесных параметров реакции дегидрирования кумола в АМС подробно описана в [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью обеспечения необходимой чистоты эксперимента первоначально были проведены холостые опыты по дегидрированию кумола в АМС в стальном незагруженном реакторе и в реакторе с установленной немодифицированной подложкой (образец № 1).

Холостой опыт, осуществленный в пустом реакторе объемом  $0.2 дм^3$ , показал низкую реакционную способность его конструкционного материала (жаропрочная высоколегированная сталь марки 20Х23Н18). Максимальная достигнутая производительность по АМС при температуре  $550^\circ\text{C}$  не превышала  $2 г/(ч \cdot дм^3)$  при конверсии кумола более 80 мас. % преимущественно в газообразные продукты крекинга и в углерод.

Испытания немодифицированной подложки (образец № 1) продемонстрировали, что она сама по себе обладает заметной каталитической активностью в процессе дегидрирования кумола в АМС (табл. 3). Так при  $550–600^\circ\text{C}$  производительность по АМС составляла  $8.43–14.18 г/(ч \cdot дм^3)$  при селективности  $12.50–12.94$  мас. % и выходе  $5.76–9.68$  мас. %. Это, вероятно, обусловлено присутствием в составе подложки магния, являющегося цементирующей добавкой в структуре керамического материала и побочно катализирующего протекающие химические реакции [12, 13, 24–26]. Однако, затем было установлено, что внесение активных компонентов на основе рения и вольфрама, как на стадии приготовления самой подложки методом СМС, так и при последующем формировании на ее пористой внутренней поверхности каталитических пленочных покрытий с использованием золь–гель метода, существенно промотирует каталитические свойства подложки, увеличивая селективность и обеспечивая практически двукратный прирост производительности по АМС при более низких температурах (табл. 3). Принимая во внимание те незначительные количества катализаторов, использованные для промотирования подложек (табл. 1 и 2), полученный результат можно считать заслуживающим интереса.

В результате проведенных исследований процесса дегидрирования кумола в АМС на ряде синтезированных конвертеров, указанных в табл. 1 и 2, установлено, что оптимальным кон-

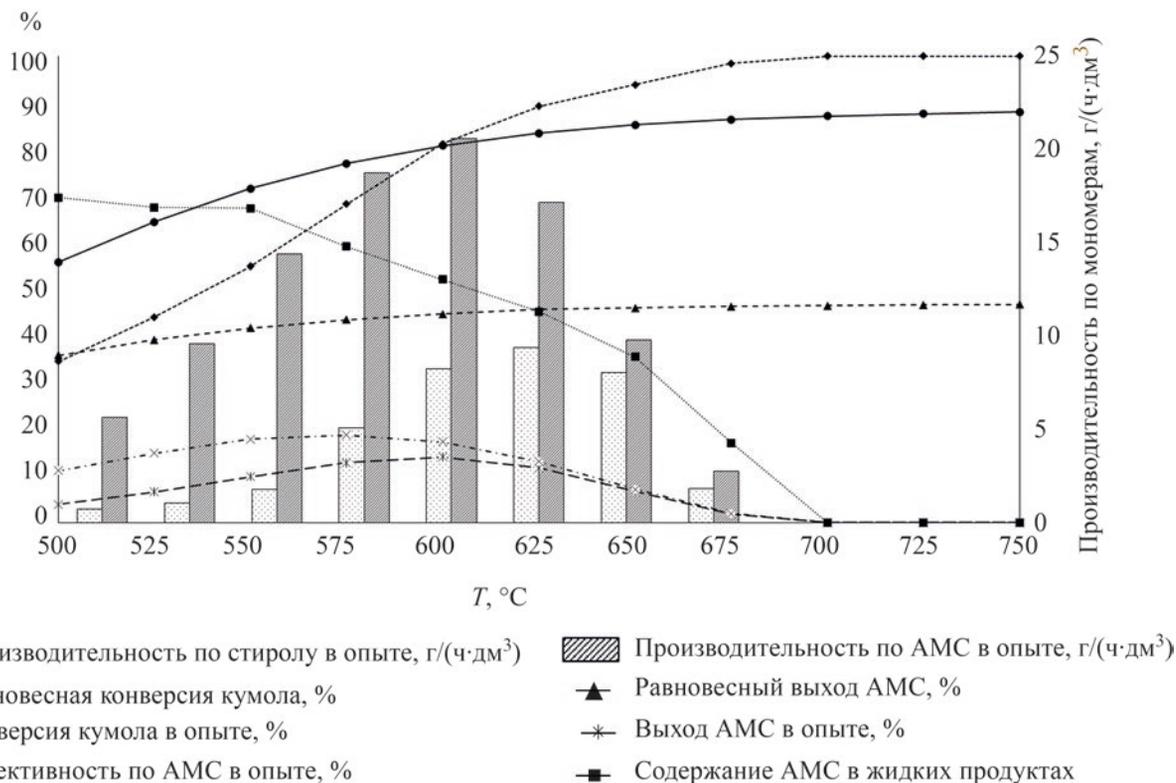


Рис. 2. Основные выходные параметры процесса дегидрирования кумола в АМС на вольфрамсодержащем конвертере (образец № 4).

вертером для рассматриваемого процесса является образец № 4, модифицированный вольфрамсодержащим компонентом. В линейке испытанных данный образец продемонстрировал наибольшую активность в температурном диапазоне 550–600°C (табл. 3). Согласно рис. 2, именно в этом интервале для него наилучшим образом сочетаются все основные выходные параметры процесса (конверсия кумола = 54.93–81.20%; выход АМС = 9.82–14.04%; селективность по АМС = 17.88–17.29%; производительность по АМС = 14.38–20.57 г/(ч·дм³)).

Прирост производительности по АМС с единицы рабочего объема на вольфрамсодержащем конвертере (образец № 4) по сравнению с подложкой (образец № 1) составил приблизительно 1.7 при 550°C и 1.5 раза при 600°C (рис. 2). Важно отметить, что согласно хроматографическим данным, при 550–600°C жидкие продукты содержали главным образом непрореагировавший кумол 75.56–41.11 мас. % и АМС 16.46–30.71 мас. % (табл. 5).

Таким образом, при 550–600°C содержание АМС относительно побочных жидких продуктов на вольфрамсодержащем конвертере составила 67.35–52.15% при довольно высокой производительности 14.38–20.57 г/(ч·дм³), что не так характерно для остальных образцов, и говорит в пользу высокой активности вольфрамсодержащего конвертера и его избирательности по целевому продукту (табл. 3).

