

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА В КАЧЕСТВЕ АДсорбЕНТА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2024 г. Г. И. Константинов¹, А. В. Манекина¹, А. В. Чистяков^{1,*}, М. В. Цодиков¹

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

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

Поступила в редакцию 3 декабря 2023 г.

После доработки 6 июня 2024 г.

Принята к публикации 20 августа 2024 г.

В работе представлены результаты по использованию углеродного остатка плазменно-каталитического пиролиза лигнина в качестве адсорбента для ряда модельных органических соединений и гудрона. Показана возможность пиролитической переработки адсорбированных соединений под действием микроволнового излучения (МВИ). Изучена зависимость нанесенного железа на скорость и глубину переработки адсорбированных органических соединений. Показано, что нанесение 5 мас. % Fe позволяет достигать 100%-ной конверсии адсорбата при температурах на 100–50°C ниже, чем при использовании немодифицированного углеродного адсорбента. Деструкция адсорбата в токе углекислого газа под действием МВИ позволяет получать синтез-газ состава 2H₂ : 1CO с выходом до 15–25%.

Ключевые слова: лигнин, углеродный остаток, микроволновое излучение, адсорбент, плазма

DOI: 10.31857/S0028242124020022, **EDN:** NDKSGD

Углеродные адсорбенты находят применение в самых разнообразных отраслях промышленности [1–3]. Традиционными потребителями являются: очистка воды и воздуха, медицина и фармацевтика, рекуперация растворителей и т.д. Кроме того, в последнее время появились новые отрасли, использующие активированные угли, такие как производство молекулярных накопителей электрической энергии (аккумуляторы, конденсаторы, суперконденсаторы, ионисторы) [4–6]. Требования к активным углям для изготовления указанных накопителей энергии пока четко не определены. В качестве сырьевых материалов для синтеза активных углей в последнее время наиболее широко используют каменные угли и другие горючие ископаемые [7, 8]. Однако сохраняется устойчивый интерес к использованию для получения активированных углей сырья растительного происхождения, в особенности лигнина, являющегося отходом целлюлозно-бумажных комбинатов и накапливающегося в виде отходов ввиду сложности его утилизации. Гидролизный лигнин образуется главным образом в ходе переработки древесины и представля-

ет углеводородный полимер, может применяться для получения активных углей и водорода [9, 10].

Поскольку первой стадией получения активированных углей является пиролиз исходного органического вещества, основы пористой структуры закладываются именно на этой стадии, и ее изучению уделяется повышенное внимание [11]. Из методов активации наиболее широко распространены термохимические, с использованием различных реагентных систем, вступающих, как правило, в окислительно-восстановительное взаимодействие с углеродсодержащим материалом, приводящим в итоге к формированию развитой пористой структуры получаемых адсорбентов [12].

Таким образом, можно заключить, что существует реальная возможность получения высококачественного углеродного сорбента с развитой микропористой структурой из гидролизного лигнина, а также наблюдается увеличение спроса на углеродные сорбенты ввиду открытия новых областей их применения.

Актуальность выполняемых работ обуславливается синтезом углеродных адсорбентов из остатков деревопереработки — лигнина и активация материала микроволновым излучением. Использование микроволнового излучения для нагрева материалов позволяет за короткое время, 20–60 с, достигать температур 650–850°C и поддерживать их равномерно во всем объеме материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельных соединений органических загрязнителей использовали следующие вещества: фенол, *m*-крезол, гудрон с температурой выкипания до 600°C, полученный на МНПЗ, тиофен, глифосфат и трифенилфосфин. Физические свойства и источник происхождения модельных соединений органических загрязнителей указаны в табл. 1.

Эксперименты по разложению модельных соединений органических загрязнителей проводили на экспериментальном стенде, подробно описанном в работе [13].

В качестве углеродного адсорбента использовали оригинальный материал, полученный из углеродного остатка плазменно-каталитического пиролиза лигнина под действием МВИ [14]. С целью увеличения пористости углеродного адсорбента проводилась специальная обработка углеродного материала, заключающаяся в обработке адсорбента водным раствором гидроксида аммония и последующем термоударе в муфельной печи при 400°C в среде *Ag* в течение 30 мин. Перед обработкой МВИ указанный остаток подвергали травлению разбавленной HCl для удаления минеральных включений и дополнитель-

ного увеличения поверхности материала. После обработки соляной кислотой углеродный остаток промывали избытком дистиллированной воды до нейтрального значения pH промывной воды, который фиксировали с помощью pH-метра HANNA HI 2211-02 (НВ-Лаб, Россия).

Показатели качества применяемого углеродного адсорбента, полученного из лигнина при оптимальных режимах карбонизации и активации, приведены в табл. 2. Из данных этой таблицы видно, что исследуемый в разложении модельных органических загрязнителей углеродный адсорбент характеризуется большим адсорбционным объемом и высоким показателем тангенса угла диэлектрических потерь.

