

ISSN 0028-2421

Том 64, Номер 2

Март–Апрель 2024



НЕФТЕХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 2, 2024

Современные достижения в области каталитической переработки лигнинсодержащей биомассы в ценные химические продукты (обзор)

О. С. Дементьева, О. В. Арапова, Е. Р. Наранов 99

Применение углеродного остатка переработки лигнина в качестве адсорбента для органических соединений

Г. И. Константинов, А. В. Манекина, А. В. Чистяков, М. В. Цодиков 126

Ионное алкилирование адамантана пропиленом в приближениях B3LYP/6-31G* и B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**: влияние расширения базиса и дисперсионных поправок

Н. И. Баранов, Е. И. Багрий, Р. Е. Сафир, А. Г. Чередниченко, К. В. Боженко 138

Определение закономерностей совместного превращения одноатомного спирта алифатического ряда и парафина нормального строения в условиях каталитического крекинга на примере модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол

П. В. Липин, В. А. Ковеза, О. В. Потапенко 148

Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al–SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения

О. О. Гуль, П. Д. Домашкина, А. В. Акопян, В. М. Сенявин, А. В. Анисимов 163

4-Ацетилимидазолы — новый тип полифункциональных антидетонационных присадок к моторным топливам

Е. Б. Ковалева, С. Г. Дьячкова, А. А. Ганина, А. Г. Львов, А. В. Степанов 175

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩЕЙ БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ (ОБЗОР)

© 2024 г. О. С. Дементьева¹, О. В. Арапова¹, Е. Р. Наранов^{1, *}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 199091 Россия

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

Поступила 2 мая 2024 г.

После доработки 20 июня 2024 г.

Принята к публикации 29 июля 2024 г.

Рассмотрены проблемы переработки биомассы растительного происхождения, связанные с получением компонентов топлив и химикатов. Особое внимание уделено работам, связанным с применением альтернативных компонентов каталитических систем, внедрением новых экологически чистых материалов, которые улучшают качество получаемых с их использованием химических соединений. Подробно обсуждаются процессы пиролиза (в т.ч. каталитического пиролиза) и гидродезоксигенации кислородсодержащих полимеров биомассы.

Ключевые слова: биомасса, бионефть, пиролиз, гидрирование, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0028242124020015, **EDN:** NDUECW

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Глобальная нехватка ископаемого топлива и растущее загрязнение окружающей среды требуют поиска альтернативных устойчивых источников энергии, что приводит к корректировке хода развития экономики многих стран и карты распределения энергоносителей. В частности, все большую популярность приобретает метод получения синтетической нефти из такого широкодоступного возобновляемого сырья, как биомасса, источником которой могут служить отходы различных областей промышленности [1]. Мировой прирост растительной биомассы на планете составляет 1700 млрд т в г., что соответствует 850 млрд т условного топлива или 600 млрд т нефтяного эквивалента. Биомасса, пригодная для производства энергии, включает до 800 млн т древесины, 250 млн т сельскохозяйственных отходов, 70 млн т лесных отходов (от лесотехнических предприятий и целлюлозно-бумажных комбинатов), до 60 млн т твердых коммунально-бытовых отходов и 10 млн т ка-

нализационных отходов. Однако доля прогрессивных методов использования биомассы в современной энергетике составляет всего около 5% [2], несмотря на то, что вовлечением ее в переработку можно значительно сократить использование запасов ископаемой энергии и нивелировать нагрузку на экологию, возникающую при использовании топлив, полученных из ископаемого сырья [3]. Многие виды отходов вообще не вовлекаются в переработку, и их накопление без утилизации в стабильные или полезные для повторного использования соединения приводит к ежегодному образованию более 30 млрд м³ метана — парникового газа, в 20 раз более активного, чем углекислый газ. Большим преимуществом биомассы является ее СО₂-нейтральность, то есть ее применение в качестве сырья для производства топлив позволяет поддерживать “естественный” углеродный цикл [4].

Самый простой и неэффективный с экологической точки зрения способ переработки биомассы — прямое сжигание, которое характеризуется низким КПД (8–12%) и в основном направлен на генерацию электроэнергии. Повышение

эффективности процесса теоретически возможно за счет усовершенствования методов теплопередачи, но, тем не менее, он протекает с образованием большого количества оксидов углерода и ультрадисперсных твердых частиц, в связи с чем большую актуальность приобретают направления переработки биомассы, позволяющие получать химические соединения и компоненты моторных топлив.

Поисковые исследования в области повышения эффективности переработки биомассы в продукты с высокой добавленной стоимостью привели к развитию таких способов ее конверсии, как пиролиз, газификация и ожижение. По данным Международного энергетического агентства IEA за 2023 г. наиболее универсальной и эффективной технологией переработки биомассы является пиролиз [5]. Практически из любого вида растительного сырья методом пиролиза можно получить широкий диапазон продуктов; при этом выбор технологических параметров, типа катализатора, позволяет сместить селективность процесса в сторону образования различных целевых продуктов: синтез-газа, топливного газа, бионефти, биоугля, смолы и т.д. [6].

Классификация методов пиролиза

В целом пиролиз как подход к переработке биомассы можно разделить на несколько типов с учетом скорости и температуры его осуществления, наличия катализатора и со-реагентов. Выделяют следующие подходы в конверсии широкого спектра растительного сырья: медленный, промежуточный и быстрый пиролиз, флеш-пиролиз, гидропиролиз, вакуумный и каталитический пиролиз [1, 7–19].

Медленный пиролиз обычно проводят в течение длительного периода времени с использованием низких скоростей нагрева, обычно менее $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, с получением биоуглей, газов пиролиза и бионефтей [18]. Чаще всего медленный пиролиз используют при необходимости получение биоугля в качестве основного продукта. Процесс осуществляют при температуре около 400°C , время пиролиза может достигать нескольких дней [7].

Промежуточный пиролиз применяется в том случае, если требуется получение комбинации продуктов быстрого и медленного пиролиза. Чаще всего процесс проводят при темпера-

турах $300\text{--}600^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева составляет $0.1\text{--}10.0^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Бионефть, получаемая данным методом, содержит небольшое количество смол и обладает низкой вязкостью в сравнении с нефтью, полученной методом быстрого пиролиза [1, 8].

Быстрый пиролиз [9, 10] характеризуется высокими скоростями нагрева (до $120^{\circ}\text{C}/\text{мин}$); осуществляется в диапазоне температур $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ при времени пребывания менее 2 с, а также таким технологическим приемом, как резкое охлаждение газообразных продуктов реакции. Основной продукт быстрого пиролиза — бионефть, выход которой может достигать 70–80 мас. %.

Флеш-пиролиз предполагает высокие скорости нагрева сырья и малые времена его пребывания в зоне реакции [20, 21]. При таком подходе в значительной степени подавляются реакции повторной полимеризации продуктов разложения. В процессе флеш-пиролиза происходит практически мгновенное удаление летучих веществ биомассы, поскольку его осуществляют при температуре около 1000°C . Выход бионефти, получаемой с применением данной технологии, даже при относительно низких температурах (около 500°C) составляет около 50 мас. % [11]. Наибольшую проблему при осуществлении процесса в промышленных масштабах представляет собой разработка конструкции реактора, в котором исходное сырье будет находиться в течение очень короткого времени при чрезвычайно высокой скорости нагрева: даже при незначительных изменениях состава биомассы для пиролиза качество получаемой нефти может изменяться в очень широком диапазоне.

Гидропиролиз, в отличие от прочих способов, реализуется с применением водорода в инертной атмосфере; представляя собой вариацию быстрого пиролиза, протекающего в среде водородсодержащего газа [8, 19]. Процесс проводят при температуре около 400°C с высокой скоростью нагрева при малых временах контакта и давлении 5–20 МПа. Наличие в реакционной среде водорода способствует снижению содержания кислородсодержащих соединений в производимой бионефти, а также подавлению образования твердых продуктов пиролиза [12]. Гидропиролиз часто осуществляют с использованием катализаторов для удаления кислорода, воды и оксидов углерода, что снижает количество нежелательных компонентов в конечном жидком продукте и

подавляет реакции деполимеризации и коксования [22].

Вакуумный пиролиз — чаще всего некаталитический процесс, который проводят при давлении ниже атмосферного для снижения времени пребывания паров в зоне реакции. Процесс осуществляют с низкой скоростью нагрева сырья, часто при относительно низких температурах (от 200–300°C); продукты реакции — газообразные смеси, содержащие метан, водород, оксиды углерода и биоуголь [13, 14].

Каталитический пиролиз включает в себя два варианта осуществления: *in situ* и *ex situ*. В *in situ*-пиролизе сырье и катализаторы вводятся совместно, после чего полученную твердую и паровую фазу направляют на облагораживание в реакторе гидрирования. Процесс *ex situ* предполагает раздельное введение сырья и катализатора в зону реакции, где твердая и паровая фазы образуются в реакторе и слое катализатора соответственно [15]. Для данного способа пиролиза характерно образование жидких продуктов высокого качества; при этом также возможно селективное получение продуктов с высокой добавленной стоимостью: спиртов, фенолов, ангидридов сахаров, гетероциклических соединений [16, 17].

Особенности сырья для процесса пиролиза биомассы

Пиролиз биомассы по своей сути — метод деполимеризации ее компонентов — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина — с получением жидкости, называемой бионефтью. Получающаяся в процессе конверсии сырья смесь содержит органические кислоты, спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, ароматические соединения и фураны, оксигенаты и воду и может быть использована для производства тепла и электроэнергии или переработана в жидкое топливо и ценные химические соединения с применением процессов облагораживания [23–31].

Принципиально возможна переработка большинства видов биомассы, однако тип и состав сырья оказывают значительное влияние на технологические параметры процесса, получаемые продукты и его экономическую эффективность. Кроме того, составом сырья также определяется схема его предварительной подготовки [32]. В основном лигноцеллюлозная биомасса состоит из трех ключевых строительных блоков: целлюло-

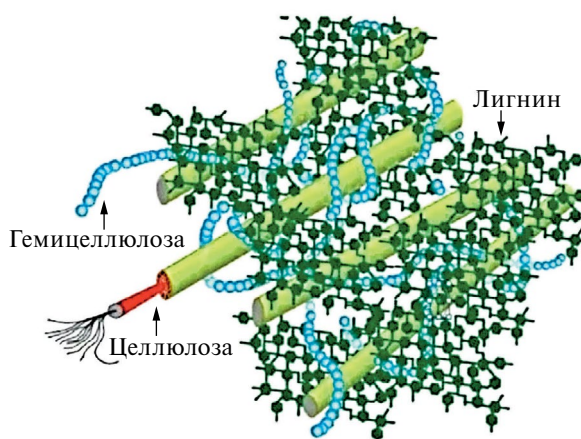


Рис. 1. Структурное расположение компонентов биомассы относительно друг друга [33].

зы, гемицеллюлозы и лигнина (рис. 1) [33]. Тип сырья, из которого получена биомасса, в значительной степени определяет относительное содержание ее основных компонентов (табл. 1). На примере лиственной и хвойной древесной биомассы можно видеть существенные различия: хвойная древесина обычно содержит больше лигнина (26–34%), чем древесина лиственных пород (23–30%). Химическая структура лигнина при этом также различается: в случае хвойных пород она состоит из гваяцилового звена, тогда как лигнин лиственных пород состоит из гваяцильных и сирингильных единиц.

Целлюлоза — наиболее распространенный компонент лигноцеллюлозной биомассы (ее содержание, как правило, составляет 40–50%) и представляет собой гомополимер, в котором неразветвленные цепочки остатков β -глюкозы соединены гликозидными связями β -1–4.

Лигнин, содержащийся в биомассе в количестве 15–30%, представляет собой аморфный полимер, состоящий из трех основных единиц различного строения: *n*-кумарилового, кониферилового и синапилового спиртов, которые также известны как *n*-гидроксифенильные, гваяцильные и сирингильные структурные звенья (рис. 2) [33, 35, 36]. Лигнин как компонент биомассы аккумулирует в себе около 40% ее потенциальной энергии ввиду наибольшего относительного содержания углерода по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозой.

Таблица 1. Лигноцеллюлозный состав образцов растительной биомассы [34]

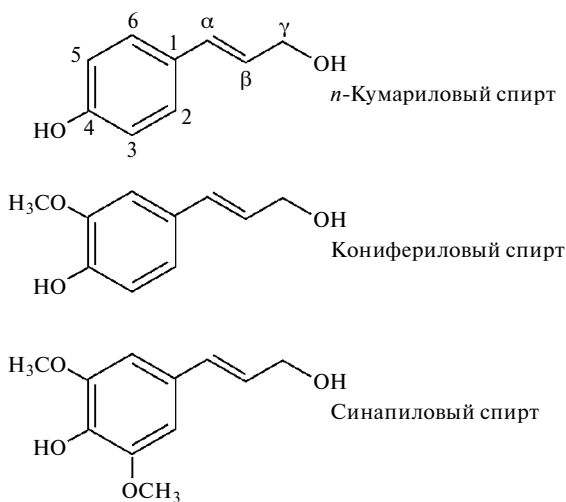
Вид биомассы	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Целлюлоза, %
Выжимка сахарного тростника	20	25	42
Сладкий сорго	21	27	45
Твердая древесина	18–25	24–40	40–55
Мягкая древесина	25–35	25–35	45–50
Кукурузный початок	15	35	45
Кукурузная солома	19	26	38
Рисовая солома	18	24	32.1
Скорлупа орехов	30–40	25–30	25–30
Газетная бумага	18–30	25–40	40–55
Трава	10–30	25–50	25–40
Пшеничная солома	16–21	26–32	29–35
Отходы бананов	14.0	14.8	13.2
Отходы сахарного тростника	23	27	46
Остальное до 100% – вода			

Многочисленные виды связей, образуемые основными структурными звеньями лигнина, можно разделить на три класса: эфирные и сложноэфирные (60–70% от общего числа связей) и углерод-углеродные (30–40%) [33, 36]. Репрезентативные структуры этих связей приведены на рис. 3. Их относительное содержание варьируется в зависимости от природы биомассы и оказывает

значительное влияние на температуру деполимеризации, поскольку эфирные связи расщепляются при относительно низких температурах, тогда как для разрыва углерод-углеродных связей требуется большая энергия.

Гемицеллюлоза, составляющая 15–30% биомассы, представляет собой аморфный разветвленный полимер, состоящий из короткоцепочечных гетерополисахаридов [33, 37]. К мономерам, составляющим гемицеллюлозу, относятся преимущественно гексозы (глюкоза, манноза и галактоза) и пентозы (ксилоза и арабиноза), а также некоторые сахараиды с низким содержанием, например, рамноза и фруктоза (рис. 4). В гемицеллюлозе, кроме обычных сахаров, могут находиться их подкисленные формы, например глюкуроновая и галактуроновая кислота.

В целом химический механизм пиролиза биомассы определяется механизмами разложения трех ее компонентов. Степень разложения целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина зависит главным образом от времени контакта, скорости нагрева, температуры, типа реактора и размера частиц биомассы. В ходе пиролиза гемицеллюлоза разлагается при 200–260°C, деструкция

**Рис. 2.** Основные структурные звенья лигнина.

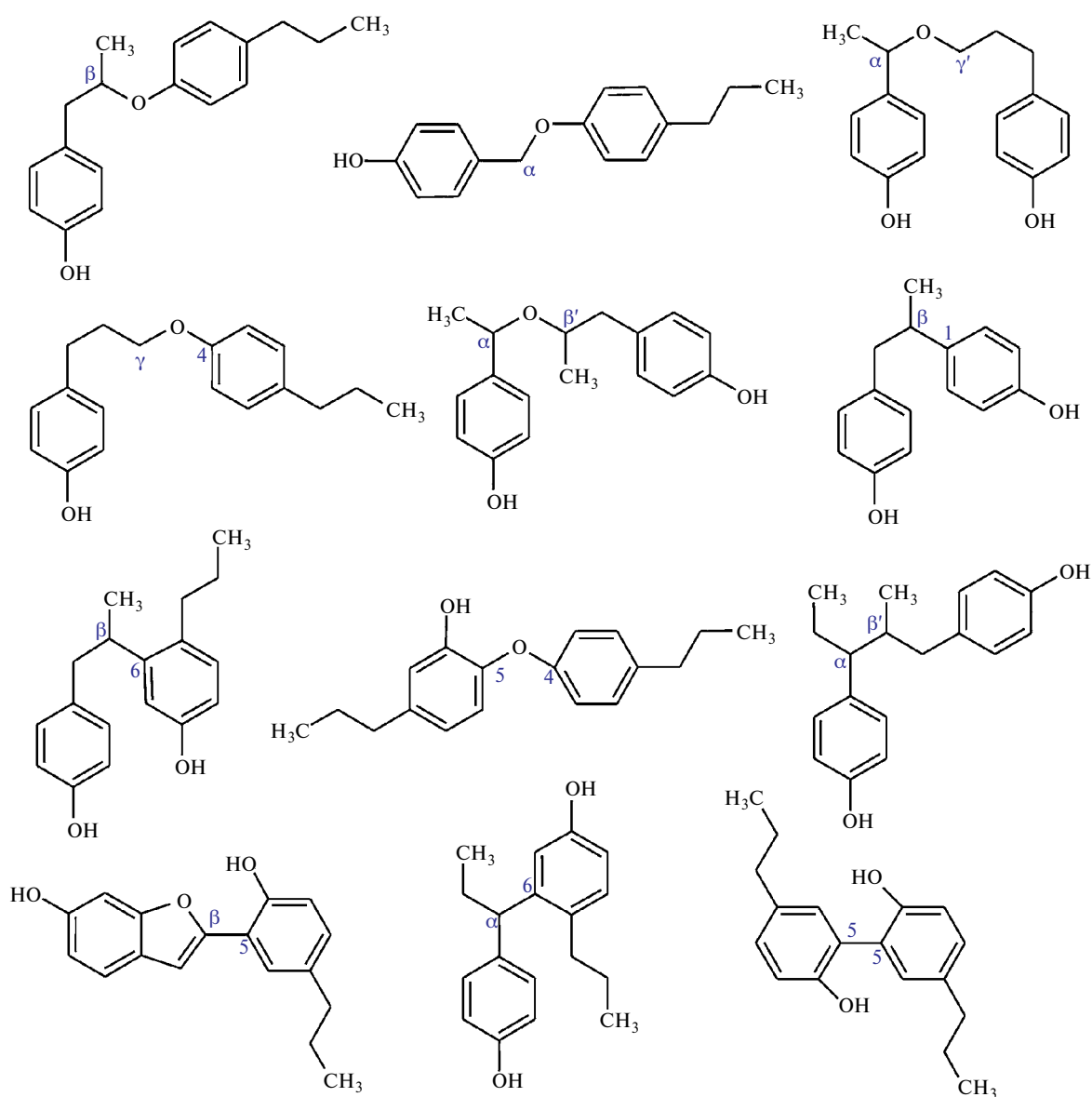


Рис. 3. Различные связи в структуре лигнина.

целлюлозы протекает в диапазоне температур 240–380°C, а деполимеризация лигнина начинается при 277–500°C [35, 38].

Состав и свойства продуктов пиролиза биомассы

Ввиду изначально различного соотношения компонентов в сырье, компонентный и элементный состав продуктов пиролиза биомассы варьируется в довольно широком диапазоне и различа-

ется по содержанию воды и кислородсодержащих соединений. Это, в свою очередь, оказывает большое влияние на свойства: температуры кипения, вязкость, коррозионная активность, способность к горению, воспламеняемость, летучесть, стабильность горения. Основные характеристики приведены в табл. 2 и 3.

В табл. 2 представлены физико-химические свойства бионефтей, полученных из различных видов сырья без стадии очистки.

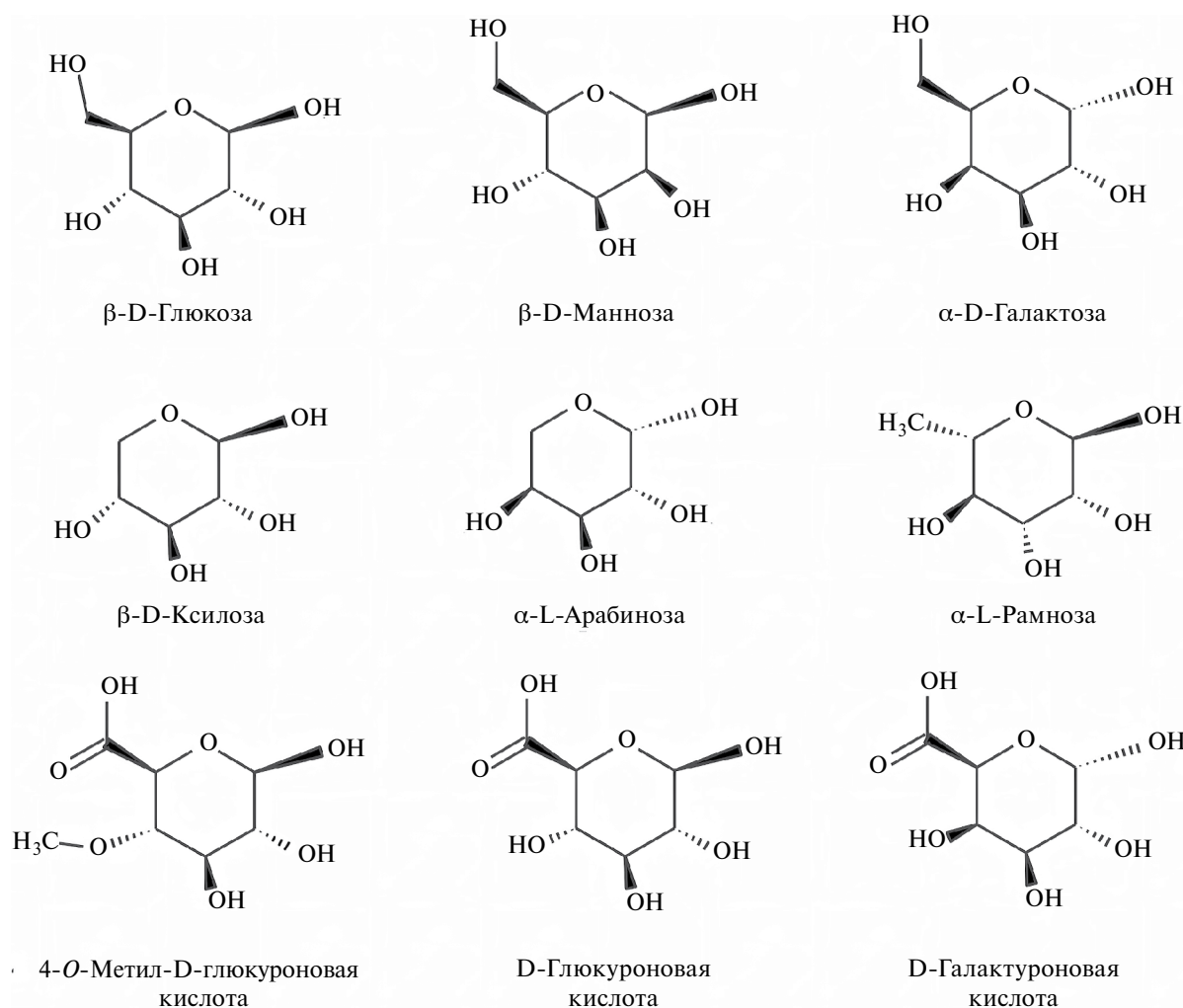


Рис. 4. Химическое строение структурных блоков гемицеллюлозы.

Элементный состав продуктов пиролиза растительного сырья значительно отличается от состава топливных фракций, получаемых при нефтепереработке, поэтому бионефть нуждается в облагораживании для приобретения свойств топлив. Содержание кислорода в бионефти обычно составляет 35–40 мас. %, но иногда может значительно превышать эти значения, достигая 50–60% [40–42]. Этот кислород может содержаться более чем в 300 соединениях, причем их групповой состав зависит не только от типа используемого сырья, но и от условий пиролиза. В целом ужесточение условий процесса приводит к уменьшению количества образующихся кислородсодержащих соединений, однако одновременно с этим снижается выход

органической жидкости за счет усиления газообразования. Самым распространенным кислородсодержащим компонентом бионефти является вода, следующие – по количественному содержанию – гидроксильные соединения, гидроксикетоны, сахара, карбоновые кислоты и фенольные соединения. Именно наличие кислорода и воды в продуктах пиролиза является основной причиной различий свойств нефтяных и пиролизных топлив (табл. 3) [39, 43–45]. Так, например, плотность бионефти выше плотности тяжелых нефтяных фракций более чем на 10%; при этом теплота сгорания бионефти ниже в 2–3 раза.

Высокое содержание кислорода в бионефти в том числе означает присутствие в ее составе

Таблица 2. Элементный состав и физико-химические свойства бионефти различного происхождения

Вид биомассы	Элементный состав, мас. %				Свойства бионефти					
	С	Н	N	О	вязкость, мПа с	вода, мас. %	$\Delta H_{\text{сгор}}$, МДж/кг	рН	d_{40}^{20} П, г/см ³	кислотность (мг КОН/г)
Сосна	42.60	8.47	0.08	48.85	175	—	19.5	—	—	—
Твердая древесина	61.35	6.34	0.24	32.07	715	8.93	23.5	—	—	—
Стираксовое дерево	—	—	—	—	9.6	38.3	2.65	2.65	1.16	119.2
Просо	—	—	—	—	1.6	61.7	2.98	2.98	1.08	88.4
Кукурузные пеллеты	—	—	—	—	1.7	54.7	2.66	2.66	1.08	85.8
Японская сахарина	69.2	8.3	3.7	15.4	—	34.7	35.0	—	1.13	43
Сосновые орехи	58	8.2	0.3	33.5	1356	9.36	19.31	4.84	1.09	—
Рисовая шелуха	—	—	—	—	66.9	15.82	22.99	3.59	1.15	—
Сосна	42.64	7.55	0.22	49.59	215.6	23.5	18.9	—	1.21	—
Ладанная сосна (щепа)	50.1	6.65	0.53	42.7	16.4	19.8	—	—	—	—
Рисовая солома	34.53	6.17	1.01	57.63	—	27.20	15.62	—	—	—
Скорлупа грецкого ореха	37.91	8.78	1.19	25.02	3.12	23.29	—	4.28	0.95	—
Сосна (опилки)	57.82	7.13	0.04	32.33	—	—	23.83	3.57	1.23	—
Дуб	54.9	6.28	0.07	38.7	72.4	20.3	—	—	1.27	110
Слоновая трава	45.32	7.17	0.81	46.60	2.71	26.01	20.97	2.95	1.05	—

таких активных форм кислорода, как оксигенаты, в частности, карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды, которые повышают кислотность продукта пиролиза и снижают его стабильность. Низкие значения рН бионефти увеличивают коррозионную активность получаемых из нее биото-

плив, что делает их непригодными для использования в двигателях внутреннего сгорания [39].

Зольность бионефтей иногда в два раза превышает значение этого показателя для традиционных топлив [39], что тоже является отрицательным показателем, поскольку зола содержит

Таблица 3. Сравнение свойств бионефти с традиционными видами топлив [43]

Показатель	Бионефть	Бензин	Дизельное топливо	Мазут
Плотность при 15°C, г/см ³	1.11–1.13	0.72–0.76	0.78–0.86	0.95
Вода, мас. %.	20–30	—	0.05	0.32
Вязкость, сСт	15–40	0.5	3	130
Температура вспышки, °C	40–110	–43	50	110
Температура текучести, °C	от –9 до –36	—	–40	12
Теплота сгорания высшая, МДж/кг	14–19	46	47	43
Теплота сгорания низшая, МДж/кг	13–18	43	43	41
Элементный состав CHNO (по порядку), мас. %	50–60	86	87.4	88.1
	7–8	12.8	12.1	10.84
	<0.5	0.0	0.04	0.42
	35–40	1.0	1.39	0.64

щелочные металлы (натрий и калий), обладающие коррозионной активностью. Кроме того, эти металлы при взаимодействии с другими неорганическими соединениями могут привести к образованию агломератов и осадков, что, в свою очередь, создает проблемы на стадиях хранения, транспортировки и эксплуатации таких топлив.

Следующая серьезная проблема – химическая нестабильность бионефти [46]. Чаще всего, по сравнению с традиционными видами топлива, бионефть обладает меньшей стабильностью из-за высокого содержания оксигенатов, которые активно вступают в химические реакции даже при незначительном повышении температуры. Нестабильность неочищенных биотоплив вызывает постоянное изменение их физических и химических свойств [47]. В основном эти проблемы вызваны тем, что реакционно-способные соединения вызывают так называемое “старение” нефти, в ходе которой увеличивается вязкость, происходит потеря летучих веществ и расслоение. В дополнение к вышеперечисленному, бионефть характеризуется меньшими, по сравнению с ископаемым топливом, содержаниями водорода и углерода, в результате чего обладает весьма посредственными топливными качествами (табл. 3). Самым большим отличием является уже описанное ранее высокое содержание воды (20–30% для бионефти и только 0.32 мас. % для ископаемых топлив), что сни-

жает теплотворную способность от 41–43 до 13–19 МДж/кг, значительно снижает температуру воспламенения и стабильность горения топлива. Это означает, что бионефть не может обеспечить стабильную и корректную работу двигателя внутреннего сгорания; например, в случае бензинового двигателя, выделяющейся при горении энергии будет недостаточно для совершения рабочего такта поршня; при этом даже введение присадок не приводит к существенному изменению этих свойств [47, 48].

Помимо прочего, бионефть обладает более высокими температурами текучести, что накладывает ограничения на сезонность их использования в качестве топлив, особенно на территории РФ.

Из всего вышеописанного можно сделать вывод, что наиболее очевидным способом получения качественных компонентов моторных топлив и повышения их потребительских качеств является дополнительное облагораживание бионефти; однако данный подход довольно затратен, поскольку для этого класса потенциальных топлив невозможно применять установки по облагораживанию прямогонных нефтяных фракций из-за существенного отличия состава сырья. Каталитические системы, применяемые при гидрообессеривании, гидроизомеризации, ароматизации и алкилировании и рассчитанные на

строго регламентируемое качество поступающего сырья, неприменимы для переработки сырого продукта пиролиза биомассы, поскольку постоянные (даже незначительные) среднегодовые изменения относительного содержания компонентов исходной биомассы неизменно будут приводить к получению продуктов пиролиза с различающимся групповым и фракционным составом, а наличие в них кислорода отрицательно скажется на активности и стабильности работы систем и качестве получаемого продукта.

В этой связи большой интерес вызывают исследования, направленные на разработку процесса каталитического пиролиза, в ходе которого путем подбора катализатора можно селективно получать необходимые фракции топлив или химические соединения из определенных видов растительного сырья.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ

Каталитический пиролиз биомассы до сих пор находится на стадии исследований и разработок и пока не нашел промышленного применения. Отсутствие эффективных, селективных и стабильных каталитических систем для конверсии биомассы, устойчивых к незначительным изменениям состава сырья и пригодных для эксплуатации в многотоннажных установках — одно из основных препятствий коммерческой реализации процесса. Как правило, роль катализатора при пиролизе биомассы заключается в избирательной деоксигенации бионефти и превращении кислородсодержащих соединений в химически стабильные компоненты потенциальных топливных соединений [49–51]. Перспективными для осуществления процесса представляются оксидные катализаторы, включая системы с различными носителями. Некоторые исследования показывают, что неорганические соли, мезопористый кремнезем и материалы на основе углерода также эффективны в процессе пиролиза биомассы с получением бионефти довольно высокого качества [52–54].

В общем случае исследования, направленные на разработку эффективных катализаторов пиролиза биомассы, сосредоточены на повышении выхода жидких углеводородов и селективности по ним в области температур 400–600°C, так как более жесткие условия проведения про-

цесса приводят к повышенному газообразованию и потере углерода в виде нерентабельного топлива. Катализаторы на основе неблагородных металлов выгодны из-за дешевизны и доступности, а также их невысокой чувствительности к изменениям состава перерабатываемого сырья и, в этой связи, более широко изучены. Кислотные катализаторы (цеолиты, оксиды благородных металлов и допированные ими соли) применяют при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы значительно чаще основных (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, соли, обладающие основными свойствами, минеральные вещества), несмотря на большую стоимость и чувствительность к отравлению. Однако основные катализаторы более эффективны в реакциях деоксигенирования и декарбонилирования, что способствует получению биотоплива более высокого качества [55].

Оксидные катализаторы

Оксиды металлов в качестве катализаторов пиролиза биомассы, как правило, используют для повышения селективности по конкретным химическим соединениям или их группам, например, для повышения выхода кетонов, фуранов, ароматических соединений [56–64]. Кроме того, оксиды основных металлов характеризуются своей склонностью к удалению кислорода из кислот в виде CO_2 , а не воды и CO , что приводит к снижению кислотности получаемой бионефти и увеличению ее теплотворной способности.

В [56] рассматриваются каталитические системы HZSM-5 , $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пиролизе бамбуковых опилок при температуре 500°C с получением линейных и циклических кетонов. Было показано, что комбинированная цериево-циркониевая система на оксиде алюминия позволяет повысить селективность пиролиза процесса по кетонам с 31.5 (некаталитический пиролиз) до 44.2% с одновременной интенсификацией образования фенола, алкилфенолов и моноароматических углеводородов и значительным снижением выхода карбоновых кислот.

Изучение каталитических свойств систем на основе бора [23] показало, что такие контакты проявляют активность при температурах от 350 до 550°C с выходом бионефти 32–34%.

При изучении CaO в качестве катализатора пиролиза модельных смесей ксилана, полученного из древесины бука, с добавками полиэтилена при температурах 450–700°C была показана возможность значительного (от 10.6% при термическом пиролизе до 2.7%) снижения содержания кислот в продуктах реакции [57]; при этом так же, как и в [56], количество кетонов резко возрастало: от 31.2 до 42.9%. Авторы [57] связывают данный эффект со способностью оксида кальция катализировать реакцию деоксигенации кислот до кетонов, в ходе которой богатые кислородом группы (активные промежуточные соединения квази-CO₂, представляющие собой, например, уксусную кислоту), реагируют с CaO и образуют органические и/или неорганические соли кальция.