Из данных табл. 4, отражающих состав газобразных продуктов реакции, следует, что в присутствии вольфрамсодержащего конвертера (образец № 4) при 550°C дегидрирование кумола является основным процессом, заметно преобладающим над всеми побочными превращениями. На это указывает высокое содержание водорода – 96.03 об. %, при незначительных концентрациях продуктов крекинга, среди которых основными компонентами являются метан – 2.10 об. % и этилен – 1.38 об. %. Доля процессов паровой конверсии углеводородов при данной температуре, очевидно, также невелика, что демонстрирует наличие малых количеств

**Таблица 3.** Основные выходные параметры процесса дегидрирования кумола в АМС на конвертерах различного состава

T, °C	X, мас. %	y, мас. %		S, мас. %		R <sub>стир.</sub> , мас. %	R <sub>АМС</sub> , мас. %	ρ, г/(ч·дм <sup>3</sup> )		Δρ <sub>стир.</sub> , %	Δρ <sub>АМС</sub> , %
	кумол	стир.	АМС	стир.	АМС			стир.	АМС		
№ 1. Подложка											
500	33.61	0.99	1.58	2.94	4.69	23.10	36.80	1.45	2.31	Эталон	Эталон
550	46.05	2.95	5.76	6.41	12.50	24.94	48.61	4.33	8.43		
600	74.85	10.04	9.68	13.42	12.94	36.55	35.25	14.71	14.18		
650	93.34	13.68	6.11	14.66	6.55	41.96	18.74	20.04	8.95		
700	98.44	9.00	2.17	9.14	2.21	37.78	9.12	13.18	3.18		
750	99.78	1.50	0.22	1.50	0.23	20.62	3.09	2.20	0.33		
№ 2. Re–W (CBC)											
500	33.03	0.26	1.18	0.78	3.58	11.31	52.29	0.38	1.73	0.26	0.35
550	45.07	1.28	3.67	2.84	8.15	18.78	53.99	1.87	5.38	0.43	0.45
600	68.45	6.75	8.05	9.85	11.76	31.89	38.04	9.88	11.79	0.67	0.61
650	87.86	12.39	6.69	14.10	7.61	40.49	21.86	18.15	9.80	0.91	0.97
700	98.04	8.57	1.95	8.74	1.98	35.34	8.02	12.56	2.85	0.95	1.01
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 3. Re											
500	31.44	0.37	4.12	1.18	13.09	6.49	71.85	0.54	6.03	0.38	2.61
550	43.33	3.45	8.78	7.96	20.27	21.60	54.98	5.05	12.86	1.17	1.53
600	79.55	8.15	9.04	10.24	11.36	31.42	34.85	11.94	13.24	0.81	0.93
650	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 4. W											
500	34.58	0.48	3.85	1.40	11.12	8.74	69.67	0.71	5.63	0.49	2.44
550	54.93	1.20	9.82	2.18	17.88	8.22	67.35	1.76	14.38	0.41	1.71
600	81.20	5.63	14.04	6.94	17.29	20.92	52.15	8.25	20.57	0.56	1.45
650	89.28	6.40	11.70	7.17	13.11	29.28	35.52	8.06	9.78	0.40	1.09
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 5. Re–W (разд.)											
500	32.13	0.30	3.36	0.92	10.47	6.45	72.96	0.44	4.93	0.30	2.13
550	49.79	1.98	8.22	3.98	16.50	15.88	65.88	2.90	12.04	0.67	1.43
600	78.30	8.09	13.24	10.33	16.91	29.06	47.55	11.85	19.39	0.81	1.37
650	95.34	10.02	6.91	10.51	7.25	37.38	25.77	14.68	10.12	0.73	1.13
700	99.00	4.50	1.92	4.55	1.94	40.32	17.22	6.60	2.82	0.50	0.89
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 6. Re–W (совм.)											
500	46.09	0.47	7.32	1.01	15.89	5.17	81.28	0.68	10.73	0.47	4.65
550	66.39	1.63	9.29	2.46	13.99	10.20	58.05	2.39	13.60	0.55	1.61
600	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
650	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Таблица 4. Содержание компонентов в газообразном продукте, об. %

$T, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{л/ч}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6$	прочие
№ 1. Подложка										
500	0.02	90.14	0.00	4.41	3.58	0.34	1.00	0.07	0.44	0.02
550	0.17	67.92	0.00	1.29	26.92	0.29	2.73	0.05	0.79	0.01
600	0.59	43.56	0.00	0.29	42.34	0.71	10.61	0.08	2.38	0.03
650	1.24	38.19	0.07	0.48	42.03	0.81	17.27	0.04	1.04	0.07
700	2.37	49.70	9.15	3.54	23.78	0.44	12.98	0.01	0.33	0.07
750	7.92	57.92	24.26	6.58	7.66	0.22	3.32	0.00	0.03	0.01
№ 2. Re-W (CBC)										
500	0.02	43.89	33.87	0.00	16.66	0.25	4.19	0.06	0.85	0.23
550	0.11	75.97	0.00	0.02	18.21	0.69	4.09	0.09	0.88	0.05
600	0.49	50.61	0.15	1.39	38.59	0.56	7.19	0.07	1.43	0.01
650	1.12	41.35	0.18	1.44	40.84	0.85	14.09	0.05	1.17	0.03
700	2.11	47.90	2.70	3.45	31.54	0.64	13.42	0.02	0.32	0.01
750	12.90	60.43	28.39	5.84	4.46	0.12	0.76	0.00	0.00	0.00
№ 3. Re										
500	0.08	96.41	0.00	0.34	2.85	0.04	0.29	0.01	0.06	0.00
550	0.41	73.50	0.38	5.78	17.32	0.18	1.90	0.05	0.87	0.02
600	1.71	67.06	1.89	9.88	17.09	0.39	2.94	0.04	0.70	0.01
650	6.75	67.69	18.39	11.11	2.67	0.06	0.06	0.00	0.02	0.00
700	17.24	63.14	27.00	7.96	1.87	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02
750	10.50	65.87	21.95	10.90	1.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
№ 4. W										
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	96.03	0.00	0.45	2.10	0.02	1.38	0.00	0.02	0.00	0.00
0.23	67.22	0.11	1.41	25.99	0.44	3.82	0.06	0.96	0.00	0.00
1.73	60.88	1.99	3.19	25.51	0.68	7.09	0.04	0.62	0.00	0.00
2.85	64.06	15.94	12.16	6.20	0.29	1.31	0.00	0.04	0.00	0.00
30.90	59.61	27.47	7.01	4.96	0.15	0.79	0.00	0.00	0.01	0.01
№ 5. Re-W (разд.)										
0.04	95.82	0.00	0.49	2.20	0.03	1.42	0.00	0.03	0.01	0.01
0.24	83.28	0.00	0.95	13.82	0.11	1.19	0.03	0.61	0.01	0.01
0.91	70.14	0.14	1.49	21.87	0.35	4.55	0.05	1.39	0.02	0.02
1.91	63.23	1.78	3.14	23.13	0.55	7.50	0.03	0.62	0.02	0.02
4.15	61.48	11.18	8.85	13.95	0.37	4.03	0.01	0.12	0.01	0.01
9.75	63.18	18.55	10.31	6.27	0.17	1.47	0.00	0.01	0.04	0.04
№ 6. Re-W (совм.)										
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.08	76.74	0.89	19.68	2.41	0.04	0.08	0.03	0.11	0.02	0.02
12.72	64.09	17.37	14.54	3.96	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
14.10	65.99	20.74	11.27	1.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
14.85	64.26	26.72	8.33	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
14.92	64.45	28.60	6.67	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Прочие – *n*-, *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; *n*-, *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$ ;  $Q$  – объемная скорость продуктового газового потока. При низких температурах (ок.  $500^\circ\text{C}$ ) объема образующегося газа недостаточно для продувки выходных линий установки и заполнения газосборной бюретки необходимым для анализа количеством газа. Этим обусловлена заметная погрешность в определении скорости потока и состава газа для образцов № 4 и 6.