Содержание минеральных компонентов в лигнине проводили по ГОСТ 11022-95. Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 K) на сорбтометре BELSORP-miniX (MicrotracBEL Corp., Япония) [15]. Перед анализом образцы вакуумировали при 350°C 6 ч. Удельную поверхность рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитывали по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета–Джойнера–Халленды); общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$, объем микропор в присутствии мезопор — *t*-методом де Бура–Липпенса [16].

На углеродный адсорбент методом пропитки по влагоемкости наносили заданные количества модельных соединений органических загрязнителей (гудрон, глифосфат и трифенилфосфин) из раствора в гексане. Затем удаляли растворитель

Таблица 1. Физические свойства и источник происхождения модельных соединений органических загрязнителей

Название	Глифосфат	Трифенилфосфин	Гудрон
Эмпирическая формула	$C_3H_8NO_5P$	$C_{18}H_{15}P$	—
Молекулярная масса, г/моль	169.07	262.29	—
Плотность, кг/м ³	1704	1100	980
Температура плавления, °C	184.5	80	43–50
Температура кипения, °C	—	377	450–600
Номер CAS	1071-83-6	603-35-0	—
Изготовитель	Merck	Acros Organics	МНПЗ

Таблица 2. Структурно-энергетические характеристики применяемого углеродного адсорбента

Наименование показателя	Единица измерения	Значение
Удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$)	м ² /г	519
Суммарный объем пор (W_s)	см ³ /г	0.46
Объем микропор (W_0)	см ³ /г	0.21
Объем мезопор ($W_{\text{ме}}$)	см ³ /г	0.25
Радиус микропор (r_0)	нм	0.69
Предельная адсорбция по азоту (a_0)	ммоль/г	6.02
Характеристическая энергия адсорбции по азоту (E_A)	кДж/моль	6.66
Характеристическая энергия адсорбции по бензолу (E_B)	кДж/моль	20.17
Содержание минеральных компонентов (A_d)	%	6.8
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)		7.58
Насыпная плотность ($\gamma_{\text{нас}}$)	г/см ³	0.43

путем сушки образцов углеродного сорбента в вакуумном шкафу при давлении 10 мм рт. ст. и температуре 40°C в течение 3–5 ч.

Загрузку углеродного адсорбента и исходного сырья осуществляли по методике, описанной ранее [14]. С момента начала экспозиции через смесь субстрата и адсорбента продували газ (CO₂) со скоростью 10 см³/мин. При достижении рабочего режима начинался отбор продуктов разложения, продолжавшийся до окончания опыта.

Определение остаточного количества адсорбированных модельных соединений органических загрязнителей в углеродном сорбенте проводили с помощью жидкостной экстракции с последующим хроматографическим анализом полученных экстрактов. Для экстракции образцов применяли автоматический экстрактор (Dionex ASE200), растворитель — *n*-гексан, температура экстракционной ячейки — 70°C, давление — 20 МПа, время экстракции — 30 мин.

Качественный анализ полученных экстрактов глифосфата и трифенилфосфина осуществляли на хромато-масс-спектрометре TRIO-1000 с капиллярной колонкой RTX-5 Restek (30 м × 0.53 мм × 3 мкм); метод ионизации — ионизация электронами с энергией 70 эВ, температура источников ионов — 280°C, с регистрацией

масс-спектра в интервале 35–500 а.е.м. Начальная температура — 50°C (1 мин), скорость нагрева 10°C/мин до 270°C (10 мин), температура испарителя — 270°C. Для анализа состава смесей была использована библиотека масс-спектров NIST 20. Количественный анализ полученных экстрактов глифосфата и трифенилфосфина осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Varian 3600 (колонка RTX-5 Restek (30 м × 0.53 мм × 3 мкм), $T_{\text{нж}} = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} = 1$ бар, деление потока 1/200, ПИД) методом нормализации.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Мета-Хром”, Россия). Анализ газообразных углеводородов проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 15% нанесенного сквалана; детектор — пламенно-ионизационный, элюент — He (марка 6,0, ООО “Баллонгаз”, Россия). Содержание H₂, CH₄, CO и CO₂ определяли с использованием насадочной колонки, заполненной углеродной фазой марки СКТ (ООО “НПФ “Мета-Хром”, Россия), и детектора по теплопроводности, в качестве элюента использовали Ar (в.ч. 4.8, ООО “Баллонгаз”, Россия).