Другая группа исследователей, изучавшая свойства оксида кальция в сравнении с Al₂O₃ и каолином, установила, что системы проявляют активность в диапазоне температур 500–600°C и позволяют достигать выхода бионефти из семян Нигера около 30% [65]. Было показано, что в присутствии CaO происходит наиболее интенсивное образование бензола и его соединений (6.69%), тогда как, например, в присутствии оксида алюминия значение данного показателя не превышало 3%. Кроме того, использование оксида кальция полностью подавляло образование соединений с амидными группами.

В работе [58] изучена активность оксидов цинка и магния, нанесенных на цеолиты HZSM-5 и H-Beta, в процессе пиролиза эвкалиптовой щепы при 500°C. Показано, что Mg и Zn увеличивают выход бионефти одновременно с увеличением степени деоксигенации. Также выявлена возможность подавления коксообразования в присутствии модифицированных оксидами металлов цеолитов наряду с уменьшением выхода газообразных продуктов, что авторы объясняют уменьшением количества кислотных центров Бренстеда при введении оксидов металлов в состав цеолитного катализатора.

Исследование пиролиза древесных опилок при 600°C в присутствии каталитических систем [59] на комбинированных кальциево-цинковых катализаторах на основе цеолита или оксида алюминия показало, что комбинация оксидов этих металлов способствует интенсификации образования ароматических соединений из биомассы на 6.14%. Введение CaO максималь-

но снижало выход оксигенатов, а использование в качестве носителя Al₂O₃ повышало крекинг органических веществ с молекулярной массой более 109 г/моль. Авторы отмечают, что при смешивании CaO и ZSM-5 наблюдали наименьший выход ароматических соединений, что объясняют осаждением щелочноземельных металлов на ZSM-5, приводящим к отравлению кислотных центров и результирующим снижением активности катализатора.

В работе [60] авторы проводили пиролиз кукурузных початков в среде аммиака на катализаторе Ga/HZSM-5 при температурах 350–700°C с получением такого специфического соединения, как ацетонитрил. Было показано, что при концентрации галлия в составе катализатора, равной 2%, температуре 700°C и скорости подачи аммиака 80 мл/мин выход ацетонитрила составил 18.4% при селективности 83.5%. Интересным эффектом со-поддачи аммиака являлся фактор, оказывающий влияние на состав продуктов реакции: при изменении скорости подачи аммиака от 20 до 80 мл/мин выход бионефти увеличился с 10.4 до 22.0%. Дальнейшее увеличение скорости потока аммиака до 100 мл/мин приводило к снижению выхода бионефти до 9.2%. С увеличением расхода аммиака выход кокса снижался от 54.9 до 39.2%, что указывало на значительное влияние избыточных количеств аммиака на интенсивность протекания реакции пиролиза кукурузной биомассы.

Проведенные исследования пиролиза пшеничной соломы в качестве экономичного и экологически чистого метода производства ацетонитрила [61] на оксиде цинка, нанесенного на цеолит, показали, что возможен путь получения из лигнина ароматических аминов. Определена оптимальная температура для данного процесса, равная 600°C при оптимальном времени контакта 0.57 с⁻¹ и скорости потока газа-носителя 60 мл/мин. В оптимальных условиях выход ароматических аминов составил 5.6% при селективности 57.1%. В составе полученных аминов 87.3% составлял анилин.

Катализаторы с добавками оксидов металлов широко используются при пиролизе различной биомассы при совместной с ней переработке полимеров [66–68]. К примеру, в [68] при довольно низких температурах (250°C) сырье, состоящее из порошка измельченного бамбука и полипропилена на MgO/ZSM-5, было конвертировано в аро-

матические углеводороды и фенолы; при этом выход бионефти при пиролизе только биомассы, составлявший всего 29.9 мас. %, при введении полимера в ее состав увеличивался до 61.6 мас. % при соотношении бамбук/полимер 1 : 2 с увеличением содержания ароматических соединений в составе жидких продуктов до 80% [68].

В работах [57, 68–74] детально рассматриваются недорогие системы на основе СаО как в качестве монокатализатора, так и как носителя для активных металлов, например Ni и Fe. Во всех случаях использование оксида кальция в качестве контакта способствовало интенсификации образования ароматических углеводородов. В частности, авторы [75] описывают способ селективного получения толуола и *n*-ксилола на СаО в качестве основного компонента катализатора, в присутствии которого происходил крекинг высокомолекулярных оксигенатов, образующихся в результате преобразования биомассы.

Углеродные материалы в качестве каталитических систем пиролиза биомассы

Многие катализаторы, в частности системы на основе цеолитов [76], подвержены быстрой дезактивации из-за закоксовывания и потери кислотности.

Большой популярностью пользуются инертные к химическому воздействию носители, которые не взаимодействуют с побочно образующимися в ходе каталитической реакции соединениями или малочувствительны к действию отравляющих веществ, таких, как, например, кислород. В качестве подобного компонента катализаторов часто применяют биоуголь, который сохраняет свою активность в гораздо большем временном диапазоне по сравнению с цеолитами [77].

Биоугли обладают слабой кислотностью и нейтральностью по отношению к образованию связи активный металл–носитель, поскольку из-за своей ароматичности не склонны при взаимодействии с металлсодержащей фазой смещать ее электронную плотность. Также биоугли позволяют формировать на своей поверхности высокодисперсные каталитические центры. По данным некоторых исследований [78], биоуголь может выступать в роли активного компонента катализатора, способствуя, например, превращению смол в газообразные продукты пиролиза.

В [79] отмечается, что добавление биоугля, полученного из водорослей, к водорослям при термическом пиролизе значительно повышает выход фенолов с одновременным подавлением образования уксусной кислоты, фуранов и спиртов без значительного снижения выхода бионефти: содержание фенолов в присутствии такой добавки увеличивалось от 8.5 до 20.76%, концентрация водорода и селективность по нему при этом возрастали в 1.37 и 1.59 раза.

Биоуголь сравнительно легко получается при быстром пиролизе легниноцеллюлозной биомассы и может потенциально улучшить качество бионефти без снижения выхода целевого продукта, являясь при этом дешевым и экологически чистым катализатором или его компонентом. Авторы [80] также сообщают о собственной склонности биоугля к каталитической реакции превращения биомассы из-за наличия на его поверхности О-содержащих групп, которые проявляют активность в преобразовании кислот бионефти с получением СО и СО₂, действуя подобно оксидам благородных металлов. По данным [81], активированные угли с высоким содержанием поверхностных функциональных групп обеспечивают превращение олефинов в алканы и ароматические соединения. В работе [82] исследован каталитический пиролиз биомассы до монофенолов на катализаторах с активированным биоуглем с селективностью по целевым продуктам, достигающей 99%, и показана возможность регенерации изученных катализаторов пиролиза.

Исследование свойств биоуглей, образующихся при пиролизе целлюлозы, лигнина и опилок, показало, что они не являются инертным материалом и могут взаимодействовать с различными летучими веществами (газообразными продуктами), участвуя в их превращении в жидкие компоненты бионефти, качественно изменяя ее состав и свойства [83]. Было установлено, что вне зависимости от состава сырья, присутствие в реакционной системе биоугля способствует подавлению образования твердых продуктов пиролиза, образованию большего количества бионефти и газа, катализирует вторичные реакции крекинга: декарбоксилирование и дегидрирование.

В [84] описан подход к удалению смол и увеличению выхода газообразных продуктов при каталитическом облагораживании продуктов

пиролиза биомассы на биоуглях с искусственно развитой поверхностью, полученных из рисовой шелухи. Применение таких каталитических систем позволило в три раза увеличить выход водорода с одновременным подавлением метанообразования в сравнении с термическим вариантом осуществления процесса.

Авторами [85] было проведено сравнение некаталитического пиролиза и пиролиза на биоугле, активированном диоксидом углерода. Показано, что при использовании активированного в различных условиях биоугля выход фенольных соединений повышался с 33.79 до 78.12% при увеличении времени активации угля от 30 мин до 2 ч. Повышение температуры пиролиза с 400 до 600°C способствовало увеличению выхода ароматических соединений от 7 до 21% за счет удаления некоторых кислородсодержащих соединений (кетонов, карбоновых кислот, альдегидов и др.), при этом содержание фенола в составе фенольных соединений возрастало от 26–64 до 51–97%, в результате чего общее качество бионефти значительно улучшалось.

При изучении процесса пиролиза биомассы с получением синтез-газа, обогащенного водородом [86], было показано, что биоуголь, введенный в состав никелевого катализатора, оказывает положительное влияние на его активность из-за своей способности напрямую восстанавливать NiO до активного Ni и предотвращать его окисление.

В работе [87] исследована активность Ni-систем на основе биоуглей в процессе конверсии смолы, полученной при превращении биомассы. Повышение эффективности превращения смолы в синтез-газ и метан авторы объясняют структурными характеристиками угля и их вкладом в проницаемость для сырья приготовленного на его основе катализатора. Подобная уникальная структура катализатора обеспечивает меньшее сопротивление потокам газа и в целом повышает стабильность и длительность его работы.

Характерная и отличительная особенность биоуглей – возможность модификации их каталитических свойств в относительно широком диапазоне от слабощелочных до слабокислых, в результате чего они становятся своего рода универсальной основой для формирования каталитических систем для решения большого спектра химических задач [53, 82, 88–90] и могут успеш-

но применяться в различных процессах, например получения топлив или их облагораживания.

Металлические катализаторы на носителях

Металлы в качестве активных компонентов каталитических систем в основном находят применение в качестве активных модификаторов цеолитных систем, повышающих их активность и стабильность. Как правило, добавление металла к цеолиту увеличивает его активность в реакциях деоксигенации, иногда избирательно повышая селективность по некоторым из них, например декарбоксилированию и декарбонилированию, а также подавляет образование кокса на катализаторе или снижает чувствительность к его отложениям. Ряд исследований посвящен созданию биметаллических катализаторов, поскольку считается, что, помимо усиления деоксигенации бионефти, в таких системах формируются новые типы активных центров, когда синергетическая активность двух металлов увеличивает общую эффективность катализатора и значительно изменяет его селективность по углеводородам [91].

В [92] описан метод совместного пиролиза биомассы (смесь макулатуры с древесными опилками) и смеси полиолефиновых отходов на металлсодержащих системах HZSM-5/Zn, HZSM-5/Ni, HZSM-5/Ga при 600°C. Катализатор Ga-HZSM-5 продемонстрировал высокий (20.4%) выход ароматических углеводородов с селективностью по ксилолу 28.65%, тогда как никелевая и цинксодержащие системы проявляли более высокие селективности по бензолу (27.28%) и толуолу (32.46%) соответственно.

Работа [91] посвящена пиролизу сосновой древесины при 500°C на промотированном совместно медью и никелем цеолите ZSM-5. В ходе исследования было установлено оптимальное соотношение компонентов биметаллической фазы, при котором достигались наивысшие степени деоксигенации, ароматизации, дегидратации, а также декарбонизации и декарбонилирования биомассы. Стоит также отметить высокую селективность катализатора с соотношением Cu/Ni = 3 по этилиденциклобутану, которая достигала 50% от общего содержания получаемых в процессе пиролиза углеводородов.

Авторы работы [93] проводили вакуумный пиролиз биомассы на основе слоеной травы на

металлическом железе при температурах 400–600°C. Установлена довольно низкая активность железа в отношении образования бионефти, выход которой не превышал 10%. В качестве продуктов пиролиза были получены в основном фенолы и алкены.

Исследование каталитической активности железа, нанесенного на цеолит ZSM-5, в пиролизе лигнина показало, что такие системы не обладают высокой активностью в температурном диапазоне 400–700°C: выход углеводородов в их присутствии не превышал 13% [94]. Тем не менее интересной особенностью предлагаемых катализаторов являлась их повышенная селективность по легким олефинам, обеспечиваемая наличием центров средней кислотности, образующихся при взаимодействии железа и цеолита. Оптимальными условиями для максимального выхода непредельных углеводородов были температура 600°C, скорость потока газа-носителя 100 мл/мин и содержание железа в составе катализатора 3%. Селективность по олефинам составила 60%, при выходе олефинов от 1.26 до 4.4% в расчете на сырье.

Авторами работы [95] изучен пиролиз древесных опилок на нанесенных металлических катализаторах Fe/ZSM-5, Zn/ZSM-5, Ca/ZSM-5, Ce/ZSM-5, La/ZSM-5. Показано, что выход таких продуктов каталитического пиролиза биомассы, как бензол, толуол и крезол, коррелировал с содержанием сильных кислотных центров в катализаторе. Для производства БТК было рекомендовано использовать катализаторы ZSM-5 с более высоким содержанием сильной кислоты и большим объемом пор.

Работа [96] посвящена гидропиролизу сосновой древеси́ны в присутствии катализатора W_2C/Al_2O_3 при температуре 500°C. Показано, что система является эффективным катализатором гидродеоксигенации с селективностью по ароматическим и алифатическим углеводородам 82 и 15% соответственно. Кроме того, активность катализатора $W_2C/\gamma-Al_2O_3$ оказалась гораздо выше, чем у $\gamma-Al_2O_3$ и $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ как с точки зрения селективности по углеводородам, так и конверсии биомассы.

В [97] проведена оценка каталитической активности молибдена в процессе превращения паров быстрого пиролиза сосновой древеси́ны при температурах 450–850°C. Установлено, что $Mo_2N/HZSM-5$ обладает высокой селектив-

ностью по моноароматическим углеводородам, в значительной степени подавляя образование полиароматики. Так, в отсутствие молибдена в составе катализатора полиароматические углеводороды образовывались с выходом 2.37 мас. %, тогда как его введение в систему приводило к уменьшению значения этого показателя до 0.88%.

Катализаторы на основе цеолитов

Кислотные катализаторы (цеолиты, оксиды благородных металлов и допированные ими соли) применяются при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы значительно чаще основных (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, соли, обладающие основными свойствами, минеральные вещества), несмотря на большую стоимость и чувствительность к отравлению. Каталитические системы с цеолитами в качестве основного активного компонента являются наиболее привлекательными контактами для процесса каталитического пиролиза биомассы, поскольку данные системы широко изучены в процессах деструкции органических соединений и активно применяются в промышленных процессах переработки нефтепродуктов. Однако в отношении традиционных цеолитных катализаторов выявлено сразу несколько проблем, оказывающих наиболее существенное влияние на их применимость для конверсии биомассы: более низкий, в сравнении с прочими катализаторами, выход жидких углеводородов из-за высокого газообразования, неоднозначный механизм каталитической конверсии и отсутствие понимания на данном уровне проработанности вопроса взаимосвязи между структурой цеолита и составом бионефти, а также быстрая дезактивация катализатора из-за отложения углерода или воздействия на него воды.

С другой стороны, применение цеолитсодержащих систем в качестве катализаторов для пиролиза биомассы приводит к минимизации содержания кислородсодержащих соединений в получаемой бионефти. В их присутствии облегчается крекинг кислородсодержащих соединений с одновременным увеличением селективности процесса по углеводородным соединениям, однако одной из основных проблем при этом является быстрая дезактивация катализаторов из-за образования кокса [54].

Каталитические системы на основе HZSM-5 получили широкое распространение, поскольку обеспечивают высокие выходы бионефти и углеводородов [98]. В их присутствии выход бионефти достигает 40–50% [98], при этом содержание оксигенатов в ее составе снижается более чем вдвое, а реакции ароматизации, активно протекающие на HZSM-5, обеспечивают высокие выходы углеводородов (35–40%). В некоторых исследованиях [92, 99] сообщается о повышенной склонности данного цеолита к деградации углеводородных цепей, что, с одной стороны, приводит к интенсификации образования газообразных продуктов и снижению выхода бионефти в сравнении с некаталитическим процессом с 60–65 до 46–49%, а с другой – положительно влияет на состав и качество образующихся продуктов. Например, авторы [92] отмечают двукратное увеличение содержания ароматических соединений в составе бионефти, полученной с использованием катализатора HZSM-5 при пиролизе как биомассы, так и ее смесей с полимерными отходами. В [99] проведен скрининг активности цеолитов различной природы, в ходе которого установлена самая сильная склонность HZSM-5 к разложению кис-

лот, эфиров и фуранов, в результате чего их выходы снижались до 0.45, 0.29 и 0.05 мг/г сухой биомассы соответственно. Интересная особенность этого катализатора – его высокая селективность по ароматическим и полиароматическим соединениям: суммарный выход бензола, толуола, ксилолов, этилбензола и 1,2,3-триметилбензола составил 30.7 мг/г сырья, а индана, индена, нафталина и 2-метилнафталин – 6.9 мг/г, тогда как в присутствии NaY и MCM-41 значения данных показателей не превышали 3.1 мг/г.

Влияние кислотности цеолитных катализаторов на их селективность по ароматическим соединениям в процессе пиролиза древесной биомассы обобщено в табл. 4. Интересно отметить, что изменение отношения Si/Al в цеолите в гораздо меньшей степени влияет на массовое распределение жидких, твердых и газообразных продуктов, чем на содержание ароматических структур в составе полученной бионефти. Представляется очевидной возможность регулирования состава жидких продуктов пиролиза в широком диапазоне путем подбора подходящего типа цеолита.

Таблица 4. Распределение продуктов и выходы ароматических соединений, полученные методом пиролиза биомассы с использованием различных цеолитов [100, 101]

Катализатор	Биомасса	Si/Al	Распределение продуктов, мас. %				Выход ароматических соединений, мас. %
			газ	жидкая фаза		тв. фаза	
				вода	орг. фаза		
H-beta-25	Сосна	25	49.4	13.1	15.8	21.7	0.92
H-beta-150	Сосна	150	52.8	13.4	12.3	21.5	0.62
H-beta-300	Сосна	300	53.4	9.5	17.0	20.1	0.21
HZSM-5 (23)	Тополь	23	24.7	11.3	—	64.0	12.1
H-ZSM-5 (30)	Тополь	30	23.4	16.2	—	60.3	11.1
HZSM-5 (55)	Тополь	55	15.5	26.5	—	58.0	6.4
HZSM-5 (80)	Тополь	80	11.6	25.8	—	62.6	5.3
HZSM-5 (280)	Тополь	280	11.3	29.6	—	59.2	10.0
HZSM-5	Бук	25	31.25	30.12	15.76	22.87	40.0
AL-MCM-41	Бук	30	25.97	29.08	15.74	28.87	6.17

Модификация цеолитных катализаторов неблагородными металлами привлекает большое внимание ввиду дешевизны и доступности таких контактов; при этом основным эффектом введения металла, как правило, является изменение качественного состава жидких продуктов пиролиза, тогда как выход бионефти практически не изменяется. Изучение зависимости качества бионефти, полученной из древесного сырья, от природы промотирующего металла (Mg, Ni, Cu, Ga и Sn) в присутствии катализатора ZSM-5 показало, что добавки никеля, галлия и свинца способствовали интенсификации образования ароматических соединений – их содержание достигало 28–30% при одновременном снижении содержания кислот до 0.4% [102].

В исследовании [103] была также показана положительная зависимость выхода и свойств продуктов пиролиза от металлов, используемых в качестве добавки к цеолиту. В присутствии контактов Ga–ZSM-5 и Zn–ZSM-5 выход жидких продуктов возрастал от 14.9%, полученных в присутствии катализатора без модификаторов, до 25.8 и 22.7 мас. % соответственно. Наиболее значительное влияние на уменьшение отложений кокса оказывали галлий, никель и цинк: количество кокса снижалось от 31.8 (без добавки) до 23.8 (Ga), 22.1 (Ni) и 26.1 (Zn) мас. %, тогда как склонность систем к деоксигенации снижалась в следующем ряду: Ga–ZSM-5 > Zn–ZSM-5 > Ni–ZSM-5 > Co–ZSM-5 > Mg–ZSM-5 > Cu–ZSM-5 > HZSM-5. Интересно отметить, что именно катализатор с добавкой Zn продемонстрировал наибольшую селективность по ароматическим соединениям: в его присутствии она составила 86.5%, поскольку в этом катализаторе достигалось оптимальное соотношение кислотных центров Бренстеда и Льюиса.

Авторы [104] проводили пиролиз жома сахарного тростника при температуре 400–550°C без катализатора и на катализаторе HZSM-5. Показано, что использование HZSM-5 приводит к улучшению свойств бионефти из-за присутствия бензола, толуола и ксилола в продуктах пиролиза.

В работе [105] осуществляли пиролиз бумажных отходов при температуре 500°C и проводили сравнение состава продуктов реакции, полученных без катализатора и на модифицированном катализаторе HZSM-5. Установлено, что в присутствии HZSM-5 свойства бионефти значитель-

но улучшаются из-за увеличения содержания ароматических углеводородов в продуктах пиролиза и снижения выхода оксигенатов.

В ряде источников [106–114] описываются исследования совместного пиролиза различных сортов древесных и полимерных отходов. К примеру, авторами работы [107] были изучены каталитические системы HZSM-5 (Si/Al = 23) в процессе превращения смеси отходов с соотношением биомасса/пластик в сырье 1.3/1. Показано, в том числе с помощью изотопных меток ^{13}C , что добавление со-реагентов благоприятно влияет на срок службы катализатора, приводит к увеличению выхода ароматических соединений и общей стабилизации продуктов пиролиза.

Цеолитсодержащие каталитические системы с добавками благородных металлов

Катализаторы на основе цеолитов, содержащие в своем составе благородные металлы, обеспечивают наименьшее остаточное содержание кислородсодержащих соединений в бионефти [115]. Особенный интерес вызван тем, что подобные контакты с добавками палладия и/или платины – эффективные системы для процессов гидродеоксигенации, что особенно актуально в аспекте потенциального улучшения состава бионефтей. Привлекательной является также идея в одну стадию получить продукты пиролиза, пригодные для эксплуатации в качестве топливных смесей, без применения процессов последующего облагораживания.

В настоящее время большинство исследований направлены не столько на изучение свойств благородных металлов (Ru, Pt, Pd и иногда Ir) как компонентов бифункциональных катализаторов одностадийной конверсии биомассы с получением продуктов с высокой добавочной стоимостью, сколько на повышение эффективности данных систем в процессе второй стадии переработки бионефти – ее облагораживания.

Например, рутений широко применяют в составе катализаторов облагораживания продуктов пиролиза биомассы кукурузной соломы, сосновых опилок, фенольных мономеров и димеров лигнина [116, 117]. Авторы работы [116] установили, что в присутствии Ru-систем фуран, фенолы и их производные в бионефти могут быть гидрированы до алканов, алкенов и ароматики. Наибольшее влияние на состав продуктов

оказывал тип носителя: количество ароматических соединений для катализатора Ru/ZSM-5 достигало 66.78%, тогда как для Ru/Al₂O₃ значение данного показателя составило 50.57%. Содержание алканов и алкенов в обогащенной бионефти составляло 2.1 и 8.9% при использовании цеолита в качестве носителя каталитической системы, тогда как применение оксида алюминия приводило к полному подавлению образования олефинов и повышению концентрации алканов в составе продуктов до 18.5%. Отрицательным влиянием ZSM-5 являлось образование кокса в присутствии системы на его основе, однако количество кислот в водной фазе продуктов составило всего 4.5% против 20.7%, полученных на Ru/Al₂O₃-образце.

В [117] изучено влияние добавки рутения к системе HZSM-5 в качестве гидрирующего агента бифункционального катализатора для превращения фенольных мономеров и димеров лигнина в циклоалканы. Деструкция кислородсодержащих групп путем разрыва связей C—O с последующим гидрированием в алканы обеспечивалась комплексным действием кислотных центров Бренстеда цеолита и гидрирующей функции металлического рутения. Авторами показано, что конверсия модельных моно- и биядерных фенольных соединений во всех случаях превышала 99%, однако селективность по продуктам реакции в значительной степени зависела от типа носителя в составе каталитических систем. Например, конверсия фенола на Ru/SiO₂ и Ru/Al₂O₃ протекала с селективностью по циклогексанолу 96.8 и 97.6%, соответственно, тогда как использование HZSM-5 (Si/Al = 25) в качестве компонента катализатора позволяло сместить селективность реакции в сторону образования циклогексана (96%) без снижения степени превращения сырья. При гидродеоксигенации фенольных мономеров (анизола, пирокатехина, гваякола) на Ru/HZSM-5 селективность по циклогексану составляла 93.4, 95.7 и 93.6%, соответственно, тогда как превращение синригола (2,6-диметоксифенола) проходило с образованием циклогексана (57.2%), циклогексена (12.4%), фенола (6.8%), циклогексанона (14.6%) и метанола (4.4%). Фенольные мономеры, содержащие от семи до девяти атомов углерода, в большинстве случаев превращались в нафтенy с селективностью более 95%, а димеры — в циклоалканы (до 98%).

В исследовании [118] проведено сравнение процесса деоксигенации гваякола и 1-октанола в присутствии Pt-содержащих катализаторов, содержащих в своем составе кислотный носитель (H-ZSM-5) или относительно инертный SiO₂. Установлено, что система 1% Pt/SiO₂ не проявляла активности в отношении превращения 1-октанола, а конверсия гваякола в ее присутствии составила 38% и затем значительно снижалась до 18% при эксплуатации катализатора в течение 20 ч. При этом основной продукт реакции — метоксициклогексанол, тогда как циклогексан образовывался лишь в следовых количествах. Цеолитсодержащий катализатор проявил значительно большую активность: гваякол практически нацело превращался в циклогексан (48%), метилциклогексан (19%), метилциклопентан (24%) и небольшие количества циклогексанола (3%). Исчерпывающая конверсия 1-октанола в присутствии указанной системы происходила с образованием преимущественно октана и его изомеров. В качестве основного недостатка платиново-цеолитного катализатора авторы отмечают резкое снижение его активности уже через 30 ч эксплуатации — степень превращения сырья уменьшается до 10–15%, что, по-видимому, связано с дезактивацией именно кислотных центров цеолита.

Изучение активности Pt-H-ZSM-5-катализатора в реакции гидродеоксигенации различных модельных соединений, получаемых при пиролизе биомассы, проведено в [119]. Авторами показана возможность превращения в среде растворителя таких соединений, как 4-пропилфенол, 2-метокси-4-пропилфенол, 2,4,6-триметилфенол, 2-*трет*-бутил-6-метилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол в бескислородные соединения с конверсией 90–99% в достаточно мягких условиях (110°C, атмосферное давление). Выход целевых продуктов реакции (циклогексанов) зависел от типа сырья и составлял 45–99%. Интересно отметить, что предложенные платиновые системы демонстрировали устойчивость к дезактивации: их активность практически не изменялась при повторных исследованиях.

В исследовании [120] проведено сравнение свойств H-ZSM-5 с добавкой γ -Al₂O₃ в качестве связующего и систем на его основе, допированных различными металлами, в процессе обогащения продуктов быстрого пиролиза биомассы (пшеничной соломы). Установлено, что

катализатор с добавкой платины позволяет осуществлять деоксигенацию более эффективно по сравнению, например, с палладием: содержание кислорода в продуктах реакции уменьшалось на 46%, тогда как Pd-образец продемонстрировал только 26%-е снижение.

В [121] приводятся результаты исследования каталитической гидродеоксигенации 4-пропилфенола на Pt–HZSM-5-катализаторах при давлении 1 МПа и 110°C с применением воды в качестве растворителя. Проведенная оценка влияния структуры цеолита (иерархический и обычный) на каталитические свойства систем с добавками благородных металлов показала, что применение иерархической формы HZSM-5 позволяет повысить конверсию исходного сырья от 71.4 до 99.5%, при этом селективность по пропилциклогексану увеличивается от 19.5 до 30.2% с одновременным снижением селективности по пропилциклогексанолу с 78.2 до 64.8%. Повышение активности систем авторы связывают с увеличением дисперсности металлического компонента катализатора, что облегчает доступность активных центров цеолита для громоздких молекул исходного сырья.

В некоторых работах проведены исследования по повышению активности платиновых катализаторов путем введения в их состав второго благородного металла [122, 123]. Статья [122] посвящена синтезу биметаллического катализатора Pt–Ru/HZSM-5 и изучению превращения модельного соединения 4-пропилфенола в НДО в присутствии полученной каталитической системы в продолжение работы [121]. Показано [122], что наличие на поверхности цеолита наночастиц Pt–Ru позволяет повысить конверсию сырья от 28.2% в сравнении с монометаллическим платиновым катализатором до 100%, при этом обеспечивается полное подавление образования пропилбензола, пропилциклогексанола и пропилциклогексанона в пользу образования пропилциклогексана, селективность по которому составляла 100%.

Изучение влияния частичного замещения Pt на Ir в составе биметаллического катализатора на основе цеолита ZSM-5 на изменение его активности в процессе жидкофазной гидродеоксигенации фенола проведено авторами [123]. Оценка каталитической активности систем проводилась для моно- и биметаллических образцов в реакторе периодического действия при $T = 200^\circ\text{C}$ и дав-

лении H_2 3.0 МПа. Показано, что превращение фенола протекает в основном по пути гидрирование–дегидратация с образованием в качестве основного продукта циклогексана, однако введение иридия приводило к увеличению конверсии сырья от 23% (для Pt-системы) до 36%. При этом наблюдали подавление образования циклогексанола, селективность по которому снижалась от 32 до 5% в пользу образования циклогексана, что вполне согласуется с результатами, полученными в [122]. Повышение селективности по нафтену до 95% авторы [123] объясняют синергетическим действием Pt и Ir, которые распределяются на цеолите, оказывая положительный “геометрический” эффект одновременного присутствия обоих металлов на поверхности.

При исследовании иридиевых систем с добавками рения в сочетании с H–ZSM-5 в качестве со-катализатора в двухфазной реакционной системе (*n*-додекан + H_2O) была показана возможность прямой конверсии микрокристаллической целлюлозы в нормальные алканы и алкилтетрагидрофураны [124]. В общем случае увеличение соотношения Re/Ir от 0 до 2 приводило к увеличению степени превращения сырья от 40 до 53% с одновременным повышением выхода *n*-гексана от 0.6 до 35% при температуре осуществления процесса 160°C. Повышение температуры реакции способствовало дальнейшей интенсификации образования алканов: при 190°C выход гексана достигал 83%, пентана – 6.3% при конверсии целлюлозы 97%. Предложенный авторами механизм преобразования целлюлозы в *n*-гексан включает стадию гидролиза целлюлозы под действием воды и HZSM-5 до глюкозы, стадию образования водорастворимых олигосахаридов, после чего на Ir–ReOx-каталитическом центре глюкоза гидрируется до сорбита, гидрогенолиз которого в присутствии системы Ir–ReOx–HZSM-5 приводит к образованию *n*-гексана в качестве конечного продукта.

Несмотря на большой потенциал палладия в качестве промотора цеолитов для формирования контактов для эффективной и селективной конверсии биомассы, он не всегда оказывает положительное влияние на свойства катализаторов. Так, в работе [125] провели сравнительный анализ продуктов пиролиза биомассы (жом сахарного тростника) на модифицированных микро-мезопористых композитных молекулярных ситах ZSM-5, допированных Cu, Mg, Ga,

Ni, Pd, Ce, Co, Zn, в ходе чего была установлена гораздо меньшая активность палладия как добавки по сравнению с никелем, галием, церием и кобальтом: в его присутствии образовывалось больше углерода и меньше жидких продуктов. Для Pd-системы было зарегистрировано наибольшее содержание фенолов в продуктах реакции (около 55%).

Другими авторами [126] при изучении влияния добавки палладия к HZSM-5 была установлена возможность увеличения содержания ароматических соединений от 22.6% для цеолита без добавки до 29.4%. Содержание фенолов при этом возрастало от 3.2 до 6.0%. Положительным эффектом введения палладия являлось значительное снижение содержания кислот в продуктах реакции: от 20.5 до 6.3%. Однако авторами отмечено, что наибольшее влияние на уменьшение количества кислот оказывал не палладий, а галлий и молибден: в их присутствии были получены значения 3.7 и 2.6%.

Исследование свойств модифицированных палладием ZSM-5-катализаторов в процессе облагораживания продуктов пиролиза лигнина проведено в работе [127]. Процесс пиролиза осуществляли при 600°C, а далее газообразные продукты направляли в реактор со стационарным слоем катализатора при температурах 400–650°C и давлении 1.7 МПа. В присутствии катализатора Pd/HZSM-5 образовывалось на 44% больше ароматических углеводородов, чем цеолите без промотора, при этом основными ароматическими соединениями были толуол, ксилол и полиароматические соединения, такие как нафталин и метилнафталин, а повышение температуры во всех случаях способствовало увеличению их содержания.

В работе [128] изучалась каталитическая активность системы Fe-Pd/HZSM-5 в процессе гидрогенолиза лигнина в ароматические углеводороды. Авторами в качестве метода повышения эффективности добавки благородного металла к катализатору в низких концентрациях было предложено увеличение дисперсности Pd на поверхности носителя катализатора и одновременное его сочетание с другим (неблагородным) металлом для достижения синергетического эффекта двух типов металлов. Было показано, что в присутствии железа дисперсность частиц палладия на поверхности цеолита действительно повышается. Полученный катализатор проде-

монстрировал высокую активность: конверсия лигнина в его присутствии достигала 98.2 мас. %, а выход ароматических углеводородов составил 27.9 мас. % при 1 МПа и относительно низкой температуре (320°C).

Изучение процесса селективной деоксигенации бионефти в мягких условиях в присутствии системы Pd/HZSM-5, модифицированной дополнительно углеродом, позволило установить ее высокую каталитическую активность и перспективность в качестве катализатора для получения биотоплив улучшенного качества [129]. В частности, авторами была изучена возможность селективного получения 2-метокси-4-метилфенола как перспективного жидкого биотоплива и показано, что в присутствии предложенного катализатора селективность по целевому продукту достигает 99% при практически исчерпывающей конверсии сырья.