**Таблица 5.** Содержание компонентов в жидком органическом продукте, мас. %

T, °C	Бензол	Толуол	ЭТБ	Стирол	Кумол	АМС	Прочие	Бензол	Толуол	ЭТБ	Стирол	Кумол	АМС	Прочие	
№ 1. Подложка								№ 4. W							
500	0.87	0.21	0.30	1.40	93.94	2.23	1.05	0.28	0.10	0.50	0.68	92.22	5.42	0.80	
550	1.59	0.38	1.27	4.49	82.00	8.75	1.52	1.25	0.37	2.17	2.01	75.56	16.46	2.18	
600	6.74	1.55	3.49	19.08	47.80	18.40	2.94	5.52	1.91	5.89	12.32	41.11	30.71	2.54	
650	20.26	4.13	3.86	34.84	16.97	15.56	4.38	13.83	4.20	5.61	22.14	24.39	26.86	2.97	
700	36.42	6.24	2.25	35.46	6.15	8.56	4.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	21.83	5.75	1.31	20.00	3.00	3.00	45.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
№ 2. Re–W (CBC)								№ 5. Re–W (разд.)							
500	0.08	0.04	0.41	0.37	96.73	1.71	0.66	0.17	0.05	0.20	0.41	93.64	4.64	0.89	
550	0.80	0.20	1.14	2.07	88.98	5.95	0.86	1.18	0.26	0.79	3.16	80.10	13.11	1.40	
600	5.03	1.18	3.60	12.80	59.86	15.27	2.26	5.75	1.50	3.06	16.33	43.81	26.72	2.83	
650	15.46	3.40	4.59	28.99	28.40	15.65	3.51	19.28	4.73	4.06	31.84	14.81	21.95	3.33	
700	39.20	7.01	2.18	32.69	7.49	7.42	4.01	24.92	7.06	2.87	37.01	8.21	15.81	4.12	
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
№ 3. Re								№ 6. Re–W (совм.)							
500	0.34	0.12	0.47	0.50	92.29	5.54	0.74	0.75	0.20	0.20	0.74	85.68	11.64	0.79	
550	1.84	0.46	1.50	4.75	78.01	12.09	1.35	5.56	1.44	1.67	3.29	67.75	18.72	1.57	
600	9.99	2.63	3.97	17.57	44.08	19.49	2.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
650	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
700	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Прочие – общее содержание неидентифицированных побочных продуктов.

**Таблица 6.** Процент зауглероживания образцов за общее время эксперимента (180 мин), мас. %

Образец:	№ 1. Подложка	№ 2. Re–W (CBC)	№ 3. Re	№ 4. W	№ 5. Re–W (разд.)	№ 6. Re–W (совм.)
На превращенный кумол	0.75	0.53	0.28	1.16	4.49	4.95
На исходный вес конвертера	0.09	0.06	0.03	0.13	0.49	0.25

CO<sub>2</sub> – 0.45 об. %, образующегося в результате паровой конверсии монооксида углерода, при видимом отсутствии самого СО в продуктивном газе.

При температурах более 600°C на вольфрам-содержащем конвертере (образец № 4) конверсия кумола превышает равновесные значения (рис. 2) по причине заметной интенсификации побочных превращений – процессов коксования, реакций крекинга и парового риформинга углеводородов. Об этом свидетельствует снижение селективности по АМС с одновременным возрастанием содержания бензола и толуола в жидких продуктах реакции

(табл. 5), а также оксидов углерода и легких углеводородов в газах (табл. 4).

Тем не менее, степень зауглероживания вольфрам-содержащего конвертера (образец № 4) за время эксперимента (180 мин) была незначительной и не превысила 0.13 мас. % на исходный вес конвертера (табл. 6), что хорошо соотносится с нашими ранее полученными результатами по дегидрированию различных углеводородов [11, 27, 28]. Вероятно, это связано с тем, что оксид вольфрама (VI), в отличие от различных оксидов рения, является соединением более устойчивым к термическому

восстановлению в насыщенной водородом среде процесса дегидрирования [29, 30]. По этой причине он постоянно пребывает в высокодисперсном состоянии, не спекаясь на поверхности носителя и не сублимируясь с нее. Таким образом, его активная поверхность остается развитой, не уменьшаясь с течением времени. Это препятствует формированию зародышей углерода, блокирующих каталитические центры, и положительно сказывается на эффективности работы вольфрамсодержащего конвертера, увеличивая продолжительность его работы [11, 27, 28].

Как оказалось, конвертеры, содержащие в своем составе рений (образцы № 2, 3, 5, 6), более ориентированы на процессы крекинга и риформинга [14–17], о чем свидетельствует повышенное содержание углеводородов и оксидов углерода в продуктивном газе во всем диапазоне исследованных температур. Кроме того, их коксование гораздо значительней по сравнению с вольфрамсодержащим конвертером (образец № 4). Для образца № 3, представляющего собой конвертер, модифицированный рениевым монокомпонентом, уже при 600°C конверсия кумола является практически полной (табл. 6). Кроме того, как известно, оксиды рения являются легколетучими соединениями с температурой восстановления 400–800°C [31]. В металлическом состоянии частицы рения легко сплавляются, образуя на поверхности носителя крупные кластеры [12, 13]. Это приводит к значительному уменьшению активной поверхности катализатора и снижению общей эффективности процесса. Все это, по нашему мнению, делает ренийсодержащий конвертер малопригодным для применения в процессах дегидрирования.

Весьма похожий результат (и, вероятно, по тем же причинам) демонстрирует рений-вольфрамсодержащий конвертер, компоненты которого нанесли совместно из раствора биметаллического рений-вольфрамового органического комплекса (образец № 6, табл. 3). Возможное объяснение этого явления заключается в том, что образовавшиеся рениевые кластеры расположены в непосредственной близости от высокодисперсных атомарных частиц вольфрама [12, 13]. Эти кластеры блокируют активные центры вольфрама; в итоге реализуется сценарий с преобладанием парового риформинга, свойственный образцу № 3, который модифицирован рениевым монокомпонентом.