Анализ жидких продуктов разложения гудрона проводили с помощью двумерного газового хро-

матографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Используемые колонки: 1 — фаза Rxi-5Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), 2 — фаза Rxi-17Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм). Условия разделения: газ-носитель: гелий (марка 6.0, ООО “Баллонгаз”), скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1 : 500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C, температурный режим 1-й печи колонки — начальная температура 40°C (2 мин), нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, выдержка 5 мин, температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи, соответственно, время модуляции на модуляторе — 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 280°C, диапазон детектируемых масс — 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF (Leco). Для анализа состава смесей была использована библиотека масс-спектров NIST 20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали влияние концентрации нанесенных модельных органических загрязнителей, условий МВИ облучения и физико-химических характеристик углеродного адсорбента на степень деструкции нанесенных модельных органиче-

ских загрязнителей, предварительно адсорбированных в порах углеродного сорбента. В табл. 3 представлены условия проведения и результаты эксперимента с углеродным адсорбентом, взятым в количестве 1000 мг, с нанесенным глифосфатом в количестве 40, 50 и 60 мас. %. Превращение глифосфата при поглощении МВИ излучения происходит при аномально низких температурах. При температуре 100°C наблюдается интенсивное образование газообразных и жидких продуктов, конденсирующихся в охлаждаемом приемнике. Увеличение интенсивности излучения, приводящее к повышению температуры всего лишь до 110–130°C, позволяет практически полностью разложить достаточно устойчивый глифосфат. Так, если облучение в течение 10 мин при температуре 80–100°C не обеспечивает достаточной степени деструкции глифосфата, адсорбированного в порах углеродного адсорбента в концентрации по нанесенному веществу 30 мас. %, то при повышении температуры до 110–130°C достигается высокая степень разложения. Исчерпывающая деструкция глифосфата с этой концентрацией достигается облучением при температуре 200°C в течение 5 мин. При конвективном нагреве до 200°C деструкции глифосфата не происходит.

Разложение субстрата происходит, вероятно, в результате воздействия микроволнового излучения на адсорбированный в порах глифосфат. При столь низких температурах визуально не возникает плазмы, однако эффекты

Таблица 3. Условия и результаты микроволновой обработки углеродного адсорбента с адсорбированным глифосфатом

№ опыта	Режим МВИ обработки		Количество глифосфата на УА, мг		Степень деструкции глифосфата, %
	T, °C	τ, мин	нанесенное	после облучения	
1	80–100	10	500.0	203.0	59.40
2	110–130	5	500.0	12.5	97.50
3	110–130	10	500.0	Следы	≥99.99
4	110–130	10	600.0	316.5	47.25
5	110–130	5	400.0	0.5	99.90
6	110–130	10	400.0	0	100
7	200	5	500.0	0	100
8	200	5	600.0	3.2	99.47
9	200	10	600.0	0	100

Таблица 4. Условия и результаты микроволновой обработки углеродного адсорбента с адсорбированным трифенилфосфином (ТФФ)

Режим МВИ обработки		Количество ТФФ на УА, мг		Степень деструкции ТФФ, мас. %
$T, ^\circ\text{C}$	τ , мин	нанесенное	после облучения	
80–100	5	420	183.2	56.40
110–130	10	420	170.5	59.40
200	5	420	118.0	71.90
200	10	420	1.3	99.70
300	5	420	0	≥99.90
300	10	420	0	100

переполаризационных процессов в переменном электромагнитном поле приводят к глубокой деструкции исследуемого субстрата.

Исследовали зависимость температуры и времени МВИ-облучения трифенилфосфина (ТФФ), нанесенного в количестве 42 мас. % на 1000 мг УА, на степень деструкции ТФФ; условия и результаты испытаний приведены в табл. 4.

С увеличением температуры реактора до 300°C (при повышении мощности излучения от 0.2 до 1.9 мВт) наблюдалось линейное возрастание глубины разложения ТФФ. При 300°C ТФФ подвергался практически исчерпывающей деструкции при 10 мин экспозиции.

Исследовали влияние минеральных компонентов (зольности), содержащихся в углеродном адсорбенте, на деструкцию при МВИ-облучении адсорбированного в его порах ТФФ. С этой целью использовали углеродный адсорбент и адсорбент с нанесенными 5 мас. % железа.

Приведенные в табл. 5 данные наглядно показывают, что полученные на основе лигнина углеродные адсорбенты, модифицированные кластерами железа, характеризуются высокой способностью к поглощению МВИ, о чем свидетельствует их скорость нагрева до температуры >900°C за 30 с действия МВИ.

Условия МВИ-облучения углеродных адсорбентов с адсорбированным в порах ТФФ и результаты испытаний по его разложению приведены в табл. 6. Сравнение результатов разложения ТФФ на углеродном адсорбенте (табл. 4) и на адсорбенте с нанесенным железом (табл. 5) указы-

вает на значительное влияние железных кластеров на глубину разложения ТФФ.