Авторами [130] проведены исследования по превращению мономеров лигнина до углеводородов в присутствии смесового катализатора Pd/C : HZSM-5 = 1 : 1 при давлении H₂ 2 МПа и температурах 110–200°C. В качестве модельных соединений лигнина были выбраны мономеры с различным числом метоксигрупп, в том числе фенол, анизол, гваякол. Была установлена возможность достижения 100% конверсии фенола по углероду, при этом селективность предложенного катализатора по циклогексану достигала 99.9% при температуре осуществления реакции 200°C. Превращение анизола протекало с конверсией около 99%, основными продуктами реакции при этом являлись циклогексан и метанол, селективность по которым составляла 85.3 и 14.3% соответственно. При конверсии гваякола на предложенном катализаторе преимущественно образовывались соединения с одной и двумя кислородсодержащими функциональными группами, а также метанол, селективность по которому достигала 11.5% при повышенных температурах.

В работе [131] был синтезирован промотированный фтором Pd/HZSM-5 катализатор для селективной гидродеоксигенации кетонов, полученных из биомассы, в мягких условиях. Легирующие количества фтора использовали для регулирования каталитических характеристик (активности, селективности и повышения устойчивости к воздействию воды) Pd-F/HZSM-5-систем. При введении фтора в состав катализато-

ра в количестве 5% конверсия ацетофенона при 65°C в среде этанола составила более 99%, выход этилбензола превысил 99%. При более высоком содержании фтора (10 мас. %) активность катализатора подавлялась, что было вызвано разрушением структуры катализатора. Стабильность разработанных систем была довольно высока, что подтверждалось их высокой активностью при повторном использовании.

Авторами работы [132] предложена экологически безопасная схема гидродеоксигенации карбонильных соединений, полученных из бионефти, с использованием Pd/HZSM-5 в качестве катализатора в присутствии полиметилгидросилоксана и *n*-бутанола. Разработанная каталитическая система 0,5 мас. % Pd/HZSM-5 позволяет осуществлять конверсию ацетофенона в мягких условиях (65°C, растворитель *n*-бутанол) с выходом этилбензола 97,9%. Авторы отмечают эффективность предлагаемого контакта и низкое содержание палладия в его составе, что обеспечивает его низкую стоимость.

В общем случае палладий адсорбирует водород с образованием активных атомов H, которые впоследствии атакуют связи C—O и эффективно деполимеризуют лигнин в ароматические соединения. Повышенная активность палладия в процессе конверсии лигнина, особенно в сочетании с добавками других металлов (например, Fe), может быть объяснена сильным взаимодействием между частицами металла и Pd на поверхности цеолита [128]. Это взаимодействие приводит к смещению электронной плотности от Pd к Fe и повышению активности каталитической системы. Причина повышения каталитической активности может быть объяснена механизмом селективного гидрогенолиза бензилфенилового эфира (модельное соединение лигнина), катализируемого Pd/Fe₃O₄ [133], при реализации которого ароматическое кольцо ориентируется на железе, тогда как кислород стабилизируется на частично положительно заряженном палладии. При этом этанол, используемый в качестве среды в системе деполимеризации, адсорбируется на центрах палладия своей гидроксильной группой, что делает возможным последующий перенос α-атома водорода на α-метиленовую часть лигнина, ослабляя тем самым эфирную связь C—O и стимулируя ее последующий разрыв.

ВЫВОДЫ

В целом в настоящий момент отсутствуют систематические исследования цеолитсодержащих систем, в частности, HZSM-5 как наиболее перспективных для ароматизации продуктов пиролиза биомассы, благородными металлами. Для увеличения их активности необходимо установить четкую связь между структурой активного центра, сформированного при взаимодействии цеолита и добавки промотирующего агента, и его активностью в реакциях деоксигенации и ароматизации. Наличие многочисленных исследований, показывающих возможность осуществления процесса при довольно низких температурах, делает неиллюзорной перспективу создания каталитической системы, которую можно будет эксплуатировать при температурах ниже 400°C, что, возможно, приведет к значительному подавлению образования газообразных углеводородов и сохранению углерода в жидкой фазе продуктов пиролиза. В процессах переработки биомассы наибольшую перспективу имеют каталитические системы, позволяющие в одну стадию осуществить их превращение преимущественно в жидкие продукты и избавиться от кислородсодержащих продуктов. На данный момент предлагаемые каталитические системы эффективны только для процессов гидродеоксигенации, то есть позволяют улучшить состав продуктов реакции деструкции биомассы в среде водорода. С одной стороны, это положительно сказывается на стабильности и теплотворной способности получаемого продукта, а с другой – требует затрат ценного водорода, необходимости осуществления процесса под давлением. Применение в качестве основного компонента каталитической системы H-ZSM-5 имеет наибольшую перспективу вследствие своей высокой активности в реакциях ароматизации и деоксигенации; однако при этом возникает серьезная необходимость подавления возникающей в их присутствии интенсификации образования газообразных углеводородов. Промотирование этих структур добавками благородных металлов может не только существенно улучшить групповой состав образующихся продуктов, снизить их кислотность и приблизить по физико-химическим характеристикам к моторным топливам, но и сохранить высокий выход жидкой органической фазы, и, вероятно, позволит снизить температуру осуществления процесса. Для разработки таких эффективных катализаторов

необходимо проведение систематических исследований, направленных на выявление оптимального метода формирования активного центра и установления его природы, а также выявление возможности регулирования селективности катализаторов по различным группам продуктов и повышение их толерантности к изменениям в составе сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 22-79-10294.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьева Оксана Сергеевна, к.х.н., н.с. ИХХС РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>.

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

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., с.н.с. ИХХС РАН,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3815-9565>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tinwala F., Mohanty P., Parmar S., Patel A., Pant K.K.* Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: product yields and its characterization // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 188. P. 258–264.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.02.006>
2. *Liang J., Shan G., Sun Y.* Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: critical role of zeolite catalysts. // *Renewable and sustainable. Energy reviews.* 2021. V. 139. ID 110707.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110707>
3. *Yue Y., Singh H., Singh B., Mani S.* Torrefaction of sorghum biomass to improve fuel properties // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 232. P. 372–379.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.02.060>
4. *Puig-Arnabat M., Shang L., Sárossy Z., Ahrenfeldt J., Henriksen U.B.* From a single pellet press to a bench scale pellet mill – Pelletizing six different biomass feedstocks // *Fuel Processing Technology.* 2016. V. 142. P. 27–33.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2015.09.022>
5. Spencer Dale. BP Energy Outlook 2023 edition. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2023.pdf> (25.01.2024).
6. *Mirkouei A., Haapala K.R., Sessions J., Murthy G.S.* A mixed biomass-based energy supply chain for enhancing economic and environmental sustainability benefits: a multi-criteria decision making framework. // *Appl. Energy.* 2017. V. 206. P. 1088–1101.
<https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2017.09.001>
7. *Gaitán-Álvarez J., Moya R., Puente-Urbina A., Rodríguez-Zúñiga A.* Thermogravimetric, devolatilization rate, and differential scanning calorimetry analyses of biomass of tropical plantation species of Costa Rica torrefied at different temperatures and times // *Energies.* 2018. V. 11. № 4. P. 696–715.
<https://doi.org/10.3390/EN11040696>
8. *Tripathi M., Sahu J.N., Ganesan P.* Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review // *Renewable and Sustainable. Energy Reviews.* 2016. V. 55. P. 467–481.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.122>
9. *Demirbaş A., Arin G.* An overview of biomass pyrolysis // *Energy Sources.* 2002. V. 24. № 5. P. 471–482.
<https://doi.org/10.1080/00908310252889979>
10. *Luo G., Eng R.J., Jia P., Resende F.L.P.* Ablative pyrolysis of wood chips: effect of operating conditions // *Energy Technology.* 2017. V. 5. № 11. P. 2128–2137.
<https://doi.org/10.1002/ENTE.201700211>
11. *Madhu P., Kanagasabapathy H., Manickam I.N.* Flash pyrolysis of palmyra palm (*Borassus flabellifer*) using an electrically heated fluidized bed reactor // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 2016. V. 38. № 12. P. 1699–1705.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2014.956192>
12. *Dhyani V., Bhaskar T.* A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Renew Energy.* 2018. V. 129. P. 695–716.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2017.04.035>
13. *Bustan M.D., Haryati S., Hadiah F., Selpiana S., Huda A.* Syngas production improvement of sugarcane bagasse conversion using an electromagnetic modified vacuum pyrolysis reactor // *Processes.* 2020. V. 8. № 2. P. 252.
<https://doi.org/10.3390/PR8020252>
14. *Tan S., Zhou G., Yang Q., Ge Sh., Liu J., Cheng Y.W., Yek P.N.Y., Mahari W.A.W., Kong S.H., Chang J.Sh., Sonne Ch., Chong W.W.F., Lam S.Sh.* Utilization of current pyrolysis technology to convert biomass and manure waste into biochar for soil remediation: a re-

- view. *Science of The Total Environment*. 2023. V. 864. ID 160990.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.160990>
15. Liu J., Huang S., Chen K., Wang T., Mei M., Li J. Preparation of biochar from food waste digestate: pyrolysis behavior and product properties // *Bioresour Technol*. 2020. V. 302. ID 122841.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.122841>
16. Fan Y., Zhang D., Zheng A., Zhao Z., Li H., Yang T. Selective production of anhydrosugars and furfural from fast pyrolysis of corncobs using sulfuric acid as an inhibitor and catalyst // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 358. P. 743–751.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.10.014>
17. Zhang Y., Yuan Z., Hu B., Deng J., Yao Q., Zhang X., Liu X., Fu Y., Lu Q. Direct conversion of cellulose and raw biomass to acetonitrile by catalytic fast pyrolysis in ammonia // *Green Chemistry*. 2019. V. 21. № 4. P. 812–820.
<https://doi.org/10.1039/C8GC03354D>
18. Sangaré D., Moscosa-Santillan M., Bostyn S., Belandria V., Martínez A.D.C., Van De Steene L. Multi-step kinetic mechanism coupled with CFD modeling of slow pyrolysis of biomass at different heating rates // *Chemical Engineering J*. 2024. V. 479. ID 147791.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.147791>
19. *Shell Catalysts & Technologies*. Biomass to Fuels: IH² Commercial Process Optimisation. <https://www.shell.com/>. Available: [https://www.shell.com.cn/en_cn/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/benefits-of-biofuels/ih2-technology/process-optimisation.html#iframe=L2Jpb21hc3MtdG8tZnVlbHMtZm9ybQ\(09.05.2024\)](https://www.shell.com.cn/en_cn/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/benefits-of-biofuels/ih2-technology/process-optimisation.html#iframe=L2Jpb21hc3MtdG8tZnVlbHMtZm9ybQ(09.05.2024)).
20. Patel A., Agrawal B., Rawal B.R. Pyrolysis of biomass for efficient extraction of biofuel // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2020. V. 42. № 13. P. 1649–1661.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1604875>
21. Chen L., Yang K., Huang J., Liu P., Yang J., Pan Y., Qi F., Jia L. Experimental and kinetic study on flash pyrolysis of biomass via on-line photoionization mass spectrometry // *Applications in Energy and Combustion Science*. 2022. V. 9. ID 100057.
<https://doi.org/10.1016/J.JAECS.2022.100057>
22. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin A.A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol via *in situ* H₂ generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: tuning the selectivity towards cyclohexene // *Appl. Catal. B*. 2022. V. 312. ID 121403.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121403>
23. Aysu T. Catalytic pyrolysis of *Eremurus spectabilis* for bio-oil production in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and character // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 129. P. 24–38.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2014.08.014>
24. Lyu G., Wu S., Zhang H. Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions // *Front. Energy Res*. 2015. V. 3. ID 137763.
<https://doi.org/10.3389/FENRG.2015.00028>
25. Bartoli M., Rosi L., Giovannelli A., Frediani P., Frediani M. Production of bio-oils and bio-char from *Arun-do donax* through microwave assisted pyrolysis in a multimode batch reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2016. V. 122. P. 479–489.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.10.016>
26. Sahoo D., Awasthi A., Dhyani V., Biswas B., Kumar J., Reddy Y.S., Adarsh V.P., Puthiyamadham A., Mallapureddy K.K., Sukumaran R.K., Ummalyima S.B., Bhaskar T. Value-addition of water hyacinth and para grass through pyrolysis and hydrothermal liquefaction // *Carbon Resources Conversion*. 2019. V. 2. № 3. P. 233–241.
<https://doi.org/10.1016/J.CRCO.2019.08.001>
27. Kojima Y., Kato Y., Akazawa M., Yoon S.L., Lee M.K. Pyrolysis characteristic of kenaf studied with separated tissues, alkali pulp, and alkali li // *Biofuel Research J*. 2015. V. 2. № 4. P. 317–323.
<https://doi.org/10.18331/BRJ2015.2.4.6>
28. Weldekidan H., Strezov V., He J., Kumar R., Asumadu-Sarkodie S., Doyi I.N.Y., Jahan S., Kan T., Town G. Energy conversion efficiency of pyrolysis of chicken litter and rice Husk Biomass // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. № 7. P. 6509–6514.
<https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B01264>
29. Setter C., Borges F.A., Cardoso C.R., Mendes R.F., Oliveira T.J.P. Energy quality of pellets produced from coffee residue: characterization of the products obtained via slow pyrolysis // *Ind. Crops. Prod*. 2020. V. 154. ID 112731.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2020.112731>
30. Adamczyk M., Sajdak M. Pyrolysis behaviours of microalgae *Nannochloropsis gaditana* // *Waste Biomass Valorization*. 2018. V. 9. № 11. P. 2221–2235.
<https://doi.org/10.1007/S12649-017-9996-8/FIGURES/9>
31. Максимов А.Л., Винокуров В.А. Биорефайнинг: Переработка биосырья в топливо и продукты основного органического синтеза. Т. 1. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2019. 239 с.
32. Oudenhoven S.R.G., van der Ham A.G.J., van den Berg H., Westerhof R.J.M., Kersten S.R.A. Using pyrolytic acid leaching as a pretreatment step in a biomass fast pyrolysis plant: process design and economic evaluation // *Biomass Bioenergy*. 2016. V. 95. P. 388–404.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.003>
33. Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review //

- Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 62. P. 33–86.
https://doi.org/10.1016/J.PECS.2017.05.004
34. *Anwar Z., Gulfranz M., Irshad M.* Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review // J. Radiat. Res. Appl. Sci. 2014. V. 7. № 2. P. 163–173.
https://doi.org/10.1016/J.JRRAS.2014.02.003
 35. *Liu W.J., Li W.W., Jiang H., Yu H.Q.* Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 9. P. 6367–6398.
https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00647
 36. *G. Wang., Dai Y., Haiping Y., Xiong Q., Wang K., Zhou J., Li Y., Wang S.* A review of recent advances in biomass pyrolysis // Energy and Fuels. 2020. V. 34. № 12. P. 15557–15578.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107
 37. *Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Dou J., Wang R., Yu J.* A review on the recent advances in the production of carbon nanotubes and carbon nanofibers via microwave-assisted pyrolysis of biomass // Fuel Processing Technology. 2021. V. 214. ID 106686.
https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106686
 38. *Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H.* Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil // Bioresour. Technol. 2016. V. 221. P. 645–655.
https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.09.026
 39. *Kumar R., Strezov V., Weldekidan H., He J., Singh S., Kan T., Dastjerdi B.* Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. V. 123. ID 109763.
https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.109763
 40. *Mohammed I.Y., Abakr Y.A., Kazi F.K., Yusuf S.* Effects of pretreatments of Napier grass with deionized water, sulfuric acid and sodium hydroxide on pyrolysis oil characteristics // Waste Biomass Valorization. 2017. V. 8. № 3. P. 755–773.
https://doi.org/10.1007/S12649-016-9594-1
 41. *Zhang M., We M.Y.-S. L.Sh., Wu H.* Direct emulsification of crude glycerol and bio-oil without addition of surfactant via ultrasound and mechanical agitation // Fuel. 2018. V. 227. P. 183–189.
https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.04.099
 42. *Li H., Xia S., Ma P.* Upgrading fast pyrolysis oil: solvent–anti-solvent extraction and blending with diesel // Energy Convers. Manag. 2016. V. 110. P. 378–385.
https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2015.11.043
 43. *Hu X., Gholizadeh M.* Progress of the applications of bio-oil // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. V. 134. P. 110124.
https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110124
 44. *Verevkin S.P., Pimerzin A.A., Glotov A.P., Vutolkina A.V.* Biofuels energetics: reconciliation of calorific values of fatty acids methyl esters with help of complementary measurements and structure–property relationships // Fuel. 2022. V. 329. ID 125460.
https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125460
 45. *Verevkin S.P., Pimerzin A.A., Glotov A.P., Vutolkina A.V.* Biofuels energetics: measurements and evaluation of calorific values of triglycerides // Fuel. 2022. V. 326. ID 125101.
https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125101
 46. *Yang Z., Kumar A., Huhnke R.L.* Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 50. P. 859–870.
https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.05.025
 47. *Zacher A.H., Olarte M.V., Santosa D.M., Elliott D.C., Jones S.B.* A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research // Green Chemistry. 2014. V. 16. № 2. P. 491–515.
https://doi.org/10.1039/C3GC41382A
 48. *Hossain A.K., Davies P.A.* Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 21. P. 165–189.
https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.12.031
 49. *Liu R., Sarker M., Rahman Md.M., Li C., Chai M., Nishu, Cotillon R., Scott N.R.* Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – a review // Prog. Energy Combust. Sci. 2020. V. 80. ID 100852.
https://doi.org/10.1016/J.PECS.2020.100852
 50. *Su J., Li T., Luo G., Zhang Y., Naranov E.R., Wang K.* Co-hydrolysis of pine and HDPE over bimetallic catalysts: efficient BTEX production and process mechanism analysis // Fuel Processing Technology. 2023. V. 249. ID 107845.
https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2023.107845
 51. *Stummann M. Z., Høj M., Gabrielsen J., Clausen L.R., Jensen P.A., Jensen A.D.* A perspective on catalytic hydrolysis of biomass // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. V. 143. P. 110960.
https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110960
 52. *Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., Clercq R.D., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B.F.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. V 3. P. 584–611.
https://doi.org/10.1039/C5CS00859J
 53. *Chen X., Che Q., Li Sh., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H.* Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: strategies for the optimization of bio-oil quality and yield // Fuel Processing Technology. 2019. V. 196. ID 106180.
https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.106180

54. Bhoi P.R., Ouedraogo A.S., Soloiu V., Quirino R. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. V. 121. P. 109676. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.109676>
55. Kabir G., Hameed B.H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 70. P. 945–967. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.12.001>
56. Wang J., Xu Ch., Zhong Z., Deng A., Hao N., Li M., Meng X., Ragauskas A.J. Catalytic Conversion of Bamboo sawdust over $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to produce ketonic hydrocarbon precursors and furans // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 11. P. 13797–13806. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B01873>
57. Ding K., Zhong Zh., Wang J., Zhang B., Fan L., Liu Sh., Wang Y., Liu Y., Zhong D., Chen P., Ruan R. Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5 // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 261. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.03.138>
58. Hernando H., Moreno I., Feroso J., Ochoa-Hernández C., Pizarro P., Coronado J.M., Čejka J., Serrano D.P. Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites modified with Mg and Zn oxides // *Biomass Convers. Biorefin.* 2017. V. 7. № 3. P. 289–304. <https://doi.org/10.1007/S13399-017-0266-6/FIGURES/10>
59. Che Q., Yang M., Wang X., Chen X., Chen W., Yang Q., Yang H., Chen H. Aromatics production with metal oxides and ZSM-5 as catalysts in catalytic pyrolysis of wood sawdust // *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 188. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.02.016>
60. Zhang X., Yuan Z., Yao Q., Zhang Y., Fu Y. Catalytic fast pyrolysis of corn cob in ammonia with Ga/HZSM-5 catalyst for selective production of acetonitrile // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 290. ID 121800. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121800>
61. Xu L., Yao Q., Zhang Y., Fu Y. Integrated production of aromatic amines and N-doped carbon from lignin via *ex situ* catalytic fast pyrolysis in the presence of ammonia over zeolites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 4. P. 2960–2969. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B02542>
62. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Arapova O.V., Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Gorbunov D.N., Russo V., Muzin D.Yu., Maximov A.L. Mechanistic insights on Ru nanoparticle *in situ* formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. № 5. P. 1571–1583. <https://doi.org/10.1039/D2CY01127A>
63. Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., De Vos D., Maximov A. The *in-situ* formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions // *Appl. Catal. B*. 2023. V. 334. ID 122861. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2023.122861>
64. Naranov E. Sustainable production of chemicals via hydrotreating of CO_2 and biomass derived molecules using heterogeneous noble metal oxide catalysts // *Chem. Cat. Chem.* 2024. V. 2024. P. e202301268. <https://doi.org/10.1002/CCTC.202301268>
65. Shadangi K.P., Mohanty K. Production and characterization of pyrolytic oil by catalytic pyrolysis of Niger seed // *Fuel*. 2014. V. 126. P. 109–115. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.02.035>
66. Wang J., Jiang J., Zhong Zh., Wang K., Wang X., Zhang B., Ruan R., Li M., Ragauskas A.J. Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste plastics for enhanced aromatic hydrocarbons production using synthesized $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and HZSM-5 // *Energy Convers. Manag.* 2019. V. 196. P. 759–767. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2019.06.009>
67. Li X., Li J., Zhou G., Feng Y., Wang Y., Yu G., Deng Sh., Huang J., Wang B. Enhancing the production of renewable petrochemicals by co-feeding of biomass with plastics in catalytic fast pyrolysis with ZSM-5 zeolites // *Appl. Catal. A Gen.* 2014. V. 481. P. 173–182. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2014.05.015>
68. Zhao Y., Wang Y., Duan D., Ruan R., Fan L., Zhou Y., Dai L., Lv J., Liu Y. Fast microwave-assisted ex-catalytic co-pyrolysis of bamboo and polypropylene for bio-oil production // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 249. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.09.184>
69. Chen X., Li Sh., Liu Z., Chen Y., Yang H., Wang X., Che Q., Chen W., Chen H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 287. ID 121493. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121493>
70. Yang H., Wang D., Li B., Zeng Zh., Qu L., Zhang W., Chen H. Effects of potassium salts loading on calcium oxide on the hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 249. P. 744–750. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.10.083>
71. Xu A., Zhou W., Zhang X., Zhao B., Chen L., Sun L., Ding W., Yang Sh., Guan H., Bai B. Gas production by catalytic pyrolysis of herb residues using Ni/CaO catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2018. V. 130. P. 216–223. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.01.006>
72. Zhang X., Sun L., Chen L., Xie X., Zhao B., Si H., Meng G. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. V. 108. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2014.05.020>

73. Gupta J., Papadikis K., Konyshova E.Y., Lin Y., Kozhevnikov I.V., Li J. CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis // *Appl. Catal. B*. 2021. V. 285. ID 119858.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119858>
74. Chen X., Li Sh., Liu Z., Cai N., Xia S., Chen W., Yang H., Chen Y., Wang X., Liu W., Chen H. Negative-carbon pyrolysis of biomass (NCPB) over CaO originated from carbide slag for on-line upgrading of pyrolysis gas and bio-oil // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2021. V. 156. ID 105063.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105063>
75. Zheng Y., Tao L., Huang Y., Liu C., Wang Z., Zheng Z. Improving aromatic hydrocarbon content from catalytic pyrolysis upgrading of biomass on a CaO/HZSM-5 dual-catalyst // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. V. 140. P. 355–366.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2019.04.014>
76. Yang H., Coolman R., Karanjkar P., Wang H., Dornath P., Chen H., Fan W., Conner W.C., Mountziazis T.J., Huber G. The effects of contact time and coking on the catalytic fast pyrolysis of cellulose // *Green Chemistry*. 2017. V. 19. № 1. P. 286–297.
<https://doi.org/10.1039/C6GC02239A>
77. Chen Y., Zhang X., Chen W., Yang H., Chen H. The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 246. P. 101–109.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.08.138>
78. Hu J., Si Y., Yang H., Shao J., Wang X., Lei T., Agblevor F.A., Chen H. Influence of volatiles-char interactions between coal and biomass on the volatiles released, resulting char structure and reactivity during co-pyrolysis // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 152. P. 229–238.
<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2017.09.051>
79. Norouzi O., Jafarian S., Safari F., Tavasoli A., Nejati B. Promotion of hydrogen-rich gas and phenolic-rich bio-oil production from green macroalgae *Cladophora glomerata* via pyrolysis over its bio-char // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 219. P. 643–651.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.08.017>
80. Yang H., Chen Z., Chen W., Chen Y., Wang X., Chen H. Role of porous structure and active O-containing groups of activated biochar catalyst during biomass catalytic pyrolysis // *Energy*. 2020. V. 210. ID 118646.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.118646>
81. Sun K., Huang Q., Ali M., Chi Y., Yan J. Producing aromatic-enriched oil from mixed plastics using activated biochar as catalyst // *Energy and Fuels*. 2018. V. 32. № 4. P. 5471–5479.
<https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B03710>
82. Zhang Y., Lei H., Yang Z., Qian K., Villota E. Renewable high-purity mono-phenol production from catalytic microwave-induced pyrolysis of cellulose over biomass-derived activated carbon catalyst // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 4. P. 5349–5357.
<https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B00129>
83. Fan M., Li Ch., Shao Y., Sun K., Zhang L., Zhang Sh., Ding K., Gholizadeh M., Hu X. Impact of biochar catalyst on pyrolysis of biomass of the same origin // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 5. ID108546.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108546>
84. Zhang L., Yao Z., Zhao L., Li Zh., Yi W., Kang K., Jia J. Synthesis and characterization of different activated biochar catalysts for removal of biomass pyrolysis tar // *Energy*. 2021. V. 232. P. 120927.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.120927>
85. Liu Sh., Wu G., Gao Y., Li B., Feng Y., Zhou J., Hu X., Huang Y., Zhang Sh., Zhang H. Understanding the catalytic upgrading of bio-oil from pine pyrolysis over CO₂-activated biochar // *Renew Energy*. 2021. V. 174. P. 538–546.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.04.085>
86. Wang Y., Huang L., Zhang T., Wang Q. Hydrogen-rich syngas production from biomass pyrolysis and catalytic reforming using biochar-based catalysts // *Fuel*. 2022. V. 313. ID 123006.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.123006>
87. Tian B., Du Sh., Guo F., Dong Y., Mao S., Qian L., Liu Q. Synthesis of biomimetic monolithic biochar-based catalysts for catalytic decomposition of biomass pyrolysis tar // *Energy*. 2021. V. 222. P. 120002.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.120002>
88. Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y., Guo Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process – a review // *Adv. Colloid. Interface. Sci.* 2011. V. 163. № 1. P. 39–52.
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2011.01.006>
89. Duan D., Lei H., Wang Y., Ruan R., Liu Y., Ding L., Zhang Y., Liu L. Renewable phenol production from lignin with acid pretreatment and *ex situ* catalytic pyrolysis // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 231. P. 331–340.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.05.206>
90. Bu Q., Lei H., Wang L., Wei Y., Zhu L., Zhang X., Liu Y., Yadavalli G., Tang J. Bio-based phenols and fuel production from catalytic microwave pyrolysis of lignin by activated carbons // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 162. P. 142–147.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.03.103>
91. Kumar R., Strezov V., Lovell E., Kan Y., Weldekidan H., He J., Dastjerdi B., Scott J. Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using copper/zeolite-nickel/zeolite and copper-nickel/zeolite catalysts // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 279. P. 404–409.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.01.067>
92. Sebestyén Z., Barta-Rajnai E., Bozi J., Blazsó M., Jakab E., Miskolczi N., Sója J., Czégény Zs. Thermo-

- catalytic pyrolysis of biomass and plastic mixtures using HZSM-5 // *Appl. Energy*. 2017. V. 207. P. 114–122. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2017.06.032>
93. *Ansari K. B., Gaikar V.G.* Investigating production of hydrocarbon rich bio-oil from grassy biomass using vacuum pyrolysis coupled with online deoxygenation of volatile products over metallic iron // *Renew. Energy*. 2019. V. 130. P. 305–318. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.06.052>
94. *Yang M., Shao J., Yang Z., Yang H., Wang X., Wu Zh., Chen H.* Conversion of lignin into light olefins and aromatics over Fe/ZSM-5 catalytic fast pyrolysis: significance of Fe contents and temperature // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. V. 137. P. 259–265. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.12.003>
95. *Che Q., Yang M., Wang X., Yang Q., Williams L.R., Yang H., Zou J., Zeng K., Zhu Y., Chen Y., Chen H.* Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis // *Biore-sour. Technol.* 2019. V. 278. P. 248–254. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.01.081>
96. *Venkatesan K., He S., Seshan K., Selvam P., Vinu R.* Selective production of aromatic hydrocarbons from ligno-cellulosic biomass via catalytic fast-hydropyrolysis using $W_2C/\gamma-Al_2O_3$ // *Catal. Commun.* 2018. V. 110. P. 68–73. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2018.03.011>
97. *Lu Q., Guo H.-q., Zhou M.-x., Cui M.-sh., Dong C.-q., Yang Y.-p.* Selective preparation of monocyclic aromatic hydrocarbons from catalytic cracking of biomass fast pyrolysis vapors over $Mo_2N/HZSM-5$ catalyst // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 173. P. 134–142. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.01.017>
98. *Maisano S., Urbani F., Mondello N., Chiodo V.* Catalytic pyrolysis of Mediterranean sea plant for bio-oil production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 46. P. 28082–28092. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.07.124>
99. *Wang Y.M., Wang J.* Catalytic performances of HZSM-5, NaY and MCM-41 in two-stage catalytic pyrolysis of pinewood // *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2016. V. 40. № 1. ID 012015. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/40/1/012015>
100. *Stephanidis S., Nitsos C., Kalogiannis K., Iliopoulou E.F., Lappas A.A., Triantafyllidis K.S.* Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: effect of hydrothermal pre-treatment of biomass // *Catal. Today*. 2011. V. 167. № 1. P. 37–45. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2010.12.049>
101. *Kelkar Sh., Saffron Ch.M., Andreassi K., Li Zh., Murkute A., Miller D.J., Pinnavaia Th.J., Krieger R.M.* A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 174–175. P. 85–95. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.02.020>
102. *Veses A., Puértolas B., Callén M.S., García T.* Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: effect of different metal cations on the bio-oil final properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. V. 209. P. 189–196. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.01.012>
103. *Zheng Y., Wang F., Yang X., Huang Y., Liu C., Zheng Zh., Gu J.* Study on aromatics production via the catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5 // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 126. P. 169–179. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.06.011>
104. *Ghorbannezhad P., Firouzabadi M.D., Ghasemi-an A.* Catalytic fast pyrolysis of sugarcane bagasse pith with HZSM-5 catalyst using tandem micro-reactor-GC-MS // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2018. V. 40. № 1. P. 15–21. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1381785>
105. *Ding K., Zhong Z., Wang J., Zhang B., Addy M., Ruan R.* Effects of alkali-treated hierarchical HZSM-5 zeolites on the production of aromatic hydrocarbons from catalytic fast pyrolysis of waste cardboard // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 125. P. 153–161. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.04.006>
106. *Duan D., Wang Y., Dai L., Ruan R., Zhao Y., Fan L., Tayier M., Liu Y.* Ex-situ catalytic co-pyrolysis of lignin and polypropylene to upgrade bio-oil quality by microwave heating // *Biore-sour. Technol.* 2017. V. 241. P. 207–213. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.04.104>
107. *Dorado C., Mullen C.A., Boateng A.A.* Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics via isotopic labeling // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 162. P. 338–345. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.07.006>
108. *Mullen C.A., Dorado C., Boateng A.A.* Catalytic co-pyrolysis of switchgrass and polyethylene over HZSM-5: catalyst deactivation and coke formation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2018. V. 129. P. 195–203. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.11.012>
109. *Xue Y., Kelkar A., Bai X.* Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 227–236. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.10.125>
110. *Yu D., Hui H., Li S.* Two-step catalytic co-pyrolysis of walnut shell and LDPE for aromatic-rich oil // *Energy Convers. Manag.* 2019. V. 198. ID 111816. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2019.111816>
111. *Park Y.K., Siddiqui M.Z., Kang Y., Watanabe A., Lee H.W., Jeong S.J., Kim S., Kim Y.M.* Increased aromatics formation by the use of high-density polyethylene on the catalytic pyrolysis of mandarin peel over HY and HZSM-5 // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. P. 656. <https://doi.org/10.3390/CATAL8120656>