В свою очередь, образец № 5, где рений и вольфрам нанесены отдельно из независимых комплексов, сильно отличается по характеру проведения дегидрирования кумола от образца № 6, в котором осуществляли совместное нанесение этих компонентов. Выход жидких продуктов, в том числе и АМС, здесь сохраняется вплоть до 700°C (табл. 5). Процесс парового риформинга значительно подавлен, о чем свидетельствуют относительно низкие концентрации оксидов углерода в газе, а содержание углеводородов, образующихся в реакциях крекинга, гораздо выше (табл. 4). Таким образом, бикомпонентная отдельно нанесенная рений-вольфрамовая каталитическая система заметно меняет селективность процесса, существенно расширяя рабочий температурный диапазон конвертера. Степень зауглероживания поверхности в ходе эксперимента для отдельно (образец № 5) и совместно (образец № 6) нанесенных рений-вольфрамсодержащих конвертеров примерно одинакова, и составляет в среднем 4.72 мас. % на превращенный кумол или 0.37 мас. % на исходный вес конвертера. Тем не менее, это приблизительно в 3 раза больше, чем для монокомпонентного вольфрамсодержащего образца № 4 (табл. 6).

Причина реализации такого механизма протекания процесса дегидрирования кумола на отдельно нанесенном рений-вольфрамсодержащем конвертере (образец № 5), вероятно, кроется в размерном факторе каталитических частиц, сформированных на его внутренней пористой поверхности. По всей видимости, удаленность частиц рения от частиц вольфрама при их осаждении не позволяет образовавшимся в ходе спекания крупным кластерам рения блокировать большинство мелкодисперсных частиц вольфрама, в результате чего они остаются в достаточной мере активными, но возможное взаимное влияние двух различных металлов меняет селективность процесса.

Особого внимания заслуживает рений-вольфрамсодержащий конвертер, в состав которого активные компоненты введены в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (образец № 2). Из табл. 3 следует, что данный конвертер работает гораздо эффективней при повышенных температурах 600–650°C, нежели при умеренных, что малопредпочтительно с позиции селективности для изучаемого процесса (табл. 3).

Тем не менее, исключительным достоинством конвертеров, модифицированных каталитическими компонентами на стадии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, является надежная фиксация этих компонентов на внутренней поверхности пор. Такие конвертеры выдерживают многократные циклы регенерации без заметной потери активной фазы. Однако, существенным недостатком таких конвертеров является то, что на их приготовление уходит на порядок большее количество каталитических компонентов (табл. 1 и 2). Все дело в том, что ввиду специфики протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, основная часть этих компонентов залегает не на открытой для молекул субстрата поверхности, а встраивается глубоко в структуру керамического материала, становясь недоступными для реагентов. Это снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

### ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что модификация пористой керамической трубчатой подложки активными компонентами на основе рения и вольфрама существенно промотирует ее каталитические свойства, увеличивая селективность и обеспечивая практически двукратный прирост производительности по АМС при более низких температурах.

Показано, что монокомпонентный вольфрамсодержащий конвертер (образец № 4), полученный с применением СВС и золь-гель метода, является наиболее эффективным для получения АМС в процессе дегидрирования кумола, обеспечивающий высокий выход, селективность и производительность по целевому продукту в умеренном температурном диапазоне, 550–600°C. Кроме того, данный конвертер наиболее коксоустойчив. Причиной этого, вероятно, является мелкодисперсное распределение не подверженных спеканию частиц вольфрама на поверхности носителя, препятствующих образованию зародышевых частиц углерода.

Конвертеры, содержащие в своей структуре рений (образцы № 2, 3, 5, 6), более ориентированы на процессы крекинга, риформинга и коксования, что заметно снижает их эффективность в процессе получения АМС.

Рений-вольфрамсодержащий конвертер, модифицированный каталитическими компонентами на стадии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (образец № 2), обладает преимуществом надежной фиксации этих компонентов на внутренней поверхности пор. Данный конвертер выдерживает многократные циклы регенерации без заметной потери активной фазы. Однако, его существенным недостатком является то, что на приготовление такого конвертера уходит на порядок большее количество каталитических компонентов, чем в случае с поверхностью модифицированными образцами, что объясняется спецификой протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в результате которого основная часть этих компонентов залегает не на открытой для молекул субстрата поверхности, а встраивается глубоко в структуру керамического материала, становясь недоступными для реагентов. Это снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант № 17-13-01270-П).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков Марк Вениаминович является членом редколлегии журнала «Нефтехимия».

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Багдатов Руслан Айдынович, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

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

Уваров Валерий Иванович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3601-2498>

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

Алымов Михаил Иванович, чл.-корр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6147-5753>

Себастьян Поль, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9877-9902>

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/alpha-methyl-styrene-market>
2. <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/alpha-methyl-styrene-market.asp>
3. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2000/05/22/115657/alpha-methylstyrene/>
4. Литвин О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1964. 648 с.
5. [https://www.mitsuichem.com/en/release/2019/2019\\_0115.htm](https://www.mitsuichem.com/en/release/2019/2019_0115.htm)
6. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. Л.: Химия, 1976. 752 с.
7. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булчевский Е.А., Богданец Е.Н. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра // Катализ в промышленности. 2015. № 3. С. 6–19 <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-6-19> [Lavrenov A.V., Saifulina L.F., Bulchevskii E.A., Bogdanets E.N. Propylene production technology: Today and tomorrow. Catalysis in Industry. 2015. V. 7. № 3. P. 175–187. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030083>].
8. Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В., Федотов А.С., Моисеев И.И. Природа анизотропии проницаемости и каталитической активности // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 129–134 [Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Moiseev I.I. The nature of permeability anisotropy and catalytic activity. Kinetics and Catalysis. 2008. V. 49. № 1. P. 121–126. <https://doi.org/10.1134/S0023158408010151>].
9. Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Vyckov V.Y., Luck F.C. Hydrogen and syngas production by dry reforming of fermentation products on porous ceramic membrane-catalytic converters // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 4. P. 2424–2431. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.113>
10. Fedotov A.S., Antonov D.O., Bukhtenko O.V., Uvarov V.I., Kriventsov V.V., Tsodikov M.V. The role of aluminum in the formation of Ni–Al–Co-containing porous ceramic converters with high activity in dry and steam reforming of methane and ethanol // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 38. P. 24131–24141. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.095>
11. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Цодиков М.В., Поль С., Эйте С., Дюменьиль Ф. Особенности образования изопрена из изоамилового спирта в микроканалах конвертера, модифицированного наноразмерными каталитическими Fe–Cr-содержащими системами // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 282–288. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030067> [Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Heyte S., Dumeignil F. Isoprene formation from isoamyl alcohol in microchannels of a converter modified with nanoscale catalytic iron-chromium-containing systems // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 4. P. 405–411. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040066>].
12. Федотов А.С., Уваров В.И., Цодиков М.В., Поль С., Симон П., Маринова М., Дюменьиль Ф. Дегидрирование кумола в  $\alpha$ -метилстирол на пористых керамических каталитических конвертерах состава [Re,W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и [Fe,Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 810–826. <https://doi.org/10.31857/S0028242120060088> [Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Dehydrogenation of cumene to  $\alpha$ -methylstyrene on [Re,W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and [Fe,Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(K,Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic catalytic converters // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 11. P. 1268–1283. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110080>].
13. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K, Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic catalytic converter // Chem. Engineering and Processing-Process Intensification. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
14. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Каталитические свойства рений и его соединений // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 11. С. 2050–2074.
15. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М: Наука. 1983. 248 с.
16. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 175–196.
17. Ряшенцева М. А. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 2. С. 12–26.
18. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие. М.: Химия. 1988. 420 с.
19. Wang H., Tsilomelekis G. Catalytic performance and stability of Fe-doped CeO<sub>2</sub> in propane oxidative dehydrogenation using carbon dioxide as an oxidant. // Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. № 13. P. 4362–4372. <https://doi.org/10.1039/D0CY00586J>
20. Green D.W., Perry R.H. Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill Education. 2008. 2400 p.
21. Башкатов Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков. Л.: Химия, 1987. 360 с.
22. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. М.: Химия, 1985. 448 с.

23. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 385 с.
24. Исмаилов Р.Г. Промышленная переработка нефти и развитие нефтехимии. Баку: АГИ, 1964. 386 с.
25. Вацулик П. Химия мономеров. Т. 1. М: Изд-во Иностран. Лит, 1956. 735 с..
26. Уваров В.И., Лорян В.Э., Боровинская И.П., Шустов В.С., Федотов А.С., Антонов Д.О., Цодиков М.В. Формирование каталитически активных металлокерамических мембран для гибридного реактора // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 133–135. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-4-133-135> [Uvarov V.I., Loryan V.E., Borovinskaya I.P., Shustov V.S., Fedotov A.S., Antonov D.O., Tsodikov M.V. Formation of catalytically active metal-ceramic membranes for the hybrid reactor // Refractories and industrial ceramics. 2018. V. 59. № 2. P. 215–217. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0208-2>)]
27. Fedotov A., Konstantinov G., Uvarov V., Tsodikov M., Paul S., Heyte S., Simon P., Dumeignil F. The production of 1,3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic converter // Catalysis communications. 2019. V. 128. P. 105714. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105714>
28. Федотов А.С., Уваров В.И., Цодиков М.В., Моисеев И.И., Поль С., Эйте С., Симон П., Маринова М., Дюменьиль Ф. Получение 1,3-бутадиена из 1-бутанола на пористом керамическом каталитическом [Fe, Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (К, Се)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конвертере // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 366–81. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030107> [Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Moiseev I.I., Paul S., Heyte S., Simon P., Dumeignil F. Synthesis of 1,3-butadiene from 1-butanol on a porous ceramic [Fe, Cr]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K, Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic converter // Kinetics and Catalysis. 2020. V. 61. № 3. P. 390–404. <https://doi.org/10.1134/S002315842003009X>].
29. Romanyuk A., Steiner R., Oelhafen P., Biskupek J., Kaiser U., Mathys D., Spassov V. Thermal stability of tungsten oxide clusters. // J. of Physical Chemistry. 2008. V. 112. № 30. P. 11090–11092. <https://doi.org/10.1021/jp803844d>
30. Wilken T.R., Morcom W.R., Wert C.A., Woodhouse J.B. Reduction of tungsten oxide to tungsten metal // Metallurgical Transactions B. 1976. V. 7. № 4. P. 589–597.
31. Lai C., Wang J., Zhou F., Liu W., Miao N. Reduction, sintering and mechanical properties of rhenium-tungsten compounds // J. of Alloys and Compounds. 2018. V. 735. P. 2685–2693. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.064>

## ТРИБОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИЙ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Э. Ю. Оганесова<sup>1</sup>, Е. Г. Бордубанова<sup>1</sup>, А. С. Лядов<sup>1,\*</sup>, О. П. Паренаго<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

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

\*\*E-mail: parenago@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 11 марта 2022 г.

После доработки 11 апреля 2022 г.

Принята к публикации 7 июня 2022 г.

Взаимодействием вторичных аминов, гидроксида натрия и сероуглерода с последующим введением в реакцию смесь метилиодида синтезированы и охарактеризованы метиловые эфиры диалкилдителиокарбаминовых кислот, включающих алкильные группы C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> нормального и изо-строения. Получены данные о трибологической активности синтезированных соединений при их введении в состав синтетических смазочных материалов. Показано, что противоизносные, противозадирные и антифрикционные свойства смазочных композиций, содержащих полученные присадки, заметно улучшаются. Изучено влияние концентрации и строения эфиров на показатели трения и износа смазочных материалов.

**Ключевые слова:** диалкилдителиокарбаминовая кислота, синтез эфиров, смазочные масла, пластичные смазки, трение и износ, противоизносная активность, антифрикционное действие, противозадирная активность

**DOI:** 10.31857/S0028242122040116, **EDN:** ПООQHN

Хорошо известно, что органические соединения, включающие гетероатомы фосфора, серы и азота, проявляют высокую активность в качестве присадок к смазочным материалам с целью снижения трения и износа, а также ингибирования их окисления и коррозии [1]. Среди таких присадок выделяются комплексы металлов (например, цинка или молибдена) с диалкилдителиофосфорными (ДТФ) и диалкилдителиокарбаминовыми (ДТК) лигандами, которые благодаря высокой эффективности нашли широкое практическое применение в составе моторных масел для транспортных средств [2–4]. Однако, в последние годы такие присадки используют все реже, так как было установлено, что атомы фосфора, серы и металлов, входящие в состав ДТФ- и ДТК-комплексных соединений, оказывают негативное воздействие на системы очистки выхлопных газов, существенно снижая активность используемых катализаторов дожига, что,

в конечном счете, приводит к увеличению количества загрязняющих веществ, попадающих в атмосферу при эксплуатации транспортных средств [5–7].

По этим причинам в смазочном материаловедении возникло новое направление, которое получило название Low SAPS (Low-Sulphated Ash, Phosphorus and Sulphur), т. е. поиск и синтез соединений с низким содержанием или полным отсутствием сульфатной золы, образование которой обусловлено наличием в составе присадок металлов, фосфора и серы. Состоянию исследований в этой области посвящен ряд обзоров [8, 9].

Среди соединений, не содержащих атомы фосфора и металлов, большой интерес в качестве трибологически активных присадок вызывают производные триазины. В работах [10–13] был синтезирован целый ряд соединений, имеющих

в качестве заместителей азот-, серо-, кислород и борсодержащие группировки. Такие соединения показали улучшение противоизносных и, особенно, противозадирных свойств при введении их в минеральные [11, 13], растительные (рапсовое масло) [12] или синтетические полиальфаолефиновые масла [10]. Примечательно также, что синтезированные присадки обладают повышенной гидрولитической стабильностью.

Другую группу присадок, не содержащих экологически опасные элементы, составляют соединения, включающие меркаптобензтиазольную группу [14–17]. Присадки этого типа позволяют смазочным материалам иметь высокую несущую способность при повышенных нагрузках, причем во многих случаях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в приповерхностных слоях металла в процессе трения зафиксировано образование железосодержащих соединений ( $\text{FeS}$  и  $\text{FeSO}_4$ ). Помимо этих соединений, в литературе описаны трибологически активные присадки, включающие основания Шиффа на основе салицилового альдегида и аминов [18], гетероциклические соединения с тиоэфирными группами [19] и серосодержащие производные олеиновой кислоты [20], а также более традиционные, но менее эффективные – метилен-бис(диалкилдитиокарбаматы) [21–23].