Более низкие показатели температуры и времени МВИ-облучения, обеспечивающие исчерпывающую деструкцию ТФФ, адсорбированного в порах высокозольных углеродных адсорбентов, чем показатели процесса деструкции ТФФ, адсорбированного в порах оригинального адсорбента, доказывают, что увеличение содержания в углеродном адсорбенте $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (природного или внесенного) приводит к усилению поглощения МВИ-излучения, выражаемое в более высокой скорости нагрева образца. Положительное влияние минеральных компонентов углеродных адсорбентов на степень деструкции ФОС наиболее убедительно показано результатами опыта по деструкции ТФФ, адсорбированного в порах глубоко обеззоленного УА. Степень деструкции ТФФ на деминерализованном адсорбенте при более жестком режиме МВИ обработки (300°C, 10 мин) составляет 81.2%, в то время как на сорбенте с низким содержанием золы при этих же условиях достигается практически полная деструкция ТФФ, а на высокозольном сорбенте ис-

Таблица 5. Кинетика разогрева углеродных адсорбентов при обработке МВИ-энергией

№ образца, обозначение	Температура, °C за время разогрева, с					
	5	10	15	20	25	30
№ 1, УА	80	190	310	420	520	610
№ 2, 2% Fe-УА	500	660	760	800	870	940
№ 3, 5% Fe-УА	380	500	610	700	810	920

Таблица 6. Условия и результаты облучения углеродного адсорбента с адсорбированным трифенилфосфинатом

Режим МВИ-облучения		Количество ТФФ в углеродном адсорбенте после облучения, мг		Степень деструкции ТФФ, мас. %	
$T, ^\circ\text{C}$	τ	2% Fe-УА + ТФФ	5% Fe-УА + ТФФ	2% Fe-УА + ТФФ	5% Fe-УА + ТФФ
Без МВИ-облучения		420	420	0	0
110–130	10	21.0	30.2	95.00	92.81
110–130	15	21	15.3	99.50	96.36
200	10	Следы	1.7	≥ 99.99	99.60
200	15	0	0	100	100
*300	10	—	79.0	—	81.20

*Опыт проводили с использованием деминерализованного сорбента.

черпывающую деструкцию обеспечивает МВИ-обработка при 200 $^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин.

Из данных табл. 6 следует, что увеличение концентрации Fe с 2 до 5 мас. % приводит к снижению глубины разложения ТФФ. Наблюдаемый результат объясняется снижением эффективности поглощения МВИ с увеличением содержания нанесенного железа, аналогичный эффект был подробно описан ранее на примере разложения метана [17].

Исследовали зависимость концентрации ТФФ, нанесенного на УА с нанесенным оксидом железа в количестве 5 мас. % (5%-УА), на степень его деструкции при воздействии МВИ-облучения при температуре 110–130 $^{\circ}\text{C}$ и времени 15 мин. Представленные в табл. 7 результаты показывают, что при концентрациях нанесенного на сорбент ТФФ ниже 42 мас. % происходит

практически полная деструкция ТФФ, адсорбированного в порах 5%-УА.

Рассчитывали материальный баланс процесса деструкции адсорбированного в порах ТФФ при МВИ-обработке 3 систем: “УА”; “2% Fe-УА”; “5% Fe-УА” при температуре 110–130 $^{\circ}\text{C}$ и времени воздействия МВИ-излучения 15 мин. Данные материального баланса процесса деструкции ТФФ приведены в табл. 8.

На основании данных табл. 8 можно утверждать, что при МВИ обработке ТФФ, адсорбированного в порах углеродного адсорбента, степень его конверсии и состав получаемых продуктов зависят от количества, нанесенного на углеродный адсорбент железа. При МВИ облучении сорбента 5% Fe-УА, содержащего адсорбированный ТФФ, жидкие продукты практически отсутствуют (табл. 8), а при уменьшении

Таблица 7. Зависимость степени деструкции трифенилфосфина от его количества, нанесенного на углеродный адсорбент, полученный при микроволновом пиролизе гидролизного лигнина

Масса навески УА, мг	Количество нанесенного комплекса		Количество ТФФ в УА после облучения, мг	Степень деструкции, мас. %
	мг	мас. %		
345	152.8	44.3	12.70	91.7
326	136.9	42.0	4.11	97.0
460	145.1	31.5	≤ 0.002	≥ 99.9
377	793	21.0	≤ 0.002	≥ 99.9
395	41.5	10.5	≤ 0.002	≥ 99.9

Таблица 8. Материальный баланс деструкции трифенилфосфина ($T = 110\text{--}130^\circ\text{C}$; время — 15 мин)

Исследуемая система	Нанесенный ТФФ		Жидкий продукт		Выделенный газ		Фосфор в сорбенте		Потери	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
УА	4.0	50	1.63	40.7	1.5	37.5	0.32	8.0	0.55	13.8
2% Fe-УА	2.4	32	0.7	29.1	0.5	20.8	0.15	6.2	0.43	18.0
5% Fe-УА	3.15	42	Следы		2.5	79.4	0.2	6.3	0.45	14.0

содержания железа до 2 мас. % образуется 29% жидкого продукта.