112. Zhang H., Likun P.K.W., Xiao R. Improving the hydrocarbon production via co-pyrolysis of bagasse with bio-plastic and dual-catalysts layout // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 618. P. 151–156.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.11.045>
113. Morais E.K.L., Jiménez-Sánchez S., Hernando H., Ochoa-Hernández C., Pizarro P., Araujo A.S., Serrano D.P. Catalytic copyrolysis of lignocellulose and polyethylene blends over HBeta zeolite // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 16. P. 6243–6254.
<https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.8B06158>
114. Chi Y., Xue J., Zhuo J., Zhang D., Liu M., Yao Q. Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41 // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 633. P. 1105–1113.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.03.239>
115. Dickerson T., Soria J. Catalytic fast pyrolysis: a review // *Energies*. 2013. V. 6. № 1. P. 514–538.
<https://doi.org/10.3390/EN6010514>
116. Ma Zh., Wei L., Zhou W., Jia L., Hou B., Li D., Zhao Y. Upgrading of fast pyrolysis bio-oil to drop-in fuel over Ru catalysts // *J. Energy Institute*. 2019. V. 92. № 4. P. 855–860.
<https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2018.06.013>
117. Zhang W., Chen J., Liu R., Wang S., Chen L., Li K. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 4. P. 683–691.
<https://doi.org/10.1021/SC400401N>
118. Hellinger M., Baier S., Mortensen P.M., Kleist W., Jensen A.D., Grunwaldt J.D. Continuous Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Pt/SiO₂ and Pt/H-MFI-90 // *Catalysts*. 2015. V. 5. № 3. P. 1152–1166.
<https://doi.org/10.3390/CATAL5031152>
119. Ohta H., Yamamoto K., Hayashi M., Hamasaka G., Uozumi Y., Watanabe Y. Low temperature hydrodeoxygenation of phenols under ambient hydrogen pressure to form cyclohexanes catalysed by Pt nanoparticles supported on H-ZSM-5 // *Chem. Communications*. 2015. V. 51. № 95. P. 17000–17003.
<https://doi.org/10.1039/C5CC05607A>
120. Eschenbacher A., Saraeian A., Shanks B.H., Mentzel U.V., Jensen P.A., Henriksen U.B., Ahrenfeldt J., Jensen A.D. Performance-screening of metal-impregnated industrial HZSM-5/ γ -Al₂O₃ extrudates for deoxygenation and hydrodeoxygenation of fast pyrolysis vapors // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2020. V. 150. ID 104892.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104892>
121. Salakhum S., Saenluang K., Wattanakit C. Stability of monometallic Pt and Ru supported on hierarchical HZSM-5 nanosheets for hydrodeoxygenation of lignin-derived compounds in the aqueous phase // *Sustain. Energy Fuels*. 2020. V. 4. № 3. P. 1126–1134.
<https://doi.org/10.1039/C9SE00773C>
122. Salakhum S., Yutthalekha T., Shetsiri S., Witoon T., Wattanakit C. Bifunctional and bimetallic Pt-Ru/HZSM-5 nanoparticles for the mild hydrodeoxygenation of lignin-derived 4-propylphenol // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. № 2. P. 1053–1062.
<https://doi.org/10.1021/ACSANM.8B02324>
123. Pawelec B., Loricera C.V., Geantet C., Mota N., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Factors influencing selectivity in the liquid-phase phenol hydrodeoxygenation over ZSM-5 supported Pt/Ir and Pt+Ir catalysts // *Molecular Catalysis*. 2020. V. 482. ID 110669.
<https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2019.110669>
124. Liu S., Tamura M., Nakagawa Y., Tomishige K. One-pot conversion of cellulose into *n*-hexane over the Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst combined with HZSM-5 // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 7. P. 1819–1827.
<https://doi.org/10.1021/SC5001463>
125. Wang P., Zheng Y., Liang X., Jia Zh., Wang X., Guo Y., Ren L. Pyrolysis of sugarcane bagasse for bio-chemicals production catalyzed by micro-mesoporous composite molecular sieves // *Chemical Papers*. 2021. V. 75. № 7. P. 3283–3293.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01425-6>
126. Vichaphund S., Aht-Ong D., Srirachoenchaikul V., Atong D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods // *Renew. Energy*. 2015. V. 79. № 1. P. 28–37.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2014.10.013>
127. Jan O., Marchand R., Anjos L.C.A., Seufitelli G.V.S., Nikolla E., Resende F.L.P. Hydropyrolysis of lignin using Pd/HZSM-5 // *Energy and Fuels*. 2015. V. 29. № 3. P. 1793–1800.
<https://doi.org/10.1021/EF502779S>
128. Zeng Z., Xie J., Guo Y., Rao R., Chen B., Cheng L., Xie Y., Ouyang X. Hydrogenolysis of lignin to produce aromatic monomers over Fe–Pd bimetallic catalyst supported on HZSM-5 // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 213. ID 106713.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106713>
129. Zong R., Li H., Ding W.T., Huang H. Highly dispersed Pd on zeolite/carbon nanocomposites for selective hydrodeoxygenation of biomass-derived molecules under mild conditions // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 29. P. 9891–9902.
<https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C02876>
130. Zhang C., Qi J., Xing J., Tang S.F., Song L., Sun Y., Zhang Ch., Xin H., Li X. An investigation on the aqueous-phase hydrodeoxygenation of various methoxy-substituted lignin monomers on Pd/C and

- HZSM-5 catalysts // RSC Adv. 2016. V. 6. № 106. P. 104398–104406.
<https://doi.org/10.1039/C6RA22492J>
131. *Jiang J., Ding W., Li H.* Promotional effect of F for Pd/HZSM-5 catalyst on selective HDO of biobased ketones // Renew. Energy. 2021. V. 179. P. 1262–1270.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.07.065>
132. *Tang X., Ding W., Li H.* Improved hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds with polymethylhydrosiloxane by Brønsted acidic zeolites // Fuel. 2021. V. 290. ID 119883.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119883>
133. *Paone E., Espro C., Pietropaolo R., Mauriello F.* Selective arene production from transfer hydrogenolysis of benzyl phenyl ether promoted by a co-precipitated Pd/Fe₃O₄ catalyst // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 22. P. 7937–7941.
<https://doi.org/10.1039/C6CY01626J>

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 CromaTOF (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. %
<i>T</i> , °С	<i>τ</i> , 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°С (при повышении мощности излучения от 0.2 до 1.9 мВт) наблюдалось линейное возрастание глубины разложения ТФФ. При 300°С 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°С 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 γ -Fe₂O₃ (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°С, 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, °С 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

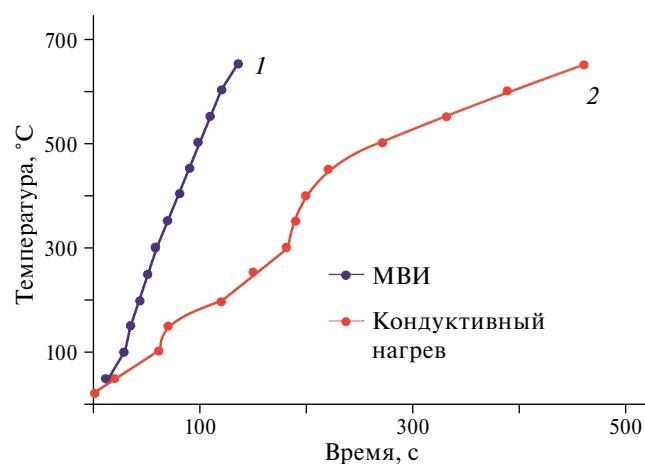
Таблица 9. Результаты деструкции гудрона, адсорбированного в порах УА

№ 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 CO, 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 C–H-связь, что приводит к преимущественному образованию водорода. При кондуктивном нагреве, как известно, термолизу подвергается главным образом C–C-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 CO в газе разложения гудрона при обработке УА с адсорбированным гудроном МВИ-энергией в среде CO₂ 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” ИНХС 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>

ИОННОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АДАМАНТАНА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИБЛИЖЕНИЯХ V3LYP/6-31G* И V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**: ВЛИЯНИЕ РАСШИРЕНИЯ БАЗИСА И ДИСПЕРСИОННЫХ ПОПРАВOK

© 2024 г. Н. И. Баранов^{1,*}, Е. И. Багрий^{2,**}, Р. Е. Сафир¹,
А. Г. Чередниченко¹, К. В. Боженко¹

¹Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Россия

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

*E-mail: 1042182094@rudn.ru,

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

Поступила в редакцию 11 декабря 2023 г.

После доработки 13 июня 2024 г.

Принята к публикации 29 июля 2024 г.

Алкениладамантаны и полимеры на их основе относятся к широко применяемым соединениям ввиду своих уникальных свойств. В случае ионного алкилирования адамантана низкомолекулярными олефинами при использовании кислотных катализаторов в качестве продуктов реакции образуются, помимо насыщенных, также и ненасыщенные углеводороды. На примере взаимодействия адамантана с пропиленом проведено сравнение результатов квантово-химических расчетов, выполненных в приближениях V3LYP/6-31G* и V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Изучено влияние дисперсионных поправок Гримме и расширения базиса на термодинамику и кинетику реакций. Хлорид алюминия применяли в качестве модели кислотного катализатора. Термодинамические характеристики изучены на примере полной энергии при 0 К (ΔE_0) и свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}) при 298 К. Длины связей и валентные углы одинаково воспроизводятся обоими методами. Частоты гармонических колебаний без учета масштабирующих множителей завышаются в случае обоих приближений. При этом данные V3LYP-D3(BJ)/6-311++G** оказываются ближе к экспериментальным данным. Разница значений ΔE_0 и ΔG_{298} составляет максимум 4 ккал/моль в случае углеводородов и доходит до 7 ккал/моль при наличии анионов из элементов третьего периода (AlCl_4^-). Переходные состояния и энергии активации обоих приближений не совпадают, поэтому для изучения механизмов реакций с участием адамантана необходим переход от V3LYP/6-31G* к расширенным базисам и учет дисперсионных эффектов.

Ключевые слова: ионное алкилирование адамантанов, алкениладамантаны, пропениладамантан, кислотный катализ

DOI: 10.31857/S0028242124020037, **EDN:** NDCIYG

Непредельные соединения адамантана (алкениладамантаны) представляют большой интерес для ученых и исследователей ввиду своих уникальных свойств, к которым относятся высокая реакционная способность, повышенная термостойкость, устойчивость к окислению, гидролизу, воздействию света. Говоря о применении алкениладамантанов, стоит отметить использование данных веществ в медицине [1–3], оптике [4], в качестве люминофоров [5–8] и мономеров для синтеза объемных полимеров алмазоподобного строения — диамондоидов [9, 10].

Возможность образования ненасыщенных производных — одна из особенностей реакции ионного алкилирования адамантана низкомолекулярными олефинами в присутствии кислотных катализаторов (ЦЕОКАР, алюмосиликаты, галогениды алюминия). Количество олефинов в смеси продуктов реакции достигает 29% [11].

К настоящему времени разработаны различные способы получения непредельных адамантанов с замещением по третичному атому углерода, в частности пропениладамантанов и их производных. Отметим некоторые способы,

опубликованные в последнее время в научной литературе:

— взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с хлористым/бромистым аллилом [12];

— реакция Виттига — взаимодействие бензальдегида с [2-(адамантан-1-ил)-этилиден]трифенил- λ^5 -фосфаном, получаемым из 1-адамантанэтанола. Альтернативой может выступать реакция между (2-бромэтил)бензолом и адамантан-1-карбальдегидом [13];

— катализируемое хлоридом меди(I) кросс-сочетание адамантанов с аллилсульфонами [14];

— фотокаталитическое алкилирование амидов аллилсульфонами при облучении светодиодом (LED) с длиной волны 530 нм [15];

— щелочной гидролиз *транс*-бромметилсультона гомоадамантана при нагревании в течение 12 ч [16].

Для изучения термодинамики и кинетики реакций с участием непредельных адамантанов были также использованы квантово-химические расчеты [17–21]. Стоит, однако отметить, что механизм образования ненасыщенных адамантанов в результате реакции ионного алкилирования в научной литературе еще детально не рассматривался.

Метод функционала электронной плотности (DFT — density functional theory) — наиболее часто применяемый способ вычисления свойств молекул, содержащих несколько десятков атомов. Приближение B3LYP/6-31G* в течение долгого времени использовали как приближение, не очень требовательное к вычислительным ресурсам и дающее удовлетворительные результаты; однако за последние два десятилетия были выявлены такие недостатки метода, как большая величина ошибки суперпозиции базиса (basis set superposition error — BSSE) и отсутствие учета дисперсионных эффектов [22]. Неудовлетворительное описание внутримолекулярных взаимодействий вносит существенную ошибку в описание свойств многоатомных систем. Сложности возникают при энергетической оценке внутримолекулярных взаимодействий в разветвленных углеводородах и выборе наиболее стабильной формы углеводорода между нормальным и разветвленным строением [23]. По этой причине в настоящее время приближение B3LYP/6-31G* не рекомендуют использовать

для количественного определения термодинамических характеристик [22].

Один из наиболее популярных и наименее требовательных к затратам машинного времени методов исправления данных недостатков — использование дисперсионных поправок Гримме под общим обозначением DFT-D. Смысл поправок сводится к добавлению слагаемых для энергии в виде $C_6^{AB} \cdot R_{AB}^{-6} \cdot f_{AB}$, $C_8^{AB} \cdot R_{AB}^{-8} \cdot f_{AB}$ и т.д., где C_n — дисперсионные коэффициенты порядка n , R_{AB} — расстояние между атомами A и B, f_{AB} — затухающая функция [24, 25].

Цель работы — сравнение ранее полученных результатов [26, 27] в приближении B3LYP/6-31G* с более точным B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** на примере ионного алкилирования адамантана пропиленом с образованием 1-*н-транс*-пропениладамантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты с оптимизацией геометрии и анализом колебаний выполнены в программе Gamess US [28] в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Отсутствие мнимых частот служило доказательством энергетического минимума, одна мнимая частота являлась свидетельством обнаружения переходного состояния (transition state). Расчет гесс-сиана выполнен в приближении гармонического осциллятора. Метод внутренней координаты реакции (intrinsic reaction coordinate — IRC) использовали для подтверждения соответствия переходного состояния определенной реакции. Визуализацию результатов квантово-химических расчетов для молекул в газовой фазе производили с применением программы ChemCraft [29]. В качестве модели катализатора использовали хлорид алюминия: анион $AlCl_4^-$ — акцептор протона и комплекс $AlCl_3 \cdot HCl$ — донор протона. Для оценки термодинамики реакций были использованы значения полной энергии при 0 К (ΔE_0) и свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические параметры (длины связей, валентные углы) с сопоставимой точностью описываются как при использовании приближения B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**, так и B3LYP/6-31G*. На примере хорошо изученной экспериментальными методами молекулы адамантана обнару-

жено, что разница в значениях длин связей при вычислении различными методами составляет тысячные доли Å, валентных углов — доли градуса. Длины связей C—C и C—H составляют соответственно 1.544 и 1.099 Å (B3LYP/6-31G*); 1.540 и 1.096 Å (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**). Экспериментально определенные значения составляют 1.540 и 1.112 Å соответственно [11].

Для того чтобы получаемые при расчете гессиана частоты колебаний были близки к экспериментальному спектру, необходимо или учитывать ангармоничность (что связано с большими затратами машинного времени), или умножать значения на масштабирующий множитель, подбираемый на основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных частот. В силу отсутствия в научной литературе данных о значении масштабирующего множителя для приближения B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**, в табл. 1 представлены только немасштабированные частоты колебаний, активные в ИК-спектре и обладающие симметрией T_2 . Экспериментальные значения взяты из [30, 31], исследовался адамантан в твердом агрегатном состоянии. Отметим, что при сравнении немасштабированных гармонических частот данные B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** оказываются ближе к экспериментальным.

В случае других молекул — 1-*n*-пропиладамантана и 1-*n*-пропиленадмантана — наблюдается аналогичная ситуация: оба приближения дают схожие геометрии структур, длин связей и углов.

Термодинамически наиболее выгодно образование в ходе ионного алкилирования адамантанов углеводородов нормального, а не разветвленного строения. Изменения ΔE_0 и ΔG_{298} химических реакций при 0 и 298 К соответственно показывают, что образование предельного продукта алкилирования — 1-*n*-пропиладамантана — происходит без участия катализатора, в отличие от образования пропениладамантана (табл. 2, реакции 1–3; здесь и далее номера реакций в тексте соответствуют нумерации реакций в табл. 2). Квантово-химические расчеты, выполненные в двух приближениях, демонстрируют, что при алкилировании адамантана пропиленом из алкениладамантанов легче всего образуется 1-*n*-*транс*-пропениладамантан (реакция 2). При этом, если разница энергий двух приближений в случае многостадийной реакции образования алкана отличается на 2.4 кал/моль, то для реакций образования алкенов различие доходит до 7.1 ккал/моль. Если в реакции, помимо углеводородов, участвует и катализатор — хлорид алюминия, то разница ΔE_0 и ΔG_{298} реакций в двух приближениях достигает наибольших значений.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот колебаний адамантана, активных в ИК-спектре

Эксперимент [30, 31]	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP-D3(BJ)/ 6-311++G**	Тип колебания [30, 31]
444	472	475	Веерное C—C—C
638	671	671	Ножничное C—C—C, валентное C—C
800	824	824	Валентное C—C
970	996	992	Маятниковое, валентное C—C
1101	1140	1133	Маятниковое, валентное C—C
1310	1375	1361	Ножничное C—H, веерное, валентное C—C
1359	1435	1416	Веерное H—C—H
1455	1534	1507	Ножничное H—C—H
2850	3024	3006	Валентное C—H
2910	3045	3029	Валентное C—H
2940	3069	3050	Валентное C—H

Тепловые эффекты рассмотренных элементарных и многостадийных реакций при 0 и 298 К показаны в табл. 2.

Продукты алкилирования адамантана образуются в результате взаимодействия олефинов

с устойчивым третичным адамантилкатионом. Данная частица может образовываться в реакционной системе различными путями, среди которых обработка адамантана суперкислотами с использованием в качестве растворителей веществ с низкой нуклеофильностью [32], пе-

Таблица 2. Изменения полной энергии при 0 К (*a*) и энергии Гиббса при 298.15 К (*б*) химических реакций в ккал/моль, вычисленные в приближениях B3LYP/6-31G* и B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**

(*a*)

№	Реакция	ΔE_0 , ккал/моль	
		B3LYP/ 6-31G*	B3LYP-D3(BJ)/ 6-311++G**
1	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-19.3	-21.7
2	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-70.8	-77.4
3	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(цис)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-65.8	-72.9
4	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$	-8.2	-11.8
5	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AdH} \rightarrow \text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 + \text{Ad}^+$	-11.1	-9.9
6	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$	-88.2	-94.9
7	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	14.9	—
8	$\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	10.6	—
9	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	—	12.8
10	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	—	16.5

(*б*)

№	Реакция	ΔG_{298} , ккал/моль	
		B3LYP/ 6-31G*	B3LYP-D3(BJ)/ 6-311++G**
1	$\text{AdH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-6.3	-8.7
2	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-58.0	-64.2
3	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(цис)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-53.6	-60.5
4	$\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$	5.8	2.6
5	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AdH} \rightarrow \text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 + \text{Ad}^+$	-12.1	-11.3
6	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$	-70.8	-77.7
7	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	10.1	—
8	$\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-3.1	—
9	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	—	8.7
10	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3_{\text{(транс)}} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	—	2.3

редача по цепи $X^+ + \text{AdH} \rightarrow \text{XH} + \text{Ad}^+$ и распад пентакоординированного иона карбония с выделением молекулярного водорода [33]. При присоединении алкена образуется основная реакционная частица ионного алкилирования $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ (реакция 4). По данным B3LYP/6-31G*, катион образуется непосредственно из пропилена и третичного адамантилкатиона безбарьерно. При использовании более точного приближения обнаруживается, что энергия активации данного процесса при 298 К составляет $\Delta G_{298}^\ddagger = 2.8$ ккал/моль относительно изолированных реагентов.

Для образования насыщенного продукта реакции — 1-*n*-пропиладамантана — необходимо, чтобы катион $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ присоединил гидрид-анион H^- , чего можно добиться взаимодействием с другой молекулой углеводорода, в том числе и адамантаном (реакция 5).

Перейдем к рассмотрению многостадийной реакции получения ионным алкилированием 1-*n*-*транс*-пропениладамантана. В результате взаимодействия катиона $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ с катализатором (реакция 6) образуется интермедиат $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$ (рис. 1) с выделением энергии. Изменение нулевой энергии в ходе реакции $\Delta E_0 = -88.2$ ккал/моль (B3LYP/6-31G*); -94.9 ккал/моль (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**). Изменение энергии Гиббса в ходе реакции $\Delta G_{298} = -70.8$ ккал/моль (B3LYP/6-31G*), -77.7 (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

Согласно приближению B3LYP/6-31G*, на следующей стадии происходит перенос водорода, описываемый реакцией $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ (реакция 7). При 0 К ΔE_0 реакции составляет 14.9 ккал/моль, энергия активации данной элементарной стадии $\Delta E_0^\ddagger = 15.4$ ккал/моль. При 298 К ΔG_{298} реакции составляет 10.1 ккал/моль, энергия активации составляет $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.6$ ккал/моль. Согласно приближению B3LYP/6-31G*, данная перегруппировка представляется возможной ввиду того, что структура, описываемая формулой $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$, облегчает координацию атомов водорода углеводорода и хлора катализатора. Необходимо также учитывать возможное увеличение стабильности вторичного карбокатиона, имеющего локализацию положительного заряда на атоме углерода в α -положении к каркасу адамантана, за счет дополнительного взаимодействия с электронной плотностью в центре ядра, возникающей вследствие так называемого эффекта клетки [11]. Переходное состояние данной элементарной химической реакции изображено на рис. 2. Геометрическая структура продукта реакции представлена на рис. 3. Следующая стадия (реакция 8) представляет собой реакцию распада $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$. При 0 К $\Delta E_0 = 10.6$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 1.3$ ккал/моль. При 298 К $\Delta G_{298} = -3.1$ ккал/моль. Переходное состояние данной элементарной реакции представлено на рис. 4. С учетом поправок на температуру энергия Гиббса переходного состояния оказывается ниже соответствующего значения реагента,

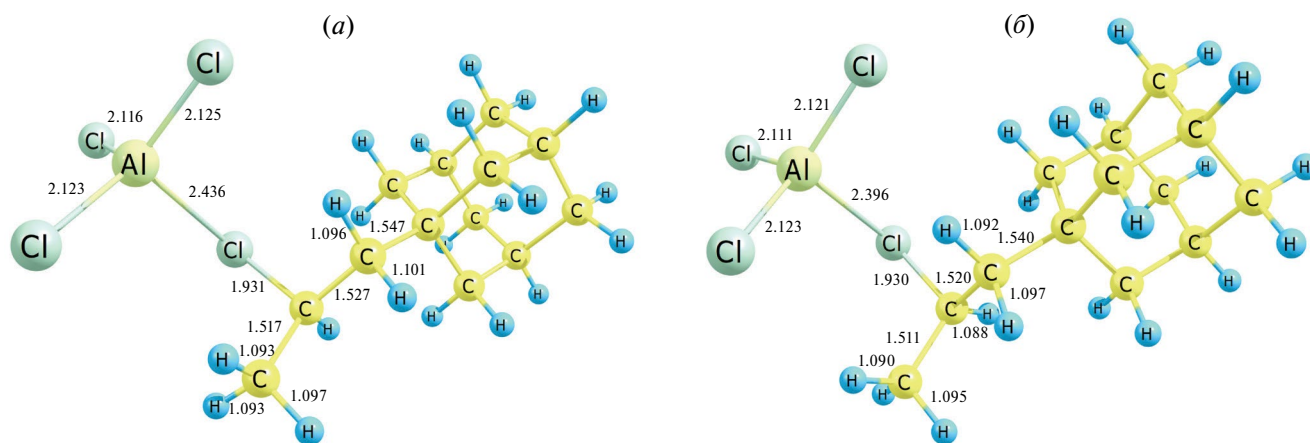


Рис. 1. Геометрическая структура $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}^+(\text{AlCl}_4^-)-\text{CH}_3$ в приближениях: (а) — B3LYP/6-31G*; (б) — B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**.

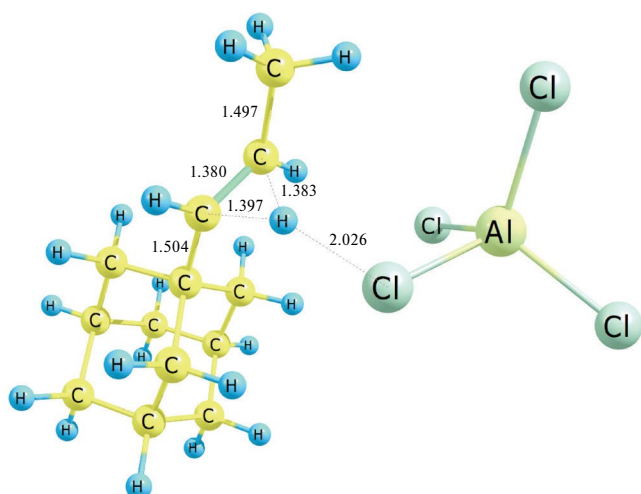


Рис. 2. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3 \rightarrow \text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (B3LYP/6-31G*).

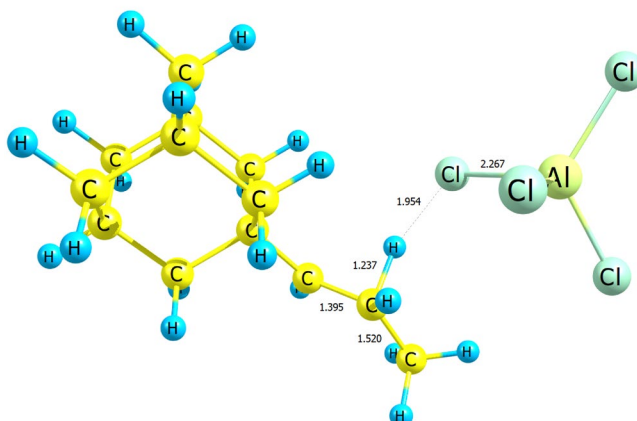


Рис. 3. Геометрическая структура $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (B3LYP/6-31G*).

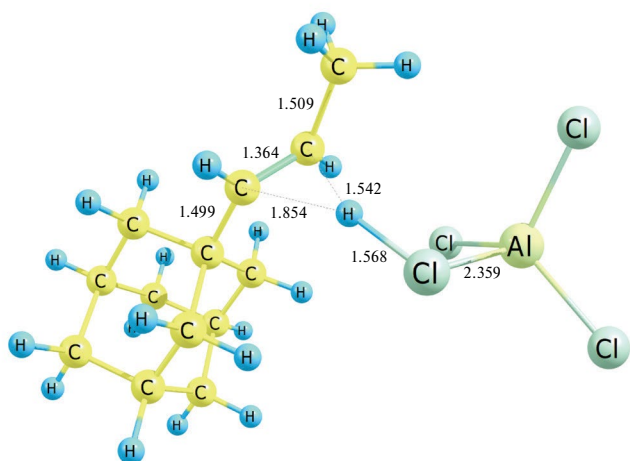


Рис. 4. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH-CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ (B3LYP/6-31G*).

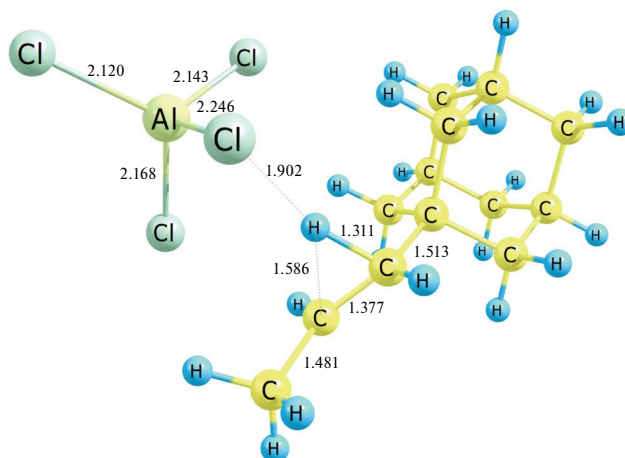


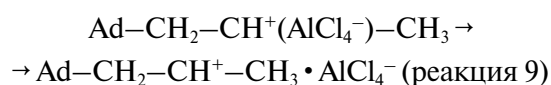
Рис. 5. Геометрическая структура $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3 \rightarrow \text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

на основании чего можно сделать вывод, что образование 1-*n-транс*-пропиладамантана протекает безбарьерно.

В случае использования более точного приближения B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** не удается воспроизвести результаты B3LYP/6-31G*. Попытки получить переходные состояния и структуру $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ скатываются к продуктам — пропиладамантану и молекуле катализатора.

В случае B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** молекула интермедиата $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3$ пре-

терпевает разрыв связи углерод–хлор: расстояние C–Cl увеличивается от 1.930 до 3.342 Å. Водород не отрывается от атома углерода, но значительно увеличивается расстояние $R(\text{C-H}) = 1.311$ Å (рис. 5). Переходное состояние реакции изображено на рис. 6.



$\Delta E_0 = 12.8$ ккал/моль. $\Delta E_0^\ddagger = 13.4$ ккал/моль.
 $\Delta G_{298} = 8.7$ ккал/моль. $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.5$ ккал/моль.

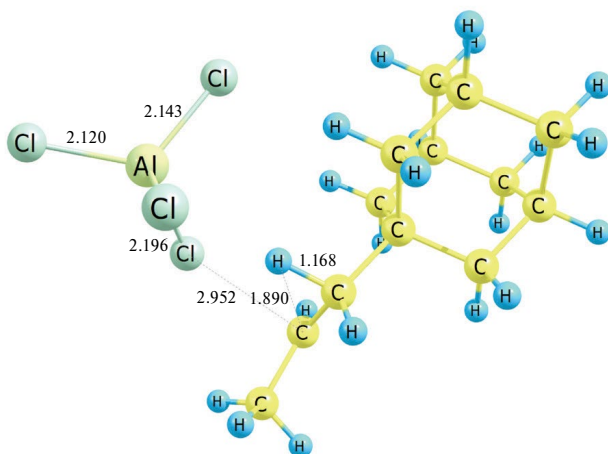


Рис. 6. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+(\text{AlCl}_4^-)\text{-CH}_3 \rightarrow \text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

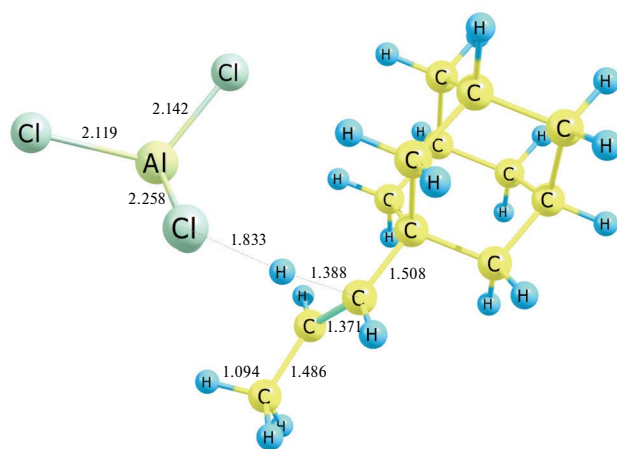
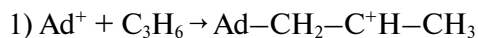


Рис. 7. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH-CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**).

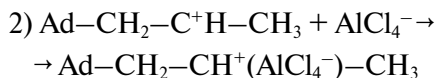
Энергия Гиббса распада $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$ на пропениладамантан и катализатор (реакция 10): $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH-CH}_3(\text{транс}) + \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ составляет при 0 К $\Delta E_0 = 16.5$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 0.04$ ккал/моль, при 298 К $\Delta G_{298} = 2.3$ ккал/моль. Переходное состояние данной реакции представлено на рис. 7. Учет термических поправок приводит к ситуации, когда энергия Гиббса переходного состояния ниже соответствующего значения реагента, что позволяет считать, что процесс проходит практически без затрат энергии.

В заключение укажем еще раз пути образования 1-н-транс-пропениладамантана, полученные в двух приближениях.

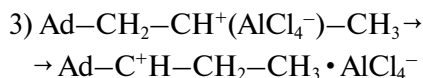
Приближение B3LYP/6-31G*



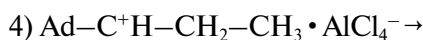
$\Delta E_0 = -8.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 5.8$ ккал/моль. Без энергии активации.



$\Delta E_0 = -88.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -70.8$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = 14.9$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 15.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 10.1$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.6$ ккал/моль.

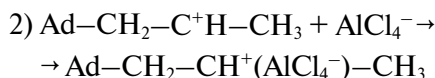


$\Delta E_0 = 10.6$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 1.3$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -3.1$ ккал/моль.

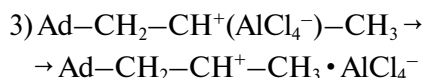
Приближение B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**



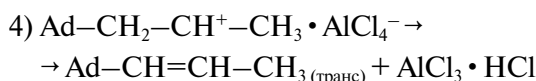
$\Delta E_0 = -11.8$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 2.6$ ккал/моль. $\Delta G_{298}^\ddagger = 2.8$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = -94.9$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -77.7$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = 12.8$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 13.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 8.7$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.5$ ккал/моль.



$\Delta E_0 = 16.5$ ккал/моль, $\Delta E_0^\ddagger = 0.04$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 2.3$ ккал/моль.

ВЫВОДЫ

Проведено сравнение результатов квантово-химических расчетов ионного алкилирова-

ния адамантана олефинами с образованием насыщенных и ненасыщенных продуктов, выполненные в приближениях V3LYP/6-31G* и V3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Результаты компьютерного моделирования показали, что использование невысокого теоретического уровня V3LYP/6-31G* в принципе позволяет достаточно верно оценить структурные параметры и частоты гармонических колебаний адамантана и его производных, получаемые значения термодинамических величин отличаются максимум на 4 ккал/моль, если в системе содержатся только атомы углерода и водорода. Появление сильно электроотрицательных атомов (в данном случае хлора) и анионов приводит к тому, что разница энергий в двух приближениях возрастает до 7 ккал/моль. В то же время стоит отметить, что для детального исследования механизма реакций необходим переход к большему базису, а также учет дисперсионных поправок в случае применения функционалов электронной плотности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Багрий Е.И. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баранов Николай Игоревич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8813-7786>.

Багрий Евгений Игнатьевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9652-9296>.

Сафир Романна Евгеньевна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1981-0594>.

Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4709-5313>.