В научной и технической литературе сведения об эфирах ДТК кислоты крайне немногочисленны, имеется лишь несколько патентов США [24–26], в которых описано получение этих соединений и их свойства. В патенте [24] эфиры, имеющие строение

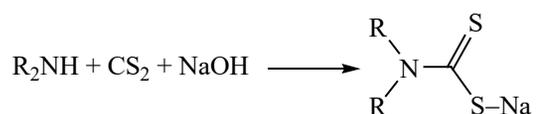
$\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ , синтезировали взаимодействием вторичного амина, метилвинилкетона и сероуглерода для использования в качестве антиокислительных и антикоррозионных добавок, а также ускорителей вулканизации и в фармацевтике. В других патентах [25, 26] на первой стадии получали натриевую соль ДТК кислоты, которая далее реагировала с третичными аминами, либо с галогенсодержащими эфирами с образованием соединений следующего строения:  $\{(\text{R}_1\text{R}_2)\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{CR}_3\text{R}_4\}_2\text{O}$  или  $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ . Полученные эфиры при их введении в состав смазочных материалов проявляли антиокислительную и противокоррозионную активность, а также противозадир-

ные свойства. Следует отметить еще одну работу по синтезу эфиров ДТК кислоты, где в качестве галгенсодержащего углеводорода, реагирующего с Na-солью ДТК, использовался арилиодид [27].

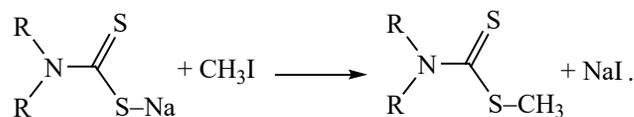
Цель настоящей работы заключалась в изучении трибологической активности метиловых эфиров диалкилдитиокарбаминных кислот, включающих алкильные группы различной природы, при введении в состав синтетических смазочных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе вторичные амины ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NH, (*n*- $\text{C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub>NH, (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub>NH, (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>NH, (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>NH, (*n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}$ )<sub>2</sub>NH, (*изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}$ )<sub>2</sub>NH), метилиодид, а также сероуглерод непосредственно перед синтезом перегоняли. ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NH и метилиодид производства «Aldrich». Синтез метиловых эфиров диалкилдитиокарбаминных кислот проводили по модифицированной методике [28]. Для этого в термостатируемую 3-х горлую колбу, снабженную термометром и капельницей, помещали смесь 0.05 моль гидроксида натрия, 8 мл воды и 0.05 моль сероуглерода. При температуре 5–8°C в колбу по каплям и интенсивном перемешивании вводили 0.05 моль вторичного амина:



После завершения ввода амина реакцию смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре в токе аргона. Затем в реакцию смесь при 5–8°C по каплям добавляли раствор 0.05 моль иодистого метила в 8 мл этанола и перемешивали ее при комнатной температуре 7 ч, а затем при кипении этанола еще 7 ч:



Полученную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром и сушили прокаленным сульфатом натрия.

**Таблица 1.** Синтезированные метиловые эфиры диалкилдитиокарбаминовых кислот

№	Соединение	Выход, %	$T_{\text{кип}}$ , °С ( $P$ , мм. рт. ст.)
1	$(C_2H_5)_2N-CS(S)-CH_3$	86.3	117–118 (3)
2	$(n-C_3H_7)_2N-CS(S)-CH_3$	79.8	123–124 (5)
3	$(\text{изо-}C_3H_7)_2N-CS(S)-CH_3$	82.6	118–120 (1)
4	$(n-C_4H_9)_2N-CS(S)-CH_3$	75.3	130–140 (8)
5	$(\text{изо-}C_4H_9)_2N-CS(S)-CH_3$	68.3	121–122 (4)
6	$(n-C_5H_{11})_2N-CS(S)-CH_3$	57.6	132–134 (1)
7	$(\text{изо-}C_5H_{11})_2N-CS(S)-CH_3$	42.3	156–157 (5)

Эфирный слой фильтровывали, отгоняли растворитель и полученный продукт перегоняли в вакууме. Выходы синтезированных эфиров по указанной методике и температуры кипения полученных продуктов приведены в табл. 1. Следует отметить, что с ростом длины углеводородного радикала в амине происходит уменьшение выхода образующегося эфира. Состав и строение полученных эфиров подтверждены элементным анализом и методом хромато-масс-спектрометрии.

В качестве смазочных материалов в работе использовали синтетические масла ПАОМ-4 (поли- $\alpha$ -олефиновое масло, вязкость при 100°С 3.8 сСт) и ДОСт (сложный эфир себаценовой кислоты и 2-этилгексанола, вязкость при 100°С 3.1 сСт), а также уретанную пластичную смазку отечественного производства «ПОЛИТЕРМ-многоцелевая» (ПАО «Электрогорский институт нефтепереработки им. академика Хаджиева Саламбека Наибовича»). Данная смазка предназначена для подшипников качения, электродвигателей, насосов, вентиляторов и другого оборудования предприятий кожевенной, текстильной, бумажной, пищевой и энергетической промышленности и работоспособна в широком температурном интервале от –20 до +160°С. Синтезированные эфиры вводили в состав смазочных материалов в концентрации 0.5–2 мас. % и затем исследовали трибологические свойства полученных композиций.

Изучение противоизносных и противозадирных свойств проводили в соответствии с ГОСТ 9490-75 «Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине». Антифрикционное действие изучали на трибометре марки УМТ (Brukner, США) с использованием узла трения «палец по диску» при температуре 50°С и на-

грузке 200 Н при концентрации присадки в масле 1 мас. %; значение коэффициента трения выбирали на момент завершения испытания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные эфиры были изучены в качестве трибологически активных присадок к синтетическим смазочным материалам. В табл. 2 представлены противоизносные свойства синтезированных эфиров, охарактеризованные по величине диаметра пятна износа в результате трения в стандартных условиях (длительность испытания 1 ч, нагрузка  $P = 196$  Н).

Приведенные данные показывают, что синтезированные образцы проявляют заметное противоизносное действие, особенно при использовании масла ДОСт, где при концентрации присадки 2 мас. % диаметр пятна износа снижается почти в 2 раза. Наиболее оптимальная длина углеводородного радикала в структуре ДТК составляет 3–4 атома углерода. Существенного влияния различий в строении радикала с одинаковым количеством атомов углерода не обнаружено.

В противоположность противоизносным свойствам несущая способность оказалось выше для масла ПАОМ-4 по сравнению с ДОСт при введении синтезированных соединений. Можно видеть также, что противозадирная активность проявляется сильнее для эфиров, включающих алкильные группы изо-строения по сравнению с нормальными группами; различие в критической нагрузке может достигать более 100 Н.