По результатам проведенных исследований установлено, что фосфорорганические соединения, адсорбированные в порах углеродного сорбента с оптимальным сочетанием количественного и качественного состава минеральных включений и структуры пор, подвергаются исчерпывающей деструкции в объеме пор сорбента; при этом минеральные компоненты УА могут также обладать каталитическим действием, ускоряя процесс деструкции.

Полученные в работе результаты показывают на примере ТФФ и глифосфата эффективность рассматриваемого способа для деструкции фосфорорганических субстратов. Одним из основных вопросов, касающихся использования МВИ-излучения в процессах трансформации органических соединений, является вопрос о природе воздействия микроволнового излучения. Разделить эффекты воздействия электромагнитного излучения и связанное с ним возрастание температуры на химические процессы весьма сложно, даже тогда, когда превращения протекают при аномально низких температурах. В работе [18], где представлены результаты исследования процесса углекислотной конверсии метана в поле МВИ-излучения, было установлено, что конверсия процесса и, соответственно, выход синтез-газа превосходил концентрации продуктов реакции, рассчитанные из условий термодинамического равновесия. Авторы работы сделали предположение о возникновении так называемых “горячих” точек, температура в которых при воздействии МВИ-излучения существенно превосходит усредненную температуру в реакционной зоне.

В ранее проведенных работах были установлены факторы, влияющие на характер воздействия микроволнового излучения на пористые сорбен-

ты, такие как структура пор и минеральные примеси в углеродных сорбентах, а также металлооксидные модификаторы, нанесенные в поры УС [19, 20]. Было показано, что скоростной деструкции также подвергаются предварительно адсорбированные в порах УА металлокомплексные соединения с образованием высокодисперсных металлосодержащих кластеров. Данный подход был использован для приготовления образцов, содержащих 2 и 5 мас. % нанесенного железа.

Наиболее эффективным, широко используемым методом фиксации и поглощения нефтепродуктов при очистке поверхности акваторий от нефтяных разливов, а также при очистке загрязненных почв и других твердых поверхностей является сорбция гидрофобными углеродными сорбентами, полученными на основе торфа, ископаемых углей или возобновляемой биомассы по известным технологиям [21–24]. Возникающая при этом проблема сбора и утилизации сорбентов с поглощенными нефтепродуктами снижает эффективность этого способа.

Отмеченные выше проблемы, требующие решения, обуславливают высокую актуальность разработки процесса исчерпывающей утилизации нефтяных остатков и загрязнителей, что является одной из составляющих важнейшей проблемы сегодняшнего дня — проблемы разработки эффективных подходов к утилизации техногенных выбросов и промышленных отходов.

Для проведения высокоскоростной деструкции нефтяных остатков и загрязнений осуществляли их сорбцию в порах УА, после чего сорбент с адсорбированным в порах нефтепродуктом загружали в реактор и перерабатывали под воздействием МВИ в токе аргона или CO_2 .

Из результатов табл. 9 видно, что сорбенты 2% Fe-УА и 5% Fe-УА при обработке МВИ разогреваются до $800\text{--}950^\circ\text{C}$. Было установлено,

что за первые 5 с в порах этих сорбентов протекают нестационарные пробойные явления, вызывающие образование нестационарной плазмы. Менее зольный сорбент из лигнина (УА), характеризующийся значительно более низкими электрофизическими показателями, при МВИ-обработке в течение 30 с разогревается до 610°C.

На каждый из 3 образцов УА методом пропитки наносили 10, 20 и 30 мас. % гудрона, полученного из Западно-Сибирской нефти (I) и битуминозной нефти Московского нефтеперерабатывающего завода (II). Основные физико-химические параметры гудрона представлены в табл. 10.

Было проведено также несколько сравнительных экспериментов по деструкции гудрона в электропечи конвективного нагрева. Кварцевый реактор с сорбентом и адсорбированным в его порах гудроном помещали в печь, нагретую до 300 или 600°C, и после достижения заданной температуры выдерживали 10 мин, как и в опытах с применением МВИ-энергии. После окончания опыта и охлаждения системы сорбент

выгружали и анализировали на остаточное содержание гудрона.

Как видно из представленных в табл. 10 данных, глубина превращения гудрона, нанесенного в концентрации 10 мас. % на применяемые в исследовании сорбенты (опыты № 1–6, 9, 10), при МВИ-облучении превышает 99% независимо от происхождения гудрона, температуры обработки и физико-химических параметров используемых сорбентов. При этом, несмотря на исчерпывающее превращение адсорбированного гудрона, при 300°C остается большее количество углеродного остатка, в то время как при 600°C выделяется больше газообразных продуктов.