Боженко Константин Викторович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5786-5297>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E., Katzenellenbogen B.S., and Katzenellenbogen J. A. Bridged bicyclic cores containing a 1,1-diarylethylene motif are high-affinity subtype-selective ligands for the estrogen receptor // *J. Med. Chem.* 2003. V. 46. № 9. P. 1589–1602. <https://doi.org/10.1021/jm0204800>
2. Min J., Guillen V. S., Sharma A., Zhao Y., Ziegler Y., Gong P., Mayne C.G., Srinivasan S., Kim S.H., Carlson K.E., Nettles K.W., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. Adamantyl antiestrogens with novel side chains reveal a spectrum of activities in suppressing estrogen receptor mediated activities in breast cancer cells // *J. Med. Chem.* 2017. V. 60. № 14. P. 6321–6336. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00585>
3. Shelef O., Gutkin S., Feder D., Ben-Bassat A., Mandelboim M., Haitin Y., Ben-Tal N., Bacharach E., Shabat D. Ultrasensitive chemiluminescent neuraminidase probe for rapid screening and identification of small-molecules with antiviral activity against influenza A virus in mammalian cells // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 42. P. 12348–12357. <https://doi.org/10.1039/D2SC03460C>
4. Robello D. R. Moderately high refractive index, low optical dispersion polymers with pendant diamondoids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. № 1. P. 96–103. <https://doi.org/10.1002/app.37802>
5. Yang M., Zeng Z., Lam J.W.Y., Fan J., Pu K., and Tang B.Z. State-of-the-art self-luminescence: a win-win situation // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. № 21. P. 8815–8831. <https://doi.org/10.1039/D2CS00228K>
6. Li X., Yin C., Liew S. S., Lee C.-S., Pu K. Organic semiconducting luminophores for near-infrared afterglow, chemiluminescence, and bioluminescence imaging // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 46. P. 2106154. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106154>
7. Zhang Y., Yan C., Wang C., Guo Z., Liu X., Zhu W.-H. A Sequential dual-lock strategy for photoactivatable chemiluminescent probes enabling bright duplex optical imaging // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 23. P. 9059–9066. <https://doi.org/10.1002/anie.202000165>
8. Li J., Hu Y., Li Z., Liu W., Deng T., and Li J. Photoactivatable red chemiluminescent AIEgen probe for in vitro/vivo imaging assay of hydrazine // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. № 30. P. 10601–10610. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01804>
9. Ishizone T., Goseki R. Synthesis of polymers carrying adamantyl substituents in side chain // *Polym. J.* 2018. V. 50. № 9. P. 805–819. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3>
10. van Reenen A.J., Mathias L.J., Coetzee L. Polymerization of olefins with bulky substituents. 1. Homo- and copolymerization of 3-(1-adamantyl)propene // *Polymer.* 2004. V. 45. № 3. P. 799–804. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.005>
11. Багрий Е.И. Адамantanы: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.

12. Дьяконов С.В. Исследование реакций 1,3-дегидроадамантиана с галогеналкилами и их производными. Автореферат дис. к. х.н. Волгогр. гос. техн. ун-т. Волгоград. 2009. 20 с.
13. Савельева С.А., Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климошкин Ю.Н. Синтез и превращения арилзамещенных алкенов адамантанового ряда // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 7. С. 994–1000 [Savel'eva S.A., Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Y. N. Synthesis and transformations of aryl-substituted alkenes of the adamantane series // Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. № 7. P. 996–1002. <https://doi.org/10.1134/S1070428018070047>]
14. Liang L., Guo G., Li C., Wang S.-L., Wang Y.-H., Guo H.-M., and Niu H.-Y. Copper-catalyzed intermolecular alkynylation and allylation of unactivated C(sp³)–H bonds via hydrogen atom transfer // Org. Lett. 2021. V. 23. № 21. P. 8575–8579. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c03298>
15. Wu K., Wang L., Colón-Rodríguez S., Flechsig G.-U., Wang T. Amidyl radical directed remote allylation of unactivated sp³ C–H bonds via organic photoredox catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 6. P. 1774–1778. <https://doi.org/10.1002/anie.201811004>
16. Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климошкин Ю.Н. Реакции содержащих полициклический фрагмент γ-сультонов // ЖОрХ. 2017. Т. 53. № 3. С. 330–337 [Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Y.N. Reactions of γ-sultones containing a polycyclic fragment // Russ. J. Org. Chem. 2017. V. 53. № 3. P. 326–334. <https://doi.org/10.1134/S1070428017030034>]
17. Baimuratov M.R., Leonova M.V., Shiryayev V.A., Klimochkin Y.N. Synthesis of sterically hindered allyl thiocyanates: kinetic and DFT studies of their rearrangement // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 48. P. 5317–5320. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.059>
18. Islam S.M., Poirier R.A. Addition reaction of adamantylideneadamantane with Br₂ and 2Br₂: a computational study // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 1. P. 152–159. <https://doi.org/10.1021/jp077306d>
19. Sen A., Mehta G., Ganguly B. A computational approach towards predicting π-facial selectivity in sterically unbiased olefins: an evaluation of the relative importance of electrostatic and orbital effects // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 20. P. 3754–3762. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.022>
20. Kozuch S., Zhang X., Hrovat D.A., Borden W.T. Calculations on tunneling in the reactions of noradamantyl carbenes // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 46. P. 17274–17277. <https://doi.org/10.1021/ja409176u>
21. Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А., Максимов А.Л. Теоретическое изучение механизма реакции каталитического алкилирования адамантана продуктами крекинга 2,2,4-триметилпентана // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 64–68. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010064> [Bagrii E.I., Borisov Y.A., Kolbanovskii Y.A., Maksimov A.L. Theoretical study of the mechanism of catalytic alkylation of adamantane with 2,2,4-trimethylpentane cracking products // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 66–70. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>]
22. Bursch M., Mewes J.-M., Hansen A., Grimme S. Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 42. P. e202205735. <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>
23. Shamov G.A., Budzelaar P.H.M., and Schreckenbach G. Performance of the empirical dispersion corrections to density functional theory: thermodynamics of hydrocarbon isomerizations and olefin monomer insertion reactions // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. № 2. P. 477–490. <https://doi.org/10.1021/ct9005135>
24. Schröder H., Creon A., and Schwabe T. Reformulation of the D3(Becke–Johnson) dispersion correction without resorting to higher than C6 dispersion coefficients // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. № 7. P. 3163–3170. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00400>
25. Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., and Grimme S. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions // Phys.Chem.Chem.Phys. 2017. V. 19. № 48. P. 32184–32215. <https://doi.org/10.1039/c7cp04913g>
26. Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И., Боженко К.В., Чередниченко А.Г. Каталитическое алкилирование адамантана пропиленом: квантово-химические расчеты и данные эксперимента // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 644–653. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050044> [Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I., Bozhenko K.V., Cherednichenko A.G. Catalytic alkylation of adamantane with propylene: quantum-chemical calculations and experimental data // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. P. 1033–1042]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090042>]
27. Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Боженко К.В., Чередниченко А.Г., Багрий Е.И. Квантово-химическое исследование каталитического алкилирования адамантана олефинами // Физико-математическое моделирование систем: материалы XXIII Меж-

- дународного семинара. Воронеж: изд-во ВГТУ, 2022. С. 22–25.
28. Barca G.M. J., Berton C., Carrington L., Datta D., De Silva N., Deustua J. E., Fedorov D. G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivancic J., Kowalski K., Leang S.S., Li H., Li W., Lutz J.J., Magoulas I., Mato J., Mironov V., Nakata H., Pham B.Q., Piecuch P., Poole D., Pruitt S.R., Rendell A.P., Roskop L.B., Ruedenberg K., Sattasathuchana T., Schmidt M.W., Shen J., Slipchenko L., Sosonkina M., Sundriyal V., Tiwari A., Vallejo J.L.G., Westheimer B., Włoch M., Xu P., Zahariev F., Gordon M.S. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 15. P. 154102. <https://doi.org/10.1063/5.0005188>
29. Chemcraft – графическая программа для визуализации квантово-химических расчетов. <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 12.11.2023).
30. Bistričić L., Baranović G., and Mlinarić-Majerski K. A vibrational assignment of adamantane and some of its isomers. Empirical versus scaled semiempirical force field // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1995. V. 51. № 10. P. 1643–1664. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01416-r](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01416-r)
31. Jensen J.O. Vibrational frequencies and structural determination of adamantane // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2004. V. 60. № 8–9. P. 1895–1905. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.09.024>
32. Olah G.A., Prakash G.K.S., Shih J.G., Krishnamurthy V.V., Mateescu G.D., Liang G., Sipos G., Buss V., Gund T.M., Schleyer P.v.R. Bridgehead adamantyl, diamantyl, and related cations and dications // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 9. P. 2764–2772. <https://doi.org/10.1021/ja00295a032>
33. Багрий Е.И., Нехаев А.И., Максимов А.Л. Окислительная функционализация адамантанов (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 2. С. 123–138. <https://doi.org/10.7868/S0028242117020058> [Bagrii E.I., Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Oxidative functionalization of adamantanes (review) // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 2. P. 183–197. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020128>]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОДНОАТОМНОГО СПИРТА АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА И ПАРАФИНА НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ *n*-ГЕКСАДЕКАН–ИЗОПРОПАНОЛ

© 2024 г. П. В. Липин¹*, В. А. Ковеза¹, О. В. Потапенко¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Омск, 644040 Россия

*E-mail: lipin@ihcp.ru

Поступила в редакцию 26 июля 2023 г.

После доработки 14 марта 2024 г.

Принята к публикации 5 августа 2024 г.

Определены закономерности совместного крекинга одноатомного спирта алифатического ряда и парафина нормального строения на примере модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол. Анализ температурных зависимостей константы скорости крекинга *n*-гексадекана и *n*-гексадекана в смеси с изопропанолом указывает на эффект промотирования крекинга углеводорода при его совместном превращении с алифатическим спиртом. Данные о составе продуктов крекинга модельной смеси показывают, что характер распределения продуктов в присутствии алифатического спирта существенно не меняется. Основную часть газообразных продуктов составляет пропан–пропиленовая фракция. Методом DFT–моделирования показана разница в энергиях адсорбции *n*-гексадекана и изопропанола при температурах крекинга.

Ключевые слова: крекинг, изопропанол, вакуумный газоль, катализатор, DFT, молекулярная динамика, анализ конформеров

DOI: 10.31857/S0028242124020041, **EDN:** NDANGD

Несмотря на быстро меняющуюся конъюнктуру мирового нефтегазового рынка, нефть остается основным источником получения топлив и нефтехимической продукции. Однако в научных кругах непрерывно ведется работа по поиску новых альтернативных природных источников сырья для получения моторных топлив и продуктов нефтехимии. В настоящее время основной сдерживающий фактор внедрения таких источников — технологическая стоимость процесса, что требует больших инвестиций. Тем не менее данное направление поиска перспективно и активно развивается.

В качестве возможных источников природного сырья для получения биотоплив в первую очередь рассматриваются отходы сельского хозяйства и переработки древесины [1–3], а также растительные масла [4–6]. Это обусловлено

тем, что данные отходы не имеют экономической ценности, а используемые растительные масла не представляют пищевой ценности. Кроме того, в качестве биосырья могут выступать сахара [7, 8], жиры животного происхождения [9–11] и водоросли [12]. Так или иначе, все эти природные источники сырья входят в понятие “биомасса”.

Алифатические спирты также могут рассматриваться как альтернативные источники сырья для получения топлив и продуктов нефтехимии. Одна из особенностей одноатомных спиртов алифатического ряда, содержащих 1–5 атомов углерода, состоит в том, что получать их можно как химическим, так биохимическим методами с использованием биосырья. Так, например, этанол может быть получен как из синтез-газа, так и путем брожения пищевого сырья. Другой способ производства спиртов — гидратация олефинов;

именно так, например, получают этанол или изопропанол.

В литературе описаны примеры процессов, позволяющих получать топлива и продукты нефтехимии при превращении спиртов. Так, например, процесс МТО (methanol-to-olefins) позволяет получать низшие олефины из метанола, что имеет особое значение из-за постоянно растущего спроса на олефины [13]. Для производства моторных топлив из алифатических спиртов применяют процесс МТГ (methanol-to-gasoline) [14]. Для улучшения технических характеристик дизеля/биодизеля используется прием его смешения со спиртами [15]. Процесс АТJ (alcohol-to-jet) позволяет получать компоненты реактивного топлива в результате последовательного протекания реакций дегидратации спиртов (этанол, изобутанол и *n*-бутанол), олигомеризации и гидрирования [16]. Также существует процесс МТА (methanol-to-aromatics) для производства ароматических углеводородов — ценного сырья нефтехимической промышленности [17], протекающий по тому же механизму, что и процесс МТГ.

Еще один возможный способ переработки спиртов — их совместное превращение с нефтяными фракциями в условиях каталитического крекинга. Благодаря тому, что одноатомные спирты алифатического ряда, содержащие в радикале 1–5 атомов углерода, являются хорошими растворителями, не возникнет сложностей с получением смесового сырья, а также отсутствует негативное влияние на металлоконструкции оборудования.

Интерес к переработке смесового сырья в условиях каталитического крекинга обусловлен возможностью проявления эффекта синергизма при совместных превращениях различных видов сырья. Так в работах [18, 19] был продемонстрирован эффект увеличения конверсии парафинов и нафтенов при добавлении олефинов. Аналогичные закономерности были показаны при превращении смеси растительного масла с вакуумным газойлем [20]. Авторами было показано существование оптимального соотношения растительное сырье/нефтяное сырье, при котором максимально выражен эффект синергизма в превращениях смесей. Промотирующий эффект растительных масел был связан с образованием непредельных углеводородов — первичных полупродуктов термического крекинга масла. Подобная закономерность наблюдалась в работе [21],

где были исследованы добавки олефинов к сырью крекинга. Таким образом, можно предположить, что добавление алифатических спиртов к реальному нефтяному сырью крекинга будет также способствовать возникновению эффекта синергизма при превращении смесового сырья.

Для определения целесообразности вовлечения алифатических спиртов в процесс каталитического крекинга в качестве компонента сырья необходимо исследовать закономерности превращения модельных смесей, содержащих одноатомный спирт алифатического ряда, содержащий в радикале не более 5 атомов углерода, и индивидуальный углеводород. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны изопропанол и *n*-гексадекан.

Моделирование структуры на атомном уровне методом теории функционала плотности (DFT) — мощный инструмент для понимания структуры, кислотности и реакционной способности цеолитов [22, 23]. Методами DFT-моделирования возможно оценить влияние модификаций различными металлами на целевые свойства цеолитных катализаторов (стабильность и каталитическая активность), а также молекулярные термодинамические свойства адсорбированных внутри пор цеолитов молекул: энергию Гиббса, энтропию и энтальпию адсорбции при различных температурах.

К примеру, используя DFT-моделирование, была исследована роль ионов редкоземельных элементов в предотвращении деалюминирования цеолита Y как одного из ключевых компонентов промышленного катализатора крекинга [24]. Аналогичным образом методами DFT-моделирования были установлены реакционные пути при крекинге *n*-гексана с образованием промежуточных карбониевых ионов на цеолитах Y и ZSM-5 [25]. Роль редкоземельных элементов и щелочноземельных металлов на структуру, реакционную способность и кислотность цеолита Y была учтена в расчетной периодической DFT-модели процесса крекинга *n*-октана [26].

Цель данной работы — определение закономерностей совместного превращения одноатомного спирта алифатического ряда (изопропанола) и парафина нормального строения (*n*-гексадекана) в условиях каталитического крекинга, а также изучение влияния присутствия одноатомного спирта алифатического ряда при крекинге

гидроочищенного вакуумного газойля. Проведены расчеты методом DFT-моделирования для сравнения энергий адсорбции *n*-гексадекана и изопропанола в условиях каталитического крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: изопропанол (не менее 98 мас. %, АО “ЭКОС-1”, Россия) и *n*-гексадекан (не менее 98 мас. %, АО “ЭКОС-1”, Россия), а также гидроочищенный вакуумный газойль, его характеристики приведены в табл. 1.

Состав приготовленной модельной смеси приведен в табл. 2. Содержание в сырье каталитического крекинга дополнительного компонента выше 10 мас. % может привести к снижению выхода целевых продуктов крекинга и образованию нежелательных продуктов.

Исследования превращения различного сырья в условиях крекинга выполняли на промышленном равновесном катализаторе крекинга. Катализатор содержал в своем составе цеолит Y в HP3Э-форме (HREY) и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и глина [27].

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 425–527°C при весовом соотношении катализатор : сырье, равном 4.0, скорость подачи сырья – 30 ч⁻¹.

Состав газообразных продуктов крекинга анализировали на газовом хроматографе “Хро-

Таблица 1. Характеристики гидроочищенного вакуумного газойля

Характеристики	Гидроочищенный вакуумный газойль
Плотность при 20°C, г/см ³	0.9028
Фракционный состав по D-1160, °C:	
н.к.	329.5
10%	384.9
50%	446.4
90%	524.9
95%	545.8
к.к.	560.0
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	0.07
Содержание атомов элементов, %:	
C	87.1
H	12.8
N	0.020
S	0.084

матэк-Кристалл 5000.2”, оборудованном: а) капиллярной колонкой HP-Al/S (50 м × 0.537 мм × 15.00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов C₁–C₅₊; б) насадочной колонкой (3 м × 2 мм, адсорбент NaX, фракции 80/100 меш) и детектором по теплопроводности для определения содержания продувочного газа (азота).

Таблица 2. Составы модельных смесей и реального сырья

Компоненты модельных смесей	Содержание компонента в смеси, мас. %	
	сырье 1	сырье 2
<i>n</i> -Гексадекан	100.0	90.0
Изопропанол	—	10.0

Компоненты реального сырья	Содержание компонента в смеси, мас. %	
	сырье 3	сырье 4
Гидроочищенный вакуумный газойль	100.0	90.0
Изопропанол	—	10.0

Количественный состав жидких продуктов крекинга анализировали в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на газовом хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2”, оборудованном капиллярной колонкой DB-2887 (10 м × 0.530 мм × 3.00 мкм, неподвижная фаза диметилполисилоксан) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили жидкие углеводороды, имеющие температуру кипения менее 216°C.

Эксперименты проводили на газовом хроматографе Agilent 6890, который был оснащен колонкой HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). К газовому хроматографу был подключен масс-селективный детектор Agilent 5973N. В ходе анализа были установлены следующие параметры масс-селективного детектора: метод ионизации — ионизация электронами с энергией 70 эВ, температура источников ионов — 200°C, скорость сканирования 632 Да/с. Для анализа состава смесей была использована библиотека масс-спектров NIST 20.

Количество образующейся при крекинге воды определяли методом ЯМР по соотношению сигналов, соответствующих ацетону и воде. Ацетон вводили в смесь в известном количестве для гомогенизации получаемых жидких продуктов. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были записаны на ЯМР-спектрометре Advance-400 фирмы “Bruker” (США) с использованием широкополосного многоядерного датчика PARBO BB в стандартных ампулах ($\varnothing$ 5 мм) в ходе одноимпульсного эксперимента при следующих параметрах: частота Лармора 400 и 100.6 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. В качестве эталона использован тетраметоксисилан. Химические сдвиги, по которым проводились расчеты: ацетон — 2.1 м.д., вода — 4.4 м.д.

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

Для моделирования цеолита Y использовали каркасную структуру фожазита (FAU), представляющую собой кубическую элементарную ячейку с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Структура ячейки и ее параметры были взяты из базы данных International Zeolite Association (IZA) [28]. Параметры ячейки следующие: постоянная решетки $a = b = c = 24.3450 \text{ \AA}$, углы $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Расположение Al и La в ячейке было выбрано в соответствии с работами [24, 26]. По 2 атома Si были замещены на Al в шестичленных кольцах двух содалитовых клеток, образующих гексагональную призму, расположенную на пересечении двух суперклеток фожазита. Атом La расположили в центре гексагональной призмы. Для моделирования кислотного центра Бренстеда (БКЦ) и компенсации отрицательного заряда решетки в позиции кислорода вблизи атома Al и на пересечении двух суперклеток был добавлен водород.

Все расчеты электронной структуры были выполнены с использованием теории функционала плотности (DFT) в программе CP2K (версия 2023.1) с использованием модуля Quickstep [29]. Были использованы периодические граничные условия, обменно-корреляционный функционал PBE [30] в его параметризации revPBE [31], в сочетании с дисперсионной поправкой Гримма D3 для учета дисперсионных взаимодействий [32]. В расчетах оптимизации геометрии и частот в приближении гармонического осциллятора для всех атомов был принят двухэкспонентный базисный набор MOLOPT [33], включающий валентные и поляризационные функции, в рамках подхода “атомоцентрированных гауссовых орбиталей и плоских волн” (GPW) [34] и псевдопотенциалов GTN [35], отсечка энергии плоских волн была установлена на 700 Ридберг (Ry).

Точность оценки энергии электронов значительно более чувствительна к качеству уровня расчета, чем задачи оптимизации и частотного анализа, поэтому для расчета электронной энергии по одной точке на поверхности потенциальной энергии после оптимизации геометрии использовали трехэкспонентный базисный набор, отсечка энергии плоских волн была установлена на 800 Ридберг (Ry). Критерий сходимости для самосогласованного поля, измеряемый по изменению полной энергии между последовательными итерациями, устанавливался равным 10^{-7} а.е.э. Поскольку атомистическая модель достаточно велика, вычислялась только Г-точка, интегрирование по зоне Бриллюэна не проводилось.

Настройки программы при оптимизации геометрии и расчетах частот в приближении гармонического осциллятора были стандартными. Для определения направления поиска положений равновесия во всех алгоритмах оптимизации использовали критерий — пока все силы не

станут меньше 0.00045 а.е.э./Бор и пока изменение максимального смещения атомов относительно предыдущей итерации оптимизации геометрии не будет меньше 0.003 Бор. Расположение атомов в начале (вдали от минимума на поверхности потенциальных энергий) оптимизировали в рамках алгоритма Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS). Данный алгоритм занимает меньше времени на шаг, чем алгоритм сопряженных градиентов (CG). В достаточно близкой к минимуму точке алгоритм был заменен на алгоритм сопряженных градиентов (CG), в котором для одномерного поиска использовался алгоритм Брента.

Молекулярная динамика и конформационный анализ были выполнены с использованием метода силового поля (GFN-FF) для моделирования взаимодействий между атомами в молекулах [36]. Для проведения конформационного анализа *n*-гексадекана была использована программа CREST [37].

Молекула *n*-гексадекана при проведении молекулярной динамики была размещена в кластере, содержащем 94 тетраэдра Si и Al, итоговая формула кластера — $\text{LaAl}_4\text{Si}_{90}\text{O}_{221}\text{H}_{111}$. Кластер был вырезан из ячейки цеолита после оптимизации, проведенной на этапе DFT-моделирования. Краевые кислороды кластера были дополнены водородом с длиной связи 1 Å и углом H–O–Si 116°. Молекулярная динамика была выполнена в программе xTB [38] при температуре 698 К, соответствующая наименьшей температуре эксперимента 425°C, в рамках канонического NVT-ансамбля. Время моделирования составило 100 пс, время шага при интегрировании уравнения движения составило 0.5 фс. Для избавления от квантовых эффектов, свойственных атому водорода и для увеличения эффективности вычислений масса атома водорода была увеличена в четыре раза. Положения всех атомов, входящих в кластер, были зафиксированы.

Тепловые поправки проводили на основе частот, полученных с помощью частичного гессиа-на. Для этого все атомы, кроме двух тетраэдных структур цеолита и протона, которые образуют бренстедовский кислотный центр (БКЦ), и адсорбата, были зафиксированы в своих декартовых координатах. Подобный подход использования частичного гессиа-на достаточно для определения точных разностей энтальпии и энтропии [39]. Достижение локальных минимумов подтвержда-

ется анализом нормальных мод, показывающим, что частичная матрица Гесса включает только положительные собственные моды.

Программу Shermo (версия 2.4) использовали для расчета молекулярных термодинамических свойств в приближении идеального газа на основе частот, полученных в приближении гармонического осциллятора [40]. При расчете молекулярных термодинамических данных был исключен вклад трансляции и вращения в общую статсумму. При расчете использовались температуры в диапазоне от 698 до 773 К с шагом 25 К, соответствующие температурам в ходе каталитических испытаний.

Изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при адсорбции (ads) рассчитывали по следующим формулам:

$$\Delta H_{\text{ads}} = H_{\text{ZeOH+ads}} - (H_{\text{ZeOH}} + H_{\text{ads}}),$$

$$\Delta S_{\text{ads}} = S_{\text{ZeOH+ads}} - (S_{\text{ZeOH}} + S_{\text{ads}}),$$

$$\Delta G_{\text{ads}} = G_{\text{ZeOH+ads}} - (G_{\text{ZeOH}} + G_{\text{ads}}),$$

где ΔH_{ads} , ΔS_{ads} , ΔG_{ads} — изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при адсорбции; $H_{\text{ZeOH+ads}}$, $S_{\text{ZeOH+ads}}$, $G_{\text{ZeOH+ads}}$ — энтальпии, энтропии и энергии Гиббса адсорбата и цеолита; H_{ZeOH} , S_{ZeOH} , G_{ZeOH} — энтальпии, энтропии и энергии Гиббса цеолита; H_{ads} , S_{ads} , G_{ads} — энтальпии, энтропии и энергии Гиббса адсорбата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Превращение *n*-гексадекана в условиях каталитического крекинга. В начале исследования было выполнено изучение превращения *n*-гексадекана на равновесном цеолитсодержащем катализаторе крекинга в диапазоне температур от 425 до 500°C. На рис. 1 показана зависимость конверсии чистого *n*-гексадекана и *n*-гексадекана в модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол от температуры крекинга. Так, из полученных данных видно, что с ростом температуры проведения эксперимента значения конверсии увеличивались от 25.4 (425°C) до 67.4 мас. % (500°C). При превращении модельной смеси *n*-гексадекан + изопропанол, как и при превращении *n*-гексадекана, с ростом температуры крекинга отмечалось повышение конверсии парафина. При этом присутствие алифатического спирта в модельной смеси способствовало росту

конверсии *n*-парафина, особенно при пониженной температуре крекинга (425°C).

Анализ распределения продуктов крекинга *n*-гексадекана (табл. 3) показал, что вне зависимости от значения конверсии основную часть продуктов составляли газообразные и жидкие продукты. Кроме того, как видно из данных табл. 3 при повышении значений конверсии *n*-гексадекана наблюдался рост выхода как жидких, так и газообразных продуктов. При этом выход кокса изменялся незначительно.

В табл. 4 приведен состав газообразных продуктов при крекинге *n*-гексадекана. Основную часть газов составляли углеводороды пропан–пропиленовой (ППФ) и бутан–бутиленовой (ББФ) фракций. При этом по мере увеличения температуры в составе ППФ отмечалось повышение содержания пропилена, в составе ББФ – рост содержания изобутана и *n*-бутена – типичных продуктов крекинга парафинов нормального строения. Суммарное содержание углеводородов C_1 – C_2 не превышало 2.5%.

Состав жидких продуктов крекинга *n*-гексадекана отличался высоким содержанием парафинов изомерного строения C_6 – C_{13} – типичных продуктов крекинга *n*-парафинов. Кроме того, с повышением температуры крекинга в жидких продуктах наблюдалось увеличение содержания олефинов изомерного строения (ослабление действия реакций переноса водорода) и моноароматических углеводородов (вовлечение олефинов в реакцию циклизации с последующей ароматизацией). Подтверждением ослабления действия реакций переноса водорода являлось снижение коэффициента переноса водорода (табл. 4).

Совместное превращение *n*-гексадекана и изопропанола в условиях каталитического крекинга. Для исследования влияния присутствия алифатического спирта на крекинг парафина нормального строения была приготовлена модельная смесь, содержащее 90.0 мас. % *n*-гексадекана и 10.0 мас. % изопропанола (сырье 2, табл. 2).

Проведение экспериментов в области температур 425–500°C позволило рассчитать значения наблюдаемых энергий активации крекинга *n*-гексадекана и *n*-гексадекана в смеси с изопропанолом. Принимая первый порядок реакции по *n*-гексадекану [41], расчет наблюдаемых энергий активации крекинга выполнялся по уравнению:

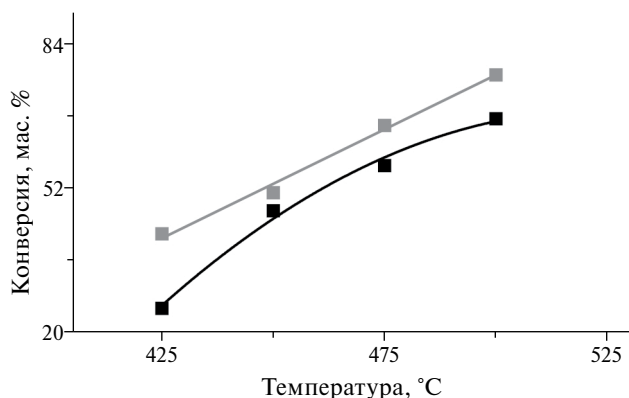


Рис. 1. Зависимость конверсии *n*-гексадекана (■) и *n*-гексадекана в модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол (■) от температуры крекинга.

Таблица 3. Распределение продуктов крекинга *n*-гексадекана в зависимости от температуры крекинга

Показатели	Температура, °C			
	425	450	475	500
	Выход, мас. %			
Газы	10.4	22.1	26.3	33.1
Жидкие продукты	12.5	22.1	27.4	30.5
Кокс	2.5	2.8	3.3	3.7

Таблица 4. Распределение газовых продуктов крекинга *n*-гексадекана

Показатели	Температура, °C			
	425	450	475	500
	Состав газов, %			
Метан и этан	1.0	0.5	0.8	0.9
Этилен	1.0	0.9	1.1	1.5
Пропан	9.6	8.1	7.2	7.3
Пропилен	22.1	23.1	24.0	25.7
<i>n</i> -Бутан	9.6	9.0	9.1	9.1
<i>изо</i> -Бутан	27.9	26.2	24.0	22.4
<i>n</i> -Бутен	17.3	19.5	21.3	21.5
<i>изо</i> -Бутен	11.5	12.7	12.5	11.8
Сумма газов	100.0	100.0	100.0	100.0
Коэффициент переноса водорода	1.30	1.10	0.98	0.95

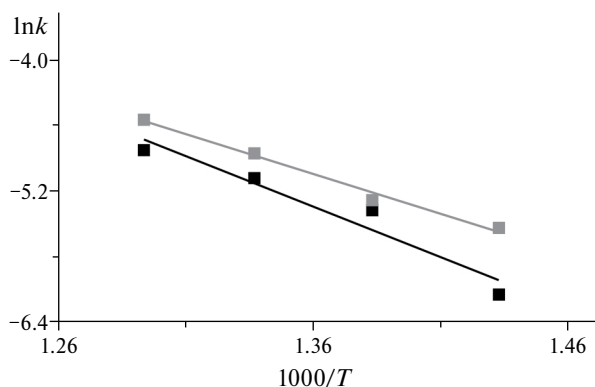


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости крекинга *n*-гексадекана (■) и модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол (■).

Таблица 5. Распределение продуктов крекинга модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол в зависимости от температуры крекинга

Показатели	Температура, °C			
	425	450	475	500
	Выход, мас. %			
Газы	24.1	26.9	36.2	42.0
Жидкие продукты	19.9	25.1	28.8	32.7
Кокс	3.6	3.9	4.4	4.6

Таблица 6. Распределение газообразных продуктов крекинга модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол

Показатели	Температура, °C			
	425	450	475	500
	Состав газов, %			
Метан и этан	0.4	0.4	0.6	0.7
Этилен	0.4	0.7	1.1	1.4
Пропан	14.9	13.0	11.6	10.5
Пропилен	32.0	29.4	29.3	30.0
<i>n</i> -Бутан	5.4	5.9	6.4	6.4
<i>изо</i> -Бутан	18.3	19.3	19.1	18.8
<i>n</i> -Бутен	17.0	19.0	20.2	20.7
<i>изо</i> -Бутен	11.6	12.3	11.9	11.4
Сумма газов	100.0	100.0	100.0	100.0
Коэффициент переноса водорода	0.83	0.81	0.79	0.78

$$X = 1 - e^{-kt},$$

где X – конверсия *n*-гексадекана; k – константа скорости реакции первого порядка, c^{-1} ; t – время контакта, с.

Анализ температурных зависимостей константы скорости крекинга *n*-гексадекана и *n*-гексадекана + изопропанола (рис. 2) показал, что значения наблюдаемых энергий активации крекинга *n*-гексадекана и *n*-гексадекана в смеси равны 77.0 и 60.7 кДж/моль соответственно. Таким образом, разница в наблюдаемых энергиях активации крекинга *n*-гексадекана составляло 16.3 кДж/моль. Эти данные указывали на эффект промотирования реакции крекинга *n*-гексадекана при его совместном превращении с алифатическим спиртом. В работе [42] авторы исследовали превращение изопропанола в олефины и/или карбонильные соединения на кислотных и основных катализаторах. Ими было установлено, что кислотные центры способствуют протеканию дегидратации, тогда как дегидрирование предпочтительно в присутствии основных или окислительно-восстановительных центров. Таким образом, в результате дегидратации изопропанола образуется пропилен, который легко формирует карбокатион с участием активного кислотного центра катализатора [43].

Данные о составе продуктов крекинга модельного сырья 2 (табл. 5) показали, что характер распределения продуктов в присутствии алифатического спирта существенно не менялся. Основную часть составляли газообразные и жидкие продукты, и с повышением температуры крекинга их выход повышался. При этом выход кокса также менялся незначительно: с 3.6 (425°C) до 4.6 мас. % (500°C).