На рис. 1 приведена зависимость диаметра пятна износа от концентрации присадки. Установлено, что введение в состав масла даже небольшого

**Таблица 2.** Значения диаметра пятна износа ( $D_{и}$ ) и критической нагрузки ( $P_k$ ) при испытании метиловых эфиров далкилдитиокарбаминовых кислот при добавлении к синтетическим маслам ДОСт и ПАОМ-4 (1 мас. %)

Присадка	ДОСт		ПАОМ-4	
	$D_{и}$ , мм	$P_k$ , Н	$D_{и}$ , мм	$P_k$ , Н
Без присадки	0.79	373	0.80	294
$(C_2H_5)_2N-CS(S)-CH_3$	0.53	657	0.62*	656
$(n-C_3H_7)_2N-CS(S)-CH_3$	0.49	637*	0.52	617
$(изо-C_3H_7)_2N-CS(S)-CH_3$	0.47	715	0.58	637
$(n-C_4H_9)_2N-CS(S)-CH_3$	0.47*	696*	0.63	519*
$(изо-C_4H_9)_2NCS(S)-CH_3$	0.51*	676*	0.56	696
$(n-C_5H_{11})_2N-CS(S)-CH_3$	0.66	548*	0.62	549
$(изо-C_5H_{11})_2N-CS(S)-CH_3$	0.64	578	0.66	735

\* – концентрация присадки 2 мас. %.

**Таблица 3.** Антифрикционная активность метиловых эфиров диалкилдитиокарбаминовых кислот при их введении в масло ДОСт

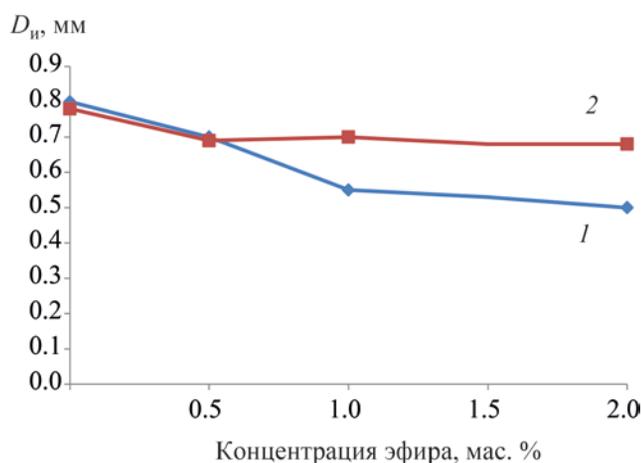
Присадка	Концентрация присадки, мас. %	ДОСт	
		коэффициент трения	снижение показателя, %
Без присадки	–	0.180	–
$(C_2H_5)_2N-CS(S)-CH_3$	1	0.134	26
$(n-C_3H_7)_2N-CS(S)-CH_3$	1	0.137	24
$(изо-C_3H_7)_2N-CS(S)-CH_3$	1	0.127	29
$(n-C_4H_9)_2N-CS(S)-CH_3$	2	0.132	27
$(изо-C_4H_9)_2N-CS(S)-CH_3$	2	0.142	21
$(n-C_5H_{11})_2N-CS(S)-CH_3$	1	0.122	32
$(изо-C_5H_{11})_2N-CS(S)-CH_3$	1	0.119	34

количества (0.5 мас. %) метилового эфира диалкилдитиокарбаминовой кислоты приводит к улучшению противоизносных свойств смазочного материала. Введение в состав смазочного материала более 2 мас. % эфира является нецелесообразным, так как уже при концентрации более 1.5 мас. % не происходит существенного уменьшения диаметра пятна износа.

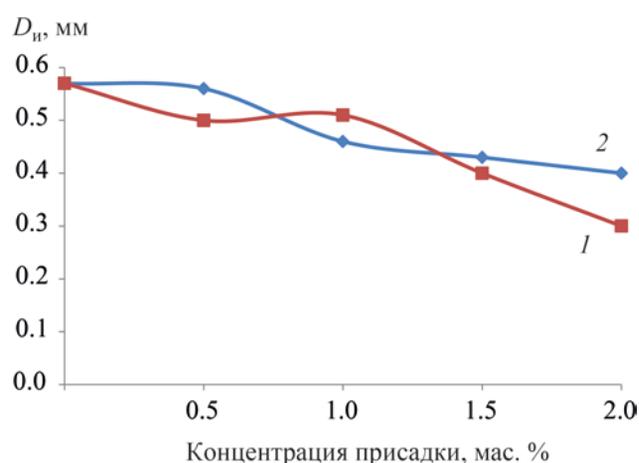
В табл. 3 представлено антифрикционное действие синтезированных эфиров при их введении в состав масла ДОСт, как более активного по противоизносным свойствам. Введение присадок приводит к снижению коэффициента трения на 20–30%; также можно отметить, что увеличение количества

атомов углерода в углеводородных радикалах диалкилдитиокарбаминовых кислот способствует повышению антифрикционных свойств смазочных композиций.

Введение в состав присадок на основе метилового эфира дибутылдитиокарбаминовой кислоты или ди-изо-дибутилдитиокарбаминовой кислоты уреатных пластичных смазок приводит к заметному снижению диаметра пятна износа (рис. 2). Увеличение концентрации присадки также способствует улучшению противоизносных свойств смазочного материала, введение 2 мас. % присадки позволяет снизить диаметр пятна износа практически в 2 раза. Строение углеводородного радикала с



**Рис. 1.** Зависимость диаметра пятна износа смазочных композиций на основе ДОСт (кривая 1) и ПАОМ-4 (кривая 2) от концентрации метилового эфира дибутилдитиокарбаминовой кислоты в их составе.



**Рис. 2.** Зависимость диаметра пятна износа для уреатной смазки от концентрации введенной в ее состав присадки: 1 –  $(n-C_4H_9)_2N-CS(S)-CH_3$ , 2 –  $(iso-C_4H_9)_2N-CS(S)-CH_3$ .