Повышение концентрации наносимого гудрона до 20 и 30 мас. % (опыты № 7, 8) приводит к некоторому снижению глубины его превращения при воздействии МВИ-облучения, но не ниже 90%.

Разложение гудрона, адсорбированного в порах УА, в электропечи конвективного нагрева протекает иначе, чем при МВИ-облучении. При 300°C превращается незначительная часть

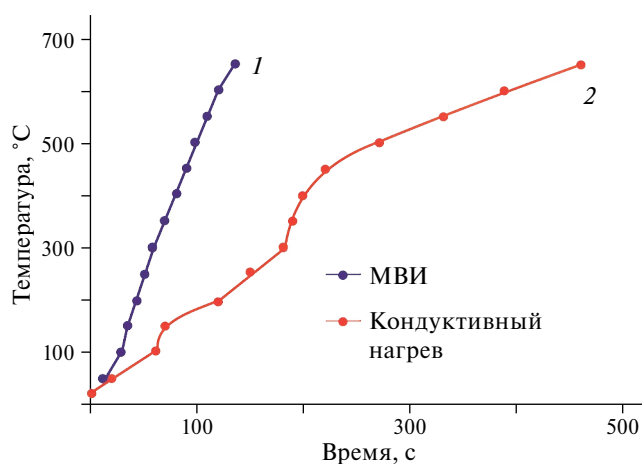
Таблица 9. Результаты деструкции гудрона, адсорбированного в порах УА

№ опыта	Условия проведения опыта				Продукты, мас. %		Конверсия
	T, °C	тип гудрона	содержание гудрона, мас. %	сорбент	газообразные	жидкие	
1	300	I	10	5% Fe-УА	5.64	Следы	>99
2	300	II	10	5% Fe-УА	5.5	Следы	>99
3	600	I	10	5% Fe-УА	6.0	10	>99
4	600	II	10	5% Fe-УА	6.2	Следы	>99
5	600	I	10	2% Fe-УА	18.00	20.97	>99
6	600	II	10	УА	14.02	20.13	>99
7	600	I	20	УА	14.85	1.23	96
8	600	I	30	УА	5.83	7.94	91
9	600	I	10	УА	32.94	Следы	>99
10	600	I	10	2% Fe-УА	37.50	Следы	>99
11*	300	I	10	2% Fe-УА	Следы	—	≤10
12*	600	I	10	2% Fe-УА	5.8	—	60
13**	600	II	10	2% Fe-УА	18.25	25.62	>99
14**	600	I	10	УА	15.54	23.4	>99

Примечания: *конвективный нагрев; **газ-элюент — CO₂.

Таблица 10. Характеристика гудрона из Западно-Сибирской (I) и битуминозной (II) нефти

Показатель	Нефтяные остатки	
	гудрон I	гудрон II
Плотность при 20°C, кг/м ³	0.930	1.007
Условная вязкость при 80°C, мм ² /с	1715	1760
Выход фракций, выкипающих до 500°C, мас. %	11.1	11.0
Выход фракций, выкипающих после 500°C, мас. %	88.9	88.8
Содержание воды, мас. %	Отсутствие	Отсутствие
Зольность, мас. %	0.050	0.030
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	12.7	16.5
Содержание элементов, мас. %:	—	—
C	85.40	85.00
H	11.32	11.38
S	2.71	3.04
N	0.52	0.55

**Рис. 1.** Сравнительный график скорости нагрева УА с адсорбированным в порах гудроном в среде аргона при МВИ-облучении (кривая 1) и кондуктивном нагреве (кривая 2).

гудрона, при 600°C конверсия гудрона также остается существенно более низкой по сравнению со степенью его разложения под воздействием МВИ-энергии. На рис. 1 представлен сравнительный график скорости нагрева в среде аргона УА с адсорбированным в порах гудроном при МВИ-облучении и кондуктивном нагреве. Как видно из рис. 1, скорость повышения температуры при кондуктивном нагреве примерно в 7 раз меньше, чем при селективном нагреве сорбента при МВИ-обработке.

В табл. 11 приведен состав газов, образующихся при разложении гудрона I, адсорбированного в количестве 10 мас. % в порах УА, при МВИ-обработке и кондуктивном нагреве в течение 10 мин при температуре 600–650°C. Как видно из таблицы, основными компонентами газа разложения гудрона под воздействием МВИ-энергии являются H₂ и СО, суммарное содержание которых в газе выше 93%; при этом в составе газа преобладает водород. Содержание этих компонентов в газе разложения гудрона при кондуктивном нагреве составляет 22.2%, степень превращения гудрона составляет 70%; при этом преобладающим компонентом газа является метан. Это впервые установленное принципиальное отличие в механизме деструкции в различных условиях нагрева гудрона, адсорбированного в порах углеродного сорбента. При МВИ-обработке активируется и подвергается деструкции главным образом С–Н-связь, что приводит к преимущественному образованию водорода. При кондуктивном нагреве, как известно, термолизу подвергается главным образом С–С-связь и основным продуктом деструкции является метан.