Как видно из данных табл. 5, при совместном превращении *n*-гексадекана и изопропанола с повышением температуры крекинга наблюдалось увеличение выхода газообразных продуктов. При этом основную часть газов составляла пропан–пропиленовая фракция (табл. 6). Это связано с тем, что при дегидратации изопропанола образовывались вода и пропилен, причем карбокатион мог формироваться как в процессе дегидратации, так и при протонировании образующегося пропилена. Общая схема совместного превращения *n*-гексадекана и изопропанола приведена на рис. 3. В составе бутан–бутиленовой фракции, как и при превращении

n-гексадекана, отмечалось высокое содержание *изо*-бутана и *n*-бутена. Суммарное содержание углеводородов C_1 – C_2 не превышал 2.2%. Кроме того, необходимо отметить, что при совместном превращении *n*-гексадекана и изопропанола с повышением температуры крекинга (в отличие от превращения чистого *n*-гексадекана) значения коэффициента переноса водорода изменяются незначительно (табл. 6).

Характер распределения жидких продуктов практически не изменялся при совместном крекинге *n*-гексадекана с изопропанолом (рис. 4). Основную часть жидких продуктов, как и в случае крекинга *n*-гексадекана, составляли парафины изомерного строения C_6 – C_{13} . Кроме того, с повышением температуры крекинга отмечалось усиление вклада реакции циклизации олефинов, в результате чего наблюдалось увеличение содержания моноароматических углеводородов в жидких продуктах.

Превращение спиртов может проходить через два возможных механизма с образованием эфиров или олефинов [44]. Это согласуется с предложенной схемой. Анализ жидких продуктов проводился методом газохроматомакс-спектрометрии с ионизацией электронами. Хроматограммы по характеристичным для изопропанола или его простых эфиров ионам m/z 45 и m/z 59 не содержали значимых сигналов в области элюирования низкомолекулярных соединений. Это указывает на отсутствие изопропанола и его простых эфи-

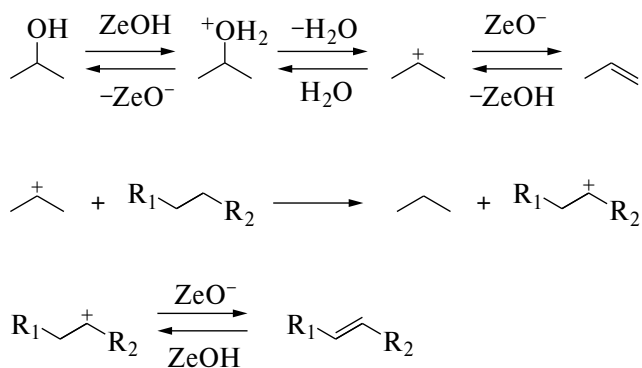


Рис. 3. Схема совместного превращения *n*-гексадекана и изопропанола на цеолитных катализаторах (ZeOH–БКЦ цеолита).

ров, что, возможно, связано с полной дегидратацией спирта при высоких температурах крекинга (425–500°C), тогда как для получения эфиров приемлемым температурным диапазоном является 200–300°C [45].

Результаты моделирования

В предложенной в работе модели было учтено влияние редкоземельных элементов на структуру каталитически активного БКЦ. В данной модели был выбран цеолит Y с соотношением Si/Al = 47, в качестве редкоземельного элемента – ион лантана, расположенный в центре гексогональной призмы.

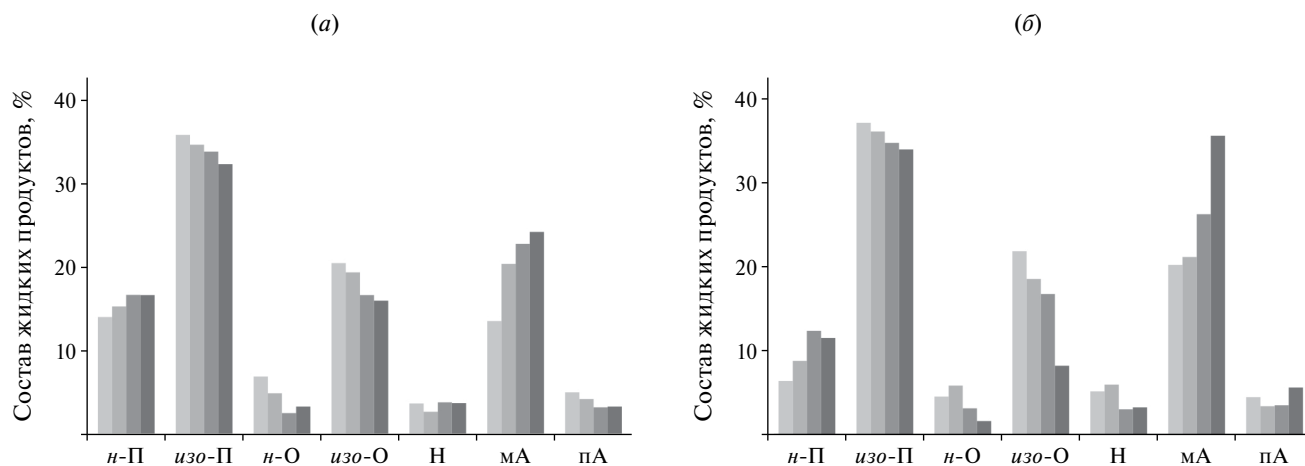


Рис. 4. Углеводородный состав жидких продуктов крекинга *n*-гексадекана (а) и модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол (б): 350 (■), 400 (■), 450 (■) и 500°C (■), где *n*-П, *изо*-П – нормальные и *изо*-парафины; *n*-О, *изо*-О – нормальные и *изо*-олефины; Н – нафены; МА и ПА – моноароматические и полиароматические углеводороды.

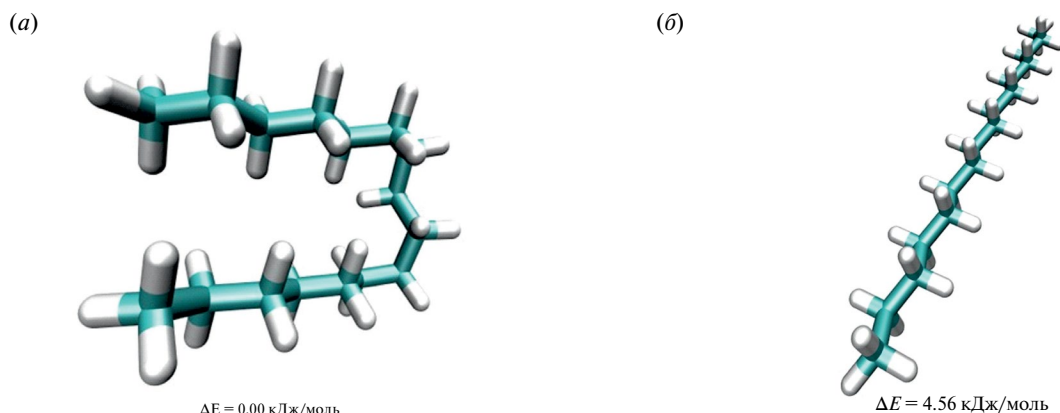


Рис. 5. Конформеры *n*-гексадекана, полученные в результате конформационного анализа: (а) — конформация с наименьшей энергией; (б) — линейная конформация с наименьшей энергией. Цветовое обозначение атомов: белый — водород, голубой — углерод.

Центр молекулы *n*-гексадекана был расположен возле БКЦ по причине того что молекула *n*-гексадекана имеет максимальную длину 20 Å (расстояние между двумя терминальными водородами) и она не поместилась бы в одной суперклетке цеолита Y в линейной конформации, так как диаметр этой суперклетки составляет в среднем около 13 Å. Молекула изопропанола также была расположена возле БКЦ.

Перед началом моделирования адсорбции молекул изопропанола и *n*-гексадекана был

проведен конформационный анализ молекулы *n*-гексадекана. По результатам анализа было установлено, что наименьшая энергия характерна для этого парафина в конформации, соответствующей структуре на рис. 5а; среди линейных молекул наименьшая энергия характерна для структуры, показанной на рис. 5б.

Для определения возможных конформеров в условиях реакции была исследована молекулярная динамика в кластере цеолита при температуре 698 К. При рассмотрении распределения рассто-

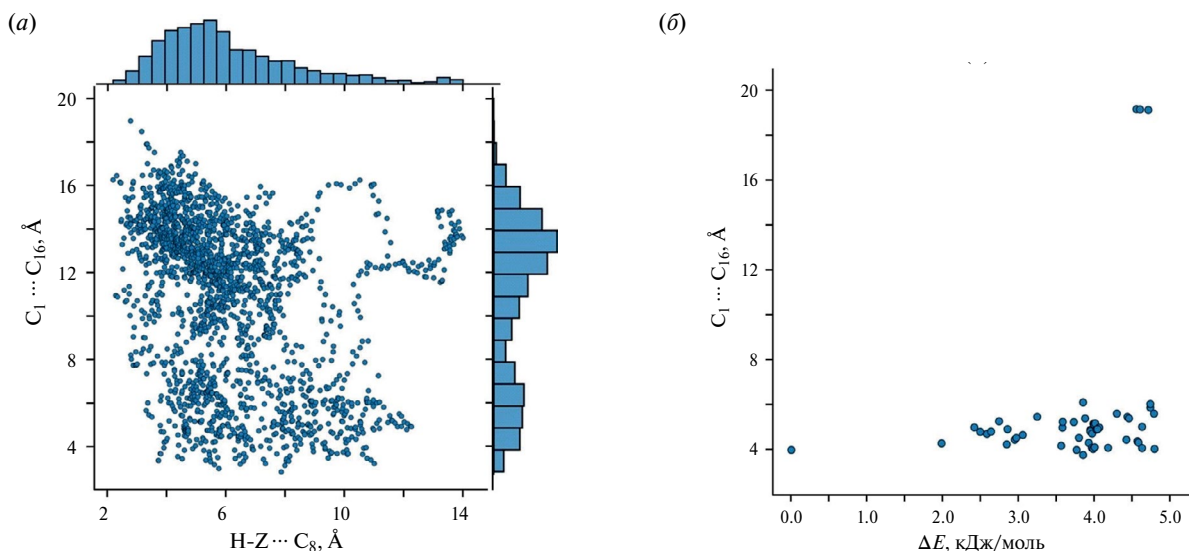


Рис. 6. Распределение конформеров *n*-гексадекана: (а) — от расстояния между терминальными атомами углерода $C_1 \dots C_{16}$ и расстояния между центральным атомом C_8 в молекуле *n*-гексадекана и БКЦ, расположенным на пересечении двух суперклеток, полученное в результате молекулярной динамики при температуре 698 К; (б) — от расстояния между терминальными атомами углерода $C_1 \dots C_{16}$ и энергий в интервале от 0 до 5 кДж/моль, относительно энергии конформера с наименьшей энергией, полученного в результате конформационного анализа.

яний между терминальными атомами углерода в молекуле *n*-гексадекана ($C_1 \cdots C_{16}$) и расстояниями между центральным атомом углерода в молекуле *n*-гексадекана и протоном БКЦ (рис. 6а) (среди возможных конформеров *n*-гексадекана в условиях молекулярной динамики) можно наблюдать, что наиболее близко к БКЦ находятся конформации с расстояниями между терминальными углеродами более 8 Å. Так, конформеру *n*-гексадекана наиболее близко расположенному своим центральным атомом к БКЦ, соответствует расстояние между терминальными углеводородами 16.2 Å. Данной конформации наиболее соответствует линейная, зигзагообразная молекула *n*-гексадекана из набора стабильных конформаций, полученных в результате конформационного анализа, которая соответствует структуре, приведенной на рис. 5б.

Структура и зарядовое состояние модифицированного цеолита Y и адсорбированных на нем молекул приведены в табл. 7 и на рис. 7. При адсорбции *n*-гексадекана на БКЦ модифицированного цеолита Y не наблюдалось значительных изменений в структуре или заряде как атомов, образующих БКЦ, так и молекулы *n*-гексадекана. В случае адсорбции изопропанола на БКЦ модифицированного цеолита Y наблюдалось увеличение длины связи О–Н и увеличение положительного заряда на водороде БКЦ, что указывает на образование водородной связи между изопропанолом и водородом кислотного центра цеолита Y.

Из анализа термохимических данных, полученных в результате частотного анализа (табл. 8), следует, что изменение энергии Гиббса адсорбции *n*-гексадекана на БКЦ цеолита Y в среднем ниже на 24.6 кДж/моль, чем адсорбция изопро-

Таблица 7. Энергии адсорбции, длины связей и заряды атомов, образующих систему адсорбат БКЦ (по Хиршфельду)

Молекулярная система	Энергия адсорбции 0 К, кДж/моль	Длина связи О–Н БКЦ, Å	Заряд атома по Хиршфельду		
			кислород БКЦ	водород БКЦ	лантан БКЦ
ZeOH	—	0.98	–0.537	0.591	–1.178
ZeOH + <i>n</i> -гексадекан	–153.04	0.99	–0.558	0.586	–1.177
ZeOH + изопропанол	–128.54	1.26	–0.565	0.627	–1.178

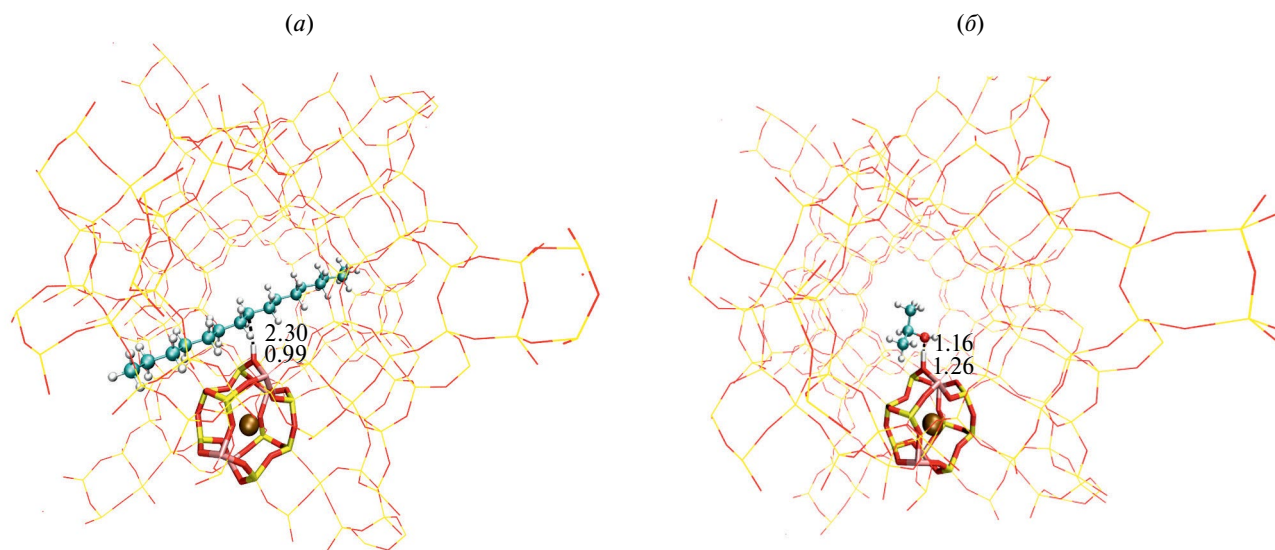


Рис. 7. Оптимизированная геометрия адсорбированного *n*-гексадекана (а) и изопропанола (б) на БКЦ цеолита Y, модифицированного лантаном. Цветовое обозначение атомов: белый — водород, голубой — углерод, желтый — кремний, нежно-розовый — алюминий, золотистый — лантан.

Таблица 8. Изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при адсорбции *n*-гексадекана и изопропанола в диапазоне температур от 425 до 500°C

Адсорбат	<i>T</i> , °C	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль/К	ΔG , кДж/моль
<i>n</i> -Гексадекан	425	–148.70	17.79	–161.12
	450	–148.31	18.28	–161.53
	475	–147.91	18.77	–161.94
	500	–147.51	19.23	–162.38
Изопропанол	425	–112.86	33.36	–136.14
	450	–112.29	33.86	–136.77
	475	–111.72	34.36	–137.42
	500	–111.13	34.85	–138.08

панола на том же центре в интервале температур от 425 до 500°C.

Более низкое изменение энергии Гиббса адсорбции *n*-гексадекана в сравнении с изопропанолом в интервале температур от 425 до 500°C может указывать на то, что молекула *n*-гексадекана будет адсорбирована на большей части БКЦ, в отличие от молекулы изопропанола. Следовательно, в начальные моменты времени с БКЦ взаимодействует именно молекула *n*-гексадекана.

Наличие изопропанола может способствовать снижению барьера при переносе водорода от образовавшегося карбониевого или карбениевого иона к изопропанолу. Данный результат частично согласуется с результатами моделирования методом метадинамики процесса алкилирования бензола этанолом на цеолите ZSM-5 в присутствии различного содержания воды [46]. В данной работе было показано, что вода может действовать как агент, переносящий водород, снижая энергию активации реакции протонирования и увеличивая скорость примерно на 1 порядок. При увеличении концентрации воды сольватация напротив сильно стабилизирует протон, с чем связано снижение скорости протонирования, которая становится практически такой же низкой, как в безводном случае.

Полученные результаты DFT-моделирования косвенно подтверждают результаты, полученные в экспериментах по совместному превращению *n*-гексадекана в смеси с изопропанолом. Так как при введении изопропанола распределение про-

дуктов изменяется незначительно, а наблюдаемая энергия активации снижается, то это может быть связано с тем, что на большей части БКЦ при совместном превращении будет адсорбирована молекула *n*-гексадекана, которая и вступает в дальнейшие реакции разрыва C—C-связи, а изопропанол способствует переносу водорода и стабилизации протона, снижая барьер активации.

Каталитический крекинг реального сырья. Результаты каталитических испытаний (табл. 9) показали, что добавление к гидроочищенному вакуумному газойлю 10.0 мас. % изопропанола способствовало повышению конверсии смешанного сырья. При этом наблюдалось существенное изменение выхода углеводородных продуктов. Так, в результате добавления изопропанола отмечалось резкое повышение выхода газов с 25.2 до 30.6 мас. %, причем увеличение было за счет роста выхода пропан-пропиленовой фракции. Выходы других газообразных продуктов практически не изменялись. Выход бензиновой фракции при этом снижался с 50.5 до 44.6 мас. %, а выход кокса повысился с 4.4 до 5.1 мас. %. Из данных таблицы видно, что содержание олефинов в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях изменялось незначительно.

В табл. 9 приведен также теоретический состав продуктов крекинга смеси гидроочищенный вакуумный газойль—изопропанол. Как видно из представленных данных, выход продуктов не аддитивен, а следовательно, изопропанол в смеси с реальным нефтяным сырьем превращался не только в направлении реакции дегидратации с образованием пропилена и воды, но и оказывал

Таблица 9. Распределение продуктов крекинга различных видов сырья (температура 527°C, соотношение катализатор : сырье 4.0)

Выход продуктов, мас. %	Сырье крекинга		
	сырье 3	сырье 4	сырье 4 (теоретич. расчет)
Бензин	50.5	44.6	45.5
Газ	25.2	30.6	29.7
C ₁ –C ₂	2.1	1.9	1.9
ППФ	8.5	14.2	14.7
ББФ	14.6	14.5	13.1
Легкий газойль	15.3	12.8	13.7
Тяжелый газойль	4.6	3.9	4.1
Кокс	4.4	5.1	4.0
Вода	—	3.0	3.0
Конверсия	80.1	83.3	82.2
Содержание продуктов в газовых фракциях, %	Сырье крекинга		
	сырье 3	сырье 4	сырье 4 (теоретич. расчет)
C ₃ =/СумC ₃	85.3	83.3	86.8
iC ₄ /СумC ₄	41.5	41.0	41.5
iC ₄ =/СумC ₄ =	24.2	26.8	24.2
СумC ₄ =/СумC ₄	50.7	51.7	50.7

промотирующий эффект на превращение углеводородов.

Таким образом, добавление алифатического спирта к реальному нефтяному сырью крекинга приводило не только к увеличению конверсии, но и способствовало существенному перераспределению целевых продуктов крекинга. Так, отмечалось значительное увеличение газообразных продуктов, в случае изопропанола это пропан-пропиленовая фракция с высоким содержанием пропилена, при одновременном снижении выхода бензиновой фракции. Выход кокса при этом изменялся незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам анализа температурных зависимостей константы скорости *n*-гексадекана и *n*-гексадекана в смеси с изопропанолом установлено, что более низкое значение наблюдаемой энергии активации крекинга *n*-гексадекана отмечается для *n*-гексадекана в смеси. Эти дан-

ные указывают на эффект промотирования реакции крекинга *n*-гексадекана при его совместном превращении с алифатическим спиртом.

Сопоставление состава продуктов крекинга *n*-гексадекана и модельной смеси *n*-гексадекан–изопропанол показывает, что характер распределения продуктов в присутствии алифатического спирта существенно не меняется. Основную часть составляют газообразные и жидкие продукты. Анализ жидких продуктов методом хромато-масс-спектрометрии с высокой долей вероятности показывает отсутствие содержания эфиров и других кислородсодержащих соединений, что указывает на полную дегидратацию спирта в условиях каталитического крекинга. В результате DFT-моделирования было установлено, что изменение энергии Гиббса при адсорбции на брэнстедовском кислотном центре модифицированного цеолита Y для *n*-гексадекана ниже, чем для изопропанола, и в основном на БКЦ адсорбируется именно *n*-гексадекан.

Результаты совместного превращения гидроочищенного вакуумного газойля и изопропанола демонстрируют возможность вовлечения алифатических спиртов в процесс каталитического крекинга в качестве компонента сырья. Так, сопоставление теоретического и реального составов продуктов крекинга смеси гидроочищенный вакуумный газойль—изопропанол показывает, что выход продуктов неаддитивен, а следовательно, изопропанол в смеси с реальным нефтяным сырьем превращается не только в направлении реакции дегидратации с образованием пропилена и воды, но и оказывает промотирующий эффект на превращение углеводов вакуумного газойля. Это может быть особенно важно в случае переработки тяжелых нефтяных фракций. Кроме того, добавление алифатического спирта к сырью крекинга способствует перераспределению целевых продуктов в сторону увеличения образования газообразных продуктов с высоким содержанием олефинов в них.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С. Н. Евдокимову за выполнение исследований ЯМР-спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Липин Петр Владимирович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3337-6827>.

Ковеза Владислав Анатольевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3103-7925>.

Потапенко Олег Валерьевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2755-7998>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soongprasit K., Sricharoenchaikul V., Atong D. Pyrolysis of *Millettia* (*Pongamia*) pinnata waste for bio-oil

production using a fly ash derived ZSM-5 catalyst // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2019. V. 139. P. 239–249.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.012>

2. Rahman M.M., Chai M., Sarker M., Nishu, Liu R. Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: analytical Py-GC/MS study // J. of the Energy Institute. 2020. V. 93. № 1. P. 425–435.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.014>
3. Karimi-Maleh H., Rajendran S., Vasseghian Y., Dragoi E.-N. Advanced integrated nanocatalytic routes for converting biomass to biofuels: a comprehensive review // Fuel. 2022. V. 314. ID 122762.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122762>
4. Ishihara A., Tsukamoto T., Hashimoto T., Nasu H. Catalytic cracking of soybean oil by ZSM-5 zeolite-containing silica-aluminas with three layered micro-meso-meso-structure // Catalysis Today. 2018. V. 303. P. 123–129.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.033>
5. Ameen M., Azizan M.T., Ramli A., Yusup S., Alnarabiji M.S. Catalytic hydrodeoxygenation of rubber seed oil over sonochemically synthesized Ni–Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst for green diesel production // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 51. P. 90–102.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.011>
6. Yang X., Li X., Liu J., Rong L. Ni/phosphomolybdic acid immobilized on carbon nanotubes for catalytic cracking of Jatropha oil // Chemical Physics Letters. 2019. V. 720. P. 42–51.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.008>
7. Zhu Z., Ma C., Zhang Y.-H.P. Co-utilization of mixed sugars in an enzymatic fuel cell based on an *in vitro* enzymatic pathway // Electrochimica Acta. 2018. V. 263. P. 184–191.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.083>
8. Gomez J.A., Höffner K., Barton P.I. Production of biofuels from sunlight and lignocellulosic sugars using microbial consortia // Chemical Engineering Science. 2021. V. 239. ID 116615.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116615>
9. Zhang X., Wu K., Yuan Q. Comparative study of microwave and conventional hydrothermal treatment of chicken carcasses: bio-oil yields and properties // Energy. 2020. V. 200. ID 117539.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117539>
10. Encinar J.M., Nogales-Delgado S., Sánchez N. Pre-esterification of high acidity animal fats to produce biodiesel: a kinetic study // Arabian Journal of Chemistry. 2021. V. 14. № 4. ID 103048.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103048>
11. Andreo-Martínez P., Ortiz-Martínez V.M., Salazar-García M.J., Veiga-del-Baño J.M., Chica A., Quesada-Medina J. Waste animal fats as feedstock for biodiesel production using non-catalytic supercritical

- alcohol transesterification: a perspective by the PRISMA methodology // *Energy for Sustainable Development*. 2022. V. 69. P. 150–163.
<https://doi.org/10.1016/j.esd.2022.06.004>
12. *Khatri K., Rathore M.S., Agrawal S., Jha B.* Sugar contents and oligosaccharide mass profiling of selected red seaweeds to assess the possible utilization of biomasses for third-generation biofuel production // *Biomass and Bioenergy*. 2019. V. 130. ID 105392.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105392>
 13. *Zhong J., Han J., Wei Y., Liu Zh.* Catalysts and shape selective catalysis in the methanol-to-olefin (MTO) reaction // *J. of Catalysis*. 2021. V. 396. P. 23–31.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.027>
 14. *Ilias S., Bhan A.* Tuning the selectivity of methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5 by co-processing olefin or aromatic compounds // *J. of Catalysis*. 2012. V. 290. P. 186–192.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.016>
 15. *Kukana R., Jakhar O.P.* Effect of ternary blends diesel/n-propanol/composite biodiesel on diesel engine operating parameters // *Energy*. 2022. V. 260. ID 124970.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124970>
 16. *Yang J., Xin Zh., He Q., Corcadden K., Niu H.* An overview on performance characteristics of bio-jet fuels // *Fuel*. 2019. V. 237. P. 916–936.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.079>
 17. *Li H., Zhao Y., Ji D., Zhao X., Li Ch., Guo P., Li G.* Synthesis of hollow HZSM-5 zeolite-based catalysts and catalytic performance in MTA reaction // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. V. 329. ID 111546.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111546>
 18. *Abbot J.* The influence of olefins on cracking reactions of saturated hydrocarbons // *J. of Catalysis*. 1990. V. 126. № 2. P. 684–688.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90033-G](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90033-G)
 19. *Quintana-Solorzano R., Thybaut J.W., Marin G.B.* Catalytic cracking and coking of (cyclo)alkane/1-octene mixtures on an equilibrium catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 314. № 2. P. 184–199.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.020>
 20. *Doronin V.P., Potapenko O.V., Lipin P.V., Sorokina T.P.* Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 757–765.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.027>
 21. *Ситдикова А.В., Павлов М.Л., Рахимов М.Н.* Интенсификация процесса каталитического крекинга линейными олефинами // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2008. № 4–5. С. 115–117.
 22. *Van Speybroeck V., Hemelsoet K., Joos L., Waroquier M., Bell R.G., Catlow C.R.A.* Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry // *Chemical Society Reviews*. 2015. V. 44. № 20. P. 7044–7111.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00029G>
 23. *Van der Mynsbrugge J., Bell A.T.* Challenges for the theoretical description of the mechanism and kinetics of reactions catalyzed by zeolites // *J. of Catalysis*. 2021. V. 404. P. 832–849.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.08.048>
 24. *Louwen J.N., Simko S., Stanciacova K., Bulo R.E., Weckhuysen B.M., Vogt E.T.* Role of rare earth ions in the prevention of dealumination of zeolite Y for fluid cracking catalysts // *J. of Physical Chemistry C*. 2020. V. 124. № 8. P. 4626–4636.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11956>
 25. *Maihom T., Pantu P., Tachakritikul C., Probst M., Limtrakul J.* Effect of the zeolite nanocavity on the reaction mechanism of *n*-hexane cracking: a density functional theory study // *J. of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. № 17. P. 7850–7856.
<https://doi.org/10.1021/jp911732p>
 26. *Niwa M., Suzuki K., Morishita N., Sastre G., Okumura K., Katada N.* Dependence of cracking activity on the Brønsted acidity of Y zeolite: DFT study and experimental confirmation // *Catalysis Science & Technology*. 2013. V. 3. № 8. P. 1919–1927.
<https://doi.org/10.1039/C3CY00195D>
 27. *Доронин В.П., Сорокина Т.П.* Химический дизайн катализаторов крекинга // *Российский химический журнал*. 2007. Т. 51. № 4. С. 23–29.
 [Doronin V.P., Sorokina T.P. Chemical design of cracking catalysts // *Russ. J. of General Chemistry*. 2007. V. 77. № 12. P. 2224–2231.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207120274>].
 28. International Zeolite Association [Электронный ресурс] <http://www.iza-structure.org> (дата обращения 14.07.23).
 29. *Kühne T.D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V.V., Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R.Z., Schütt O., Schiffmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S., Bani-Hashemian M.H., Weber V., Boršnik U., Taillefumier M., Jakobovits A.S., Lazzaro A., Pabst H., Müller T., Schade R., Guidon M., Andermatt S., Holmberg N., Schenter G.K., Hehn A., Bussy A., Belleflamme F., Tabacchi G., Glöß A., Lass M., Bethune I., Mundy C.J., Plessl C., Watkins M., VandeVondele J., Krack M., Hutter J.* CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations // *J. of Chemical Physics*. 2020. V. 152. № 19. ID 194103.
<https://doi.org/10.1063/5.0007045>
 30. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

31. Zhang Y., Yang W. Comment on “Generalized gradient approximation made simple” // *Physical Review Letters*. 1998. V. 80. № 4. P. 890.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.890>
32. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. of Chemical Physics*. 2010. V. 132. № 15. ID 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
33. VandeVondele J., Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases // *J. of Chemical Physics*. 2007. V. 127. № 11. ID 114105.
<https://doi.org/10.1063/1.2770708>
34. VandeVondele J., Krack M., Mohamed F., Parrinello M., Chassaing T., Hutter J. Quickstep: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach // *Computer Physics Communications*. 2005. V. 167. № 2. P. 103–128.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.12.014>
35. Krack M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals // *Theoretical Chemistry Accounts*. 2005. V. 114. P. 145–152.
<https://doi.org/10.1007/s00214-005-0655-y>
36. Spicher S., Grimme S. Robust atomistic modeling of materials, organometallic, and biochemical systems // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. V. 59. № 36. P. 15665–15673.
<https://doi.org/10.1002/anie.202004239>
37. Pracht P., Bohle F., Grimme S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. № 14. P. 7169–7192.
<https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>
38. Bannwarth C., Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Pracht P., Seibert J., Spicher S., Grimme S. Extended tight-binding quantum chemistry methods // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2021. V. 11. № 2. ID e1493.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1493>
39. De Moor B. A., Ghysels A., Reyniers M.F., Van Speybroeck V., Waroquier M., Marin G.B. Normal mode analysis in zeolites: toward an efficient calculation of adsorption entropies // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2011. V. 7. № 4. P. 1090–1101.
<https://doi.org/10.1021/ct1005505>
40. Lu T., Chen Q. Shermo: a general code for calculating molecular thermochemistry properties // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2021. V. 1200. ID 113249.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113249>
41. Anchevta J. *Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2017. 304 p.
42. Gervasini A., Auroux A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol // *J. of Catalysis*. 1991. V. 131. № 1. P. 190–198.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90335-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90335-2)
43. Raseev S. *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 920 p.
44. Phillips C.B., Datta R. Production of ethylene from hydrous ethanol on H-ZSM-5 under mild conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997. V. 36. № 11. P. 4466–4475.
<https://doi.org/10.1021/ie9702542>
45. Ramasamy K.K., Wang Y. Ethanol conversion to hydrocarbons on HZSM-5: effect of reaction conditions and Si/Al ratio on the product distributions // *Catalysis Today*. 2014. V. 237. P. 89–99.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.044>
46. Bocus M., Vanduyfhuys L., De Proft F., Weckhuysen B.M., Van Speybroeck V. Mechanistic characterization of zeolite-catalyzed aromatic electrophilic substitution at realistic operating conditions // *JACS Au*. 2022. V. 2. № 2. P. 502–514.
<https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00544>

УДК 542.943

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И Al–SBA-15 ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2024 г. О. О. Гуль^{1,*}, П. Д. Домашкина¹, А. В. Акопян¹,
В. М. Сенявин¹, А. В. Анисимов¹

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

*E-mail: lesi00gul@gmail.com

Поступила в редакцию 01 марта 2024 г.

После доработки 10 апреля 2024 г.

Принята к публикации 20 июля 2024 г.

Синтезированные катализаторы на основе оксида вольфрама и содержащего алюминий мезопористого носителя Al–SBA-15 исследованы в окислении пероксидом водорода серосодержащих соединений нефтяного происхождения. Катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с элементным картированием, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), термопрограммируемой десорбции аммиака, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Изучена зависимость конверсии дибензотиофена (ДБТ) от продолжительности реакции, температуры, состава, кислотности, количества катализатора и количества окислителя. Подобраны оптимальные условия окисления модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы 10000 ppm: 80°C, 3 мас. % катализатора, 3 мл ацетонитрила, 60 мин. После промывки катализаторов от продуктов окисления они могут быть повторно использованы не менее пяти циклов без значительной потери своей активности.