одинаковым числом атомов углерода не оказывает влияния на противоизносные свойства.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать вывод о том, что эфиры диалкилдитиокарбаминовых кислот являются эффективными модификаторами трения при их введении в состав смазочных композиций; в ряде случаев их добавление способствует значительному улучшению трибологических характеристик, а в сочетании с простотой синтеза и доступностью исходных компонентов, данный тип присадки имеет перспективы для практического применения при создании новых смазочных материалов для узлов трения, в которых особое внимание уделяется показателям трения и износа.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудник Л.П. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение // Пер. с англ. «Профессия». 2015. 928 с. [Rudnik L.P. Lubricant additives: chemistry and applications. Sec Edd. CRC Press. 2009. 777 p.] <https://doi.org/10.1201/9780824747404>
2. Barnes A.M., Bartle K.D., Thibon V.R.A. // A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil // Tribology International. 2001. V. 34. № 6. P. 389–395. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(01\)00028-7](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(01)00028-7)
3. Spikes H. The history and mechanisms of ZDDP // Tribology Letters. 2004. V. 17. № 3. P. 469–489. <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5>
4. Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н., Займовская Т.А. Серосодержащие соединения молибдена как высокоэффективные присадки к смазочным материалам (обзор) // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 367–379. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040104>. EDN: ZCRVER. [Parenago O.P., Kuzmina G.N., Zaimov-

- skaya T.A. Sulfur-containing molybdenum compounds as high-performance lubricant additives (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 631–642. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080102>
5. Inoue K., Kurahashi T., Negishi T., Akiyama T., Ashimura K., Tasaka K. // Effects of phosphorus and ash content of engine oils on deactivation of monolithic three-way catalysts and oxygen sensors // *SAE Tech*. 1992. Paper 920654. <https://doi.org/10.4271/920654>
  6. Kumar S., Ferrari V., Burk P.L., Deeba M., Rogalo J. // Influence of phosphorus poisoning on TWC catalysts // *SAE Tech. Paper*. 2003-01-3735. 2003. <https://doi.org/10.4271/2003-01-3735>
  7. Nemoto S., Kishi Y., Matsuura K., Miura M., Togava S., Ishikawa T., Hashimoto T., Yamazaki T. // Impact of oil-derived ash on continuous regeneration-type diesel particulate filter // *SAE Tech. Paper*. 2004-01-1887. 2004. <https://doi.org/10.4271/2004-01-1887>
  8. Spikes H. Low- and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils // *Lubr. Sci.* 2008. V. 20. P. 103–136. <https://doi.org/10.1002/lc.57>
  9. Паренaго О.П., Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Шараева А.А. Современное состояние и перспективы синтеза экологически безопасных противоизносных присадок к смазочным материалам (обзор) // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 11. С. 1522–1533. <https://doi.org/10.31857/S0044461820110018>. EDN: ТТВHNI. [Parenago O.P., Oganeseva E.Yu., Lyadov A.S., Sharaeva A.A. Synthesis of environmentally safe antiwear additives to lubricating materials: state of the art and prospects // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 11. P. 1567–1575. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110014>]
  10. Yang G., Zhang J., Zhang S., Yu L., Zhang P., Zhu B. Preparation of triazine derivatives and evaluation of their tribological properties as lubricant additives in poly-alpha olefin // *Trib. Intern.* 2013. V. 62. P. 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.02.024>
  11. Zeng X., Shao H., Rao W., He Z., Ren T. Tribological study of trioctylthiotriazine derivative as lubricating oil additive // *Wear*. 2005. V. 258. № 5–6. P. 800–805. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.067>
  12. Zeng X., Lia J., Wu X., Rena T., Liu W. The tribological behaviors of hydroxyl-containing dithiocarbamate-triazine derivatives as additives in rapeseed oil // *Tribol. Intern.* 2007. V. 40. № 3. P. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.05.005>
  13. Li J., Fan B., Ren T., Zhao Y. Tribological study and mechanism of B–N and B–S–N triazine borate esters as lubricant additives in mineral oil // *Tribol. Intern.* 2015. V. 88. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.03.002>
  14. Zhang J., Liu W., Xue Q. The friction and wear behaviors of S-[2-S-(2-hydroxypropyl)benthiazole]-dioctyldithiocarbamic acid ester as additive in liquid paraffin // *Wear*. 1999. V. 224. № 1. P. 50–55. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00331-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00331-7)
  15. Huang W., Hou B., Zhang P., Dong J. Tribological performance and action mechanism of S-[2-(acetamido)-thiazol-1-yl] dialkyl dithiocarbamate as additive in rapeseed oil // *Wear*. 2004. V. 256. № 11–12. P. 1106–1113. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00532-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00532-5)
  16. Wu H., Zeng X.Q., Ren T.H. Tribological performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives as lubricating oil additives // *Ind. Lubr. and Trib.* 2008. V. 60. № 4. P. 183–188. <https://doi.org/10.1108/00368790810881524>
  17. He Z., Xiong L., Liu J., Han S., Hu J., Xu X., Shen M., He Z. Tribological property study of mercaptobenzothiazole-containing borate derivatives and its synergistic antioxidative effects with N-phenyl- $\alpha$ -naphthylamine // *Lubr. Sci.* 2019. V. 31. № 6. P. 239–251. <https://doi.org/10.1002/lc.1458>
  18. Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V. Zero SAPs and ash free antiwear additives: schiff bases of salicylaldehyde with 1,2-phenylenediamine, 1,4-phenylenediamine, and 4,4-diaminodiphenylenemethane and their synergistic interactions with borate ester // *Tribol. Trans.* 2013. V. 56. P. 592–606. <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.748115>
  19. Liang P., Wu H., Zuo G., Ren T. Tribological performances of heterocyclic-containing ether and/or thioether as additives in the synthetic diester // *Lubr. Sci.* 2009. V. 21. № 3. P. 111–121. <https://doi.org/10.1002/lc.76>
  20. Zhang G.J., Yang F.W., Huang J.M., Chen S., Yan T.T., Xu Z., Zhang C.X., Yi S.G. Preparation and tribological properties of sulfureted oleic acid derivatives as lubricant additives to poly alpha olefin // *J. Balkan Tribol. Ass.* 2016. V. 22. № 2. P. 560–570.
  21. Verma V.K., Singh R., Srivastava V., Singh P.K. Tribology and tribochemistry of oil soluble methylene-bis-[dialkyl/alkylaryl-dithiocarbamates] as potential EP additives // *Ind. J. of Engineering and Materials Sciences*. 2002. V. 9. N 3. P. 209–212. <http://doi.hdl.handle.net/123456789/20080>.
  22. Akin M., Tekin N. Preparation of additive package for gear lubricants and determination of tribological properties // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 2. P. 175–180 <http://doi:10.1134/S0965544116020109>
  23. Золотов В.А., Селезнев М.В., Бакунин В.Н., Матвеев П.В. Противоизносные свойства беззольных дитиофосфатов и дитиокарбаматов в композициях с детергентами в минеральном смазочном масле // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2019. № 3. С. 34–36. EDN: ZCBXBJ.
  24. Hook E.O., Beegle L.C., Wystrach V.P. Esters of dithiocarbamic acid and a method for their preparation // *Patent US № 2786866*. Publ. 1957.
  25. Farnig L.O., Horodysky A.G., Nipe R.N. Dithiocarbamate-derived ethers as multifunctional additives // *Patent US № 514189A*. Publ. 1996.
  26. Stunkel B.W., Karol T.G., Donnelly S.G. Antioxidant, antiwear/extreme pressure additive compositions and lubricating compositions containing the same // *Patent US № 6743759B2*. Publ. 2004.
  27. Chen Z.C., Jin Y.Y., Stangl P.J. A new method for the preparation of aryl esters of dithiocarbamic acids // *J. Org. Chem.* 1987. V. 52. № 18. P. 4117–4118. <https://doi.org/10.1021/jo00227a032>
  28. Бырьюк В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 342 с.