Было установлено, что природа ионизирующего газа, который в процессе переработки гудрона является элюентом, оказывает влияние на состав образующихся продуктов. Так, замена аргона на углекислый газ позволяет заметно увеличить выход газообразных и, в большей степени, жидких продуктов деструкции гудрона (опыты № 5 и 13). Можно предположить, что увеличение выхода и содержания H₂ и СО в газе разложения гудрона при обработке УА с адсорбированным гудроном МВИ-энергией в среде СО₂ происходит в результате дополнительного протекания реакции углекислотного риформинга углеводородной части гудрона. Состав жидкой фракции, определенный методом ГХ–МС, образованной при разложении гудрона (опыт 13) приве-

Таблица 11. Состав газов разложения гудрона при МВИ-облучении и конвективном нагреве

Параметр	Величина параметра для	
	МВИ-облучения	конвективного нагрева
Суммарный выход газообразных продуктов, мас. %	15.85	11.50
Состав неорганических компонентов газа, моль %:		
H ₂	63.85	12.15
CO	29.24	10.07
CO ₂	0	0
Состав углеводородных компонентов газа, моль %:		
Метан	3.44	35.78
Этан	2.22	7.31
Этилен	0.13	2.81
Пропан	0.72	2.59
Пропилен	0.18	1.13
Бутаны	0.14	1.42
Бутены	0.06	7.72
Пентены	0.02	1.02
Суммарный выход жидких продуктов (C ₆ –C ₁₂), мас. %	14.56	Следы

ден в табл. 12. Как видно из данных таблицы, в процессе термоллиза гудрона под воздействием МВИ-энергии помимо водорода и СО образуется углеводородная фракция, содержащая ценные продукты. В целом, проведение процесса утилизации нефтяных остатков и загрязнений в среде

диоксида углерода дает лучшие результаты и позволяет при повышенной индуцируемой температуре выделять водород и легкие углеводородные фракции.

Основное влияние на характер протекания деструкции гудрона под воздействием МВИ-

Таблица 12. Состав жидких продуктов разложения гудрона

№ пп	Соединение	Доля компонента в суммарном ионном токе, %	№ пп	Соединение	Доля компонента в суммарном ионном токе, %
1	Изобутен	1.3	9	Бензол	15.0
2	Бутен-2	0.9	10	Этилбензол	8.0
3	Бутен-1	0.8	11	<i>o</i> -Ксилол + <i>n</i> -Ксилол	12.3
4	C5 алканы	2.8	12	<i>m</i> -Ксилол	8.5
5	C5 олефины	4.7	13	Пропилбензолы	6.5
6	C6 алканы	3.4	14	Метилэтилбензолы	1.1
7	C7 алканы	5.0	15	Триметилбензолы	6.7
8	C8 алканы	4.5			
Всего					81.5
Неидентифицированные					19.5

энергии оказывают физико-химические и структурные характеристики сорбента, в порах которого адсорбирован гудрон. Как показали результаты исследования, по степени разложения гудрона с максимальным суммарным выходом газообразных и жидких продуктов деструкции используемые в опытах сорбенты располагаются в ряду: УА → 2% Fe-УА → 5% Fe-УА. Анализ физико-химических и структурных характеристик УА показывает, что в таком же ряду они располагаются по содержанию минеральных компонентов и, что наиболее важно, по содержанию Fe в элементном составе сорбента, определенному методом лазерной масс-спектрометрии, а также по величине диэлектрической проницаемости и кинетике разогрева при обработке МВИ-энергией. Представленные данные позволяют проследить прямую зависимость диэлектрической проницаемости и кинетики разогрева сорбентов, характеризующих способность УА к поглощению МВИ-энергии, от содержания железа в элементном составе сорбентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований установлено, что фосфорорганические соединения, адсорбированные в порах углеродного сорбента, подвергаются исчерпывающей деструкции в объеме пор сорбента, при этом минеральные компоненты УА могут также обладать каталитическим действием, ускоряя процесс деструкции.

Исследованный способ деструкции гудрона и органических загрязнителей под воздействием МВИ-энергии отличается от традиционных термических способов разложения высокой эффективностью, селективностью воздействия и экологической чистотой. Он позволяет за короткое время провести утилизацию отходов нефтепереработки с получением ценных компонентов, являющихся в настоящее время основными химическими энергоносителями, безотходно превращает нефтяные остатки и загрязнения (нефть и нефтепродукты) в водород, синтез-газ и дополнительное количество ценных жидких углеводородов, что может стать наиболее эффективным, дешевым и экологически чистым методом утилизации многотоннажных отходов нефтяного гудрона и нефтяных разливов, суммарное количество которых в настоящее время достигает десятки миллионов тонн.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00457).