Ключевые слова: дибензотиофен, пероксид водорода, вольфрамсодержащий катализатор, окислительное обессеривание

DOI: 10.31857/S0028242124020055, **EDN:** NCSVPX

Присутствие сернистых соединений в углеводородном сырье — нефти и природном газе — негативно влияет на качество топлив, приводит к нежелательным выбросам оксидов серы в окружающую среду и вызывает коррозию технологического оборудования при транспортировке и переработке. Поэтому в большинстве стран установлены ограничения по содержанию серы в бензиновой и дизельной фракциях до 10 ppm [1], что вызывает необходимость разработки безводородных процессов обессеривания, альтернативных гидроочистке, которая требует повышенного давления водорода (3–6 МПа) и высоких температур (300–400°C) [2]. В то же время процесс гидрообессеривания малоэффективен для удаления серосодержащих поли-

ароматических соединений, таких как бензотиофен (БТ), ДБТ и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) [2]. В методе же окислительного обессеривания перечисленные сераорганические соединения в присутствии гетерогенных катализаторов и доступных окислителей в мягких условиях легко преобразуются в соответствующие сульфоны [3]. В свою очередь, сульфоны обладают высокой полярностью и могут быть легко извлечены из окисленной смеси экстракцией подходящим растворителем. В качестве окислителей обычно применяют пероксид водорода [4], озон [5], кислород воздуха [6] и органические гидропероксиды [7], из которых пероксид водорода наиболее предпочтителен благодаря своей экологичности.

В качестве катализаторов окисления сера-органических соединений широко применяют оксиды молибдена, вольфрама, титана и ванадия [8]. В их присутствии образуются пероксо-комплексы, обладающие высокой каталитической активностью в окислении сульфидов и тиофенов [9]. Например, полное окисление достигается на оксидах переходных металлов: титана [10], цинка [11] и вольфрама [12], среди которых выделяется оксид вольфрама (WO_x) благодаря своей высокой термостойкости, упорядоченной кристаллической структуре и низкой стоимости. Ввиду небольшой площади поверхности оксида вольфрама активные центры катализатора легко агрегируются в присутствии окислителя на водной основе, что приводит к их дефициту [13], а при использовании таких систем возникает проблема отделения отработанного катализатора от реакционной среды.

Одной из наиболее важных особенностей при выборе носителя активной фазы в гетерогенном катализе является высокая площадь его поверхности, которая способствует взаимодействию различных субстратов с катализатором и, следовательно, повышению активности последнего [14]. В качестве твердых подложек для формирования гетерогенного катализатора используют мезопористые кремнеземы: SBA-15 [15], SBA-3 [16], MCM-41 [17], MCM-48 [18], HMS [19], KIT-6 [20]. SBA-15 предпочтителен в качестве носителя вследствие его высокой площади поверхности до 1000 м^2 и регулируемого диаметра пор от 5 до 15 нм [21]. Этот носитель обладает высокой химической и термической стабильностью, что делает его устойчивым к различным условиям реакции и повышенным температурам [22]. Поверхность SBA-15 может быть функционализирована введением различных групп, что позволяет регулировать его каталитические свойства и повышать селективность в реакциях окислительного обессеривания углеводородных фракций [23].

Кислая среда активирует процесс окисления сернистых соединений [24], а алюминий считается наиболее подходящим металлом для модификации SBA-15 с целью повышения его кислотности. Размер и свойства его атомов позволяют ионам Al^{3+} легко встраиваться в кремниевый каркас носителя, а при замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} кислотность носителя за счет образования большого количества кислот-

ных центров Бренстеда и Льюиса повышается [25, 26]. При проведении работ по модификации SBA-15 алюминием методами пропитки по влаге, прямого синтеза и постсинтеза было установлено, что метод постсинтеза позволяет достичь наилучшей степени встраивания алюминия в структуру носителя [25]. Методом ЯМР было подтверждено, что в составе таких носителей алюминий находится преимущественно в тетраэдрическом окружении, что доказывает включение всех атомов металла в структуру [25].

Цель настоящей работы – создание гетерогенных биметаллических катализаторов на носителе SBA-15, содержащих вольфрам и алюминий, исследование влияния оксида вольфрама на процесс окислительного обессеривания углеводородных фракций в присутствии алюминия, кислотности катализатора на эффективность окислительного обессеривания, температуры, количества окислителя и катализатора, а также содержания серы в модельной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Изучение активности гетерогенных катализаторов проводили на модельных смесях, представляющих собой раствор дибензотиофена в *n*-додекане с начальным содержанием серы 0.05 мас. %, а также другие сернистые соединения нефтяного происхождения (Sigma-Aldrich, США): метилфенилсульфид ($MeSPh$, 98%), ДБТ (98%), БТ (98%), 4-метилдибензотиофен (МДБТ, 98%) и 4,6-ДМДБТ (98%). В качестве окислителя применяли пероксид водорода (50%) фирмы “Прайм Кемикалс Групп” (Россия).

Синтез носителей

Алюмосодержащие SBA-15 были получены смешиванием изопропоксида алюминия и синтезированного ранее SBA-15 [27] в кислой среде с применением методики [28]. Содержание алюминия в катализаторе составляет 1 и 5 мас. %.

Синтез катализаторов на основе мезопористых носителей

Синтезированные носители были использованы для получения вольфрамсодержащих катализаторов с содержанием металла 2.5, 5

и 10 мас. % вольфрама. Для нанесения металлов применяли одностадийный метод пропитки по влагоемкости [29], в качестве источника металла использовали пентавольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Для этого 1 г SBA-15 помещали в раствор, содержащий от 0.0772 до 0.1430 г соли вольфрама, смесь тщательно перемешивали в течение 30 мин при 60°C, после чего сушили при 80–110°C в течение 4 ч, затем образец переносили в муфельную печь и прокачивали при 550°C в течение 5 ч, нагревая со скоростью 5°C/мин.

Удельную каталитическую активность синтезированного катализатора рассчитывали по следующей формуле: $C / (A \times t)$, где C — конверсия субстрата в молях, A — количество активных центров оксида вольфрама в молях, а t — время, с.

Каталитические эксперименты

Окисление проводили по следующей схеме: к 5 мл модельной смеси добавляли 0.0095–0.1134 г (0.25–1.5 мас. % катализатора) и 0.0068–0.2720 мл 50%-го пероксида водорода; смесь перемешивали при скорости мешалки 700 об./мин, соотношение окислителя к сере варьировали от 2 : 1 до 6 : 1 (мольн.). Продукты реакции оценивали методом газожидкостной хроматографии: хроматограф Кристалл-2000М (Россия) с пламенно-ионизационным детектором, температура 250°C, колонка Zebron длиной 30 м и диаметром 0.32 мм; скорость нагрева 20°C/мин, жидкая фаза ZB-1, для программирования температуры использовали диапазон от 100° до 250°, газ-носитель Для этого азот, объемная скорость потока — 30 мл/мин и давление 200 кПа.

Методы исследования катализаторов

Пористую структуру катализаторов исследовали на приборе Gemini VII 2390 от Micromeritics (США). Для дегазации образцы выдерживали при температуре 350°C и давлении 3×10^{-3} атм в течение 12 ч. По модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$ была определена удельная поверхность образцов; общий объем пор был рассчитан по модели ВЈН (Баррета–Джойнера–Халенда) при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR200 от ThermoScientific (США)

в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} , в методе нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) применяли кристалл ZnSe.

РФА проведен на рентгеновском дифрактометре с рентгеновским источником Rotaflex RU-200 и широкоугольного гониометра D/MAX-B Rigaku (Япония). Режим работы источника составлял 50кВ и 100 мА, съемка производилась в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне 0.5°–5° по 2θ с шагом 0.04° и скоростью 2°/мин.

Микрофотографии образцов получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi TM3030 (Япония). Локальный элементный состав и распределение элементов на поверхности образца были получены с помощью ПЭМ с картированием, включенного в программно-аппаратный комплекс Quantax 70.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре AVANCE-II 4009.4T (Bruker США) при $\nu^{27}\text{Al} = 104.3$ МГц. Для получения спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al использовали 4 мм HX MAS зонд с частотой вращения 12 кГц. Для всех спектров использовали одну последовательность импульсов. Спектры регистрировали с 15-градусной длительностью импульса, с периодом повторения импульсной последовательности 0,5 с и числом сканирований 8192. В качестве внешнего стандарта с нулевым химическим сдвигом (0 ppm) был применен 1М водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Определение кислотности образцов проводили на приборе Micromeritics AutoChem HP2950 (США) в кварцевом реакторе; насыщение выполняли аммиаком, разбавленным азотом, при 100°C в течение 30 мин. Физически адсорбированный аммиак удаляли при 100°C в потоке азота в течение 30 мин со скоростью продувки азотом 50 мл мин^{-1} ; для получения изотермы десорбции аммиака (ТПД- NH_3) температуру постепенно повышали до 700°C со скоростью 10 градусов в минуту.

Спектры КР были получены на спектрометре Equinox 55 приставкой FRA-106 (Bruker, Германия) в диапазоне 100–3500 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} при усреднении сигнала по 200 сканам; в качестве источника возбуждения использовали Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм и мощностью 500 мВт.

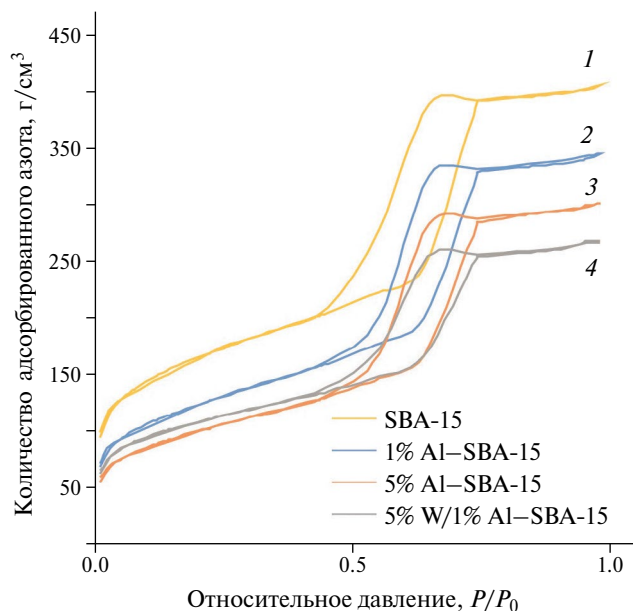


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Катализаторы: кривая 1 — SBA-15; кривая 2 — 1% Al–SBA-15; кривая 3 — 5% Al–SBA-15; кривая 4 — 5% W/Al–SBA-15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из литературных данных, в качестве металлов для модификации SBA-15 были выбраны наиболее изученные и перспективные металлы окислительного обессеривания: вольфрам и алюминий. Вольфрам обеспечивает образование пероксокомплексов, в то время как алюминий повышает кислотность носителя за счет образования большого количества кислотных центров [25, 26]. Содержание вольфрама в сос-

таве катализатора составляет 2,5, 5 и 10 мас. %, алюминия — 1 и 5 мас. %.

Структура синтезированных носителей с различным содержанием алюминия, а также вольфрамовых катализаторов была исследована методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Для всех катализаторов и носителя характерны изотермы IV типа с ярко выраженной петлей гистерезиса, свойственной мезопористым материалам (рис. 1), что позволяет сделать вывод о неизменности структуры носителя при нанесении металла.

При нанесении металлов на мезопористый SBA-15 наблюдается снижение таких параметров, как площадь поверхности, объем и размер пор, что связано с экранированием поверхности носителя оксидами металла (табл. 1).

Увеличение содержания алюминия в составе носителя с 1 до 5 мас. % приводит к росту кислотности катализатора с 0,394 до 0,533 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$. В сравнении с SBA-15, содержащим только оксид вольфрама и имеющим кислотность 0,032 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$, возрастание количества алюминия положительно влияет на свойства катализатора, так как в кислой среде окисление серосодержащих соединений происходит быстрее [27].

Координационное окружение атомов алюминия в образцах Al–SBA-15 исследовали методом ЯМР ^{27}Al (рис. 2). Сигнал в спектре при 50 ppm свидетельствует о присутствии тетраэдрически скоординированных групп AlO_4 в структуре мезопористого носителя. Резонанс при 0 ppm

Таблица 1. Экспериментальные параметры носителя и синтезированных катализаторов

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, Å
SBA-15	581	0.531	46
1% Al–SBA-15	439	0.464	45
2.5% W /1% Al–SBA-15	415	0.442	45
5% W/1% Al–SBA-15	402	0.435	44
10% W/1% AlSBA-15	371	0.423	43
5% Al–SBA-15	381	0.431	46
2.5% W/5% Al–SBA-15	369	0.429	45
5% W/5% Al–SBA-15	354	0.427	45
10% W/5% Al–SBA-15	327	0.421	44

указывает на присутствие шести координированных октаэдров AlO_6 вне каркаса носителя. Аллюминий, координированный в каркасе носителя в тетраэдрической форме, обеспечивает кислотность по Бренстеду, в то время как его октаэдрическое окружение объясняет кислотность по Льюису [30].

При изучении фазового состава катализаторов и носителя SBA-15 методом РФА было установлено, что в области малых углов около 1° , 1.5° и 1.8° присутствуют полосы, характерные для гексагональных пор в структуре SBA-15 с симметрией $R6mm$. На дифрактограмме в области углов 2θ не было обнаружено полос алюминия, что говорит о высокой дисперсии вольфрама и алюминия и отсутствии кристаллических фаз оксидов этих элементов. В области 20° – 25° присутствует полоса, характерная для аморфного силиката (рис. 3), подтверждающая аморфную структуру мезопористого силиката [31, 32]; также в области 30° – 33° присутствует полоса, характерная для фазы оксида вольфрама WO_3 с гексагональной структурой [33].

Согласно данным ПЭМ (рис. 4), синтезированные образцы катализаторов обладают высокоупорядоченной гексагональной структурой с параллельными каналами. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, подтверждают, что частицы оксида вольфрама равномерно распределены в пористых каналах носителя Al-SBA-15 и синтезированные образцы обладают хорошей дисперсностью оксида вольфрама в структуре носителя, так как четких кристаллических фаз оксида вольфрама выявлено не

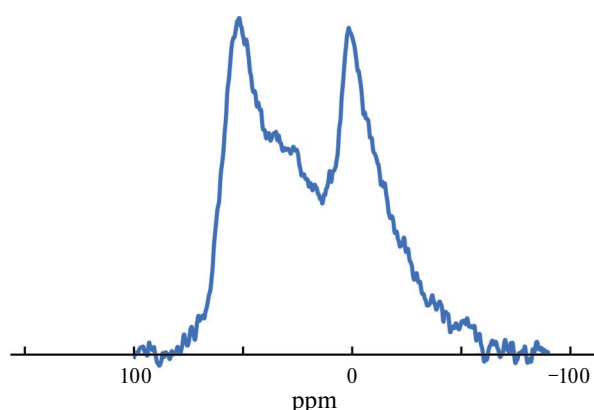


Рис. 2. ЯМР Al^{27} спектр катализатора 5% Al-SBA-15.

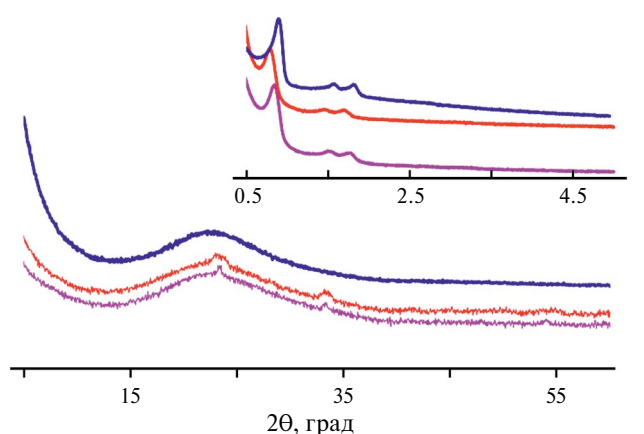


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов и носителя SBA-15.

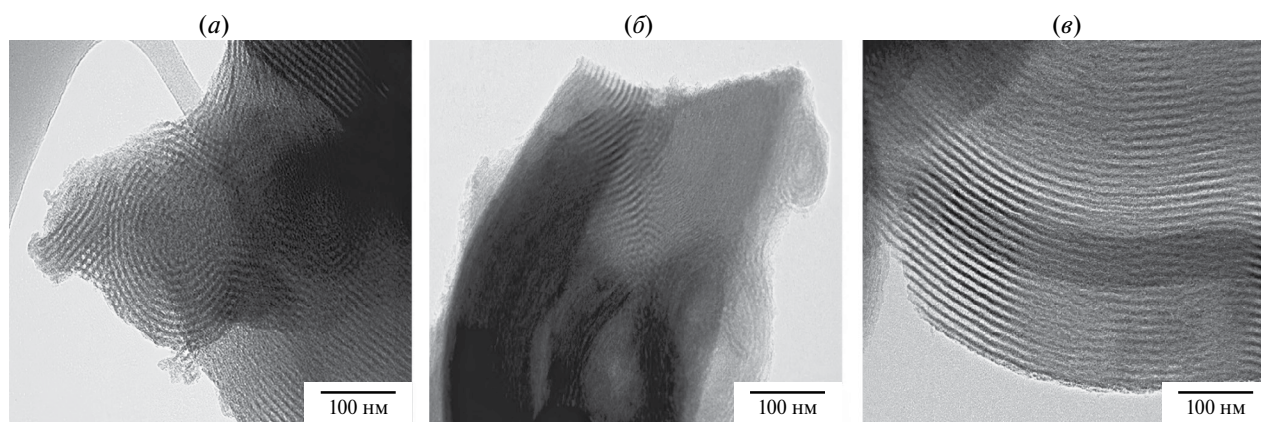


Рис. 4. Снимки ПЭМ: (а) – SBA-15, (б) – 5% W/1% Al-SBA-15 и (в) – 5% W/5% Al-SBA-15.

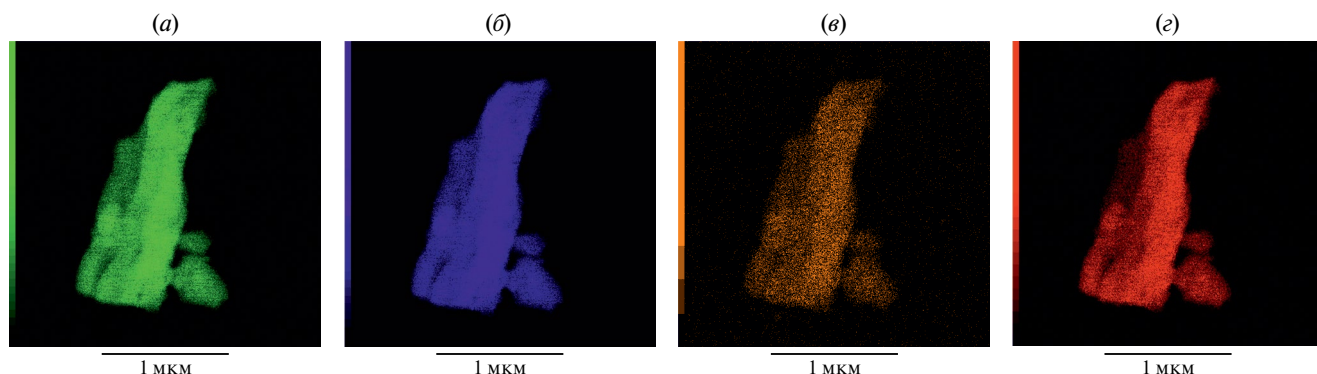


Рис. 5. Снимки ПЭМ с картированием катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 с распределением элементов: (а) – кремний; (б) – вольфрам; (е) – алюминий; (z) – кислород.

было. Элементы кремний (рис. 5а), вольфрам (рис. 5б) и алюминий (рис. 5е) проявляют высокую дисперсность в мезопористой структуре носителя; отсутствие других элементов, кроме кислорода (рис. 5z), на спектрах ПЭМ с картированием также подтверждает чистоту синтезированных образцов.

Наличие функциональных групп в составе катализатора подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 6а). В областях $980\text{--}1050$ и 805 см^{-1} находятся полосы, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям Si–O–Si [34], полоса в диапазоне $960\text{--}980\text{ см}^{-1}$

связана с растяжением связи Si–O–M, а изменение ее интенсивности может быть обусловлено взаимодействием металла с группой Si–O [35].

Для подтверждения присутствия активных центров с участием атома вольфрама катализаторы состава 5% W/5% Al-SBA-15 и 10% W/5% Al-SBA-15 были исследованы методом КРС в сравнении с носителем SBA-15. В спектрах катализаторов обнаружены слабые широкие полосы с максимумами 965 см^{-1} (и плечом $\sim 930\text{ см}^{-1}$), 792 и 695 см^{-1} , а также очень широкая полоса в области 300 см^{-1} (рис. 6б). Высоочастотная полоса отвечает валентным колебаниям поверх-

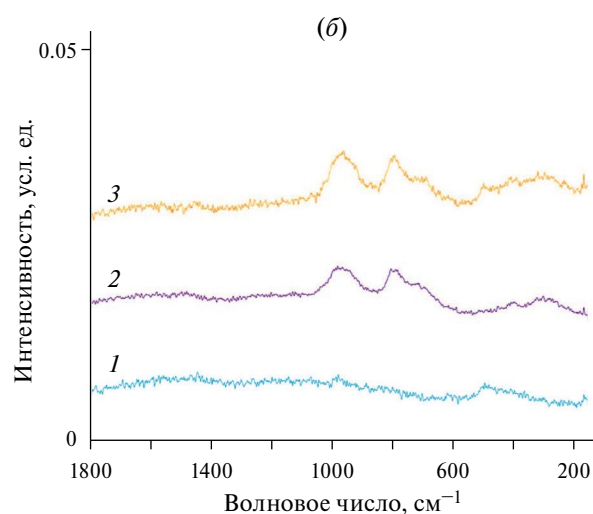
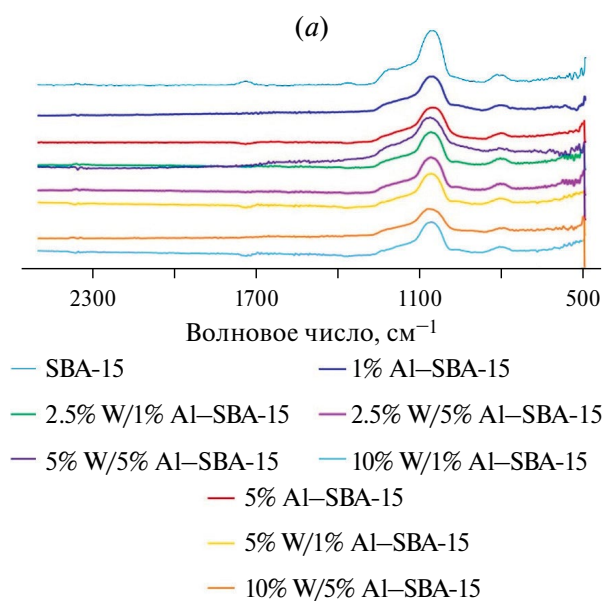


Рис. 6. ИК-Фурье (а) и КР-спектры (б) катализаторов W/Al-SBA-15 и носителя SBA-15: 1 – SBA-15; 2 – 5% W/5% Al-SBA-15; 3 – 10% W/5% Al-SBA-15.

Таблица 2. Зависимость конверсии ДБТ от состава катализатора. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$ (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, 60°C , 30 мин, $\text{S} = 500$ ppm

Активная фаза	Конверсия ДБТ, %		Удельная каталитическая активность, 10 ⁻⁴ с ⁻¹
	носитель		
	SBA-15	1% Al–SBA-15	
5% Mo	77	89	2.2
5% W	88	100	4.1

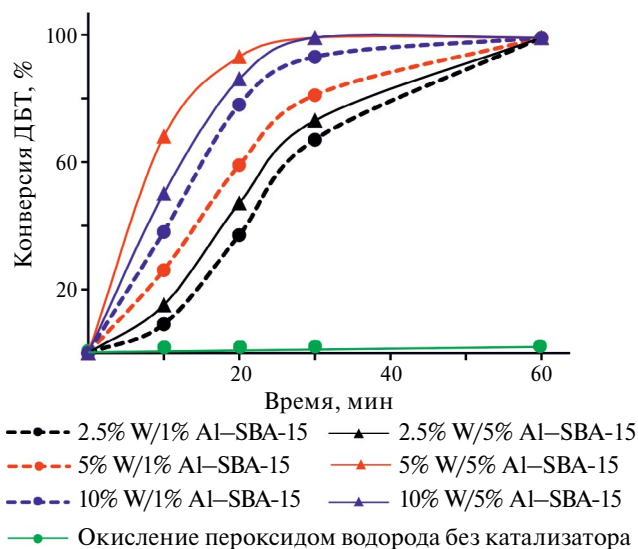
ностных оксо-групп $\text{W}=\text{O}$, возможно, частично гидратированных [36]. Три последние полосы близки по положению к линиям КР кристаллического или микрокристаллического WO_3 при 805–807, 715 и 272–274 cm^{-1} и обусловлены антисимметричными и симметричными валентными, а также деформационными колебаниями фрагментов $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ соответственно. В то же время заметное смещение частот этих колебаний от значений для кристаллической фазы и большая ширина полос свидетельствуют о высокой дисперсности оксида вольфрама и об образовании на поверхности подложки кластеров различной природы [37].

В предыдущей работе нами был синтезирован и изучен молибденсодержащий алюмосиликат с 1 мас. % алюминия в его составе [27]. В данной работе продолжено исследование катализаторов, содержащих кислотную компоненту в составе мезопористого носителя SBA-15. В табл. 2 приведены сравнительные характеристики каталитической активности ранее синтезированного катализатора на основе 5 мас. % Mo и нового катализатора, содержащего 5 мас. % W, а также данные по влиянию содержания алюминия в составе катализатора на конверсию ДБТ. Удельная каталитическая активность катализатора, содержащего W, в два раза выше, чем активность катализатора с Mo (табл. 2). Следовательно, для реакции окисления сернистых соединений катализатор на основе W оказывается более эффективным.

Наиболее трудноудаляемые сераорганические соединения, присутствующие в нефтяных фракциях, в основном представлены ДБТ и его производными, что объясняет их использование в смесях, моделирующих дизельную фракцию, а также реальные топлива при исследовании окислительного обессеривания. Из полученных данных (рис. 7) по зависимости активности

катализатора от его состава следует, что окисление происходит интенсивнее в более кислой среде и при увеличении содержания вольфрама. При использовании катализатора, содержащего 10 мас. % W и 5 мас. % Al, полная конверсия ДБТ достигается в течение 30 мин. Однако при уменьшении содержания W в составе катализатора 5% Al-SBA-15 до 5 мас. % можно достичь сравнимых результатов также за 30 мин. К тому же катализатор 5% W/5% Al-SBA-15 оказывается более активным, чем катализатор 10% W/5% Al-SBA-15. Поэтому увеличение содержания W до 10 мас. % не имеет практической целесообразности.

Для определения оптимального количества окислителя проводилось варьирование его кон-

**Рис. 7.** Сравнение активности катализаторов 2.5% W/1% Al-SBA-15; 5% W/1% Al-SBA-15; 10% W/1% Al-SBA-15; 2.5% W/5% Al-SBA-15; 5% W/5% Al-SBA-15; 10% W/5% Al-SBA-15. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$ (мольн.), 0.5 мас. %, 60°C , $\text{S} = 500$ ppm.

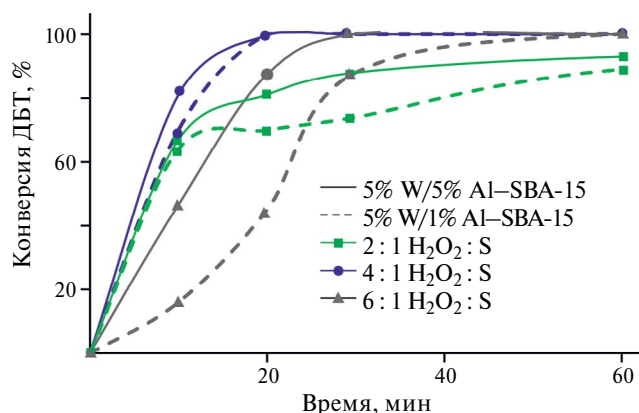


Рис. 8. Зависимость конверсии ДБТ от содержания алюминия и количества окислителя. Условия окисления: 0.5 мас. % катализатора, 60°C, H₂O₂:S (мольн.) — 2:1 (■); 4:1 (●); 6:1 (▲).

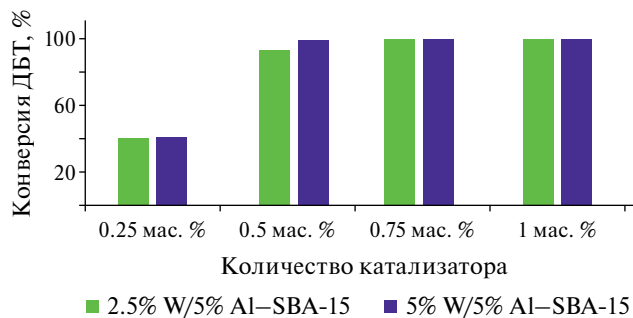


Рис. 9. Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления: H₂O₂:S = 4:1 (мольн.), 60°C, 20 мин, S = 500 ppm.

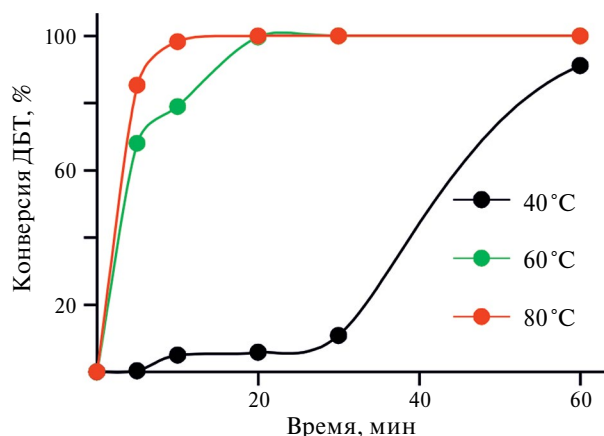


Рис. 10. Зависимость конверсии ДБТ от температуры и времени. Условия окисления: кат. 5% W/5% Al-SBA-15, H₂O₂:S = 4:1 (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, S = 500 ppm.

центрации от двух- до шестикратного избытка по отношению к сере. За 30 мин реакции удастся достичь полного окисления ДБТ при использовании катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 и четырехкратном избытке окислителя пероксида водорода (рис. 8); снижения количества окислителя в два раза недостаточно для достижения той же активности катализатора. Кислый катализатор обладает большей активностью благодаря более высокому содержанию центров Люиса, а при увеличении количества окислителя в шесть раз наблюдается агрегация катализатора, что препятствует процессу окисления ввиду недоступности активных центров катализатора.

С ростом содержания катализатора в смеси наблюдается увеличение конверсии ДБТ, однако оптимальным количеством катализатора можно считать 0.5 мас. %, поскольку при этом значении достигается максимальная степень обессеривания (рис. 9), что делает дальнейшее увеличение содержания катализатора нецелесообразным.

В интервале от 60 до 80°C в присутствии катализатора в количестве 0.5 мас. % возможно достичь максимальной степени превращения ДБТ всего за 20 мин (рис. 10). При снижении температуры до 40°C в течение 30 мин происходит снижение конверсии ДБТ до значения ниже 10%, что связано, вероятно, со слипанием частиц катализатора, возникновением агрегации частиц и снижением скорости диффузии субстрата в его поры. Окислитель на водной основе также может увеличить вязкость реакционной среды и способствовать слипанию частиц катализатора при температуре 40°C.

При повышении температуры выше 40°C слипание частиц катализатора не наблюдается, возможно, благодаря снижению энергии активации межчастичных взаимодействий на поверхности катализатора.

Окисление различных сернистых соединений проводили с использованием пероксида водорода в присутствии катализатора, содержащего 5% оксида вольфрама, нанесенного на 5% Al-SBA-15 (рис. 11). Замещенный ДБТ окисляется менее эффективно, чем «чистый» ДБТ, из-за наличия стерических затруднений. Наименьшая степень конверсии была достигнута при окислении бензотиофена, поскольку электронная плотность на атоме серы в этом соединении наименьшая, что и затрудняет процесс окисления [38].

Регенерацию катализатора 5% W/5% Al-BA-15 проводили, промывая его ацетоном с последующей сушкой на воздухе. Даже после пяти циклов регенерации катализатор продолжает работать, что указывает на возможность многократного его использования в лабораторных и промышленных условиях. Потеря активности составляет не более 1–1.5% за цикл.

При содержании общей серы в модельной смеси до 500 ppm за 30 мин происходит полное окисление ДБТ (рис. 12а), при увеличении содержания серы с 500 до 1000 ppm наблюдается снижение конверсии ДБТ, а при содержании серы до 10000 ppm этот процесс существенно замедляется (рис. 12б), что связано с блокированием пор катализатора исходными и окисленными сернистыми соединениями. При росте содержания субстрата в смеси требуется большее количество окислителя по отношению к сере; при этом водная среда в составе окислителя, более полярная, чем ДБТ, затрудняет диффузию последнего в поры катализатора. Добавление ацетонитрила в систему смывает частично воду и продукты окисления с поверхности катализатора; при этом процессы экстракции и окисления происходят одновременно внутри системы, что значительно повышает конверсию ДБТ в процессе обессеривания модельного топлива [39]. При увеличении

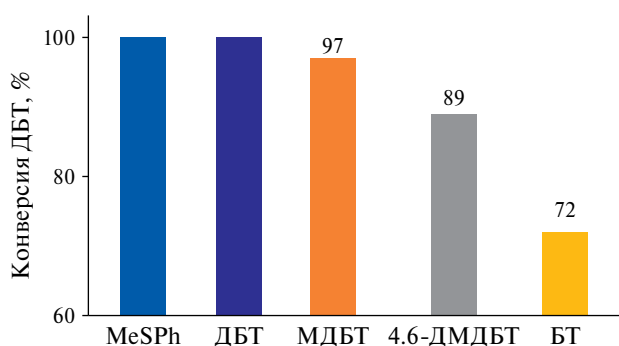


Рис. 11. Окисление различных классов сернистых соединений пероксидом водорода. Условия окисления: H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, 60°C, 30 мин, S = 500 ppm.