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков М.В. является членом редколлегии журнала “Нефтехимия”, остальные авторы не имеют конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Манекина Алина Владимировна, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0009-0005-7679-6871>.

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Norgren M., Edlund H.* Lignin: recent advances and emerging applications // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014. V. 19. № 5. P. 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.08.004>
2. *Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., Boerjan W.* Lignin biosynthesis and structure // *Plant Physiology*. 2010. V. 153. № 3. P. 895–905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>
3. *Constant S., Wienk H.L.J., Frissen A.E., de Peinder P., Boelens R., Van Es D.S., Grisel R.J.H., Weckhuysen B.M., Wouter J.J., Huijgen W.J.J., Gosselink R.J.A., Bruijninx P.C.A.* New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study // *Green Chemistry*. 2016. V. 18. № 9. P. 2651–2665. <https://doi.org/10.1039/C5GC03043A>
4. *Liu C.J.* Deciphering the enigma of lignification: precursor transport, oxidation, and the topochemistry of lignin assembly // *Molecular Plant*. 2012. V. 5. № 2. P. 304–317. <https://doi.org/10.1093/mp/ssr121>

5. O'Brien J.A., Daudi A., Butt V.S., Bolwell G.P. Reactive oxygen species and their role in plant defence and cell wall metabolism // *Planta*. 2012. V. 236. № 3. P. 765–779. <https://doi.org/10.1007/s00425-012-1696-9>
6. Upton B.M., Kasko A.M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: review and perspective // *Chem. Rev.* 2015. V. 116. № 4. P. 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>
7. Zakzeski J., Bruijninx P.C., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 6. P. 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
8. Xu C., Arancon R.A.D., Labidi J., Luque R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels // *Chem. Society Rev.* 2014. V. 43. № 22. P. 7485–7500. <https://doi.org/10.1039/C4CS00235K>
9. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G.W., Zhang T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 11559–11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
10. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: a critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 21. P. 506–523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
11. Joffres B., Laurenti D., Charon N., Daudin A., Quignard A., Geantet C. Thermochemical conversion of lignin for fuels and chemicals: a review // *Oil & Gas Science and Technology—Revue d'IFP Energies Nouvelles*. 2013. V. 68. № 4. P. 753–763. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013132>
12. Hu T.Q. Characterization of Lignocellulosic Materials. Oxford: Blackwell, 2008. P. 148–170. <https://doi.org/10.1002/9781444305425>
13. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Y. // *Chem. Engineer. J.* 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
14. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Лигнин-возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041> [Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>]
15. Haber J. Surface area and porosity // *Catalysis Today*. 1994. V. 20. № 1. P. 11–16. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)85010-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)85010-0)
16. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. № 1. P. 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
17. Dubinin M.M. Surface and porosity of adsorbents // *Russ. Chem. Rev.* 1982. V. 51. № 7. P. 605. <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n07ABEH002876>
18. Чистяков А.В., Константинов Г.И., Цодиков М.В., Максимов А.Л. Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением // *Доклады РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 498. № 1. С. 64–68. <https://doi.org/10.31857/S2686953521030031>
19. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kuz'min D.V., Dalimova G.N. Lignins from annual grassy plants // *Chemistry of Natural Compounds*. 2011. V. 47. № 5. P. 792–795. <https://doi.org/10.1007/s10600-011-0061-8>
20. Wen J.L., Xue B.-L., Xu F., Sun R.-C., Pinkert A. Unmasking the structural features and property of lignin from bamboo // *Industrial crops and products*. 2013. V. 42. P. 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.041>
21. Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review // *Intern. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 72. P. 834–847. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044>
22. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers // *Progress in Polymer Science*. 2014. V. 39. № 7. P. 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
23. Pan X., Kadla J.F., Ehara K., Gilkes N., Saddler J.N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity // *J. Agric Food Chem.* 2006. V. 54. P. 5806–5813. <https://doi.org/10.1021/jf0605392>
24. Cruz J.M., Domínguez J.M., Domínguez H., Parajó J.C. Antioxidant and antimicrobial effects of extracts from hydrolysates of lignocellulosic materials // *J. Agric. Food Chem.* 2001. V. 49. P. 2459–2464. <https://doi.org/10.1021/jf001237h>
25. Toh K., Nakano S., Yokoyama H., Ebe K., Gotoh K., Noda H. Anti-deterioration effect of lignin as an ultra-violet absorbent in polypropylene and polyethylene // *Polym. J.* 2005. V. 37. № 8. P. 633. <https://doi.org/10.1295/polymj.37.633>