температуры до 80°C и содержания катализатора до 3 мас. %, а также при использовании 3 мл ацетонитрила удается достичь максимальной конверсии ДБТ за 60 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезирован мезопористый носитель Al-SBA-15 с разным содержанием алюминия и вольфрама. Изучена взаимосвязь между совместным присутствием вольфрама и алюминия и эффективностью окисления сернистых

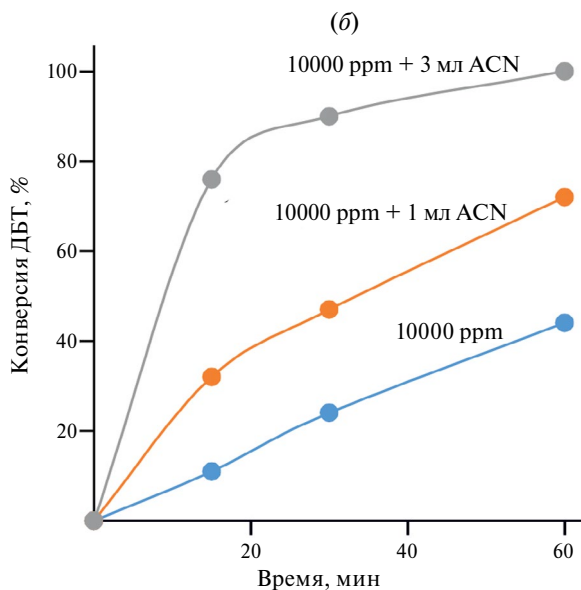
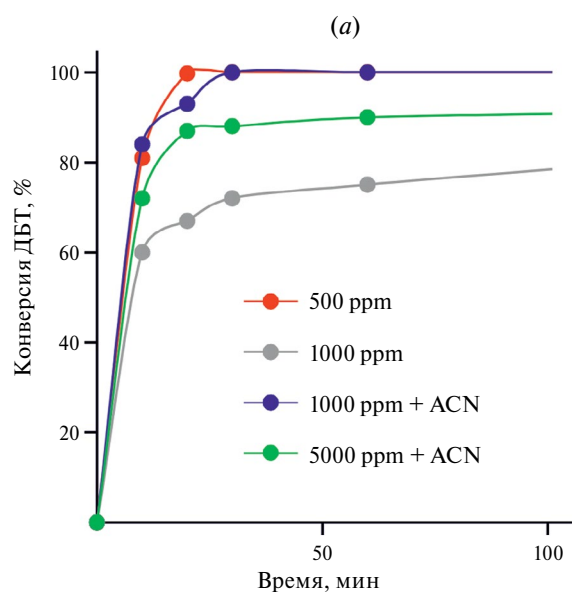


Рис. 12. Зависимость окисления модельных смесей от добавления ацетонитрила: (а) окисление модельных смесей с различным содержанием серы 500–5000 ppm (H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, 60°C); (б) окисление модельной смеси на основе ДБТ в *n*-додекане с содержанием 10000 ppm общей серы (H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), кат. 0.5 мас. %, 80°C).

соединений. Успешное внедрение алюминия в структуру носителя SBA-15 подтверждено методом ЯМР ^{27}Al . Повышение содержания кислотной компоненты — алюминия — в составе катализатора (от 1 до 5 мас. %) способствует росту конверсии ДБТ в составе модельной смеси. Совместное присутствие W и Al не требует использования более чем четырехкратного избытка окислителя при содержании серы в смеси, не превышающем 500 ppm. Так, за 20 мин при 60°C и четырехкратном избытке пероксида водорода катализатор 5% W/5% Al—SBA-15 позволяет достичь полного превращения ДБТ в соответствующий сульфид.

Найдены оптимальные условия полного окислительного обессеривания модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы, близким к реальной дизельной фракции (10000 ppm): 80°C, 60 мин, четырехкратный избыток пероксида водорода по отношению к сере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания “Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья”, № 121031300092-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гуль Олеся Олеговна, аспирант,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6708-0058>.

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

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

Анисимов Александр Владимирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9272-2913>.

Сенявин Владимир Маркович, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0009-0001-4228-6903>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Lima F. M., de Andrade B. T., Braga R. M., de Araújo Melo D. M., Martinelli A. E.* Sulfur removal from model fuel by Zn impregnated retorted shale and with assistance of design of experiments // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 13760–13774.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1504-6>

2. *Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Ishaq M., Yang W., Hussain M.* Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 294. ID 125731.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125731>
3. *Deng C., Li J., Kang L., Zhu M.* Efficient Co/SBA-15 catalyst for aerobic oxidative desulfurization at mild reaction temperature // *J. Mol. Catal.* 2022. V. 530. ID 112567.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112567>
4. *Liu F., Yu J., Qazi A. B., Zhang L., Liu X.* Metal-based ionic liquids in oxidative desulfurization: a critical review // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. № 3. P. 1419–1435.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05855>
5. *Alibolandi M., Darian J. T., Ghaedian M., Royaei S. J., Shafeghat A.* Non-catalytic oxidative desulfurization of gas condensate by ozone and process optimization using response surface methodology // *Korean J. Chem. Eng.* 2020. V. 37. P. 1867–1877.
<https://doi.org/10.1007/s11814-020-0595-1>
6. *Есева Е.А., Акопян А.В., Синикова Н.А., Анисимов А.В.* Генерируемые *in situ* органические пероксиды в окислительном обессеривании бензиновой фракции риформинга // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. P. 472–482 [*Eseva E. A., Akopyan A. V., Sinikova N. A., Anisimov A. V.* *In situ* generated organic peroxides in oxidative desulfurization of naphtha reformat // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 4. P. 472–482.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121050133>].
7. *Abdullah W. N. W., Ali R., Bakar W. A. W. A.* In depth investigation of Fe/MoO₃–PO₄/Al₂O₃ catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP–DMF system // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. V. 58. P. 344–350.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.001>
8. *Wang B., Dai B., Kang L., Zhu M.* Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous W-doped KIT-6 for oxidative desulfurization catalyst of fuels // *Fuel*. 2020. V. 265. ID 117029.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117029>
9. *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. С. 48–50 [*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. P. 48–50.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114010101>
10. Zhu H., Wu Z., Su D., Veith G. M., Lu H., Zhang P., Song-Hai Chai, Dai S. Constructing hierarchical interfaces: TiO₂-supported PtFe–FeO_x nanowires for room temperature CO oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 32. P. 10156–10159.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b07011>
 11. Wang J., Wang Z., Huang B., Ma Y., Liu Y., Qin X., Zhang X., Dai Y. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. № 8. P. 4024–4030.
<https://doi.org/10.1021/am300835p>
 12. Epifani M., Comini E., Díaz R., Andreu T., Genc A., Arbiol J., P. Siciliano, Faglia G., Morante J.R. Solvothermal, chloroalkoxide-based synthesis of monoclinic WO₃ quantum dots and gas-sensing enhancement by surface oxygen vacancies // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 19. P. 16808–16816.
<https://doi.org/10.1021/am504158r>
 13. Wang B., Dai B., Kang L., Zhu M. Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous W-doped KIT-6 for oxidative desulfurization catalyst of fuels // *Fuel*. 2020. V. 265. ID 117029.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117029>
 14. Haghighi M., Gooneh-Farahani S. Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. P. 39923–39945.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10310-4>
 15. Pham X.N., Nguyen M.B., Ngo H.S., Doan H.V. Highly efficient photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene with sunlight irradiation using green catalyst of Ag@AgBr/Al-SBA-15 derived from natural halloysite // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 90. P. 358–370.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.037>
 16. Ponte M.V., Rivoira L.P., Cussa J., Martínez M.L., Beltramone A.R., Anunziata O.A. Optimization of the synthesis of SBA-3 mesoporous materials by experimental design // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 227. P. 9–15.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.030>
 17. Costa J.A.S., de Jesus R.A., Santos D.O., Mano J.F., Romão L.P., Paranhos C.M. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 291. ID 109698.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>
 18. Jiang Y., Abukhadra M.R., Refay N.M., Sharaf M.F., El-Meligy M.A., Awwad E.M. Synthesis of chitosan/MCM-48 and β -cyclodextrin/MCM-48 composites as bio-adsorbents for environmental removal of Cd²⁺ ions; kinetic and equilibrium studies // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 154. ID 104675.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104675>
 19. Jamali N., Ramezani N., Mousazadeh M.H. Modified mesoporous HMS supported V/W for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Phys. Chem. Res.* 2021. V. 9. № 4. P. 637–649.
<https://doi.org/10.22036/PCR.2021.276639.1898>
 20. Ding Y., Wang J., Liao M., Li J., Zhang L., Guo J., Wu H. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene by novel POM-based IL immobilized on well-ordered KIT-6 // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 418. ID 129470.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129470>
 21. Juliao D., Mirante F., Ribeiro S.O., Gomes A.C., Valenca R., Ribeiro J.C., Martyn P., Baltazar de Castro, Gonçalves I.S., Balula S.S. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels using homogeneous and SBA-15-supported peroxophosphotungstate catalysts // *Fuel*. 2019. V. 241. P. 616–624.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.095>
 22. Mitran R.A., Culita D.C., Atkinson I. Thermal stability enhancement of mesoporous SBA-15 silica through nanoconfinement of ceria nanoparticles // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 306. ID 110484.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110484>
 23. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 21. P. 11333–11363.
<https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
 24. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review // *Catalyst*. 2018. V. 8. № 9. P. 344–359.
<https://doi.org/10.3390/catal8090344>
 25. Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li C. Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 28. P. 9739–9744.
<https://doi.org/10.1021/jp049824j>
 26. Mouli K.C., Soni K., Dalai A., Adjaye J. Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil // *Appl. Catal. A General*. 2011. V. 404. P. 21–29.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.001>
 27. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 11. P. 14611–14619.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02008>
 28. Sun H., Tang Q.H., Du Y., Liu X.B., Chen Y., Yang Y.H. Mesoporous SBA-16 with excellent hydrothermal,

- thermal and mechanical stabilities: modified synthesis and its catalytic application // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 333. № 1. P. 317–323.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.071>
29. Li X., Huang S., Xu Q., Yang Y. Preparation of WO₃–SBA-15 mesoporous molecular sieve and its performance as an oxidative desulfurization catalyst // *Transition Met. Chem.* 2009. V. 34. P. 943–947.
<https://doi.org/10.1007/s11243-009-9285-x>
 30. Rakngam I., Osakoo N., Wittayakun J., Chanlek N., Pengsawang A., Sosa N., Butburee T., Faungnawakij K., Khemthong P. Properties of mesoporous Al–SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 317. ID 110999.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110999>
 31. Eseva E.A., Lukashov M.O., Cherednichenko K.A., Levin I.S., Akopyan A.V. Heterogeneous catalysts containing an Anderson-type polyoxometalate for the aerobic oxidation of sulfur-containing compounds // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 39. ID 14154.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03201>
 32. Ma J., Qiang L.S., Wang J.F., Tang X.B., Tang D.Y. Effect of different synthesis methods on the structural and catalytic performance of SBA-15 modified by aluminum // *J. Porous Mater.* 2011. V. 18. P. 607–614.
<https://doi.org/10.1007/s10934-010-9416-y>
 33. Tan G.L., Tang D., Dastan D., Jafari A., Shi Z., Chu Q.Q., Silva J.P.B., Yin X.T. Structures, morphological control, and antibacterial performance of tungsten oxide thin films // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 12. P. 17153–17160.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.025>
 34. Zhang M., Zhu W., Li H., Li M., Yin S., Li Y., Wei Y., Li H. Facile fabrication of molybdenum-containing ordered mesoporous silica induced deep desulfurization in fuel // *Colloids Surf. A.* 2016. V. 504. P. 174–181.
<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.colsurfa.2016.05.077>
 35. Kumaravel S., Thiripuranthagan S., Durai M., Erusappan E., Vembuli T. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over Sn/Al–SBA-15 catalysts // *New J. Chemistry.* 2020. V. 44. № 20. P. 8209–8222.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ01288B>
 36. Li Z., Li C., Park S.B., Hong G.H., Park J.S., Song B.J., Lee C.W., Kim J.M. Highly efficient mesoporous WO₃/KIT-6 catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide // *Research on Chemical Intermediates.* 2018. V. 44. P. 3687–3695.
<https://doi.org/10.1007/s11164-018-3386-0>
 37. Scheithauer M., Grasselli R.K., Knözinger H. Genesis and structure of WO₃/ZrO₂ solid acid catalysts // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 11. P. 3019–3029.
<https://doi.org/10.1021/la971399g>
 38. Tian Y., Yao Y., Zhi Y., Yan L., Lu S. Combined extraction–oxidation system for oxidative desulfurization (ODS) of a model fuel // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 2. P. 618–625.
<https://doi.org/10.1021/ef502396b>
 39. Julião D., Gomes A.C., Cunha-Silva L., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., de Castro B., Gonçalves I.S., Balula S.S. A sustainable peroxophosphomolybdate/H₂O₂ system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 589. ID 117154.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117154>

УДК 547.421+662.75

4-АЦЕТИЛИМИДАЗОЛЫ — НОВЫЙ ТИП ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ

© 2024 г. Е. Б. Ковалева^{1,*}, С. Г. Дьячкова¹, А. А. Ганина¹,
А. Г. Львов^{1,2}, А. В. Степанов¹

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, 664074 Россия

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, 664033 Россия

*E-mail: KOvalevaEB@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2023 г.

После доработки 20 марта 2024 г.

Принята к публикации 20 июля 2024 г.

Исследование посвящено поиску новых антидетонационных присадок к моторным топливам. Впервые в качестве присадок были использованы 4-ацетилимидазолы, сочетающие в себе оксигенатный и азотсодержащий структурные фрагменты, характерные для октанповышающих соединений. Установлено, что исследуемые соединения обладают достаточно высокими октановыми числами смешения по исследовательскому методу (ОЧИ), близкими к показателю для N-метиланилина и превышающими таковые для N-содержащих гетероциклов и карбонильных соединений, что можно объяснить внутримолекулярным синергетическим эффектом двух октанповышающих структурных фрагментов в молекуле 4-ацетилимидазола. Показано, что добавка 4-ацетилимидазолов в количестве 0.15 мас. % к тяжелому риформату позволяет без дополнительных энергетических затрат повысить его ОЧИ до 1.5 единиц и получить на его основе автомобильный бензин марки АИ-100-К5. Более высокая удельная теплота сгорания исследуемых 4-ацетилимидазолов по сравнению с таковой для известных октанповышающих присадок (диметилкетона, метил-трет-бутилового эфира, N-метиланилина) обеспечит высокую энергоэффективность топлива и снижение его расхода. Показано, что 4-ацетилимидазолы могут являться перспективными полифункциональными присадками к автомобильному бензину для улучшения его экологических и эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: 4-ацетилимидазолы, полифункциональные присадки, антидетонационные свойства, октановое число смешения, теплота сгорания, расход топлива

DOI: 10.31857/S0028242124020065, **EDN:** NCOXXM

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности для улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов используют большое количество синтетических присадок и добавок к моторным топливам: многофункциональных, антидетонационных, моющих, антиокислительных и др. Многофункциональные присадки обычно представляют собой смесь различных по направленности свойств соединений. Наиболее распространенными являются оксигенатные присадки к автобензинам: спирты, ацетали, простые и сложные эфиры [1–5]. Действие оксигенатов в первую очередь направлено на увеличение

полноты сгорания топлива, а их термодинамические характеристики обеспечивают детонационную стойкость за счет оптимизации коэффициента распределения детонационной стойкости бензина. После запрета на применение в качестве антидетонационной присадки к моторным топливам N-метиланилина внимание исследователей было направлено на создание композиций на основе ароматических аминов и азотсодержащих гетероциклов [6–10]. В этих работах обнаружены антидетонационные свойства соединений ряда бензимидазола, пиперидина и азапана, добавка которых в бензин ~1.0% резко снижает количество вредных выхлопных газов,

дает повышение октановых чисел при низких оборотах и не приводит к большому расходу бензина. Механизм действия азотсодержащих присадок к топливам заключается в том, что присадка замедляет предпламенные реакции в камере сгорания, что приводит к увеличению детонационной стойкости моторных топлив [8]. Более того, азотсодержащие соединения обладают антикоррозионными свойствами и могут использоваться как ингибиторы коррозии в топливах [10]. В связи с вышесказанным, очевидной становится актуальность создания полифункциональных присадок для моторных топлив на базе одного соединения, наличие в молекуле которого двух и более фрагментов, способных априори улучшать различные эксплуатационные характеристики топлив, несомненно, является перспективной задачей не только молекулярного дизайна, но и изучения комплементарности разных по действию функциональных групп и фрагментов одной молекулы на эксплуатационные характеристики автобензинов.

Цель настоящей работы — поиск новых антидетонационных присадок к моторным топливам.

Для достижения поставленной цели синтезированы производные 4-ацетилимидазола и проведена оценка их влияния на эксплуатационные и экологические свойства моторных топлив и их компонентов.

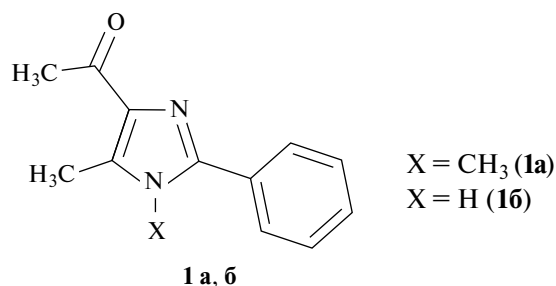
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны при температуре 20–22°C на приборе Bruker-DPX-400 с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц (США), растворители — CDCl_3 либо $\text{DMSO}-d_6$. Масс-спектры регистрировали на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (США) с прямым вводом образца в ионный источник и ионизацией электронами (ИЭ, 70 эВ). Элементный анализ выполняли на анализаторе Flash EA 1112 Series.

Исследование углеводородного состава проводили методом капиллярной газовой хроматографии по ГОСТ 52714¹ на приборе Agilent 6890 на капиллярной колонке HP-1 длиной 100 м и внутренним диаметром 0.25 мм с нанесенной

неподвижной фазой (100% метилсиликон), предколонка — полая капиллярная колонка (внутренний диаметр 0.25 мм, длина от 1 до 4 м из кварцевого стекла в составе 5% фенила и 95% диметилполисилоксана), температуру колонок изменяли со скоростью 5°C/мин от 5 до 50°C, затем со скоростью 1.5°C/мин до 200°C, пламенно-ионизационный детектор, температура детектора — 250 °C, газ-носитель — гелий.

1,5-Диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол (**1a**) и 5-метил-2-фенил-1*H*-4-ацетил-имидазол (**1b**) (далее — 4-ацетилимидазолы) были синтезированы нами исходя из 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона и бензиламина по методике [11].



В работе использовали коммерчески доступные реагенты и растворители зарубежного и отечественного производства. Ход реакций получения соединений **1a, б** по методу [11] контролировали методом ТСХ (реактивы Merck Silicagel 60 F₂₅₄, Германия), проявление УФ светом 365 и 254 нм.

1,5-Диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол (1a): Т. пл. 200–202°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.52–7.55 м (2H), 7.47–7.37 м (3H), 3.51 с (3H), 2.56 с (3H), 2.55 с (3H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 196.52, 146.64 (2C_{гетероцикла}), 136.70, 135.80, 130.24, 129.24, 129.15, 128.72 (6C_{ароматич}), 31.64 (CH₃), 27.54 (CH₃), 10.64 (CH₃). Масс-спектр ИЭ m/z : 214 [$\text{M}]^{+}$ (100%), 213 [$\text{M}-\text{H}]^{+}$ (66.96%), 199 [$\text{M}-\text{CH}_3]^{+}$ (97.65%). Найдено, %: C 72.87; H 6.59; N 13.07. C₁₃H₁₄N₂O. Вычислено, %: C 72.61; H 6.62; N 12.97.

5-Метил-2-фенил-1*H*-4-ацетил-имидазол (1b): Т. пл. 124–125°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 12.84 с (1H), 7.80–7.90 м (2H), 7.43–7.49 м (2H), 7.34–7.40 м (1H), 2.51 с (3H), 2.46 с (3H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 195.15, 144.02

¹ГОСТ Р 52714-2018. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2007. С. 23.

(2C_{гетероцикла}), 137.22, 135.36, 129.18, 125.50 (6C_{ароматич}), 27.56 (CH₃), 11.74 (CH₃). Масс-спектр ИЭ m/z : 200 [M]⁺⁺ (60%), 185 (100%) [M–CH₃]⁺, 130 (27%). Найдено, %: С 71.98; Н 6.04; N 13.99. C₁₂H₁₂N₂O. Вычислено, %: С 71.06; Н 6.07; N 13.59.

Октановое число исследователем методом (ОЧИ) определяли по ГОСТ 8226-2015². В качестве стандартного одноцилиндрового двигателя использовали установки отечественного производства типа УИТ-85. ОЧИ смешения [12] рассчитывали по формуле:

$$\text{ОЧИ}_{\text{см}} = \frac{\text{ОЧИ}_{\text{база + добавка}} - \text{ОЧИ}_{\text{базы}} \omega_{\text{базы}}}{\omega_{\text{добавки}}},$$

где ОЧИ_{см} — ОЧ смешения добавки; ОЧИ_{база+добавка} — ОЧ, определенное по исследовательскому методу базовой основы; ОЧИ_{базы} — ОЧ базовой основы; $\omega_{\text{базы}}$ — массовая доля базовой основы; $\omega_{\text{добавки}}$ — массовая доля добавки.

Отбор проб нефтепродуктов осуществляли согласно требованиям ГОСТ 2517-2012³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка влияния синтезированных 4-ацетилимидазолов (**1a**, **б**) на октановое число (ОЧ) проводилась на базовом топливе (БТ), в качестве которого была выбрана базовая основа автомобильного бензина экологического класса К5 марки АИ-92-К5 (табл. 1, 2), а также на тяжелом риформате — продукте фракционирования катализата процесса риформинга (табл. 2) [13].

Сочетание в молекулах **1a**, **б** карбонильной группы и азотсодержащего гетероцикла позволило предположить наличие не только антидетонационной активности исследуемых соединений, но и внутримолекулярного синергетического эффекта оксигенатной и азотсодержащей функций. Действительно, добавление 1.0 мас. % соединения **1a** в базовую основу бензина АИ-92-К5 обеспечивает прирост ОЧИ на 1.6 ед. (табл. 3, опыт 3). Использование соединения **1a** в качестве добавки в количестве 2.0 мас. % позволило повысить ОЧ топлива на 2.7 ед., что значительно превышает результаты при использовании в качестве добавки ацетона, пиперидина (табл. 3, опыты 4–6) и сравнимо с результатом действия N-метиланилина (табл. 3, опыты 4, 7). Рассчитанное на основании полученных данных ОЧИ смешения для соединения **1a** сопоставимо с таковым для N-метиланилина [14, 15] и превышает данный показатель для кетонов и азотсодержащих гетероциклов (табл. 3).

Таблица 1. Компонентный состав базового топлива (БТ)

№ п/п	Наименование компонента	Массовая доля компонента, мас. %
1	Тяжелый риформат	33.9
2	Изомеризат легкой прямогонной нефти	35.5
3	Рафинат фракции углеводородов C ₄	3.8
4	Фракция НК-130°C зашелоченная	26.8

Таблица 2. Углеводородный состав* базового топлива, автомобильного бензина АИ-92-К5 и тяжелого риформата, мас. %

№ п/п	Продукт	n-Парафины	изо-Парафины	Олефины	Нафтены	Арены	Оксигенаты	Неидентифицированные
1	Базовое топливо	15.85	36.87	0.79	2.98	43.17	—	0.34
2	АИ-92-К5	13.59	37.25	0.84	3.32	41.38	3.22	0.40
3	Тяжелый риформат	5.44	16.96	0.21	3.40	73.74	—	0.25

* углеводородный состав определен методом капиллярной газовой хроматографии.

² ГОСТ 8226. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. М.: Стандартинформ, 2016. С. 32.

³ ГОСТ 2517-2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. М.: Стандартинформ, 2014. С. 31.

Таблица 3. Антidetонационные характеристики (ед.) исследуемых образцов топлив¹

№ опыта	Образец	ОЧИ, ед.	Прирост ОЧИ относительно АИ-92-К5, ед.	Прирост ОЧИ относительно БТ, ед.	ОЧИ смешения, ед.
1	АИ-92-К5	92.2	—	1.0	—
2	Базовое топливо (БТ)	91.2	—	—	—
3	БТ + 1.0 мас. % соед. 1a	92.8	0.6	1.6	251.2
4	БТ + 2.0 мас. % соед. 1a	93.9	1.7	2.7	361.2
5	БТ + 1.0 мас. % ацетона	92.3	0.1	1.1	201.2
6	БТ + 1.0 мас. %, присадка — N-содержащий гетероцикл [10]	92.7	0.5	1.5	241.2
7	БТ + 1.0 мас. %, N-метиланилина	94.2	2.0	3.0	391 [14, 15]

Примечание: ¹представленные в табл. 3 значения октановых чисел получены по результатам трех измерений.

Таблица 4. Октановые числа¹ тяжелого риформата при вовлечении 4-ацетилимидазолов (**1a**, **б**) в количестве 0.15 мас. %

№ опыта	Присадка	ОЧИ, ед.	Прирост ОЧИ, ед.
1	Без присадки	98.5	—
2	1a	99.9	1.4
3	1б	100.0	1.5

Примечание: ¹представленные в табл. 4 значения октановых чисел получены по результатам трех измерений.

Тяжелый риформат является одним из основных высокооктановых компонентов автомобильного бензина, и получается в процессе фракционирования катализата процесса риформинга бензиновых фракций. Технологический поток тяжелого риформата характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов и имеет исследовательское октановое число 98.5 ед. Однако для выпуска автомобильного бензина марки АИ-100-К5 необходим тяжелый риформат с ОЧИ не менее 99.5. Ранее нами было показано, что использование известных антидетонационных добавок для повышения ОЧ тяжелого риформата не дает необходимого результата, а требуется корректировка технологического режима процесса каталитического риформинга [13]. Нами установлено, что добавка к тяжелому риформату соединений **1a**, **б** в количестве 0.15 мас. % обеспечивает высокий прирост ОЧИ на 1.4–1.5 ед., позволяя по-

лучить тяжелый риформат заданного качества (табл. 4, опыты 2, 3), использование которого при компаундировании моторных топлив дает возможность производить автомобильный бензин марки АИ-100-К5 требуемого качества.

Не менее важный эксплуатационный показатель двигателя — расход топлива, на который оказывает значительное влияние его теплота сгорания. Для синтезированных гетероциклов **1a**, **б** была рассчитана их удельная теплота сгорания [16] и проведено сравнение данной технической характеристики с таковой для известных присадок ряда оксигенатов (рис. 1, столбики *a*, *б*, *в*) и монометиланилина (рис. 1, столбик *г*). Установлено, что расчетная теплота сгорания 4-ацетилимидазолов **1a**, **б**, сочетающих в молекуле оксигенатную и азотсодержащую функцию, почти в два раза больше (рис. 1, столбики *д*, *е*),

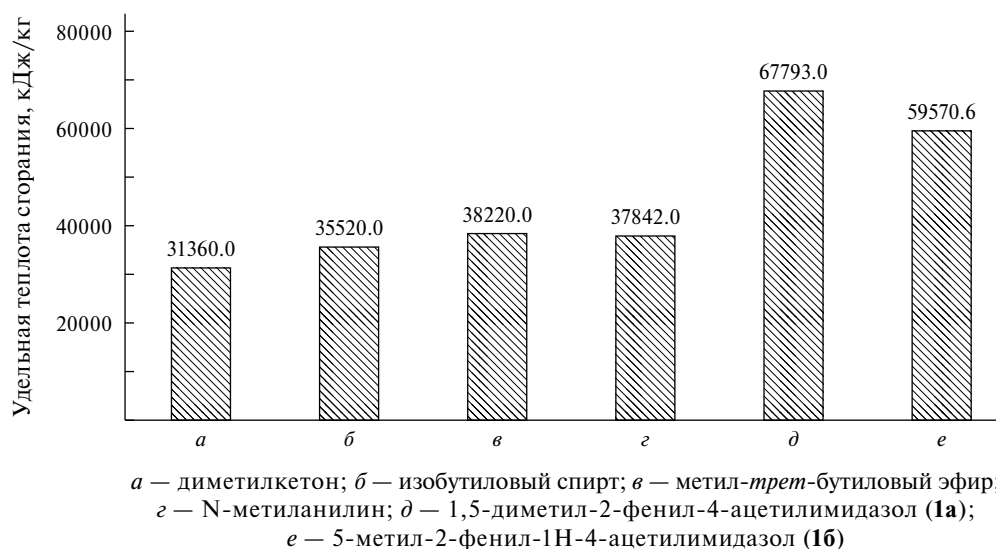


Рис. 1. Удельная теплота сгорания соединений, применяемых в качестве октанповышающих добавок в моторные топлива.

чем у оксигенатов и N-метиланилина. Следовательно, добавка 4-ацетилимидазолов повышает энергоэффективность топлива и снижает его расход по сравнению с этими показателями для автобензинов с добавкой самых известных антидетонационных присадок.

Таким образом, исследованные 4-ацетилимидазолы характеризуются достаточно высокими ОЧ смешения по исследовательскому методу, высокой удельной теплотой сгорания и могут являться перспективными полифункциональными присадками к автомобильному бензину для улучшения его экологических и эксплуатационных характеристик.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез 4-ацетилимидазолов выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Научно-образовательного центра уровня “Байкал” (номер госзадания FZZS-2024-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ковалева Екатерина Борисовна, аспирант Иркутского национального исследовательского технического университета,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7996-9812>.

Дьячкова Светлана Георгиевна, д.х.н., профессор Иркутского национального исследовательского технического университета,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6091-3077>.

Ганина Анна Александровна, к.т.н., Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9140-9431>.

Львов Андрей Геннадьевич, д.х.н., Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2951-2651>.

Степанов Андрей Витальевич, аспирант Иркутского национального исследовательского технического университета,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5478-0485>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России //

- Российский химический журн. 2008. Т. 52. № 6. С. 137–146.
2. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 3–24.
<https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>
[Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 3–24.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115010107>].
 3. Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1. С. 19–34.
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34>
 4. Abou-Rachid H. Bonneviot L., Xu G., Kaliaguine S. On the correlation between kinetic rate constants in the auto-ignition process of some oxygenates and their cetane number: a quantum chemical study // J. Molecular Structure: Theochem. 2003. V. 621. I. 3. P. 293–304.
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00676-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00676-0)
 5. Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Ганина А.А., Дьячкова С.Г. Арилбутилацетали – октаноповышающие оксигенатные добавки к моторным топливам // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 148–153.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120010104>
[Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels. Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 134–139.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120010107>]
 6. Куртбеков Н.А. Синтез и технология перспективных антидетонаторов на основе 2-замещенных бензазолов // Автореферат диссертации. Узбекский гос. технологический университет. Ташкент, 2000.
<https://tekhnosfera.com/sintez-i-tehnologiya-perspektivnyh-antidetektorov-na-osnove-2-zameschennyh-benzazolov> (дата обращения 20.11.2023).
 7. Мин Жин, Жангю Ю., Янкин Ксиа. Электрохимическое и спектроэлектрохимическое исследование анилина в органической среде и механизма его антидетонационного действия // Электрохимия. 2006. Т. 43. № 9. С. 1071–1076.
 8. Скобелев В.Н., Беляков А.В., Хотунцова С.В. К механизму действия аминов как присадок, увеличивающих детонационную стойкость моторных топлив // Химия и химическая технология – органический синтез и биотехнология. 2013. № 19 (45). С. 071–074.
 9. Тургунов И.И., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Получение азотсодержащих органических присадок повышающих октановое число бензина // Universum: технические науки. 2021. № 11-4 (9). С. 83–86.
<https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.92.11.12652>
 10. Али Рана, Филип Сорин Василе. Патент GB № WO2017/137519 AI. 17.08.2017. PCT/EP2017/052931 dated 09.02.2017.
 11. Veronese A.C., Cavicchioni G., Servadio G., Vecchietti G. An efficient and mild synthesis of highly substituted imidazoles // J. Heterocyclic Chem. 1980. V. 17. P. 1723–1724.
 12. Ковалева Е.Б., Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Артемьева Ж.Н., Гершпигель Т.Н. Патент № RU 2793147 C2. 29.03.20023 Бюл. № 10. Заявка № 2021124081 от 11.08.2021.
 13. Ковалева Е.Б., Дьячкова С.Г., Ганина А.А., Артемьева Ж.Н., Кузора И.Е., Гершпигель Т.Н., Коваленко М.В. Оптимизация технологии каталитического риформинга с целью получения бензина марки АИ-100-К5 // Химия в интересах устойчивого развития. 2024. Т. 32. № 1. С. 52–60.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2024530>
[Kovaleva E.B., Dyachkova S.G., Ganina A.A., Artemyeva Zh.N., Kuzora I.E., Hershpiel T.N., Kovalenko M.V. Optimisation of Catalytic Reforming Technology to Obtain AI-100-K5 Gasoline. Chemistry for Sustainable Development. 2024. V. 32. № 1. P. 50–58.
<https://doi.org/10.15372/CSD202453>]
 14. Электронный песчур <http://prisadka.com/n-metilanolin-mma-monometilanolin/> (дата обращения 15.11.2023)
 15. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015. С. 256.
 16. Перельман В.И. Краткий справочник химика: Справочник. М.: Химия, 1965. С. 620.